

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴՄԻԱ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (գլխ. խմբագրի), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելիքանյան, Հ. Հ. Զալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Ղանդեկյան (պատ. խմբագրի), Ց. Վ. Քրմոյան

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. Мантян, 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 546.32+546.47+666.112.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
 $K_2O-ZnO-SiO_2$ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

В. В. ВАРГИН, С. Г. ДЖАВУКЦЯН, В. Э. МИШЕЛЬ,
 А. М. ШЕВЯКОВ и Ю. П. ТАРЛАКОВ

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 20 I 1969

На основании изучения ИК спектров стекол системы $K_2O-ZnO-SiO_2$ установлено наличие ионов цинка в структуре стекла в двух координационных состояниях. Смещение полосы 450 см^{-1} в область коротких волн объясняется переходом ионов цинка в стекле в четверную координацию. Заметное смещение основной полосы поглощения 1100 см^{-1} в область длинных волн при малом содержании щелочных оксидов указывает на то, что в этих стеклах цинк преимущественно находится в высокой координации. Увеличение содержания щелочных оксидов в стекле способствует переходу ионов цинка из высокой координации в низкую. Незначительное смещение полосы 1100 см^{-1} в область низких частот у стекол с большим содержанием K_2O , а также смещение в область высоких частот полосы 450 см^{-1} у стекол с малым содержанием K_2O свидетельствуют о наличии ионов цинка в четверной и шестерной координации.

Рис. 3, библиографические ссылки 8.

Для соединений цинка характерны как тетраэдрическая координация, так и октаэдрическая [1].

В кислородных соединениях $Zn(OH)_2$, $Zn(BO_2)_2$ и $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ атомы кислорода окружают цинк по тетраэдру, а в $Zn(OH)AsO_4$, $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$, $ZnSeO_3 \cdot 2H_2O$ — по октаэдру [2, 3].

В кристаллических силикатах цинк преимущественно находится в четверной координации (гелиморфит $ZnSi_2O_7(OH) \cdot H_2O$, гардисонит $Ca_2ZnSi_2O_7$ и виллемит Zn_2SiO_4).

Координационное состояние цинка в силикатных стеклах изучено недостаточно [4—7]. Ионы Zn^{2+} в силикатных стеклах могут находиться в четверной и шестерной координациях [6—7]. Преимущество той или иной координации определяется количеством щелочных оксидов [4, 7].

Изучение структуры стекол системы $K_2O-ZnO-SiO_2$ нами проводилось в широком интервале изменения составов с тем, чтобы полнее охватить возможные структурные состояния катиона Zn^{2+} . Содержание отдельных компонентов варьировалось в следующих пределах (мол. %): SiO_2 — 45—85; K_2O — 10—35; ZnO — 5—40. Изменение

составов стекла проводилось через 5 мол. % K_2O и ZnO . Стекла варилась из материалов „х. ч.“ или „ч. д. а.“. Контроль составов осуществлялся химическим анализом. Образцы готовились запрессовкой стекол в бромистый калий. Съёмка спектров производилась на инфракрасном спектрометре UR-20 в области $400-1500\text{ см}^{-1}$ (рис. 1—3):

а) при постоянном содержании K_2O (10, 20, 35%) и замене SiO_2 на ZnO ;

б) при постоянном содержании ZnO (5, 15, 25%) и замене SiO_2 на K_2O .

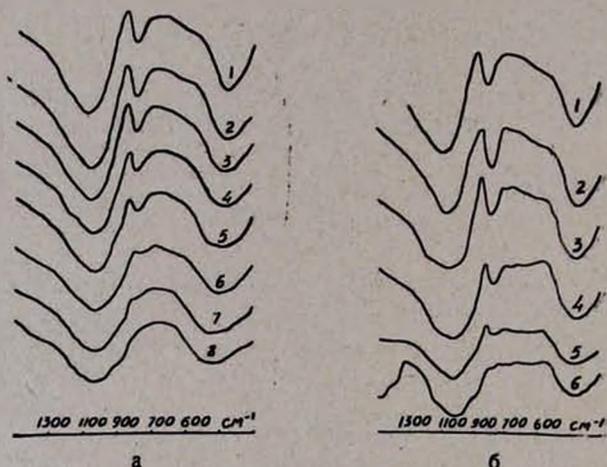


Рис. 1. а—ИК спектры стекол при постоянном содержании 10% K_2O и замене SiO_2 на ZnO : 1— ZnO 5%; 2— ZnO 10%; 3— ZnO 15%; 4— ZnO 20%; 5— ZnO 30%; 6— ZnO 35%; 7— ZnO 40%. б— ИК спектры стекол при постоянном содержании 5% ZnO и замене SiO_2 на K_2O : 1— K_2O 10%; 2— K_2O 15%; 3— K_2O 20%; 4— K_2O 25%; 5— K_2O 30%; 6— K_2O 35%.

Изучение инфракрасных спектров силикатных стекол позволяет определить структурную роль ионов, входящих в состав стекол. Для спектров кварцевого стекла в области $400-1500\text{ см}^{-1}$ характерны три полосы поглощения 1100, 800, 470 см^{-1} [8]. Полоса 1100 см^{-1} соответствует валентным антисимметричным колебаниям атомов кислорода и кремния в силикатных структурах. Полоса 800 см^{-1} присуща трехмерному силикатному каркасу. В области $400-700\text{ см}^{-1}$ лежат симметричные валентные и деформационные колебания тетраэдров $[SiO_4]$. За основу расшифровки ИК спектров силикатных стекол принимаются качественные изменения их в зависимости от состава: исчезновение старых полос и возникновение новых, смещение в ту или иную область спектров и изменение их интенсивности.

При сравнении спектров стекол с варьирующимся содержанием ZnO (5—40%) и постоянным K_2O (10%) (рис. 1а) с увеличением содержания ZnO обнаруживается смещение основной полосы поглощения 1100 см^{-1} к низким частотам с постепенным ее расширением. Полоса 800 см^{-1} уменьшается в интенсивности и смещается в об-

ласть низких частот, а затем полностью исчезает, а полоса 450 см^{-1} смещается в область высоких частот и расширяется.

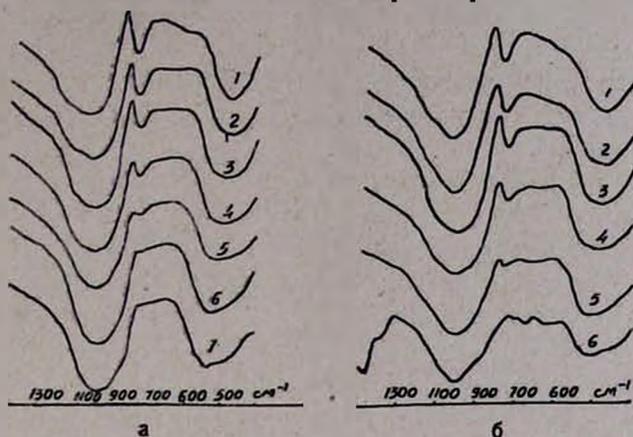


Рис. 2. а — ИК спектры стекол при постоянном содержании 10% K_2O и замене SiO_2 на ZnO : 1 — ZnO 5% ; 2 — ZnO 10% ; 3 — ZnO 15% ; 4 — ZnO 20% ; 5 — ZnO 25% ; 6 — ZnO 30% ; 7 — ZnO 35% .

б — ИК спектры стекол при постоянном содержании 15% ZnO и замене SiO_2 на K_2O : 1 — K_2O 10% ; 2 — K_2O 15% ; 3 — K_2O 20% ; 4 — K_2O 25% ; 5 — K_2O 30% ; 6 — K_2O 35% .

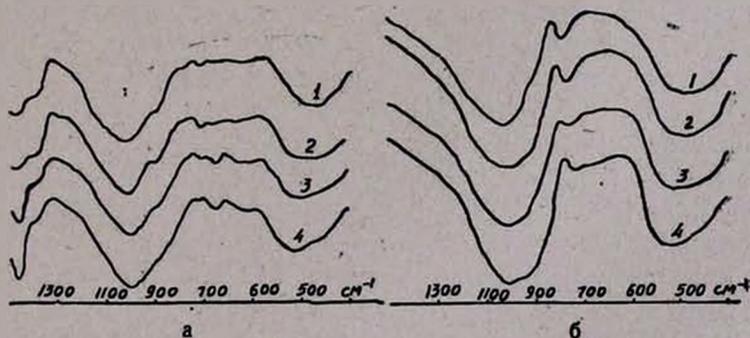


Рис. 3. а — ИК спектры стекол при постоянном содержании 35% K_2O и замене SiO_2 на ZnO : 1 — ZnO 5% ; 2 — ZnO 10% ; 3 — ZnO 15% ; 4 — ZnO 20% .

б — ИК спектры стекол при постоянном содержании 25% ZnO и замене SiO_2 на K_2O : 1 — K_2O 10% ; 2 — K_2O 15% ; 3 — K_2O 20% ; 4 — K_2O 25% ; 5 — K_2O 30% .

На спектрах стекол с 20% K_2O и изменяющимся содержанием ZnO от 5 до 35% (рис. 2а) наблюдается меньшее смещение основной полосы в область низких частот по сравнению со смещением ее в спектрах предыдущих составов. Интенсивность полосы 800 см^{-1} также уменьшается и полоса смещается в область низких частот, а затем исчезает. Полоса 450 см^{-1} смещается в область высоких частот значительно, чем на предыдущих спектрах (рис. 1а).

При рассмотрении спектров стекол с 35% K_2O и замене SiO_2 на ZnO от 5 до 20% (рис. 3а) отмечается весьма малое смещение основной полосы 1100 см^{-1} в область низких частот. Полоса 800 см^{-1} , имеющая малую интенсивность, проявляется только на спектре 1 (рис. 3). Полоса 450 см^{-1} смещается в длинноволновую область значительно сильнее, чем на спектрах стекол с меньшим содержанием K_2O (рис. 1а и 2а).

Резкое смещение полосы 1100 см^{-1} в область низких частот наблюдается в спектрах стекол с 5% ZnO и изменяющимся от 10 до 35% K_2O (рис. 1б); полоса 800 см^{-1} уменьшается в интенсивности и смещается в область низких частот; полоса 450 см^{-1} незначительно смещается в область высоких частот. На спектрах стекол 15% ZnO и замене SiO_2 на K_2O от 10 до 35% (рис. 2б) отмечается меньшее смещение полосы 1100 см^{-1} в область низких частот; полоса 800 см^{-1} уменьшается в интенсивности и смещается в область низких частот; полоса 450 см^{-1} смещается в область высоких частот больше, чем на спектрах стекол, изображенных на рис. 1б.

При сопоставлении спектров стекол (рис. 1б и 2б) со спектрами стекол с 25% ZnO и замене SiO_2 на K_2O от 10 до 25% (рис. 3б) наблюдается значительно меньшее смещение полосы 1100 см^{-1} в область низких частот; полоса 800 см^{-1} уменьшается в интенсивности и смещается в область низких частот; полоса 450 см^{-1} смещается еще более резко. Спектры стекол с постоянным содержанием K_2O (15, 25, 30%) и изменяющимся количеством ZnO (4–40), а также спектры стекол с постоянным содержанием ZnO (10, 20, 30%) и замене SiO_2 на K_2O от 5 до 35% занимают промежуточное положение. При сопоставлении спектров (рис. 1а и 3а) выявляется большое смещение основной полосы в спектрах (рис. 1а) и мало заметное смещение в спектрах (рис. 3а). Такое явление объясняется тем, что в стеклах с меньшим содержанием K_2O (рис. 1а) ионы цинка преимущественно выполняют модифицирующую функцию. В стеклах с большим содержанием K_2O (рис. 3а) цинк замещает кремний в структурной решетке. При сравнении спектров (рис. 1а) со спектрами стекол (рис. 1б) наблюдается меньшее смещение основной полосы на рис. 1а, чем ее смещение на рис. 1б, которое свидетельствует о наличии ионов цинка в двух координационных состояниях. Это заключение подтверждается изменением положения полосы 450 см^{-1} . Как было отмечено выше, она практически не смещается на спектрах (рис. 1б), но сильно смещается на спектрах (рис. 3а). В связи с этим следует отметить, что модифицирующие окислы не смещают полосу 450 см^{-1} , а стеклообразующие сильно смещают ее. Смещение этой полосы можно приписать образованию сильных связей $Si-O-Zn$. Наблюдаемое небольшое смещение полосы 450 см^{-1} в спектрах стекол с малым содержанием K_2O (рис. 1а) указывает на наличие в них цинка в обеих координациях. На основании вышесказанного можно предполагать, что с увеличением содержания щелочных окислов в стеклах ионы цинка пере-

ходят из большей координации в меньшую. Интенсивность полосы 800 см^{-1} уменьшается быстрее при замене SiO_2 на ZnO , чем при замене на K_2O в эквимолекулярных количествах. В этом проявляется большая деполимеризующая роль цинка, связанная с его двухвалентностью.

Визуальные наблюдения за изменением цвета изученных стекол при введении в их состав цветного индикатора (0,05% NiO) полностью согласуются с результатами работы [6].

$K_2O-ZnO-SiO_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄՆ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐԱՍԿՈՊԻԱՑԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Վ. Վ. ՎԱՐԳԻՆ, Ս. Գ. ԶԱՎՈՒԿՑՅԱՆ, Վ. Է. ՄԻՇԵԼ,
Ա. Մ. ՇԵՎՅԱԿՈՎ և ՅՈՒ. Պ. ԹԱՐԼԱԿՈՎ

Ա մ փ ն փ ու լ մ

Ուսումնասիրված են $K_2O-ZnO-SiO_2$ սիստեմի ապակիները իկ սպեկտրասկոպիայի մեթոդով: Ցույց է տրված, որ ցինկի իոնը հանդես է գալիս չորս և ավելի բարձր կոորդինացիոն թվերով (6): Ցինկի կոորդինացիոն թիվը զգալիորեն կախված է ուսումնասիրվող ապակիներում կալիումի օքսիդի պարունակությունից: Վերջինի ավելացումը նպաստում է ցինկի՝ ավելի ցածր կոորդինացիոն թվի անցմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Порай-Кошиц, Э. А. Гулинская, Кристаллохимия, АН СССР, 1966, стр. 24.
2. H. G. Schering, Z. anorg. allgem. Chem., 330, 170 (1963).
3. P. Smith, Garcio-Blanco, Acta Crystallogr., 1936, № 13, 16.
4. N. J. Kreidl, W. A. Weyl, Glass. Ind., 23, 9 (1942);
5. J. G. Stanworth, J. Soc. Glass. Techn., 32, 146, 154 (1948).
6. В. В. Варгин, Т. И. Вейнберг, Стеклообразное состояние, АН СССР, 1959, стр. 372.
7. В. В. Варгин, С. А. Степанов, Стеклообразное состояние, том III, вып. 4, 1969, стр. 39.
8. F. Matossi, U. Bluschke, Z. Phys., 106, 295 (1938).

О НЕКОТОРЫХ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
АССОЦИАЦИЯХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОМОЧЕВИНЫ. II.

Л. В. ХАЖАКЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

Исследованы ИК спектры растворов N-β-(3-метил-4-пропоксибензэтил)-N'-фенилтиомочевины (1), N-β-(3-метил-4-изопропоксибензэтил)-N'-фенилтиомочевины (2) и N-β-(3-метил-4-бутоксифензэтил)-N'-фенилтиомочевины (3) в четыреххлористом углероде в области 3000—3500 см^{-1} . Обсуждены влияния разбавления и температуры на образование ассоциаций. Предполагается, что все изучаемые соединения образуют димеры—слабые межмолекулярные и внутримолекулярные ассоциации. Димеры разрушаются при концентрации ниже 0,002 моль/л, межмолекулярные ассоциации — ниже 0,001 моль/л.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылки 1.

Ранее сообщалось [1], что в спектрах растворов веществ (1), (2), (3) в четыреххлористом углероде частоты, характерные для полимерных цепочек, исчезают и появляется поглощение мономера в CCl_4 3415 см^{-1} с двумя четкими плечами при 3400 и 3380 см^{-1} . На рисунке 1 в качестве примера приведен ИК спектр 0,5-мольного раствора вещества (1) в четыреххлористом углероде в области 3000—3500 см^{-1} , снятый на спектрофотометре UR-10. Методика работы описана в [1].

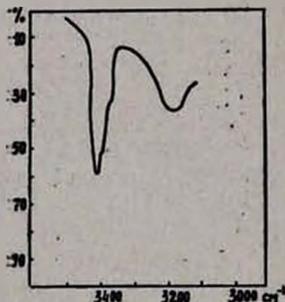


Рис. 1. ИК спектр N-β-(3-метил-4-пропоксибензэтил)-N'-фенилтиомочевины в растворе CCl_4 . Концентрация 0,5 моль/л. Толщина слоя — 1 мм.

Настоящая статья посвящена изучению внутри- и межмолекулярных ассоциаций этих веществ. Исследовано влияние разбавления и температуры. Интенсивность поглощений измерена в миллиметрах в максимуме или по методу взвешивания.

На рисунке 2 приведена зависимость интенсивностей поглощения свободной группы NH (3415 см^{-1}), ассоциаций (3380 и 3400 см^{-1}) и димера (3180 см^{-1}) от разбавления.

Димерные ассоциации (кр. 1) исчезают при концентрации вещества 0,002 моль/л. Ниже этой концентрации димеры полностью распадаются.

Для того, чтобы определить, какие именно ассоциации образуются при распаде димеров, для всех исследуемых веществ были

определены площадь поглощения пика 3180 см^{-1} и общая площадь поглощения 3415 см^{-1} с двумя плечами при температурах 9, 27, 50° .

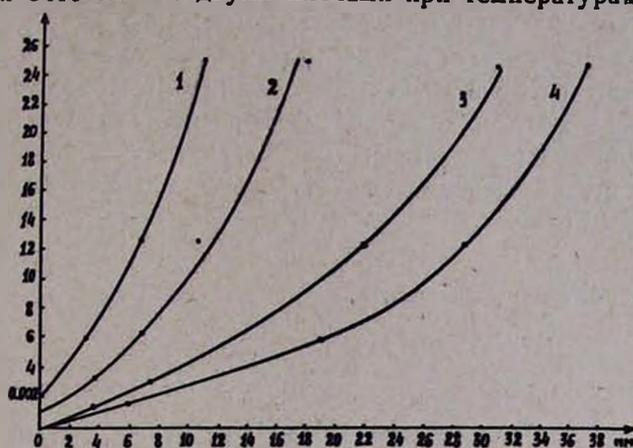


Рис. 2. Зависимость интенсивности поглощения N—H от разбавления для N-β-(3-метил-4-пропоксибензтила)-N'-фенилтиомочевины: 1— 3180 см^{-1} , 2— 3380 см^{-1} , 3— 3400 см^{-1} , 4— 3415 см^{-1} .

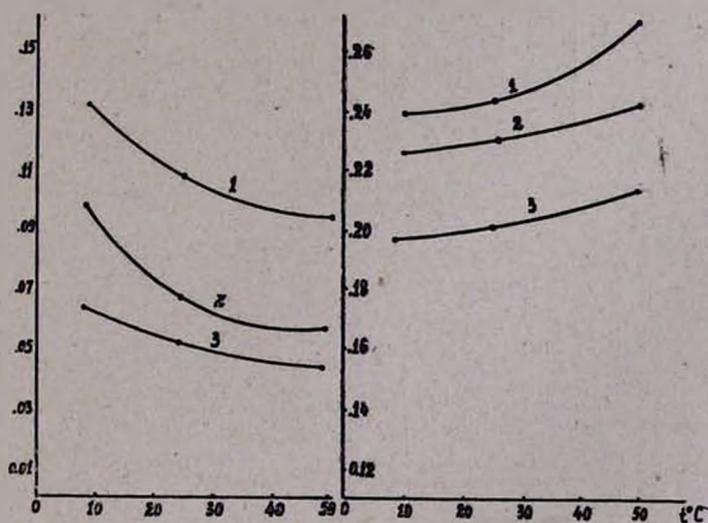


Рис. 3. Зависимость площади поглощения групп N—H от температуры: а) площадь пика 3180 см^{-1} ; б) общая площадь пика— 3415 см^{-1} с двумя плечами. Цифры у кривых указывают на номера исследуемых веществ. Цифры ординат указывают вес в граммах бумаги по площади, равной поглощению.

Данные измерений приведены на рисунке 3. Измерения проводились методом взвешивания. К сожалению, определить площадь каждого плеча в отдельности было невозможно. Эти интенсивности измерены по высоте пика и приведены на рисунке 2. Ход этих кривых показывает, что плечо 3380 см^{-1} (кр. 2) с разбавлением уменьшается и

при концентрации 0,001 моль/л исчезает. Это значит, что ассоциация с энергией колебания связи N—H 3380 см^{-1} является межмолекулярной. Плечо же 3400 см^{-1} и основное поглощение 3415 см^{-1} не разрушаются с разбавлением, а симбатно уменьшаются с концентрацией. Таким образом, плечо 3400 см^{-1} можно отнести к внутримолекулярной ассоциации, количество которой не зависит от присутствия димера.

Поведение веществ (2) и (3) аналогично. Замечено маленькое изменение частот в зависимости от строения, что уже было отмечено в предыдущей статье.

Таблица

Температурная зависимость интенсивностей поглощения
группы N—H в соединениях
 $\text{ROC}_2\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NHCSNHC}_2\text{H}_5$, мм

| R | t° | Характерные полосы поглощения, см^{-1} | | | |
|-----------------------------------|----|---|------|------|------|
| | | 3180 | 3380 | 3400 | 3415 |
| C ₂ H ₇ | 9 | 7,0 | 9,5 | 17,0 | 20,5 |
| | 25 | 5,5 | 9,0 | 17,0 | 22,0 |
| | 50 | 3,5 | 9,0 | 17,0 | 23,0 |
| изо-C ₂ H ₇ | 9 | 11,0 | 17,0 | 29,5 | 35,5 |
| | 25 | 8,5 | 17,0 | 29,5 | 37,5 |
| | 50 | 4,5 | 16,5 | 29,5 | 39,0 |
| C ₄ H ₉ | 9 | 12,0 | 14,0 | 28,0 | 33,0 |
| | 25 | 9,0 | 14,0 | 28,0 | 36,5 |
| | 50 | 6,0 | 13,5 | 28,0 | 38,5 |

Полученные данные подтверждаются также данными таблицы, где приведены интенсивности поглощения 0,05 мольных растворов веществ в CCl_4 в зависимости от температуры. Эти данные однозначно доказывают, что с увеличением температуры количество димера уменьшается, взамен увеличивается количество мономера. Интенсивность плеча 3400 см^{-1} совсем не меняется, незначительное изменение плеча 3380 см^{-1} служит доказательством того, что ассоциация, соответствующая энергии колебания связи 3380 см^{-1} , менее прочна по отношению к разбавлению и температуре, чем ассоциация с колебанием 3400 см^{-1} .

ԹԻՈՄԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՆԵՐ- Է ՄԻԶՄՈՒԿՈՒԼԱՅԻՆ
ԱՍՈՑԻԱՅԻԱՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ: II.

Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ

Ա Մ Փ Ն Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված են N-β-(3-մեթիլ-4-պրոպոքսիֆենիլ)-N'-ֆենիլ-թիոմիդանյութի (1), N-β-(3-մեթիլ-4-իզոպրոպոքսիֆենիլ)-N'-ֆենիլթիոմիդանյութի (2) և N-β-(3-մեթիլ-3-բուտոքսիֆենիլ)-N'-ֆենիլթիոմիդան-

նյութի (3) ինֆրակարմիր սպեկտրները CCl_4 -ի լուծույթում, 3000—3500 սմ^{-1} տիրույթում:

Գննարկվում է նոսրացման և ջերմաստիճանի ազդեցությունը: Ապացուցված է, որ հետազոտված երեք նյութերի մոտ էլ առաջանում են դիմերներ (N—H կապի տատանման էներգիան՝ 3180 սմ^{-1}), թույլ ներմոլեկուլային ասոցիացիաներ (N—H 3400 սմ^{-1}), Ազատ N—H խումբը կլանում է 3415 սմ^{-1} տիրույթում:

Դիմերները քալքայվում են, երբ լուծույթի խտությունը պակաս է 0,002 մոլ/լ-ից, թույլ միջմոլեկուլային ասոցիացիաները՝ երբ խտությունը պակաս է 0,001 մոլ/լ-ից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Хажакян, Т. Р. Овсепян, Арм. хим. ж., 22, 389 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГИДРОКСИЛ- И КАРБОКСИЛ-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

I. ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ, ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СВЕТОРАССЕЯНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

В. А. ДАНИЕЛЯН, В. Г. БАРХУДАРЯН, С. Г. МАЦОЯН и А. Е. САРДАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 21 II 1969

Методами вискозиметрии и рассеяния света исследованы растворы фракций полидиметилвинилэтинилкарбинола в метаноле. При нормальном чередовании значений характеристических вязкостей исследованных фракций получены беспорядочно меняющиеся значения кажущихся средневесовых молекулярных весов и характеристических асимметрий. Это стало также причиной искажения истинных значений молекулярных весов и макромолекулярных размеров. Наблюдаемые объемные эффекты объясняются образованием агрегатов, ассоциацией макромолекулярных клубков сильными межмолекулярными водородными связями между гидроксильными группами вдоль макромолекулярных цепочек.

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

Как известно, гидроксил- и карбоксилсодержащие мономеры в процессе полимеризации обнаруживают некоторые аномалии.

Так, например, без нарушения порядка реакции по мономеру или по инициатору скорость полимеризации третичных винилэтинилкарбинолов возрастает с увеличением объема замещающих алкильных групп мономера. Такая компенсация стерических препятствий была объяснена преобладанием эффекта межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами, экранирование которых большими алкильными группами приводит к большей подвижности мономерных молекул и большей скорости роста цепи [1]. Вполне естественно было ожидать, что наличие гидроксильной и карбоксильной групп в мономерах должно сказываться также на поведении их полимеров в растворах.

В настоящей работе приведено вискозиметрическое и светодисперсионное изучение растворов фракций полидиметилвинилэтинилкарбинола (ПДМВЭК) с целью выяснения влияния водородной связи на структуру полимера в растворе.

Экспериментальная часть

Диметилвинилэтинилкарбинол, очищенный двукратной перегонкой, полимеризовали в массе до глубины превращения 30% в присутствии $4,45 \cdot 10^{-2}$ моль/л перекиси бензоила при 40°. ПДМВЭК выделили из разбавленной метанолом реакционной смеси и переосадили из ацетонного раствора в многократном объеме воды. Осадки высушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Образец полимера

весом 25 г расфракционировали на 13 фракций дробным осаждением водой, из раствора в метаноле, при начальной концентрации 1 г/100 мл. Для исключения возможности захвата более низкомолекулярных фракций осадками данных фракций температура была повышена до полного растворения осадков с последующим медленным охлаждением до 20° при строгом термостатировании.

Вязкости полученных фракций определяли в капиллярном вискозиметре Уббелодде (метанол, 20°). Средневесовые молекулярные веса определяли методом асимметрии на автоматическом дифференциальном фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-1 в неполяризованном свете длиной волны 436 мμ. Инкремент показателя преломления полимера в метаноле ($\frac{\partial n}{\partial c} = 0,175 \text{ мл/г}$) измерен на рефрактометре ИРФ-23. Константа Дебая для ПДМВЭК в метаноле составляет $K = 5,07 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{г}^2 \cdot \text{моль}$. При повторении измерений, отражающих аномалии, получали воспроизводимые результаты.

Результаты эксперимента и обсуждение

На рисунке 1 приведены графики зависимости $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = f(c)$ для всех выделенных фракций; по угловому коэффициенту прямых $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c + \dots$ вычислены константы Хаггинса K' , соответствующие характеристическим вязкостям $[\eta]$ (см. табл.).

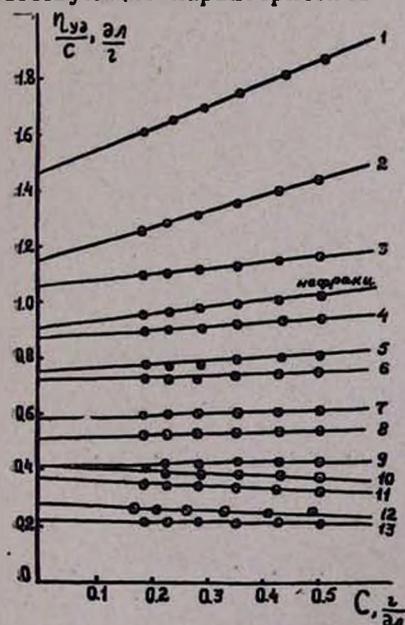


Рис. 1. Зависимость $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = f(c)$ для фракций (1—13) ПДМВЭК.

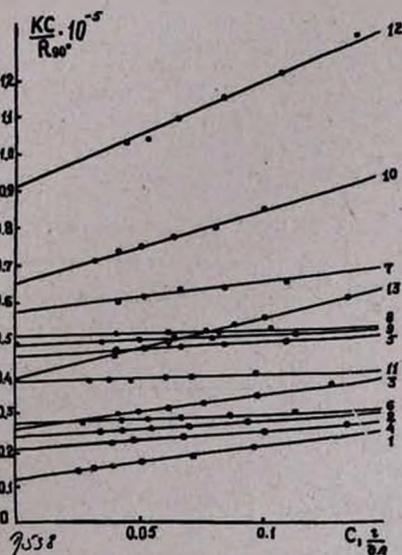


Рис. 2. Зависимость $\frac{Kc}{R_{90^\circ}} = f(c)$ для фракций (1—13) ПДМВЭК.

Рисунок 2 отражает результаты измерения светорассеяния тех же фракций. Кажущиеся средневесовые молекулярные веса $M_{\text{каж.}}$, характеристические асимметрии $[Z]$, соответствующие обратные величины коэффициентов внутренней интерференции $1/P$ (90°), средневесовые молекулярные веса \bar{M}_w , среднеквадратичные расстояния между концами цепей $(\bar{h}^2)^{1/2}$, вычисленные из соотношения $[Z] = 1 + 6,565 (\bar{h}^2/\lambda^2)$ [2], а также геса фракций сведены в таблицу.

Таблица

Вискозиметрические и светодисперсионные данные и средневесовые молекулярные веса фракций ПДМВЭК

| № фракции | Вес фракции, г | $[\eta]$ | K' | $M_{\text{каж.}} \cdot 10^{-5}$ | $[Z]$ | $1/P$ (90°) | $\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$ | $(\bar{h}^2)^{1/2}$, А |
|-----------|----------------|----------|-------|---------------------------------|-------|----------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | 6,774 | 1,465 | 0,382 | 8,70 | 1,99 | 1,737 | 15,10 | 1295 |
| 2 | 2,579 | 1,150 | 0,465 | 4,54 | 2,11 | 1,874 | 8,50 | 1360 |
| 3 | 2,030 | 1,060 | 0,205 | 4,08 | 2,052 | 1,781 | 7,20 | 1300 |
| 4 | 2,708 | 0,875 | 0,196 | 5,30 | 4,22 | — | 5,30 | — |
| 5 | 2,344 | 0,760 | 0,214 | 2,20 | 1,835 | 1,630 | 3,60 | 1180 |
| 6 | 0,606 | 0,720 | 0,135 | 3,40 | 6,14 | — | 3,40 | — |
| 7 | 2,075 | 0,590 | 0,200 | 1,75 | 0 | 0 | 1,75 | — |
| 8 | 0,425 | 0,515 | 0,264 | 2,00 | 3,02 | 2,916 | 2,00 | 1970 |
| 9 | 0,454 | 0,410 | 0,375 | 2,10 | 3,02 | 2,916 | 2,10 | 1970 |
| 10 | 0,878 | 0,410 | (—) | 1,80 | 4,33 | — | 1,80 | — |
| 11 | 0,467 | 0,360 | (—) | 2,27 | 0 | — | 2,27 | — |
| 12 | 0,440 | 0,270 | (—) | 1,10 | 0 | — | 1,10 | — |
| 13 | 0,511 | 0,217 | (—) | 2,55 | 0 | — | 2,55 | — |

Для нефракционированного ПДМВЭК коэффициент полидисперсности, определяемый отношением средневесового ($\bar{M}_w = 6,3 \cdot 10^5$) и среднечисленного* ($\bar{M}_n = 3,8 \cdot 10^5$) молекулярных весов, составляет 1,66, что указывает на довольно узкое молекулярновесовое распределение (МВР) образца. Этот вывод подтверждается также изучением интегральной и дифференциальной кривых МВР, построенных на основании приведенных данных (см. рис. 3).

Из зависимости $\lg [\eta] = f(\lg M)$ для исследованных фракций (рис. 4) были вычислены эмпирические коэффициенты K_2 и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка. Найденная зависимость выражается уравнением $[\eta] = 0,89 \cdot 10^{-4} M^{0,70}$.

Величина $\alpha = 0,70$ свидетельствует о сравнительно большой термодинамической гибкости цепочек макромолекул ПДМВЭК.

Анализ приведенных данных позволяет сделать следующие заключения. Характеристические вязкости фракций уменьшаются закономерно, тогда как значения $M_{\text{каж.}}$ и $[Z]$ меняются довольно беспорядочно, причем для последней величины часто получают аномально высокие для небльших молекулярных весов значения. Все это, а также отрицательные (хотя и небольшие) наклоны прямых $\frac{\eta_{\text{уз}}}{c} = f(c)$

* Вычисляли из $[\eta]$ по формуле $[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} M^{0,68}$, выведенной ранее по данным осмометрии [3].

после 9-ой фракции можно приписать образованию межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами макромолекул, приводящих к агрегации последних. Не трудно заметить, что влияние водородной связи сказывается на вязкости растворов меньше, чем на их светорассеянии.

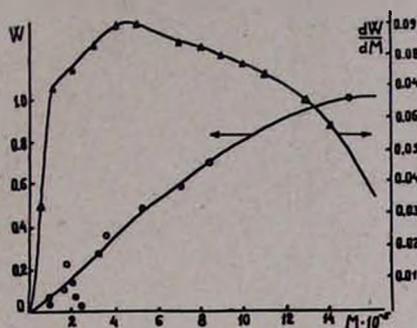


Рис. 3. Интегральные и дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам ПДМВЭК.

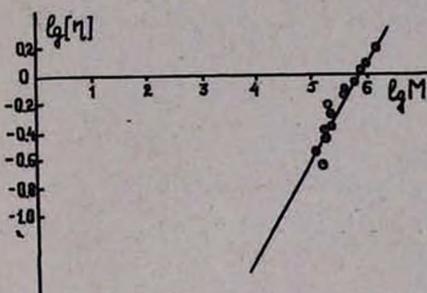


Рис. 4. Зависимость $\lg [\eta] = f(\lg M)$ для ПДМВЭК.

При разбавлении растворов имеет место частичная дезагрегация, что приводит к уменьшению наклонов прямых рисунка 1 до отрицательных значений, но без изменения последовательности значений $[\eta]$, тогда как при меньших концентрациях даже остающиеся агрегаты достаточно велики для беспорядочного искажения $[Z]$ и $(\bar{h}^2)^{1/2}$, особенно для более низкомолекулярных фракций. Более надежны данные, полученные для начальных (высокомолекулярных) фракций. Поэтому для последующих фракций в большинстве случаев не были внесены поправки $1/P(90^\circ)$ с целью максимального приближения точек $\lg [M]$ к прямой, проведенной через точки высокомолекулярных фракций на зависимости $\lg [\eta] = f(\lg M)$ (рис. 4).

В заключение следует отметить, что влияние агрегации макромолекул на светорассеяние вследствие межмолекулярных водородных связей было замечено также другими исследователями [4].

ՀԻՐՕՔՍԻԼ և ԿԱՐՔՕՍԻԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ ԼՈՒՄՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ

1. ՊՈԼԻՄԵՐԻՎԻՆԻԹԻՆԻԿԱՐՔԻՆՈՒ ՊՈԼԻՄԵՐՍՈՒԹՅՈՒՆԸ, ՀԻՐՈՒՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՎԱՐՔԸ ԵՎ ԼՈՒՄԱՑՐՈՒՄԸ

Վ. Հ. ԴԱՆԵԼՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐՆՈՒԴԱՐՅԱՆ, Ս. Գ. ՄԱՑՅԱՆ և Ա. Ե. ՍԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ի Վ

Պոլիմերի վինիլիթիենիլիթիենիլիարբիտոլի (ՊՄՎԷԿ) պոլիմերի սպեկտրոսկոպիայի և $[\eta] = K_1 M^a$ բանաձևում պոլիմերի K_1 և a հաստատուն-

ների արժեքը որոշելու համար ՊՒՄՎԷԿ-ի նմուշը կոտորակային նստեցման եղանակով բաժանված է 13 ֆրակցիաների:

Հետ ստացված արդյունքների եզրակացությունն է արվում, որ ՊՒՄՎԷԿ-ի պոլիդիսպերսությունը մեծ չէ: K_7 և α հաստատունների համար ստացված են հետևյալ արժեքները՝ $K_7 = 0,89 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,70$:

Ֆրակցիաների հիդրոդինամիկական վարքը հետազոտելիս փոքր մոլեկուլային կշիռներով ֆրակցիաների համար ստացվել են Հագգինսի հաստատունի բացասական արժեքներ: Լուսացրումով ֆրակցիաների մոլեկուլային կշիռները չափելիս ստացվել են ըստ ֆրակցիաների մոլեկուլային կշիռների անկանոն արժեքներ: Ենթադրվում է, որ նշված անոմալիաները պոլիմերի մակրոմոլեկուլների միջմոլեկուլային, ինչպես նաև լուծիչ-պոլիմեր փոխազդեցությունների հետևանք են: Դրանք բացատրվում են ջրածնային կապերի ներկայութամբ և մակրոմոլեկուլային ասոցիատների գոյությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Н. М. Морьян, Ф. С. Кимоян, Высокомолекуляр. соед., 7, 1159 (1965).
2. A. Bueche, J. Am. Chem. Soc., 71, 1452 (1949).
3. С. Г. Мацоян, Н. М. Морьян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 319 (1964).
4. Q. A. Tremontozzi, R. F. Steiner, P. Doty, J. Am. Chem. Soc., 74, 2070 (1952).
H. Morawetz, H. Gobran, J. Polymer. Sci, 18, 455 (1955). Y. Chang, H. Morawetz, J. Phys. Chem., 60, 782 (1956).

МАСС-СПЕКТРЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

I. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОСПИРТОВ

А. Л. МНДЖОЯН, Ц. Е. АГАДЖАНЫАН и Р. Т. ГРИГОРЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 7 IV 1969

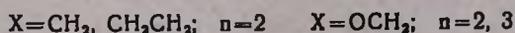
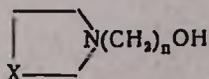
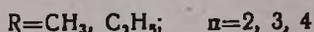
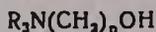
Сняты масс-спектры и рассмотрены пути фрагментации неразветвленных аминоспиртов с третичной аминогруппой.

Рис. 3, библиографические ссылки 5.

Гидрогалогениды и галоидалкилаты многих аминоспиртов с третичной аминогруппой (циклодол, ридинол), их простых (димедрол, мебедрол) и сложных эфиров (арпенал, дитилин) принадлежат к числу лекарственных веществ.

Литература по масс-спектрометрированию соединений, содержащих одновременно аминогруппы и гидроксильную, алкоксильную или сложноефирную группировки в различных положениях молекулы, крайне недостаточна [1—3]. Между тем, масс-спектрометрическое исследование и установление закономерностей фрагментации под действием электронного удара указанных типов соединений могло быть использовано для идентификации многих биологически активных соединений.

Для масс-спектрометрического исследования нами выбраны неразветвленные аминоспирты с третичной аминогруппой, содержащие различные радикалы при азоте (CH_3 , C_2H_5), с аминогруппой, входящей в состав гетероциклов (пирролидил, пиперидил, морфолил), и с различными расстояниями между аминогруппой и гидроксилом:



Аминоспирты очищали перегонкой или хроматографированием на окиси алюминия, чистоту аминоспиртов проверяли тонкослойной хроматографией. Все они образовали одно пятно на окиси алюминия в системе хлороформ—абсолютный этанол в соотношении 15:1. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1303 при 60—80° и энергии ионизирующих электронов 26—28 эВ (пики молекулярных ионов ис-

следованных аминоспиртов при указанных условиях имеют максимальную интенсивность).

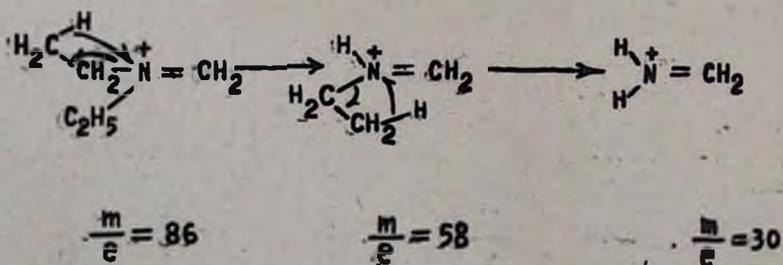
Все аминоспирты под действием электронного удара образуют достаточно интенсивный пик молекулярного иона, в некоторых случаях являющегося вторым по интенсивности в масс-спектре (2,3—11,8%)^{*}. По мере увеличения расстояния между азотом и гидроксильной группой в гомологическом ряду интенсивность пика молекулярного иона растет.

Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах всех без исключения аминоспиртов вызывают осколочные ионы $\text{>N}^+\text{=CH}_2$. Так, в масс-спектрах N-диметиламиноспиртов максимальный пик образует ион $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{=CH}_2$ с $\frac{m}{e} = 58$, в масс-спектрах N-диэтиламиноспиртов ион $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{=CH}_2$ с $\frac{m}{e} = 86$, у гетероциклических аминоспиртов, соответственно, ионы $\text{X-}^+\text{N}=\text{CH}_2$. Ионы $\text{>N}^+\text{=CH}_2$ образуются расщеплением молекулярного иона по $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ связи по отношению к азоту в гидроксилсодержащей цепи с сохранением заряда на азоте. Таким образом, основной путь фрагментации молекулярного иона можно выразить следующим образом:



Подобное расщепление молекулярного иона подтверждается наличием соответствующего пика метастабильного иона (m^*) в масс-спектрах почти всех аминоспиртов.

Дальнейшую фрагментацию иона $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{=CH}_2$, в соответствии с наличием пиков метастабильных ионов $m^* = 39,1$ и $m^* = 15,5$ в масс-спектрах диэтиламиноспиртов можно представить следующим образом:



* Интенсивности пиков всюду приведены в пересчете на относительные проценты от максимального пика, принятого за 100.

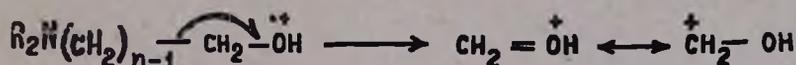
m^* найд. = 39,1 ————— 86 —→ 58 (m^* вычисл. = 39,11)

m^* найд. = 15,5 ————— 58 —→ 30 (m^* вычисл. = 15,51),

т. е. имеет место дважды повторяющийся разрыв С—N связи с миграцией атома водорода от β-углеродного атома к азоту.

Расщепление молекулярного иона по связи $C_\alpha - C_\beta$ по отношению к гидроксилу с сохранением заряда на кислородном фрагменте,

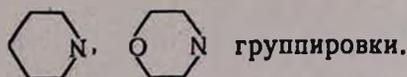
т. е. образование иона $CH_2=O^+H$, также имеет место:



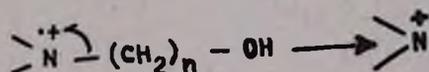
Однако, по сравнению с интенсивностью ионов $>N^+=CH_2$, интенсивность последних не превышает нескольких процентов (0,1—6,7%).

Интенсивность иона $CH_2=O^+H$ растет по мере увеличения числа метиленовых групп между азотом и гидроксилем в гомологическом ряду,

а также в ряду аминспиртов, содержащих $(CH_3)_2N$, $(C_2H_5)_2N$, ,

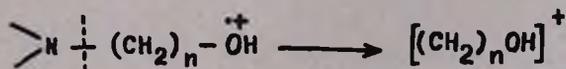


Осколочные ионы, образовавшиеся расщеплением молекулярного иона по связи азот — углерод гидроксилсодержащей цепи с сохранением заряда на азотсодержащем фрагменте, т. е. ионы $>N^+$, вызывают образование достаточно интенсивных пиков:



Такой путь фрагментации молекулярного иона подтверждает пик метастабильного иона $m^* = 21,7$ в масс-спектре β-диметиламиноэтанола ($m^* = 21,75$).

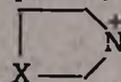
Сравнимую с ним интенсивность имеют пики ионов, образовавшихся расщеплением той же N—C связи с сохранением заряда на кислородсодержащем фрагменте:



Интенсивность пиков ионов $[(CH_2)_n OH]^+$ уменьшается в вышеуказанном ряду аминспиртов.

В масс-спектрах гетероциклических аминспиртов присутствуют, кроме вышеуказанных пиков, также пики, обусловленные фрагментацией самого гетероцикла. Так, в масс-спектрах β-пирролидил-, β-пиперидил- и β-морфолилэтанолов и γ-морфолилпропанола присутствуют

все характерные пики пиперидина, пирролидина и морфолина. Вероятно, вследствие разрыва связи азот—углерод возникающие ионы



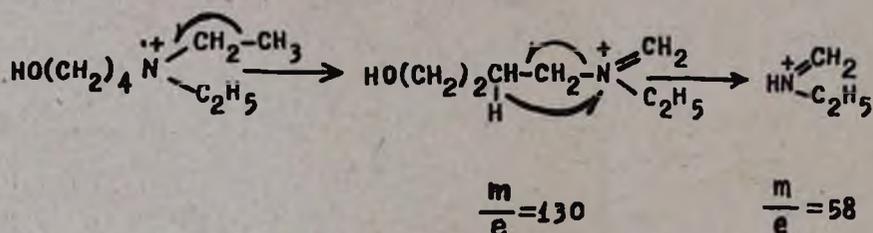
претерпевают перегруппировку с миграцией атома водорода

от α -углеродного атома к азоту с образованием ионов NH, ко-

торые и являются одними из основных ионов фрагментации молекулярных ионов указанных гетероциклических аминов. Фрагментация последних детально рассмотрена в литературе [4, 5].

Пики ионов $[M-15]^+$ в масс-спектрах N-диметиламиноспиртов и $[M-29]^+$ в масс-спектрах N-диэтиламиноспиртов незначительны ($<1\%$) или с удлинением гидроксилсодержащей цепи не наблюдаются вовсе. Все аминосспирты образуют, правда не интенсивные (до $1,5\%$), пики ионов $[M-17]^+$, т. е. имеет место отщепление гидроксильной группы от молекулярного иона.

В масс-спектрах N-диэтиламиноспиртов, в отличие от масс-спектров N-диметиламиноспиртов, наблюдается сравнительно интенсивный пик (до $5,8\%$) иона $[M-15]^+$, образовавшегося расщеплением $\text{CH}_2\text{—C}$ связи в этиловом радикале. Возникающий ион $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ далее фрагментируется с расщеплением C—N связи гидроксилсодержащей цепи с одновременной миграцией атома водорода от β -углеродного атома к азоту:



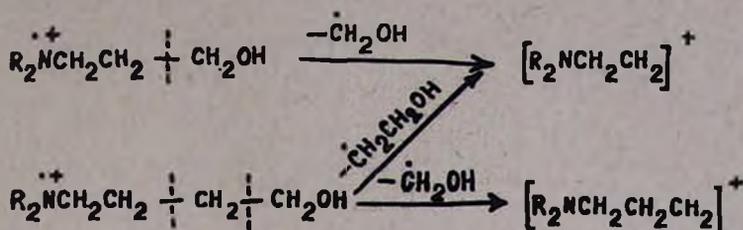
$$m^* \text{ найд.} = 25,8 \text{ ————— } 130 \text{ ————— } 58 \text{ (} m^* \text{ выч.} = 25,87)$$

Конкурентное расщепление C—N связи этильного радикала в указанном ионе с увеличением n полностью исчезает ($0,3\%$ при $n = 2$ и 0% при $n = 4$).

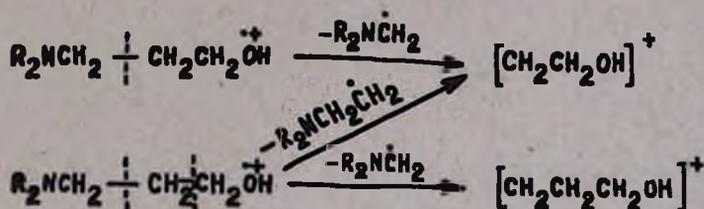
Указанные пути фрагментации дают возможность отличить аминосспирты с различными аминогруппами, определить характер радикалов при азоте, α -углеродном атоме по отношению к азоту в гидроксилсодержащей цепи, а также идентифицировать аминоэтанола с третичной аминогруппой.

Расщепление молекулярного иона по углерод—углеродной связи, находящейся вдали от азота — $\text{C}_\beta\text{—C}_\gamma$, $\text{C}_\gamma\text{—C}_\delta$, по сравнению с $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$ связью, с сохранением заряда на азотсодержащем фрагменте проис-

ходит намного слабее (до 1,7%). Эти же связи в диалкиламинобутанолах расщепляются в меньшей степени, чем C₃—C₇ связь в диалкиламинопропанолах:



Аналогичная картина наблюдается при расщеплении C_β—C_γ и C_γ—C_δ связей по отношению к гидроксилу с сохранением заряда на кислородсодержащем фрагменте. Интенсивность пиков образовавшихся ионов [CH₂CH₂OH]⁺ и [CH₂CH₂CH₂OH]⁺ несколько больше (до 3,4%), чем интенсивность предыдущих ионов:



Таким образом, разрыв C—C связей происходит тем сильнее, чем эта связь находится ближе к диалкиламино- и гидроксильной группе одновременно. Наличие пиков указанных ионов в масс-спектрах аминокспиртов, наряду с молекулярным ионом и вышеназванными путями его фрагментации, дает возможность идентифицировать неразветвленные диалкиламинопропанола и -бутанола, соответственно.

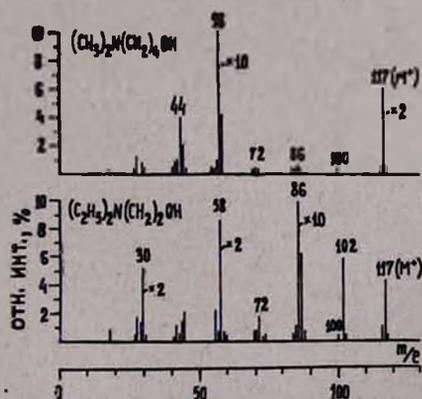


Рис. 1. Масс-спектры диалкиламиноспиртов с мол. весом = 117.

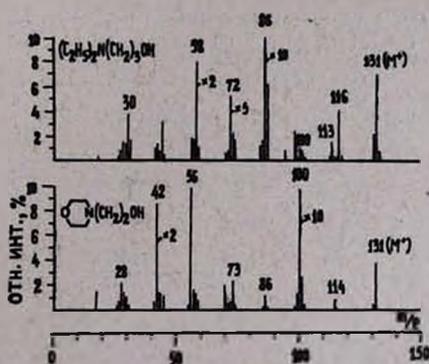


Рис. 2. Масс-спектры диалкиламиноспиртов с мол. весом = 131.

Согласно найденным нами закономерностям фрагментации, по масс-спектрам можно идентифицировать неразветвленные аминокспирты

с третичной аминогруппой. В заключение приводим масс-спектры аминок спиртов, имеющих одинаковый молекулярный вес. Как видно из рисунков 1—3, по масс-спектрам можно легко их отличить и идентифицировать.

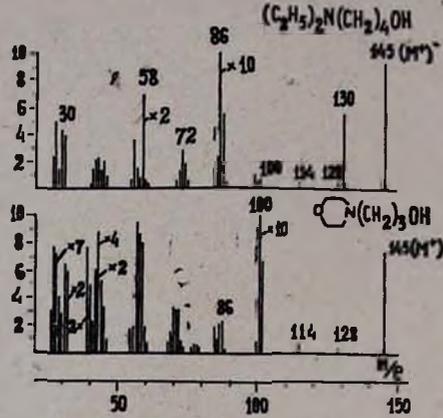


Рис. 3. Масс-спектры диалкиламино-спиртов с мол. весом = 145.

ԿԵՆՍԱԲԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԵՐԸ

I. ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱԶԱԺԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Ց. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ և Բ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հալրենական MX-1303 մասս-սպեկտրաչափի օգնությամբ 60—80° և 26—28 Խլ պայմաններում նկարագրված են երրորդային ամինային խումբ պարունակող չճյուղավորված շղթայով հետևյալ ամինասպիրտների՝ β-դիմեթիլամինաէթանոլի, β-դիէթիլամինաէթանոլի, γ-դիմեթիլամինապրոպանոլի, γ-դիէթիլամինապրոպանոլի, δ-դիմեթիլամինաբուտանոլի, δ-դիէթիլամինաբուտանոլի, β-պիպերիդիլէթանոլի, β-պիրոլիդիլէթանոլի, β-մորֆոլիլէթանոլի և γ-մորֆոլիլպրոպանոլի մասս-սպեկտրները:

Նշված ամինասպիրտներն էլեկտրոնային հարվածի ազդեցության տակ առաջացնում են մոլեկուլային իոնի բավականին խոտենալի պիկ, Վերջինիս խոտենալիությունը հոմոլոգիական շարքում աճում է ամին և հիդրօքսիլ խմբերի միջև եղած հեռավորության աճին զուգընթաց:

Ամինասպիրտների մասս-սպեկտրներում ամենախոտենալ պիկը համապատասխանում է $\text{>N}^+\text{=CH}_2$ իոնին: Այն առաջանում է հիդրօքսիլ պարունակող շղթայում մոլեկուլային իոնի $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$ կապի ճեղքումով, Գոյություն ունի նաև ամինասպիրտների համեմատաբար թույլ արտահայտված ֆրագմենտացիա ալլ կապերի ճեղքմամբ ($\text{C}_\beta\text{—C}_\gamma$, $\text{C}_\gamma\text{—C}_\delta$, C—N և այլն):

Ինչպես $\text{>N}^+\text{=CH}_2$ իոնի առաջացումը, այնպես էլ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{=CH}_2$ իոնի հետագա ֆրագմենտացիայի մեր առաջարկած սխեման, հաստատվում է մետաստաբիլ պիկերի առկայությամբ: Հալտնաբերված օրինաչափությունները հնարավորություն են տալիս մասս-սպեկտրների օգնությամբ նույնականացնելու վերոհիշյալ ամինասպիրտները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. W. McLafferty, Anal. Chem., 28, 366 (1956).
2. K. Biemann, Mass Spectrometry, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 87—90.
3. K. Biemann, F. Gapp, J. Seibl, J. Am. Chem. Soc., 81, 2274 (1959).
4. Г. Будзикович, К. Джерасси, Д. Уильямс, Интерпретация масс-спектров органических соединений, Изд. Мир, Москва, 1966, стр. 124—126.
5. Дж. Бейнон, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, Изд. Мир, Москва, 1964, стр. 404.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.683

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДНОГО
 КОМПЛЕКСНОГО АНИОНА ТАЛЛИЯ (III) С ОСНОВНЫМ
 КРАСИТЕЛЕМ—МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 31 III 1969

Исследовано взаимодействие хлоридного анионного комплекса таллия с красителем метиловым зеленым. Образующееся соединение экстрагируется бензолом. Оптимальная кислотность водной фазы 0,25—0,5 н НСl. Максимум на кривой светопоглощения бензольного экстракта наблюдается при длине волны 640 нм. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения экстракта соединения таллия (III) с катионом метилового зеленого равен $1,22 \cdot 10^3$. Установлено, что $TlCl_4^-$ -анион взаимодействует с катионом метилового зеленого в мольном отношении 1:1. Изучено влияние сопутствующих таллию ионов на экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств таллия.

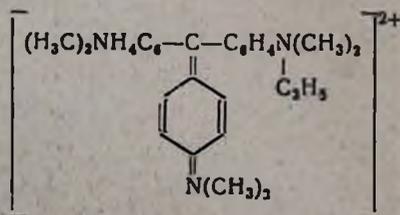
Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Для определения микрограммовых количеств таллия, в основном, применяются экстракционно-фотометрические методы.

С этой целью таллий (III) переводят в анионный комплекс (ацидокомплекс), который образует соответствующие соединения с солями высокомолекулярных органических оснований, хорошо экстрагирующиеся органическими растворителями.

Ранее были разработаны и описаны экстракционно-фотометрические методы определения таллия с использованием различных основных красителей трифенилметанового [1—8] и тиазинового рядов [9—10], а также ксантонового красителя родамина В [11].

В настоящей работе приводятся данные о возможности экстракционно-фотометрического определения таллия основным красителем трифенилметанового ряда—метиловым зеленым, структура катиона которого может быть представлена формулой:



Экспериментальная часть

Запасной раствор таллия готовили растворением соли нитрата таллия (I) марки „х. ч.“ в дистиллированной воде. Титр раствора устанавливали броматометрическим методом. Разбавлением этого раствора получали рабочие растворы таллия заданной концентрации.

Окисление раствора таллия (I) осуществляли свежеприготовленной хлорной водой.

Краситель—метиловый зеленый (для микроскопии С. I. № 42590) контролировали определением азота, углерода и водорода. Применяли 0,1% водные свежеприготовленные растворы красителя.

Все измерения оптических плотностей исследуемых экстрактов проводили на спектрофотометре СФ-4А.

В качестве экстрагентов были испробованы различные органические растворители, но, как и в случае со многими другими трифенилметановыми красителями, из них наиболее пригодным оказался бензол. При отношении фаз, равном 1:1, и однократной экстракции образующееся соединение таллия практически полностью экстрагируется 10 мл бензола*. При этом экстракт простой соли имел незначительную, но постоянную оптическую плотность ($D = 0,03$). Кривые светопоглощения соответствующих экстрактов ассоциата таллия (III) с красителем метиловым зеленым имеют максимум при 640 нм (рис. 1).

Максимальная оптическая плотность исследуемых экстрактов сохраняется постоянной в интервале кислотности водной фазы 0,25—0,5 н НСl, что указывает на оптимальные условия кислотности при экстракции образующегося соединения таллия(III) с метиловым зеленым (рис. 1, кр. 1). При изменении кислотности водной фазы в интервале от рН 3 и до 1,0 н НСl максимум на кривых светопоглощения не смещается, т. е. в указанном интервале кислотности образуется только одно соединение таллия (III) с испытуемым красителем (рис. 1, кр. 1—5).

Изучение влияния концентрации реагента на величину оптической плотности бензольных экстрактов показало, что с увеличением содержания метилового зеленого в водной фазе D растет и достигает максимального значения при содержании реагента $2 \cdot 10^{-2}$ %, оста-

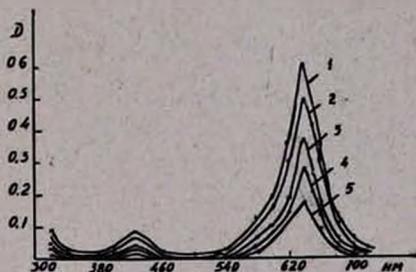


Рис. 1. Кривые светопоглощения бензольных экстрактов соединения хлоридного комплексного аниона таллия (III) с катионом метилового зеленого при кислотности (НСl) водной фазы: 1) 0,25—0,5 н, 2) 1,0 н, 3) рН—1,0, 4) рН—2,0, 5) рН—3,0.

* Для достижения равновесия достаточно встряхивать 1 минуту.

ваясь с дальнейшим повышением концентрации красителя постоянной. Окраска экстрактов устойчива в течение 28 часов.

Подчиняемость основному закону фотометрии для бензольных экстрактов наблюдается в интервале концентрации 0,2—3,5 мкг таллия в мл.

Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения бензольных экстрактов, содержащих исследуемый ассоциат хлоридного аниона таллия (III) с катионом метилового зеленого, равно $1,22 \cdot 10^5$. Спектрофотометрическая чувствительность $0,0017 \text{ мкг/см}^2$.

Методом изомолярных серий и методом прямой линии [12] установлено, что отношение катиона красителя к хлоридному комплексному аниону таллия (III) равно 1:1 (рис. 2 и 3).

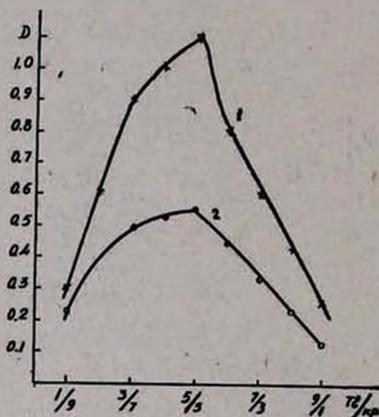


Рис. 2. Определение состава ассоциата таллия (III) с метиловым зеленым методом изомольных серий при общей мольной концентрации:
1) $2,45 \cdot 10^{-5}$, 2) $1,47 \cdot 10^{-5}$.

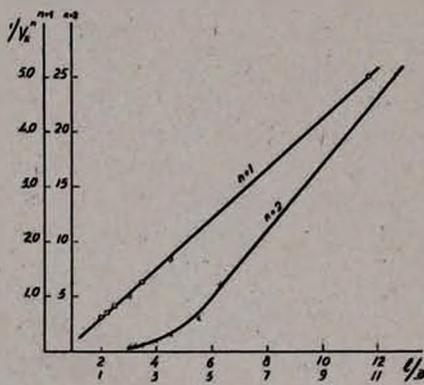
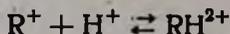


Рис. 3. Определение состава ассоциата таллия (III) с метиловым зеленым методом прямой линии (при $n=1,0$ функция прямолинейна).

Таким образом, хлоридный комплексный анион таллия (III) извлекается однозарядным катионом реагента, т. е. равновесие



сдвигается влево, концентрация двузарядных катионов в растворе уменьшается и соответственно увеличивается концентрация однозарядных.

Изучено влияние некоторых сопутствующих и посторонних ионов на результаты экстракционно-фотометрического определения таллия метиловым зеленым. Найдены коэффициенты $K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{Тl (III)}]}$, где [ион]—мольная концентрация постороннего иона, которая еще не мешает определению таллия в его $4,89 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ растворах (табл.1).

Таблица 1

Допустимые концентрации посторонних ионов при
определении таллия метиловым зеленым
([Tl (III)] = $4,89 \cdot 10^{-6}$ М)

| Ион | $\frac{[\text{ион}]}{[\text{Tl (III)]}}$ | D | Ион | $\frac{[\text{ион}]}{[\text{Tl (III)]}}$ | D |
|---------|--|-------|--------------------------------|--|------|
| — | — | 0,60* | Pb (II) | 10000 | 0,59 |
| Co (II) | 35000 | 0,60 | Hg (II) | 2 | 0,60 |
| Ni (II) | 35000 | 0,60 | Bi (III) | 1000 | 0,61 |
| Cd (II) | 9000 | 0,60 | Fe (III) | 27000 | 0,61 |
| Cu (II) | 32000 | 0,61 | Ga (III) | 30000 | 0,61 |
| Zn (II) | 3000 | 0,60 | In (III) | 800 | 0,60 |
| | | | AsO ₄ ³⁻ | 15000 | 0,60 |

* Оптическая плотность таллийсодержащего экстракта в отсутствии посторонних ионов.

Определение осуществимо и в 0,4 М по SO₄²⁻-иону растворах. Sb(V), Au(III), а также NO₃⁻-ионы мешают определению.

На основании вышеизложенного была разработана методика определения таллия метиловым зеленым. Результаты определения разработанным методом в таллийсодержащих рудах приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты экстракционно-фотометрического определения таллия в рудах

| Наименование пробы | Содержание таллия, ‰ | Найдено таллия, ‰ |
|----------------------------------|----------------------|-------------------|
| Халькопиритовый концентрат | 0,042 | 0,041 |
| Р у д а 104 | 0,200 | 0,200 |
| " 105 | 0,015 | 0,014 |
| Окисная марганцовая руда 2—49/67 | 0,500 | 0,480 |
| " 49/67 | 0,100 | 0,100 |
| " 45/67 | 0,060 | 0,062 |
| " 119/67 | 0,006 | 0,006 |

Ход определения. 0,1—0,5 г руды обрабатывают 10 мл концентрированной HNO₃ или царской водкой при умеренном нагревании. После разложения пробы раствор упаривают досуха, проводят денитрацию, разбавляют 3 н HCl до объема 50 мл. Затем к аликвотной части раствора* приливают 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и оставляют на 5 минут. Избыток нитрита удаляют 0,5 мл насыщен-

* Если руда содержит сурьму, золото или ртуть, то их следует предварительно удалить цементацией на металлической меди.

ного раствора мочевины. Раствор переносят в делительную воронку, создают оптимальную кислотность и вводят 2 мл 0,1% красителя. Объем раствора доводят дистиллированной водой до объема 10 мл и экстрагируют бензолом. Оптическую плотность экстрактов измеряют при 640 нм.

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶԻ ՀԵՏ ԹԱԼԻՈՒՄԻ
ՔԼՈՐԻԴԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Վ. Ժ. ԱՐՄՐՈՒՆԻ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Հետազոտված է թալիումի քլորիդային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը մեթիլային կանաչ ներկանյութի հետ: Առաջացած միացությունն էքստրակտվում է բենզոլով: Ջրային ֆազի օպտիմալ թթվայնությունն է 0,25—0,50 և HCl: Բենզոլային էքստրակտի լուսակլանման առավելագույնը համապատասխանում է 640 նմ ալիքի երկարության մարզին: Բերի օրենքին ենթարկվելը դիտվում է 0,2—3,5 մկգ/մլ սահմաններում, Լուսակլանման թվացող մոլային գործակիցը հավասար է $1,22 \cdot 10^5$: Հաստատված է, որ $TiCl_4$ -ը փոխազդում է մեթիլային կանաչ ներկանյութի կատիոնի հետ 1:1 մոլային հարաբերությամբ:

Հետազոտված է նաև թալիումին ուղեկցող իոնների ազդեցությունը նրա էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Блюм, И. А. Ульянова, Зав. лаб., 23, 283 (1957).
2. Н. Т. Воскресенская, ЖАХ, 11, 585 (1956).
3. С. Д. Гурьев, Сб. „Обогащение, металлургия цветных металлов“, Москва, Гинцветмет, № 10, 371 (1955).
4. С. Д. Гурьев, Э. П. Шкробот, Сб. научн. трудов ин-та цветн. метал., № 12, 70 (1956).
5. Г. В. Ефремов В. А. Галибин, Уч. записки ЛГУ, серия хим. наук, 15, 83 (1957).
6. Г. Г. Шемелева, Труды комиссии по аналитической химии, 8, 135 (1958).
7. Г. Г. Шемелева, В. И. Петрашень, Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 31, 87 (1955), 41, 35 (1956).
8. Сюй Шэн-Цзе, Ло-Лань-Чунь, Кэсюэ Тунбао, 17, № 2, 82, 1965. [Реф. журнал хим., 1966, 17Г90].
9. В. Н. Тараян, Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арцруни, Зав. лаб. (в печати).
10. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арцруни, ЖАХ (в печати).
11. Н. Onishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 945 (1956); 30, 567 (1957).
12. E. Astmus, Z. analyt. Chim., 178, 104 (1960).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ δ -ЛАКТОНОВ

V. ПОЛУЧЕНИЕ α,δ -ЗАМЕЩЕННЫХ δ -КАПРОЛАКТОНОВ

О. А. САРКИСЯН, В. С. АРУТЮНЯН, М. Т. ДАНГЯН и М. Г. ЗАЛИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 II 1968

С целью получения и осуществления химических превращений δ -лактонов изучена реакция α -замещенных δ -кетокaproновых кислот с реактивом Гриньяра. Показано, что указанные кетокapбонoвые кислоты с реактивом Гриньяра в соотношении 1:2 образуют α,δ -замещенные δ -капролактоны с выходами 53—70%.

Табл. 1, библиографические ссылки 6.

В органическом синтезе и парфюмерии широкое применение нашли многие γ - и δ -лактоны, содержащие заместители в α и γ -положениях.

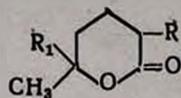
С целью изучения химических свойств и зависимости запаха от структуры лактонов каталитическим восстановлением δ -кетокислот синтезированы δ -лактоны с различными заместителями. Войцеховская и Белов [1] в присутствии скелетного никеля при 190—200°, под давлением в 50 ат., восстановлением γ -пропил (бутил)- δ -кетокapбонoвых кислот получили соответствующие γ -замещенные δ -капролактоны, обладающие цветочным запахом; при удлинении цепи кетокислот они получили δ -лактоны, лишенные запаха.

Аналогичным восстановлением различных δ -кетокapбонoвых кислот с применением скелетного никеля и окиси платины получены δ -лактоны с различными заместителями в α,β,γ -положениях [2, 3, 4].

Розенмунд и Бах подвергли восстановлению непредельные δ -кетокapбонoвые кислоты [5]; восстановление натрийборгидридом в щелочном растворе приводит к получению δ -лактонов, содержащих этиленовую связь вне лактонного цикла; в присутствии же Pd—BaSO₄ в метиловом спирте или никеля Ренея были получены соответствующие насыщенные δ -лактоны.

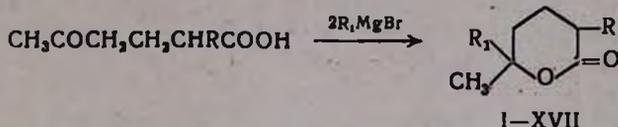
Ранее было показано [6], что при взаимодействии этиловых эфиров α -алкил- α -карбэтокси- δ -кетокapбонoвых кислот с метилмагнийбoридом в соотношении 1:1 получают α -алкил- α -карбэтокси- δ -капролактоны.

В настоящей статье сообщается об изучении взаимодействия α -бутил(изобутил)- δ -кетокapбонoвых кислот с реактивами Гриньяра в соотношении 1:2. Опыты показали, что при разложении комплексов 0,5—1% соляной кислотой с хорошими выходами получают α,δ -замещенные δ -капролактоны. С повышением концентрации применяемой соляной кислоты выход лактона уменьшается, а количество побочных



| R | R ₁ | Выход, % | Т. кип., °С/мм | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | MR _D | | Молекулярная формула | Анализ, % | | | |
|---|---|----------|----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|--|-----------|-----------|---------|-----------|
| | | | | | | найдено | вычислено | | С | | Н | |
| | | | | | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| C ₄ H ₈ | C ₂ H ₅ | 70,7 | 111—113/2 | 0,9496 | 1,4580 | 56,94 | 57,07 | C ₁₃ H ₂₂ O ₂ | 72,7 | 72,72 | 11,61 | 11,11 |
| C ₄ H ₈ | C ₃ H ₇ | 65,2 | 118—120/2 | 0,9428 | 1,4586 | 61,42 | 61,68 | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ | 73,26 | 73,58 | 11,48 | 11,32 |
| C ₄ H ₈ | C ₄ H ₉ | 53,0 | 138—140/3 | 0,9391 | 1,4605 | 65,98 | 66,30 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ | 74,30 | 74,33 | 11,90 | 11,50 |
| C ₄ H ₈ | <i>изо</i> -C ₃ H ₇ | 57,7 | 125—127/1 | 0,9401 | 1,4592 | 65,86 | 66,30 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ | 74,38 | 74,33 | 11,27 | 11,50 |
| C ₄ H ₈ | C ₅ H ₁₁ | 69,2 | 131—134/1 | 0,9303 | 1,4588 | 70,52 | 70,92 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ | 75,23 | 75,00 | 11,63 | 11,69 |
| C ₄ H ₈ | <i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ | 70,0 | 125—128/1 | 0,9313 | 1,4599 | 70,56 | 70,92 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ | 75,12 | 75,00 | 11,75 | 11,69 |
| C ₄ H ₈ | C ₆ H ₁₅ | 63,1 | 143—146/2 | 0,9133 | 1,4570 | 75,60 | 75,54 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 75,60 | 75,59 | 12,28 | 11,81 |
| C ₄ H ₈ | C ₆ H ₉ | 60,1 | 147—149/2 | 1,0310 | 1,5126 | 71,66 | 71,94 | C ₁₆ H ₂₂ O ₂ | 77,59 | 78,04 | 9,26 | 8,90 |
| C ₄ H ₈ | C ₆ H ₅ CH ₂ | 64,2 | 151—153/2 | 1,0194 | 1,5134 | 76,75 | 76,55 | C ₁₇ H ₂₄ O ₂ | 78,64 | 78,46 | 8,95 | 9,23 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₈ | C ₃ H ₅ | 66,4 | 108—110/2 | 0,9490 | 1,4572 | 56,90 | 57,07 | C ₁₃ H ₂₂ O ₂ | 72,60 | 72,72 | 11,35 | 11,11 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₈ | C ₃ H ₇ | 63,3 | 135—137/4 | 0,9431 | 1,4575 | 61,27 | 61,68 | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ | 73,49 | 73,58 | 11,60 | 11,32 |
| <i>оци</i> -C ₄ H ₈ | C ₄ H ₉ | 67,2 | 124—125/2 | 0,9302 | 1,4590 | 66,42 | 66,30 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ | 74,02 | 74,33 | 11,68 | 11,50 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₈ | <i>изо</i> -C ₄ H ₉ | 58,0 | 114—116/1 | 0,9307 | 1,4582 | 66,28 | 66,30 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ | 74,03 | 74,33 | 11,72 | 11,50 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₈ | C ₅ H ₁₁ | 61,7 | 132—134/2 | 0,9304 | 1,4595 | 70,58 | 70,92 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ | 74,90 | 75,00 | 11,82 | 11,69 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₈ | <i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ | 67,8 | 125—128/2 | 0,9290 | 1,4588 | 70,63 | 70,92 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ | 74,93 | 75,00 | 11,90 | 11,69 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₈ | C ₆ H ₁₃ | 69,8 | 143—145/2 | 0,9217 | 1,4595 | 75,40 | 75,54 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 75,48 | 75,59 | 12,03 | 11,81 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₈ | C ₇ H ₁₅ | 60,5 | 149—151/2 | 0,9206 | 1,4589 | 79,88 | 80,16 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ | 76,40 | 76,11 | 12,25 | 11,90 |

продуктов — непредельных карбоновых кислот, увеличивается; эти продукты пока не изучены.



Некоторые из полученных лактонов, с *изо*-заместителями, обладают фруктовым запахом.

Экспериментальная часть

***α,δ*-Замещенные *δ*-капролактоны.** К раствору алкил(арил)магнийбромид (хлорида), приготовленному из 0,4 *г*-ат магния и 0,4 моля бромистого (хлористого) алкила (арила) в 200—250 *мл* абсолютного эфира, при сильном охлаждении добавляют 0,2 моля *α*-бутил (*изо*-бутил)-*δ*-кетокaproновой кислоты в 50—70 *мл* того же растворителя. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1,5—2 часа, затем нагревают на водяной бане 0,5—1 час. Реакционную смесь охлаждают льдом, медленно прибавляют ледяную воду и подкисляют 0,5—1%-ной соляной кислотой, отделяют эфирный слой, а водный—несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки соединяют с основным эфирным слоем, промывают водой и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме без фракционирования. Дистиллят при охлаждении промывают 5%-ным раствором бикарбоната натрия; выделившийся маслянистый слой отделяют, а водный—несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные растворы высушивают над безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа *α*-бутил (*изобутил*)-*δ*-алкил (алкил)-*δ*-капролактонов приведены в таблице.

Ճ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

V. *α,δ*-ՑԵՂԱԿԱԿԱՆ Ծ-ԿԱՊՐՈԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ո. Հ. ՍԱՐԿՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ. Յ. ԴԱՆԴՅԱՆ Ե Մ. Գ. ԶԱԼԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ճ-Լակտոնների ստացման նպատակով ուսումնասիրված է α-տեղակալված ճ-կետոկապրոնաթթուների և Գրինյարի ռեակտիվի փոխազդումը: Ցույց է տրված, որ նշված կետոկապրոնաթթուները Գրինյարի ռեակտիվի հետ 1:2 հարաբերությամբ ռեակցիայի մեջ մտցնելիս առաջացնում են α,δ-տեղակալված ճ-կապրոլակտոններ 53—70% ելքերով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Войцеховская, В. Н. Белов, Тр. ВНИИ синт. и натур. душист. веществ, 6, 62, 66 (1963); [РЖХим. 9ж73, 12ж, 103 (1964)].
2. V. Alain, D. Jacques, Bull. soc. chim. France, 1963, 1817.
3. R. Lukeš, S. Doležal, K. Capek, Coll., 27, 2408 (1962).
4. T. Toshihito, S. Kazunori, T. Jukihiko, T. Masahiko, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 7, 847 (1963).
5. K. W. Rosenmund, H. Vach, Chem. Ber., 94, 2401, 2406 (1961).
6. М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, Э. А. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 11 (1967).

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ β, γ -ДИЗАМЕЩЕННЫХ
 ПРОПИЛГУАНИДИНОВ

А. Л. МНДЖОЯН, В. Е. БАДАЛЯН, Р. А. АЛЕКСАНЯН и М. Т. БХИЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

С целью исследования гипотензивных свойств получены и испытаны β, γ -дизамещенные пропилгуанидины. Сернистые соли замещенных пропилгуанидинов получены взаимодействием соответствующих аминов с сульфатом S-метил-изотиомочевины. Все полученные препараты обладают двухфазным действием: вначале происходит кратковременное понижение давления, затем — повышение артериального давления.

Табл. 3, библиографических ссылок 10.

За последние годы для лечения гипертонии приобрели большое значение так называемые симпатолитические вещества, тормозящие передачу нервных импульсов в области окончаний симпатических нервов. Впервые симпатолитические свойства были обнаружены у некоторых эфиров холина, а несколько позднее и у бензилалкиламмониевых производных. Однако их применение в медицинской практике ограничивается рядом недостатков [1].

Значительно более эффективными препаратами оказались производные моно- и тризамещенных гуанидинов. Некоторые из соединений этого ряда, как например, энвакар [2], гуанизохин [3], гуанэтидин [4], бетанидин [5] и ватенсол [6] уже применяются при лечении гипертонии.

Продолжая работы, проводимые в нашем институте, в области синтеза симпатолитических веществ и в том числе производных гуанидина [7], нами были получены некоторые β, γ -дизамещенные пропилгуанидины, содержащие в качестве γ -заместителя α -нафтильный остаток, а в β -положении — замещенные фураны.

Синтез производных гуанидина осуществляется по следующей схеме:

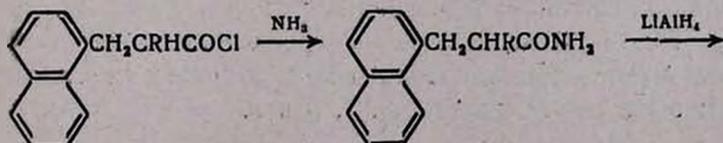
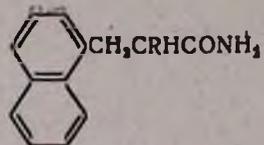


Таблица 1



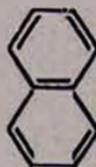
| | Молекулярная формула | Выход, % | Т. пл., °С | А н а л и з, % | | | | | |
|---|---|----------|------------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| | | | | С | | Н | | N | |
| | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}^*$ | 88,6 | 140 | — | — | — | — | — | — |
| | $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ | 70,3 | 42—43 | 76,43 | 76,26 | 7,21 | 7,47 | 5,07 | 4,94 |
| | $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ | 75,0 | 139—140 | 77,60 | 77,42 | 6,10 | 6,13 | 5,24 | 5,01 |
| | $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ | 70,6 | 163—164 | 80,31 | 80,23 | 5,69 | 5,81 | 4,31 | 4,25 |
| | $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ | 89,2 | 124—125 | 78,00 | 77,80 | 6,67 | 6,53 | 5,02 | 4,77 |
| | $\text{C}_{25}\text{N}_3\text{NO}_2$ | 84,7 | 107—108 | 81,13 | 81,31 | 6,50 | 6,26 | 3,59 | 3,78 |

| 1 | 2 |
|---------------------------------------|--------------------|
| <chem>COc1ccc(cc1)CC2=CC=CO2</chem> | $C_{26}H_{25}NO_3$ |
| <chem>COc1ccc(OC)cc1CC2=CC=CO2</chem> | $C_{27}H_{27}NO_4$ |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1CC2=CC=CO2</chem> | $C_{20}H_{21}NO_2$ |
| <chem>c1ccccc1CC2=CC=CO2</chem> | $C_{26}H_{25}NO_2$ |

* Описан в литературе [9].

Продолжение таблицы 1

| 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------|---------|-------|-------|------|------|------|------|
| 78,6 | 80—81 | 77,95 | 78,22 | 6,43 | 6,26 | 3,74 | 3,50 |
| 72,6 | 49—50 | 75,57 | 75,51 | 6,58 | 6,33 | 3,41 | 3,26 |
| 71,0 | 100—102 | 77,90 | 78,16 | 6,61 | 6,88 | 4,88 | 4,56 |
| 77,2 | 108—109 | 81,58 | 81,44 | 6,35 | 6,57 | 3,40 | 3,65 |



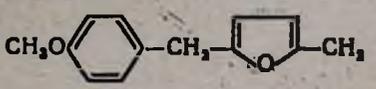
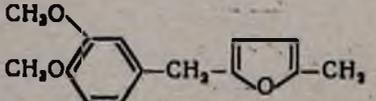
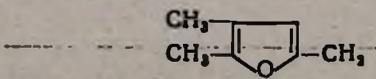
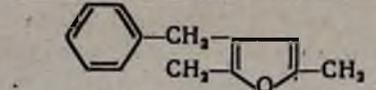
| R | Молекулярная формула | Выход, % |
|---|-----------------------|----------|
| 1 | 2 | 3 |
| H | $C_{13}H_{15}N$ | 79,8 |
| | $C_{10}H_{11}NO^{**}$ | 71,5* |
| | $C_{10}H_{10}NO$ | 75,6* |
| | $C_{22}H_{21}NO^{**}$ | 81,2 |
| | $C_{11}H_{11}NO$ | 58,7* |
| | $C_{25}H_{25}NO^{**}$ | 62,3* |

Таблица 1

 $\text{CH}_2\text{CRHCH}_2\text{NH}_2$

| Т. кип., °С/мм | Т. пл. гидро- хлорида, °С | А н а л и з, % | | | | | |
|-------------------|------------------------------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | С | | Н | | N | |
| | | най- дено | выс- лено | най- дено | выс- лено | най- дено | выс- лено |
| 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 130—132/1,0 | 182—183 | 84,14 | 84,29 | 8,37 | 8,16 | 7,38 | 7,55 |
| 186—188/1,0 | — | 80,57 | 80,26 | 8,75 | 8,60 | 5,34 | 5,20 |
| 184—186/1,0 | 137—138 | 81,26 | 81,47 | 7,11 | 7,22 | 5,50 | 5,28 |
| 230—232/1,0 | — | 83,59 | 83,79 | 7,02 | 6,70 | 4,68 | 4,44 |
| 185—188/0,8 | 135—136 | 81,55 | 81,70 | 7,67 | 7,57 | 5,21 | 5,01 |
| 249—250/1,0 | — | 84,63 | 84,48 | 7,11 | 7,08 | 4,12 | 3,94 |

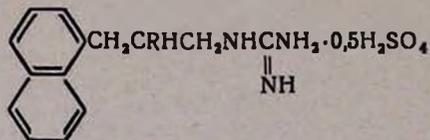
Продолжение таблицы 2

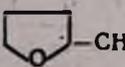
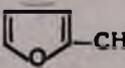
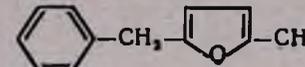
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|--------------------|-------|-------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
|  | $C_{24}H_{27}NO_3$ | 67,3* | 255—256/0,7 | 64—65 | 81,30 | 81,01 | 7,32 | 7,06 | 3,45 | 3,65 |
|  | $C_{27}H_{29}NO_5$ | 68,2* | 265—267/0,7 | 49—50 | 78,27 | 78,05 | 7,30 | 7,03 | 3,21 | 3,37 |
|  | $C_{10}H_{13}NO$ | 66,2* | 204—206/1,0 | 80—82 | 81,59 | 81,86 | 8,15 | 7,90 | 4,65 | 4,78 |
|  | $C_{21}H_{27}NO$ | 57,2* | 255—257/0,5 | 53—54 | 84,73 | 84,52 | 7,16 | 7,36 | 3,79 | 3,79 |

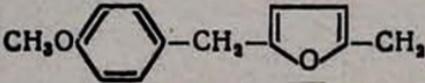
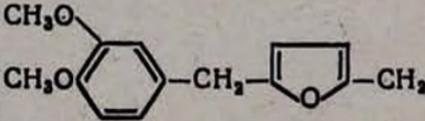
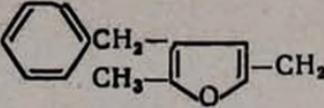
* Выход рассчитан с учетом получаемого обратно амида.

** Гидрохлориды—некристаллизующиеся вязкие масла.

Таблица 3



| № препарата | R | Молекулярная формула | Выход, % | Т. пл., °C | А н а л и з, % | | | | | | | | R _f |
|-------------|--|--|----------|------------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|----------------|
| | | | | | C | | H | | N | | S | | |
| | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 1 | H | C ₁₄ H ₁₀ N ₃ O ₃ S _{0,5} | 87,7 | 262—263 | 61,10 | 60,87 | 6,83 | 6,56 | 14,93 | 15,20 | 5,51 | 5,79 | 0,81 |
| 2 |  -CH ₃ | C ₁₅ H ₁₆ N ₃ O ₃ S _{0,5} | 85,2 | 55—56* | 63,10 | 53,30 | 7,40 | 7,27 | 11,40 | 11,65 | 4,16 | 4,44 | 0,85 |
| 3 |  -CH ₃ | C ₁₅ H ₁₄ N ₃ O ₃ S _{0,5} | 91,3 | 82—83* | 64,11 | 64,05 | 6,41 | 6,23 | 11,07 | 11,17 | 4,64 | 4,49 | 0,87 |
| 3 |  -CH ₃ | C ₂₂ H ₁₄ N ₃ O ₃ S _{0,5} | 94,3 | 114—116 | 67,70 | 67,96 | 6,16 | 5,95 | 10,57 | 10,34 | 4,20 | 3,94 | 0,85 |
| 5 | CH ₃ -  -CH ₃ | C ₂₀ H ₁₄ N ₃ O ₃ S _{0,5} | 87,8 | 62—64 | 65,08 | 64,83 | 6,47 | 6,53 | 11,11 | 11,35 | 4,34 | 4,33 | 0,86 |
| 6 |  -CH ₃ | C ₂₆ H ₂₀ N ₃ O ₃ S _{0,5} | 90,4 | 55—57 | 69,73 | 69,93 | 6,52 | 6,32 | 9,22 | 9,41 | 3,60 | 3,58 | 0,84 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|---|-----------------------------|------|
| 7 |  | $C_{27}H_{30}N_3O_4S_{0,5}$ | 86,0 |
| 8 |  | $C_{28}H_{32}N_3O_5S_{0,5}$ | 84,2 |
| 9 |  | $C_{31}H_{26}N_3O_3S_{0,5}$ | 65,1 |
| 10 |  | $C_{27}H_{30}N_3O_3S_{0,5}$ | 70,8 |

* Плавятся с разложением.

Продолжение таблицы 3

| 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|--------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| 58—59* | 68,20 | 68,04 | 6,60 | 6,34 | 8,85 | 8,82 | 3,48 | 3,36 | 0,86 |
| 69—70* | 66,63 | 66,38 | 6,52 | 6,37 | 8,08 | 8,30 | 3,37 | 3,16 | 0,79 |
| 94—96* | 65,35 | 65,60 | 6,50 | 6,82 | 10,81 | 10,92 | 4,00 | 4,17 | 0,91 |
| 91—92* | 70,25 | 70,41 | 6,83 | 6,57 | 8,91 | 9,12 | 3,23 | 3,48 | 0,89 |

Экспериментальная часть

Амиды α -замещенной β -(1-нафтил)пропионовой кислоты. Через бензольный раствор соответствующего хлорангидрида в течение 4—5 часов пропускают слабый ток аммиака. Выпавший в осадок амид дважды перекристаллизовывают из абсолютного бензола (табл. 1).

β -Замещенные γ -(1-нафтил)пропиламини. К раствору 0,06 моля алюмогидрида лития в 250 мл абсолютного эфира при перемешивании прибавляют подогретый до 40—45° бензольный раствор 0,02 моля соответствующего амида. Смесь кипятят 15—18 часов и разлагают водой. Фильтрат подкисляют разбавленной соляной кислотой, гидрохлорид амина экстрагируют водой, разлагают 10%-ным раствором едкого натра и амин экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

При экстрагировании фильтра кипящим бензолом можно получить обратно часть непрореагировавшего исходного амида.

Сульфат β -замещенного γ -(1-нафтил)пропилгуанидина. К раствору 0,01 моля сернокислой S-метилизотиомочевины в 50 мл 50%-ного этилового спирта прибавляют 0,011 моля соответствующего амина в 25 мл этилового спирта. Смесь кипятят 10—12 часов, в вакууме отгоняют этиловый спирт и воду, а остаток перекристаллизовывают из смеси этиловый спирт—абсолютный эфир (табл. 3).

ՄԻ ՔԱՆԻ β, γ -ԵՐԿՏԵՂԱԿԱՎԱԿԱՆ ՊՐՈՊԻԼԳՈՒՆԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄ

Ա. Ը. ՄԱՋՈՅԱՆ, Վ. Ե. ԲԱԿԱԼՅԱՆ, Ռ. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԲԵԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հիպոտենզիվ հատկութիւնների ուսումնասիրութիւնն նպատակով ստացվել և փորձարկվել են մի քանի β, γ -երկտեղակալած պրոպիլգուանիդիններ: Տեղակալված պրոպիլգուանիդինների ծծմբաթթվական աղերը ստացվել են համապատասխան ամինների և S-մեթիլիզոթիոմիզանլութի փոխազդման միջոցով: Բոլոր ստացված նյութերն օժտված են երկփուլ ազդեցութեամբ՝ սկզբից տեղի է ունենում ճնշման կարճատև իջեցում, հետո՝ զարկերակալին՝ ճնշման բարձրացում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. L. Boura, A. F. Green, A. McCoubrey, D. R. Laurece, R. Moulton, M. L. Rosenheim, Lancet, 1959 (7089), 17.
2. W. S. Peart, M. McMahon, Brit. Med. J., 1964 (5380), 398.
3. A. Scriabine, K. D. Booher, J. N. Peretra, W. K. McShane, J. W. Constantine, R. C. Koch, S. Miknius, J. Pharmacol. Exptl. Therap., 147, 277 (1965).

4. *H. Page, H. P. Dustan, M. D. Cleveland*, J. Am. Med. Assoc., 170, 1265 (1959);
И. Х. Фельдман, О. М. Ларнер, Мед. пром. СССР, 16, 16 (1962).
5. *E. Montuschi*, Lancet, 1964 (7363), 817.
6. *A. Bollinger, W. Stegenthaler*, Schweiz. Apothekerzeitung, 103, 246 (1965).
7. *Т. Р. Овсепян, А. А. Ароян*, Арм. хим. ж., 21, 696 (1968); *А. А. Ароян, А. С. Азарян*, Арм. хим. ж., 21, 771 (1968); *А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян*, Арм. хим. ж., 21, 858 (1968).
8. *А. Л. Мнджоян, В. Е. Бадалян*, Арм. хим. ж., 22, 671 (1969).
9. *L. F. Fieser, M. D. Gates*, J. Am. Chem. Soc., 62, 2335 (1940).
10. *E. Szarvasi, M. Baissat, L. Fontaine, M. Frand*, Bull. soc. chim. France, 1966, 1838.

ХЛОРАРИЛИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СИНТЕЗ 1-ФЕНИЛ- и 1-(α,β)-НАФТИЛ-2,3,4-ТРИХЛОРБУТЕНОВ-2 И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. О. БАБАЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН и С. В. ТОГАНЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна

Поступило 3 X 1968

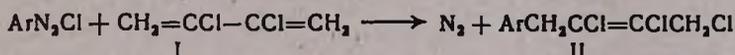
2,3-Дихлорбутадиеи-1,3 (I) хлорарилируется, образуя не описанные в литературе 1-фенил- и 1-(α,β)-нафтил-2,3,4-трихлорбутены (II). Используя первичный атом хлора в их молекулах, получены соответствующие продукты конденсации с этиловыми эфирами малоновой (III, R=H, Br) и ацетоуксусной (V, R=H, Br) кислот.

Табл. 1, библиографические ссылки 1.

В предыдущей работе [1] нами показана возможность хлорарилирования галогенсодержащих диеновых соединений. Продолжая исследования в этой области, в настоящей статье описывается взаимодействие 2,3-дихлорбутадиеи-1,3 с *o*-этил- и *o*-изопропиланилинами, а также с α,β -нафтиламинами.

Во всех случаях были получены соответствующие 1-фенил- и 1-(α,β)-нафтил-2,3,4-трихлорбутены-2 (II).

Константы полученных аддуктов приведены в таблице.

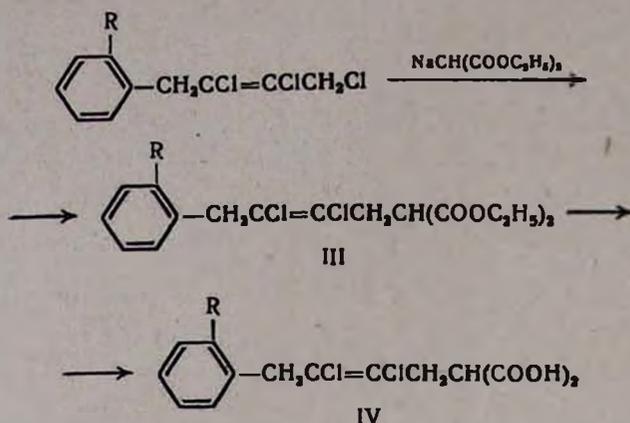


Ar=*o*-C₂H₅C₆H₄, *o*-изо-C₃H₇C₆H₄, α -нафталин, β -нафталин.

В ИК спектрах *o*-этил- и *o*-изопропил-1-фенил-2,3,4-трихлорбутенов-2 двузамещенной двойной связи соответствует характерная полоса поглощения 1635 см⁻¹, двойным связям ароматического кольца— около 1575 см⁻¹. Область поглощения 1225 см⁻¹ соответствует двузамещенному бензолу. Валентным колебаниям =C—N кольца и CH₂-группы боковой цепи соответственно отвечают полосы поглощения 3030 и 2940 см⁻¹. В ИК спектрах 1- α и β -нафтил-2,3,4-трихлорбутенов-2 полосы валентных колебаний двойной связи налагаются на полосы аналогичных колебаний кольца.

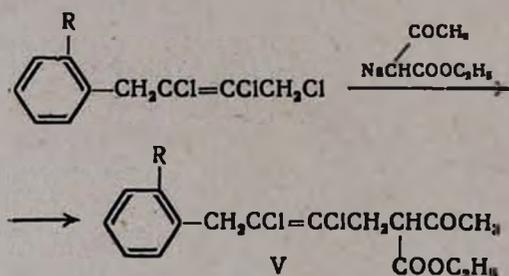
Используя в молекуле 1-фенил-2,3,4-трихлорбутена-2 первичный атом хлора, были осуществлены малоновый и ацетоуксусный синтезы. Взаимодействием 1-фенил- и 1-*o*-бромфенил-2,3,4-трихлорбутенов-2 с диэтиловым эфиром малоновой кислоты получены диэтиловые эфиры

фенил- β,γ -дихлоркротилмалоновой кислоты (III); щелочным гидролизом III ($R=H$) получена соответствующая кислота IV ($R=H$).



III ($R=H, Br$); IV ($R=H$).

Взаимодействием с ацетоуксусным эфиром получены 1-фенил-2,3-дихлор-5-карбэтоксигептен-2-он-6 (V, $R=H$) и 1-*o*-бромфенил-2,3-дихлор-5-карбэтоксигептен-2-он-6 (V, $R=Br$).



V ($R=H, Br$).

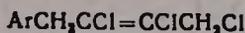
Экспериментальная часть

1- α -Нафтил-2,3,4-трихлорбутен-2. К смеси 76 мл ацетона и 32 мл воды прибавлены 13 г хлористой меди и 1 г окиси кальция. Затем из капельной воронки прибавлен раствор 30 г 2,3-дихлорбутадена-1,3 в 120 мл ацетона и 0,1 г гидрохинона. При интенсивном перемешивании смеси из капельной воронки постепенно прибавлен водный раствор нафтилхлордиазония, приготовленный из 36 г α -нафтиламина, 120 мл концентрированной соляной кислоты, 35 г азотистокислого натрия в 76 мл воды и 50 г льда. Интенсивное выделение азота наблюдалось примерно через 10–15 минут после прибавления 30–40 мл раствора соли диазония. Температура реакционной смеси поднялась до 30–35°. Реакционная смесь перемешана до прекращения выделения азота, затем экстрагирована 200 мл эфира,

эфирный экстракт промыт слабым раствором щелочи, несколько раз водой и высушен безводным хлористым кальцием. После удаления растворителя выпало белое кристаллическое вещество 1- α -нафтил-2,3,4-трихлорбутен-2; т. пл. 70—72°. Выход 16 г (23,2%).

Аналогичным образом синтезированы 1-фенил- и β -нафтил-2,3,4-трихлорбутены-2 (II), константы которых приведены в таблице.

Таблица



| Ar | Молекулярная формула | Выход, % | Т. кип., °С/мм | Т. пл., °С | n_D^{20} | d_4^{20} | MR _D | | % Cl | |
|--|---|----------|----------------|------------|------------|------------|-----------------|-----------|---------|-----------|
| | | | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| <i>o</i> -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ | C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ | 43,6 | 119—120/1 | — | 1,5590 | 1,227 | 69,45 | 68,15 | 40,69 | 40,41 |
| <i>o</i> -изо-C ₆ H ₇ -C ₆ H ₄ | C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ | 24 | 123—124/1 | — | 1,5515 | 1,225 | 72,36 | 72,767 | 38,33 | 38,38 |
| α -нафтил | C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ | 23,2 | — | 70—72 | — | — | — | — | 37,33 | 37,32 |
| β -нафтил | C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ | 17,3 | — | 53—54 | — | — | — | — | 37,61 | 37,32 |

Диэтиловый эфир β , γ -дихлоркротилмалоновой кислоты. К натриевому производному диэтилового эфира малоновой кислоты, приготовленному из 30 мл малонового эфира и 1,1 г натрия, при охлаждении водой и перемешивании по каплям прибавлено 10 г 1-фенил-2,3,4-трихлорбутена-2. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане 7—8 часов. После охлаждения реакционной смеси к ней прибавлено 10—15 мл разбавленной соляной кислоты. Продукт конденсации экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 14,7 г (85,3%) диэтилового эфира фенил- β , γ -дихлоркротилмалоновой кислоты (III, R=H); т. кип. 172° при 1 мм, n_D^{20} 1,5131; d_4^{20} 1,192; MR_D найдено 90,48, вычислено 89,68. Найдено %: Cl 19,50. C₁₇H₂₀Cl₂O₄. Вычислено %: Cl 19,75.

Аналогичным образом из 12 г 1-*o*-бромфенил-2,3,4-трихлорбутена-2 получено 12 г (71,8%) диэтилового эфира *o*-бромфенил- β , γ -дихлоркротилмалоновой кислоты (III, R=Br)—вязкой жидкости с т. кип. 185—186° при 1 мм. Найдено %: Cl+Br 34,50. C₁₇H₁₅BrCl₂O₄. Вычислено %: Cl+Br 34,47.

Фенил- β , γ -дихлоркротилмалоновая кислота (IV). Смесь 3 г едкого натра, 3 мл этилового спирта и 10 г диэтилового эфира фенил- β , γ -дихлоркротилмалоновой кислоты (III, R=H) нагревалась на кипящей водяной бане в течение 5—5,5 часов. После охлаждения реакционная масса нейтрализована соляной кислотой, экстрагирована эфиром, экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира получено 5,5 г (65,4%) белых игольчатых кристаллов; т. пл. 151—152° (из эфира). Найдено %: Cl 23,15. C₁₃H₁₂Cl₂O₄. Вычислено %: Cl 23,43.

1-Фенил-2,3-дихлор-5-карбэтоксигептен-2-он-6 (V). К смеси, приготовленной из 30 мл ацетоуксусного эфира и 1,2 г (0,05 моля) натрия, из капельной воронки при интенсивном перемешивании прибавлено 11,5 г (0,05 моля) 1-фенил-2,3,4-трихлорбутена-2. Реакционная масса нагревалась на кипящей водяной бане в течение 8 часов. После охлаждения к ней прибавлено 20—25 мл воды. Продукт реакции экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 14 г (87,5%) 1-фенил-2,3-дихлор-5-карбэтоксигептен-2-он-6 (V, R=H); т. кип. 170° при 1 мм; n_D^{20} 1,5290; d_4^{20} 1,205; M_{R_D} найдено 83,97; вычислено 83,41. Найдено %: Cl 21,38. $C_{16}H_{13}Cl_2O_3$. Вычислено %: Cl 21,57.

Аналогичным образом из 12 г 1-о-бромфенил-2,3-дихлорбутена-2 получено 12,5 г (80,6%) 1-о-бромфенил-2,3-дихлор-5-карбэтоксигептен-2-он-6 (V, R=Br)—вязкой жидкости с т. кип. 187—188° при 1 мм.

ՀԱՆՈՒԿԵՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԴԻԵՆԱՑԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔՆՈՐԱՐԻՆՈՒՄ

II. 1-Ֆենիլ- եվ 1-(α,β)-նաֆթիլ-2,3-ՏԻՔՆՈՐՔՈՒՆՆԵՆ-2-ՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՄԻ ԳԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Հ. ԲԱՐԱՏԱՆ, Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Վ. ՏՈՂԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

2,3-Դիքլորբուտադիեն-1,3-ի քլորարիլմամբ ստացված են գրականության մեջ չնկարագրված 1-ֆենիլ- և 1-(α,β)-նաֆթիլ-2,3,4-արիքլորբուտեններ-2 (II); Օդտազործելով 1-արիլ-2,3,4-արիքլորբուտեն-2-ներին մոլեկուլներում առաջնալին քլորը, սինթեզված են համապատասխան բրոմֆենիլ- և ֆենիլ- β,γ -դիքլորկրոտիլմոնաթթուների դիէթիլէսթերներ (III), որոնց հիմնալին հիդրոլիզով ստացված են կարբոնական թթուներ (IV), և օ-բրոմֆենիլ, 1-ֆենիլ-2,3-դիքլոր-5-կարբէթօքսիհեպտեն-1-ոններ-6 (V): Ստացված միացությունների կառուցվածքն հաստատված է սպեկտրալ անալիզի սվլյաներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тогамян, ЖОрХ, 5, 316 (1969).

УДК 541.69+547.587.12

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ n-АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

XXVI. НЕКОТОРЫЕ АМИНОАМИДЫ РЯДА 3,4-ДИАЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

А. Л. МНДЖОЯՆ, В. Г. АФРИҚЯՆ, Л. З. КАЗАРЯՆ,
Р. А. АЛЕКСАՆՅԱՆ и С. С. ВАСИЛՅԱՆ

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 22 III 1968

С целью исследования фармакологических свойств синтезированы диалкилами-
ноэтил- и диалкиламинопропиламины 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот.

Табл. 1, библиографические ссылки 4.

В продолжение исследований в области синтеза производных
3-метокси-4-алкоксибензойных кислот [1] получены с целью исследо-
вания фармакологических свойств диалкиламиноэтил- и диалкилами-
нопропиламины этих кислот. Вещества получены взаимодействием
хлорангидридов кислот с диалкиламиноэтил- и диалкиламинопропил-
аминами.

Ранее [1] 3-метокси-4-алкоксибензойные кислоты получались
нами методом Пирла [2] — окислением ванилина окисью серебра с
дальнейшим алкилированием фенольной группы алкиловых эфиров
3-метокси-4-оксибензойной кислоты бромистыми алкилами. Ввиду мно-
гостадийности этого метода синтеза в настоящем сообщении 4-алкил-
производные ванилиновой кислоты получены непосредственным алки-
лированием ванилина методом Шепарда [3] с дальнейшим окислением
промежуточных 3-метокси-4-алкоксибензальдегидов, по Бонати [4],
перманганатом калия в водно-ацетоновой среде. Все альдегиды полу-
чены указанным способом за исключением вератрового альдегида,
который удобнее получать метилированием ванилина диметилсуль-
фатом.

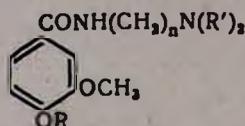
Приведенные в таблице аминоксиды для испытания их фармако-
логических свойств переведены в растворимые соли—гидрохлориды,
йодметилаты и йодэтилаты, большая часть которых представляет со-
бой тягучие некристаллизующиеся масла.

Вещества изучены на наркотизированных уретаном кошках. Оп-
ределялось влияние на артериальное давление и коронарный крово-
ток. В дозах 0,5—3 мг/кг веса животного они не оказывают заметного
влияния на артериальное давление. Только отдельные представители
этого ряда кратковременно понижают его. Что же касается коронаро-

расширяющих свойств, в этом случае диметиламинопропилпроизводные 3-метокси-4-этокси- и изобутоксibenзойных кислот увеличивают объемную скорость кровотока на 35—40% в течение часа.

В экспериментальной части приведены общие для всех альдегидов, кислот и конечных аминоамидов способы получения.

Таблица



| R | R' | n | Выход, % | Т. пл., °С | Молекулярная формула | Анализ, % | | | | | |
|---|-------------------------------|---|----------|------------|---|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| | | | | | | С | | Н | | N | |
| | | | | | | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₂ -CH ₂ | 76,0 | * | C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₃ | 61,88 | 61,53 | 7,99 | 7,62 | 11,10 | 10,87 |
| C ₂ H ₅ | . | . | 76,6 | 61—62 | C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃ | 63,13 | 62,81 | 8,32 | 8,07 | 10,51 | 10,14 |
| C ₃ H ₇ | . | . | 69,6 | 67—68 | C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ | 64,22 | 64,25 | 8,62 | 8,81 | 9,99 | 9,69 |
| <i>нзо</i> -C ₃ H ₇ | . | . | 65,5 | * | C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ | 64,22 | 64,17 | 8,62 | 8,34 | 9,99 | 9,64 |
| C ₄ H ₉ | . | . | 74,2 | 73—74 | C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₃ | 65,27 | 65,47 | 8,89 | 8,53 | 9,51 | 9,27 |
| <i>нзо</i> -C ₄ H ₉ | . | . | 68,5 | * | C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₃ | 65,27 | 65,12 | 8,89 | 8,67 | 9,51 | 9,21 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | . | 75,5 | 62—63 | C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ | 64,22 | 63,96 | 8,62 | 8,28 | 9,99 | 10,26 |
| C ₂ H ₅ | . | . | 65,7 | * | C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₃ | 65,27 | 65,37 | 8,89 | 8,52 | 9,51 | 9,97 |
| C ₃ H ₇ | . | . | 72,6 | 81—82 | C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₃ | 66,20 | 65,87 | 9,15 | 8,92 | 9,08 | 9,30 |
| <i>нзо</i> -C ₃ H ₇ | . | . | 64,4 | 78—79 | C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₃ | 66,20 | 65,78 | 9,15 | 9,21 | 9,08 | 8,78 |
| C ₄ H ₉ | . | . | 77,2 | 91—92 | C ₁₈ H ₃₀ N ₂ O ₃ | 67,04 | 66,82 | 9,37 | 9,02 | 8,68 | 8,48 |
| <i>нзо</i> -C ₄ H ₉ | . | . | 59,2 | * | C ₁₈ H ₃₀ N ₂ O ₃ | 67,04 | 66,72 | 9,37 | 8,96 | 8,68 | 8,29 |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ | 75,1 | * | C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃ | 63,13 | 62,84 | 8,32 | 8,07 | 10,51 | 10,24 |
| C ₂ H ₅ | . | . | 75,3 | 72—73 | C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ | 64,22 | 64,01 | 8,62 | 8,32 | 9,99 | 9,62 |
| C ₃ H ₇ | . | . | 62,5 | 77—78 | C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₃ | 65,27 | 64,96 | 8,89 | 8,64 | 9,51 | 9,22 |
| <i>нзо</i> -C ₃ H ₇ | . | . | 58,6 | * | C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₃ | 65,27 | 64,90 | 8,89 | 8,97 | 9,51 | 9,13 |
| C ₄ H ₉ | . | . | 65,0 | 83—84 | C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₃ | 66,20 | 65,89 | 9,15 | 8,91 | 9,08 | 8,78 |
| <i>нзо</i> -C ₄ H ₉ | . | . | 52,8 | * | C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₃ | 66,20 | 65,78 | 9,15 | 9,46 | 9,08 | 9,37 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | . | 81,6 | 55—56 | C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₃ | 65,27 | 64,27 | 8,89 | 8,83 | 9,51 | 9,27 |
| C ₂ H ₅ | . | . | 84,9 | 60—61 | C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₃ | 66,20 | 66,18 | 9,15 | 9,65 | 9,08 | 9,20 |
| C ₃ H ₇ | . | . | 82,1 | 63—64 | C ₁₈ H ₃₀ N ₂ O ₃ | 67,04 | 67,43 | 9,37 | 9,30 | 8,68 | 9,14 |
| <i>нзо</i> -C ₃ H ₇ | . | . | 68,4 | * | C ₁₈ H ₃₀ N ₂ O ₃ | 67,04 | 66,83 | 9,37 | 8,76 | 8,68 | 8,34 |
| C ₄ H ₉ | . | . | 79,1 | 78—80 | C ₁₉ H ₃₂ N ₂ O ₃ | 67,82 | 67,45 | 9,58 | 9,06 | 8,32 | 8,36 |
| <i>нзо</i> -C ₄ H ₉ | . | . | 71,9 | * | C ₁₉ H ₃₂ N ₂ O ₃ | 67,82 | 67,25 | 9,58 | 9,62 | 8,32 | 8,34 |

* Вязкие некристаллизующиеся тягучие масла.

Экспериментальная часть

3-Метокси-4-алкоксибензальдегиды. Получены методом Шепарда [3]—из ванилина и бромистых алкилов в присутствии едкого кали.

3-Метокси-4-алкоксибензойные кислоты. Получены окислением 3-метокси-4-алкоксибензальдегидов перманганатом калия в водно-ацетоновой среде [4].

Аминоамиды. К раствору 0,1 моля хлорангидрида [1] 3-метокси-4-алкоксибензойной кислоты в 50 мл абсолютного бензола приливают бензольный раствор 0,15 моля соответствующего диамина. Смесь нагревают в запаянной трубке в водяной бане в течение 10—12 часов, по охлаждении обрабатывают насыщенным раствором поташа до щелочной реакции. Бензольный слой высушивают над безводным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и оставшееся кристаллизующееся маслообразное вещество очищают через хлористоводородную соль.

Гидрохлориды аминокамидов. Осаждают из абсолютного эфира эфирным раствором хлористого водорода при pH 4—4,5.

Йодалкилаты аминокамидов. Осаждаются из эфирных растворов.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ պ—ԱԼԿՕՔՄԻ ԲԵՆԶՈԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVI. 3,4—ԴԻԱԿՕՔՄԻԲԵՆԶՈԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ՇԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆԱՄԻՆՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՖՐԻԿՅԱՆ, Լ. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ և Ս. Ս. ՎԱՍԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Սույն աշխատանքը 3-մեթօքսի-4-ալկօքսիբենզալդեհիդի թթուների ածանցյալների սինթեզի բնագավառում կատարած հետազոտությունների շարունակությունն է:

Ֆարմակոլոգիական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով հիշյալ թթուների դիալկիլամինատթիլ և դիալկիլամինապրոպիլ ամիդները սինթեզված են համապատասխան թթուների քլորանհիդրիդների և դիամինների փոխազդմամբ:

Ստացված են ամինաամիդների շրում լուծելի աղերը՝ հիդրօքլորիդները, յոդմեթիլատները և յոդթիլատները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Р. А. Алексанян, Л. З. Казарян, Н. О. Степанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 193 (1965); Арм. хим. ж., 21, 783 (1968).
2. А. Pearl, J. Am. Chem. Soc., 68, 429, 2180 (1946).
3. E. R. Shepard, H. O. Porter, J. F. Noth, C. K. Simmons, J. Org. Chem., 17, 568 (1952).
4. A. Bonati, C. Clerici, J. Farmaco (Pavia) Ed. Sci, 14, 81 (1959); [C. A., 54, 393i (1960)].

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ
n-АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

XXVII. НЕКОТОРЫЕ АМИНОЭФИРЫ 3,4-ДИАЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

А. Л. МНДЖОЯН, В. Г. АФРИКЯН и Г. А. ХОРЕНЯН

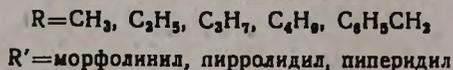
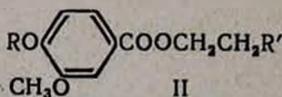
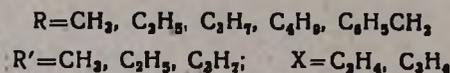
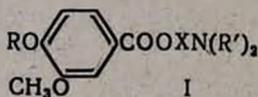
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 22 III 1968

Взаимодействием хлорангидридов 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот с диалкиламиновтанолами и диалкиламинопропанолами получены соответствующие аминокислоты. Аналогичным образом получены β-морфолино-, пиперидино-, пирролидино-этаноловые эфиры тех же кислот. Предварительные данные фармакологических исследований свидетельствуют о выраженных антиаритмических и коронарорасширяющих свойствах некоторых соединений этих рядов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Ранее [1] нами были получены α,β-диметил-γ-диалкиламинопропиловые эфиры 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот. Выраженные гипотензивные и коронарорасширяющие свойства некоторых производных этого ряда побудили нас продолжить исследования в этой области. Для синтеза аминокислот использованы аминокислоты различного строения как с алкильными остатками у азота (I), так и с циклически связанным азотом в аминокислотной части молекулы (II).



3-Метокси-4-алкоксибензойные кислоты получены методом Шепарда [2] и Бонати [3], использованном нами и в предыдущем сообщении [4]. Из аминокислот диалкиламиноэтаноламы получены взаимо-

действием этиленхлоргидрина с соответствующими диалкиламинами [5] или с морфолином, пиперидином и пирролидином [6]. Диалкиламинопропанола получены взаимодействием метилового эфира β -хлорпропионовой кислоты с диалкиламинами и последующим восстановлением промежуточных эфиров диалкиламинопропионовых кислот алюмогидридом лития методом Эдвардса [7]. Действием на хлорангидриды [1] 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот аминспиртами получены соответствующие аминоэфиры (табл. 1, 2). Для исследования сердечно-сосудистых свойств получены растворимые соли—гидрохлориды и йодалкилаты, из которых не удалось закристаллизовать лишь несколько солей (табл. 1, 2).

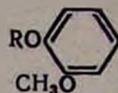
Сердечно-сосудистые свойства всех этих веществ изучены в отделе фармакологии института Р. А. Алексаняном. Предварительные данные свидетельствуют о том, что некоторые вещества на экспериментальной модели аритмии сердца, вызванной у интактных крыс аконитином и электрическим раздражением правого ушка сердца наркотизированных гексеналом кошек, обладают антиаритмическими свойствами. Отмечается также выраженное коронарорасширяющее действие некоторых соединений этих рядов. Наиболее активные препараты отобраны для дальнейших подробных исследований их свойств.

Экспериментальная часть

Аминоэфиры 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот. К раствору 0,05 моля хлорангидрида 3-метокси-4-алкоксибензойной кислоты в 100 мл абсолютного бензола при перемешивании и охлаждении приливают раствор 0,06 моля аминспирта в 50 мл абсолютного бензола. Нагревают на водяной бане 4 часа, по охлаждении обрабатывают разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Водный слой подщелачивают до сильно щелочной реакции и экстрагируют эфиром (в случае морфолинопроизводного — бензолом). Экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 1, 2).

Гидрохлориды аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира при охлаждении приливают эфирный раствор хлористого водорода до значения $pH=4,5-5$. Выделившийся осадок фильтруют и тщательно промывают эфиром (табл. 1, 2).

Йодалкилаты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира приливают алкилйодид, взятый с избытком (1:1,4). При стоянии выделяется осадок, который отфильтровывают и тщательно промывают эфиром (табл. 1, 2).



| R | R' | X | Выход, % | Т. кип., °C/мм | Т. пл., °C | Молекулярная формула | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ |
|---|-------------------------------|-------------------------------|----------|----------------|------------|---|------------------------------|------------------------------|
| CH ₃ | CH ₃ | C ₃ H ₄ | 90,6 | 183—184/3 | — | C ₁₃ H ₁₉ NO ₄ | 1,1219 | 1,5328 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₃ H ₄ | 86,5 | 187—188/3 | — | C ₁₅ H ₂₃ NO ₄ | 1,0956 | 1,5252 |
| CH ₃ | C ₂ H ₇ | C ₃ H ₄ | 82,4 | 189—190/3 | — | C ₁₇ H ₂₇ NO ₄ | 1,0560 | 1,5178 |
| CH ₃ | CH ₃ | C ₃ H ₆ | 83,5 | 186—188/3 | — | C ₁₄ H ₂₁ NO ₄ | 1,1044 | 1,5258 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₃ H ₆ | 91,5 | 192—194/3 | — | C ₁₆ H ₂₃ NO ₄ | 1,0722 | 1,5211 |
| CH ₃ | C ₂ H ₇ | C ₃ H ₆ | 84,4 | 196—197/3 | — | C ₁₈ H ₂₇ NO ₄ | 1,0451 | 1,5157 |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | C ₂ H ₄ | 91,2 | 184—186/3 | — | C ₁₄ H ₂₁ NO ₄ | 1,0986 | 1,5282 |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₄ | 83,4 | 188—189/3 | 54—55 | C ₁₆ H ₂₅ NO ₄ | — | — |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₇ | C ₂ H ₄ | 83,5 | 190—192/3 | 35—36 | C ₁₈ H ₂₉ NO ₄ | — | — |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | C ₃ H ₆ | 86,6 | 194—195/3 | — | C ₁₅ H ₂₃ NO ₄ | 1,0802 | 1,5235 |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₃ H ₆ | 90,5 | 198—199/3 | — | C ₁₇ H ₂₇ NO ₄ | 1,0532 | 1,5175 |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₇ | C ₃ H ₆ | 83,2 | 201—202/3 | — | C ₁₉ H ₃₁ NO ₄ | 1,0344 | 1,5118 |
| C ₂ H ₇ | CH ₃ | C ₂ H ₄ | 91,7 | 186—187/3 | — | C ₁₅ H ₂₃ NO ₄ | 1,0843 | 1,5225 |
| C ₂ H ₇ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₄ | 83,4 | 190—191/3 | 51—52 | C ₁₇ H ₂₇ NO ₄ | — | — |
| C ₂ H ₇ | C ₂ H ₇ | C ₂ H ₄ | 82,7 | 195—197/3 | 32—33 | C ₁₉ H ₃₁ NO ₄ | — | — |
| C ₂ H ₇ | CH ₃ | C ₃ H ₆ | 88,7 | 194—195/3 | — | C ₁₆ H ₂₅ NO ₄ | 1,0632 | 1,5191 |
| C ₂ H ₇ | C ₂ H ₅ | C ₃ H ₆ | 87,2 | 202—204/3 | — | C ₁₈ H ₂₉ NO ₄ | 1,0576 | 1,5140 |
| C ₂ H ₇ | C ₂ H ₇ | C ₃ H ₆ | 83,6 | 208—210/3 | — | C ₂₀ H ₃₃ NO ₄ | 1,0195 | 1,5082 |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ | C ₂ H ₄ | 84,9 | 190—191/3 | — | C ₁₆ H ₂₅ NO ₄ | 1,0669 | 1,5180 |
| C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₄ | 82,3 | 199—200/3 | 41—42 | C ₁₈ H ₂₉ NO ₄ | — | — |
| C ₄ H ₉ | C ₂ H ₇ | C ₂ H ₄ | 81,4 | 215—217/3 | — | C ₂₀ H ₃₃ NO ₄ | 1,0204 | 1,5080 |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ | C ₃ H ₆ | 85,2 | 198—199/3 | — | C ₁₇ H ₂₇ NO ₄ | 1,0641 | 1,5152 |
| C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | C ₃ H ₆ | 86,7 | 207—208/3 | — | C ₁₉ H ₃₁ NO ₄ | 1,0259 | 1,5118 |
| C ₄ H ₉ | C ₂ H ₇ | C ₃ H ₆ | 81,7 | 228—230/3 | — | C ₂₁ H ₃₅ NO ₄ | 1,0112 | 1,5064 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | CH ₃ | C ₂ H ₄ | 85,6 | 233—235/3 | — | C ₁₉ H ₂₉ NO ₄ | 1,1394 | 1,5640 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₄ | 83,3 | 238—239/3 | — | C ₂₁ H ₃₃ NO ₄ | 1,1212 | 1,5568 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | C ₂ H ₇ | C ₂ H ₄ | 80,5 | 247—249/3 | — | C ₂₃ H ₃₇ NO ₄ | 1,0832 | 1,5477 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | CH ₃ | C ₃ H ₆ | 85,2 | 256—258/3 | — | C ₂₀ H ₃₃ NO ₄ | 1,1318 | 1,5560 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | C ₂ H ₅ | C ₃ H ₆ | 90,6 | 263—264/3 | — | C ₂₂ H ₃₇ NO ₄ | 1,0927 | 1,5524 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | C ₂ H ₇ | C ₃ H ₆ | 83,7 | 270—272/3 | — | C ₂₄ H ₄₁ NO ₄ | 1,0659 | 1,5415 |

Таблица 1

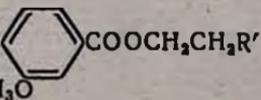
COOXN(R')₂

| Mk _D | | А н а л и з, % | | | | | | Т. пл. солей, °С | | |
|-----------------|---------|----------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------------|--------------|------------|
| вычислено | найдено | С | | Н | | N | | гидро-хлорид | Йодмет-тилат | Йодэти-лат |
| | | вычис-лено | найдено | вычис-лено | найдено | вычис-лено | найдено | | | |
| 67,49 | 67,06 | 61,64 | 61,45 | 7,56 | 7,34 | 5,53 | 5,73 | 162—163 | 182—183 | 143—144 |
| 76,73 | 77,01 | 64,02 | 64,22 | 8,24 | 8,46 | 4,98 | 5,00 | 163—164 | 147—148 | 145—146 |
| 85,98 | 88,57 | 65,99 | 65,90 | 8,79 | 8,63 | 4,53 | 4,69 | 152—153 | 157—158 | — |
| 71,78 | 74,03 | 62,90 | 63,20 | 7,92 | 7,68 | 5,24 | 5,12 | 174—175 | 223—224 | 153—154 |
| 81,35 | 83,90 | 65,06 | 64,83 | 8,53 | 8,60 | 4,74 | 4,85 | 166—167 | 131—132 | 171—172 |
| 90,60 | 92,93 | 66,85 | 66,70 | 9,03 | 9,21 | 4,33 | 4,53 | 126—127 | 135—136 | 110—112 |
| 71,78 | 74,23 | 62,90 | 63,00 | 7,92 | 7,64 | 5,24 | 5,02 | 156—157 | 214—215 | 114—115 |
| — | — | 65,06 | 65,28 | 8,53 | 8,47 | 4,74 | 5,01 | 165—166 | 90—92 | 169—170 |
| — | — | 66,85 | 66,60 | 9,03 | 9,30 | 4,33 | 4,60 | 134—135 | 114—115 | 139—140 |
| 76,39 | 78,63 | 64,02 | 63,74 | 8,24 | 8,46 | 4,98 | 5,03 | 125—126 | 162—163 | 166—167 |
| 85,63 | 88,05 | 65,99 | 65,91 | 8,79 | 8,87 | 4,53 | 4,71 | 166—167 | 152—153 | 154—155 |
| 95,21 | 97,76 | 67,62 | 67,52 | 9,26 | 9,15 | 4,15 | 4,37 | 140—141 | 122—123 | 107—108 |
| 76,29 | 79,20 | 64,02 | 64,17 | 8,24 | 8,22 | 4,98 | 4,76 | 116—117 | 187—188 | 128—129 |
| — | — | 65,99 | 66,12 | 8,79 | 9,04 | 4,53 | 4,50 | 140—141 | 121—122 | 119—120 |
| — | — | 67,62 | 67,90 | 9,26 | 9,23 | 4,15 | 4,30 | 109—110 | 105—106 | 117—118 |
| 81,01 | 83,30 | 65,06 | 65,29 | 8,53 | 8,26 | 4,74 | 4,60 | 125—126 | 180—181 | 171—172 |
| 90,25 | 92,07 | 66,85 | 66,87 | 9,03 | 9,00 | 4,33 | 4,50 | 153—154 | 135—136 | 169—170 |
| 99,74 | 101,98 | 68,34 | 68,60 | 9,45 | 9,31 | 3,98 | 4,20 | 121—122 | 105—106 | 111—112 |
| 81,24 | 83,29 | 65,06 | 65,24 | 8,53 | 8,41 | 4,74 | 4,70 | 115—116 | 176—178 | 124—125 |
| — | — | 66,85 | 66,84 | 9,03 | 9,31 | 4,33 | 4,08 | 128—129 | 125—126 | 100—101 |
| 99,74 | 102,19 | 68,34 | 68,54 | 9,45 | 9,27 | 3,98 | 4,18 | 125—126 | 110—111 | 120—121 |
| 85,86 | 87,71 | 65,99 | 65,95 | 8,79 | 8,77 | 4,53 | 4,72 | 133—134 | 185—186 | 167—168 |
| 95,30 | 97,37 | 67,62 | 67,84 | 9,26 | 9,29 | 4,15 | 4,42 | 140—141 | 144—145 | 136—137 |
| 104,36 | 107,15 | 69,00 | 68,91 | 9,65 | 9,48 | 3,83 | 4,01 | 110—111 | 79—80 | 100—101 |
| 91,38 | 92,22 | 69,28 | 69,04 | 7,03 | 7,21 | 4,25 | 4,53 | 121—122 | 180—181 | 171—172 |
| 100,62 | 101,41 | 70,55 | 70,59 | 7,61 | 7,76 | 3,92 | 4,05 | 155—156 | 118—119 | 130—131 |
| 110,09 | 112,39 | 71,66 | 71,38 | 8,10 | 8,21 | 3,63 | 3,43 | 138—139 | 115—116 | 113—114 |
| 96,86 | 96,00 | 69,95 | 70,19 | 7,33 | 7,42 | 4,08 | 3,90 | 137—138 | 152—153 | 110—111 |
| 105,23 | 106,12 | 71,12 | 71,10 | 7,89 | 7,60 | 3,77 | 3,52 | 155—156 | 114—115 | 165—166 |
| 114,71 | 117,11 | 72,16 | 72,36 | 8,32 | 8,50 | 3,51 | 3,67 | 106—107 | 105—106 | 125—126 |

RO
CH

| R | R' | Выход, % | Т. кип., °C/мм | Т. пл., °C | Молекулярная формула | d_4^{20} |
|---|----------------------------------|----------|-------------------|---------------|---|------------|
| CH ₃ | C ₄ H ₈ N | 84,7 | 190—192/3 | — | C ₁₅ H ₂₁ NO ₄ | 1,1500 |
| CH ₃ | C ₅ H ₁₀ N | 83,5 | 194—196/3 | — | C ₁₆ H ₂₃ NO ₄ | 1,1279 |
| CH ₃ | C ₄ H ₈ NO | 82,3 | 202—204/3 | — | C ₁₅ H ₂₁ NO ₅ | 1,1878 |
| C ₂ H ₅ | C ₄ H ₈ N | 85,8 | 195—196/3 | 48—49 | C ₁₆ H ₂₃ NO ₄ | — |
| C ₂ H ₅ | C ₅ H ₁₀ N | 82,8 | 199—200/3 | 52—53 | C ₁₇ H ₂₅ NO ₄ | — |
| C ₂ H ₅ | C ₄ H ₈ NO | 81,6 | 210—212/3 | 65—66 | C ₁₆ H ₂₃ NO ₅ | — |
| C ₃ H ₇ | C ₄ H ₈ N | 85,1 | 198—199/3 | — | C ₁₇ H ₂₅ NO ₄ | 1,1037 |
| C ₃ H ₇ | C ₅ H ₁₀ N | 83,5 | 205—207/3 | — | C ₁₈ H ₂₇ NO ₄ | 1,0868 |
| C ₃ H ₇ | C ₄ H ₈ NO | 80,4 | 215—217/3 | — | C ₁₇ H ₂₅ NO ₅ | 1,1481 |
| C ₄ H ₉ | C ₄ H ₈ N | 83,4 | 209—210/3 | 35—36 | C ₁₈ H ₂₇ NO ₄ | — |
| C ₄ H ₉ | C ₅ H ₁₀ N | 81,2 | 217—219/3 | 41—42 | C ₁₉ H ₂₉ NO ₄ | — |
| C ₄ H ₉ | C ₄ H ₈ NO | 80,6 | 224—226/3 | 74—75 | C ₁₈ H ₂₇ NO ₅ | — |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | C ₄ H ₈ N | 84,1 | 240—242/4 | 67—68 | C ₂₁ H ₃₅ NO ₄ | — |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | C ₅ H ₁₀ N | 82,2 | 252—254/3 | 70—71 | C ₂₂ H ₃₇ NO ₄ | — |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | C ₄ H ₈ NO | 79,5 | 269—271/3 | 90—91 | C ₂₁ H ₃₅ NO ₅ | — |

Таблица 2



| ρ_D^{20} | MR_{11} | | А н а л и з, % | | | | | | Т. пл. солей, °С | | |
|---------------|-----------|---------|----------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------------|--------------|------------|
| | вычислено | найдено | С | | Н | | N | | гидро-хлорид | Йодмет-тилат | Йодэти-лат |
| | | | вычис-лено | найдено | вычис-лено | найдено | вычис-лено | найдено | | | |
| 1,5432 | 74,43 | 76,58 | 64,50 | 64,25 | 7,58 | 7,86 | 5,01 | 4,98 | 160—161 | 177—178 | 159—160 |
| 1,5415 | 79,04 | 81,49 | 65,49 | 65,59 | 7,90 | 8,16 | 4,77 | 4,70 | 164—165 | 168—169 | 156—157 |
| 1,5440 | 76,07 | 78,49 | 62,02 | 62,10 | 7,16 | 7,34 | 4,74 | 5,00 | 185—186 | 195—196 | 184—185 |
| — | — | — | 65,49 | 65,68 | 7,90 | 7,70 | 4,77 | 4,96 | 120—121 | 104—105 | 127—128 |
| — | — | — | 66,42 | 66,29 | 8,19 | 7,94 | 4,55 | 4,53 | 143—144 | 133—134 | 161—162 |
| — | — | — | 62,11 | 61,97 | 7,49 | 7,76 | 4,52 | 4,26 | 177—178 | 155—156 | — |
| 1,5348 | 85,31 | 86,68 | 66,42 | 66,21 | 8,19 | 8,25 | 4,55 | 4,82 | 130—137 | 115—116 | 126—127 |
| 1,5334 | 89,92 | 91,85 | 67,26 | 67,09 | 8,46 | 8,30 | 4,35 | 4,63 | 138—139 | 113—114 | 107—108 |
| 1,5362 | 86,95 | 87,85 | 63,13 | 63,28 | 7,79 | 7,99 | 4,33 | 4,30 | 141—142 | 110—112 | — |
| — | — | — | 67,20 | 67,37 | 8,46 | 8,27 | 4,35 | 4,66 | 121—122 | 131—132 | 91—92 |
| — | — | — | 68,02 | 68,32 | 8,71 | 8,86 | 4,17 | 4,40 | 151—152 | 133—134 | 82—83 |
| — | — | — | 64,07 | 64,23 | 8,06 | 7,87 | 4,15 | 4,43 | 135—136 | 113—114 | — |
| — | — | — | 70,97 | 71,11 | 7,09 | 7,19 | 3,93 | 3,82 | 141—142 | 136—137 | 94—95 |
| — | — | — | 71,51 | 71,46 | 7,36 | 7,62 | 3,79 | 3,92 | 146—147 | 159—160 | 138—139 |
| — | — | — | 67,91 | 67,70 | 6,78 | 6,87 | 3,77 | 3,59 | 183—184 | 159—160 | — |

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ պ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVII. 3.4-ԴԻԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆԱԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Լ. ՄԵՋՈՑԱՆ, Վ. Գ. ԱՅՐԻԿՅԱՆ և Գ. Զ. ԽՈՐԵՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս ի

Նախկինում մեր սինթեզված 3-մեթօքսի-4-ալկօքսիբենզոական թթուների α, β -գիմեթիլ- γ -դիալկիլամինապրոպանոլալին էսթերներին մի շարք ներկայացուցիչների կենսաբանական ակտիվությունը հիմք հանդիսացավ այդ բնագավառում հետազոտությունները շարունակելու համար:

Սրտանոթային համակարգի վրա ներգործող հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով համապատասխան թթուների քլորանհիդրիդների և ամինաալկոհոլների փոխազդամբ սինթեզել ենք 3-մեթօքսի-4-ալկօքսիբենզոական թթուների դիալկիլամինաէթանոլալին, β -հետերոցիկլիկ տեղակալված էթանոլալին և դիալկիլամինապրոպանոլալին էսթերներ:

Նախնական ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ սինթեզված շարքերից որոշ միացություններ ցուցաբերում են որոշակի հակաարիթմիկ ազդեցություն և լայնացնում են սրտի պսակաձև անոթները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Р. А. Алексанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 193 (1965).
2. E. R. Shepard, H. D. Porter, J. Org. Chem., 17, 568 (1952).
3. A. Bonati, C. Clerlet, J. Farmaco (Pavia) Ed. Sci., 14, 81 (1959); [C. A., 54, 397 (1961)].
4. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Л. Э. Казарян, Р. А. Алексанян, С. С. Василян, Арм. хим. ж., 22, 809 (1969).
5. W. B. Burnett, R. L. Jenkins, C. H. Peet, E. E. Dreger, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 59, 2248 (1937).
6. P. S. Wadia, T. S. Asthana, N. Anand, M. L. Dhar, J. Sci Ind. Research, 17B, 11 (1958); [C. A., 52, 15547f (1958)].
7. D. Edwards, D. Hamer, J. Pharm. and Pharmacol., 16 (9), 618 (1964).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА
 XXXVI. НЕКОТОРЫЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ 5-ДИАЛКИЛАМИНОМЕТИЛ-
 ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛОВЫХ СПИРТОВ

А. Л. МНДЖОЯН, М. Т. ГРИГОРЯН и Н. Е. АКОПЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 28 III 1969

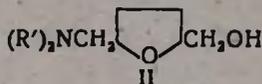
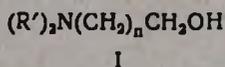
Получена группа сложных эфиров различных кислот с 5-диалкиламинометил-тетрагидрофурфуроловыми спиртами. Спирты получены взаимодействием алкилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с диалкиламинами; промежуточные эфиры восстановлены алюмогидридом лития до соответствующих спиртов. Последние, в свою очередь, восстановлены до тетрагидропроизводных под давлением в присутствии катализатора—никеля на окиси хрома.

Исследование биологических свойств показало, что введение дополнительного кислорода, находящегося в системе тетрагидрофуранового кольца аминоспиртовой части молекулы аминэфиров, ведет к повышению гипотензивной, холинолитической и анестезирующей активности.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 6.

Ранее было показано, что физиологические свойства аминэфиров замещенных фуран-2-карбоновых кислот и направленность их действия, в основном, не зависят от состава и строения аминоспиртовых остатков [1].

Представлялся интересным синтез сложных эфиров, в которых аминоспиртовая часть, в противоположность ранее описанным (I), замкнута в гетероциклическую систему через кислород (II).

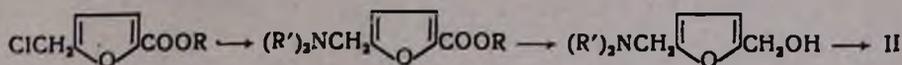


По данным Гернера, Гейни [2] и Ашбурна, Коллета [3], кислород, по-видимому, способствует повышению растворимости препаратов в липоидах и тем самым удлиняет время их действия в организме.

В настоящей работе описывается группа сложных эфиров различных кислот с 5-диалкиламинометил-тетрагидрофурфуроловыми спиртами.

Спирты строения (II) получены взаимодействием алкилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с диалкиламинами; промежуточные эфиры восстановлены алюмогидридом лития до соответствующих спиртов. Последние, в свою очередь, восстановлены до

тетрагидропроизводных в автоклаве в присутствии катализатора—никеля на окиси хрома



Хлорангидриды в среде нейтрального растворителя, взаимодействуя со спиртами, переходят в сложные аминоэфиры (табл.).

Биологические свойства полученных аминоэфиров в виде гидрохлоридов были изучены в отделе фармакологии и сопоставлены со свойствами эфиров тех же кислот с диалкиламиноэтанолами.

Влияние препаратов на кровяное давление и дыхание изучалось в острых опытах на кошках под гексеналовым наркозом. Изученные соединения, независимо от кислотного остатка, обладали гипотензивным действием, снижая кровяное давление до 30—50 мм ртутного столба. Однако, производные дифенилуксусной и *п*-алкоксибензойных кислот в ряду диалкиламинометилтетрагидрофурфуриловых спиртов были наиболее активны. Существенных изменений дыхания не наблюдалось.

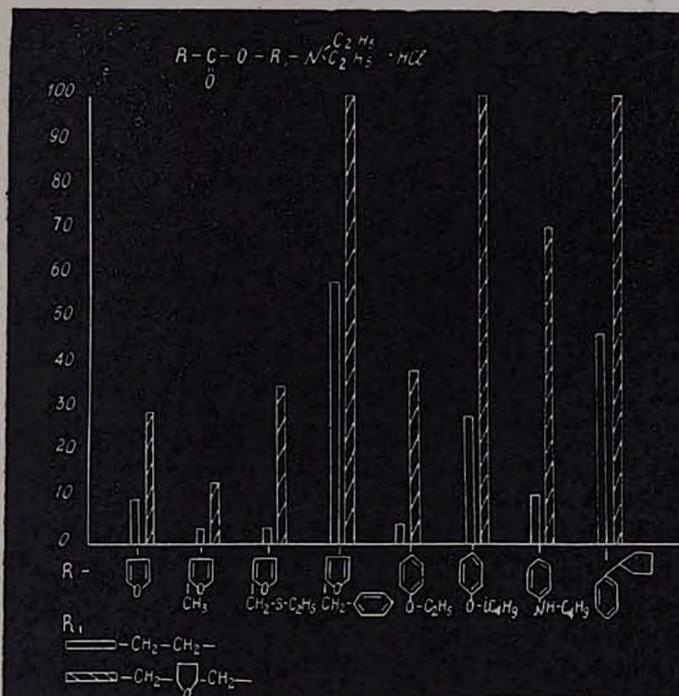


Рис. 1. Изменение никотинолитической активности в зависимости от химической структуры. По оси ординат: процент снижения ацетилхолинового сокращения мышцы. По оси абсцисс: изменение радикала R в кислотной части молекул. Черные столбики—аминоэфиры с диалкиламиноэтиловым спиртом, зачерненные—с диэтиламинофурфуриловым спиртом.

Холинолитическая активность изучалась на прямой мышце живота лягушки. Вещества обладали никотинолитическим действием, которое усиливалось опять-таки в [ряду производных 5-диалкиламинометилтетрагидрофурфуриловых спиртов (см. рис. 1).

В опытах на наркотизированных кошках изучалось влияние на вегетативные ганглии.

Изменение аминоксиртового остатка и в этом случае повышало ганглиоблокирующую активность, в частности, у тетрагидрофурановых производных (см. рис. 2, 3). В изученных дозах соединения не обладали адренолитическим и бронхоспазмолитическим действием. Практически отсутствовала также курареподобная активность.

Среди изученных соединений анестезирующей активностью обладали аминоксиферы *l*-алкоксибензойных и замещенных уксусных кислот; активность усиливалась у производных тетрагидрофурфуриловых спиртов.

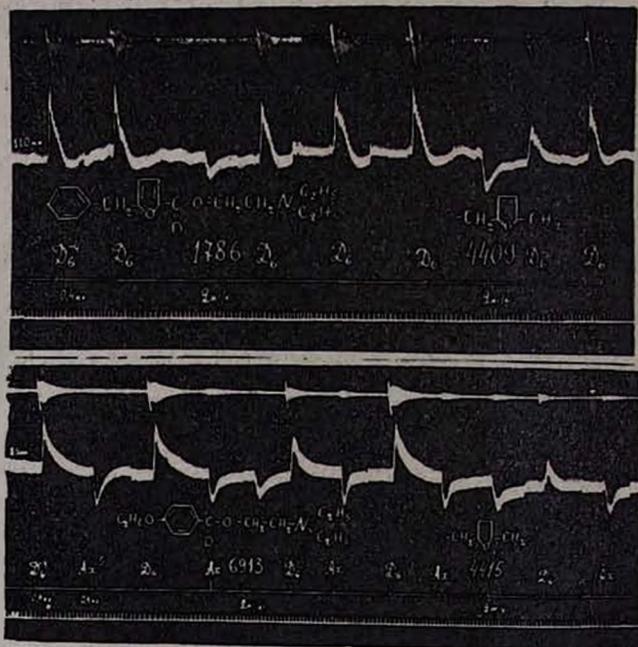


Рис. 2. Сравнительная ганглиоблокирующая активность (влияние на прессорный эффект субехолина). а — диэтиламиноэтилового и диэтиламинометилтетрагидрофурфурилового эфира 5-бензидфуран-2-карбоновой кислоты, б — диэтиламиноэтилового и диэтиламинометилтетрагидрофурфурилового эфира *l*-этоксибензойной кислоты. Опыт на наркотизированной кошке. Регистрация сверху вниз: дыхание, кровяное давление, отметка времени и отметка введения.

Таким образом, введение дополнительного кислорода, находящегося в системе тетрагидрофуранового кольца аминоксиртовой части молекулы аминоксиферов, ведет к повышению гипотензивной, холинолитической и анестезирующей активности. Очевидно, это обусловлено повышением липоидотропности соединений, что способствует лучшему их проникновению.

Экспериментальная часть

Кислоты и их хлорангидриды. Большая часть кислот и их хлорангидриды получены по ранее разработанным в институте методам [4].

Метилвый эфир 5-диэтиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты. Получен по ранее разработанному методу [5] из метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты и диэтиламина. Метилвый эфир 5-диметиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты получен этим же способом; т. к. 130—131°/3 мм. Выход 75,0%.

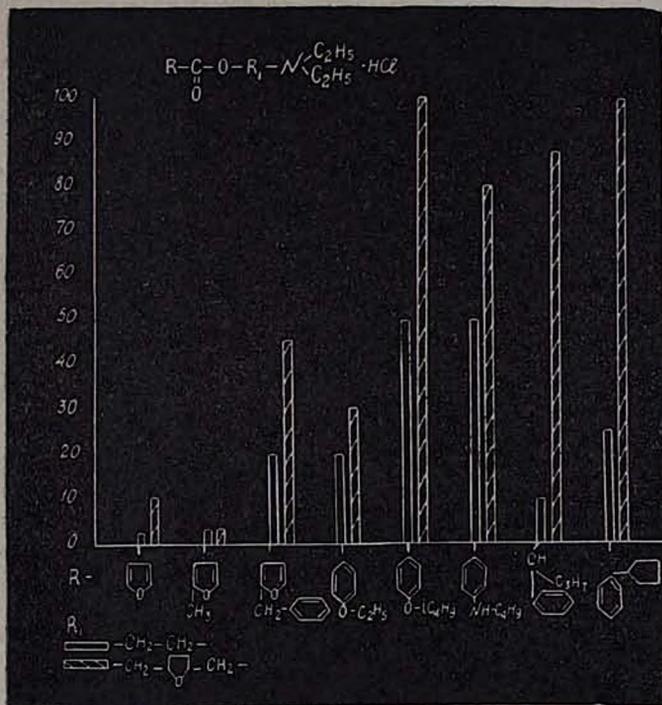


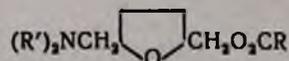
Рис. 3. Изменение ганглиоблокирующей активности в зависимости от строения аминокислотного радикала. По оси ординат: процент снижения прессорного эффекта коркофия. По оси абсцисс: изменение радикала в кислотной части молекулы. Черные столбики—аминоэфиры с диэтиламином, зачерненные столбики—аминоэфиры с диэтиламинометилтетрагидрофуруриловым спиртом.

5-Диэтиламинометилфурил-2-карбинол получен восстановлением метилового эфира 5-диэтиламинометилфуран-4-карбоновой кислоты алюмогидридом лития по ранее разработанному методу [5]. 5-Диметиламинометилфурил-2-карбинол получен этим же способом; т. к. 106—107°/1 мм; выход 90,0%.

5-Диэтиламинометилфуруриловый спирт восстановлен в качающемся автоклаве в присутствии катализатора—никеля на окиси хрома [6]. 5-Диметиламинометилтетрагидрофуруриловый спирт получен этим же способом; т. к. 101—103°/1 мм; выход 91,0%.

5-Диалкиламинометилтетрагидрофуруриловые эфиры кислот. К раствору 0,1 моля хлорангида кислоты в абсолютном бензоле при охлаждении и помешивании прибавляют раствор 0,11 моля

Таблица



| R | R' | Выход, % | Т. кип., °C/мм | Молекулярная формула | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | MR _D | | А н а л и з, % | | | | | |
|-----------------------------|-------------------------------|----------|----------------|--|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| | | | | | | | найдено | вычислено | C | | H | | N | |
| | | | | | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| метил | CH ₃ | 79,3 | 85—87/2 | C ₁₀ H ₁₉ NO ₃ | 1,0037 | 1,4525 | 54,14 | 53,41 | 59,74 | 59,69 | 9,60 | 9,51 | 7,18 | 6,96 |
| метил | C ₂ H ₅ | 78,8 | 115—117/2 | C ₁₂ H ₂₃ NO ₃ | 0,9885 | 1,4490 | 62,21 | 62,65 | 63,04 | 62,85 | 10,18 | 10,11 | 6,45 | 6,10 |
| этил | CH ₃ | 57,1 | 93—94/2 | C ₁₁ H ₂₁ NO ₃ | 0,9977 | 1,4480 | 58,03 | 58,03 | 61,61 | 61,38 | 9,68 | 9,83 | 6,51 | 6,50 |
| этил | C ₂ H ₅ | 60,0 | 109—110,2 | C ₁₃ H ₂₅ NO ₃ | 0,9791 | 1,4495 | 66,73 | 67,27 | 64,27 | 64,17 | 10,64 | 10,35 | 6,07 | 5,75 |
| фурил-2 | CH ₃ | 80,0 | 171—172/2 | C ₁₃ H ₁₉ NO ₄ | 1,1128 | 1,4975 | 66,66 | 65,78 | 61,62 | 61,64 | 7,84 | 7,56 | 5,20 | 5,53 |
| фурил-2 | C ₂ H ₅ | 85,0 | 163—164/2 | C ₁₅ H ₂₃ NO ₄ | 1,0831 | 1,4935 | 75,55 | 75,01 | 63,93 | 64,04 | 8,44 | 8,24 | 4,86 | 4,97 |
| 5-бром фурил-2 | CH ₃ | 68,3 | 159—160/2 | C ₁₃ H ₁₈ NO ₄ Br | 1,3450 | 1,5235 | 75,50 | 73,54 | 46,87 | 47,00 | 6,60 | 5,46 | 4,04 | 4,21 |
| 5-бром фурил-2 | C ₂ H ₅ | 81,3 | 172—174/2 | C ₁₅ H ₂₂ NO ₄ Br | 1,2851 | 1,5150 | 84,53 | 82,78 | 50,28 | 50,01 | 6,45 | 6,15 | 3,70 | 3,88 |
| 5-метилфурил-2 | CH ₃ | 70,0 | 146—148/2 | C ₁₄ H ₂₁ NO ₄ | 1,0929 | 1,5005 | 72,00 | 70,39 | 63,02 | 62,90 | 7,98 | 7,91 | 5,12 | 5,24 |
| 5-метилфурил-2 | C ₂ H ₅ | 88,7 | 163—164/2 | C ₁₆ H ₂₅ NO ₄ | 1,0635 | 1,4965 | 81,20 | 79,63 | 65,19 | 65,07 | 8,56 | 8,53 | 4,69 | 4,74 |
| 5-метоксиметилфурил-2 | CH ₃ | 72,7 | 198—200/2 | C ₁₅ H ₂₃ NO ₅ | 1,1170 | 1,4990 | 78,16 | 76,65 | 60,59 | 60,60 | 7,87 | 7,79 | 4,67 | 4,71 |
| 5-метоксиметилфурил-2 | C ₂ H ₅ | 72,3 | 185—186/2 | C ₁₇ H ₂₇ NO ₅ | 1,0865 | 1,4970 | 87,63 | 85,89 | 62,80 | 62,74 | 8,54 | 8,36 | 4,33 | 4,30 |
| 5-этоксиметилфурил-2 | CH ₃ | 60,0 | 178—179/2 | C ₁₆ H ₂₅ NO ₅ | 1,0980 | 1,4945 | 82,63 | 81,27 | 61,45 | 61,73 | 8,16 | 8,09 | 4,43 | 4,49 |
| 5-этоксиметилфурил-2 | C ₂ H ₅ | 64,6 | 193—194/2 | C ₁₈ H ₂₉ NO ₅ | 1,0865 | 1,4970 | 91,41 | 90,54 | 63,68 | 63,70 | 8,70 | 8,61 | 4,59 | 4,12 |
| 5-пропоксиметилфурил-2 | CH ₃ | 88,4 | 197—198/2 | C ₁₇ H ₂₇ NO ₅ | 1,0851 | 1,4930 | 87,15 | 85,89 | 63,06 | 62,74 | 8,31 | 8,36 | 4,46 | 4,30 |
| 5-пропоксиметилфурил-2 | C ₂ H ₅ | 75,8 | 195—196/2 | C ₁₉ H ₃₁ NO ₅ | 1,0647 | 1,4915 | 93,65 | 95,13 | 64,62 | 64,57 | 8,40 | 8,84 | 3,87 | 3,96 |
| 5-бензилфурил-2 | CH ₃ | 74,2 | 218—219/2 | C ₂₀ H ₂₅ NO ₄ | 1,1162 | 1,5375 | 96,15 | 94,50 | 70,20 | 69,95 | 7,00 | 7,33 | 4,27 | 4,07 |
| 5-бензилфурил-2 | C ₂ H ₅ | 77,6 | 126—127/1 | C ₂₂ H ₂₉ NO ₄ | 1,0928 | 1,5300 | 105,67 | 103,74 | 71,39 | 71,14 | 7,92 | 7,87 | 3,89 | 3,77 |
| 5-метилмеркаптометилфурил-2 | CH ₃ | 41,0 | 186—188/1 | C ₁₅ H ₂₃ NO ₄ S | 1,1415 | 1,5290 | 84,67 | 82,98 | 57,37 | 57,48 | 7,53 | 7,39 | 4,40 | 4,46 |
| 5-метилмеркаптометилфурил-2 | C ₂ H ₅ | 83,4 | 200—202/1 | C ₁₇ H ₂₇ NO ₄ S | 1,1143 | 1,5240 | 93,75 | 92,22 | 59,77 | 59,80 | 7,69 | 7,97 | 3,87 | 4,10 |
| 5-этилмеркаптометилфурил-2 | CH ₃ | 53,0 | 200—201/2 | C ₁₈ H ₂₅ NO ₄ S | 1,1260 | 1,5250 | 89,11 | 87,60 | 58,40 | 58,69 | 7,87 | 7,69 | 4,02 | 4,27 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|------------------------------|----------|------|-----------|----------------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|------|------|------|------|
| 5-этилмеркаптометилфурил-2 | C_7H_8 | 61,5 | 203—204/1 | $C_{10}H_{20}NO_4S$ | 1,0939 | 1,5190 | 98,63 | 96,84 | 60,31 | 60,81 | 8,50 | 8,22 | 4,25 | 3,94 |
| 5-пропилмеркаптометилфурил-2 | CH_3 | 56,6 | 208—209/1 | $C_{17}H_{27}NO_4S$ | 1,1050 | 1,5215 | 94,16 | 92,22 | 59,52 | 59,80 | 7,98 | 7,97 | 4,30 | 4,10 |
| 5-пропилмеркаптометилфурил-2 | C_3H_7 | 71,8 | 209—210/1 | $C_{19}H_{31}NO_4S$ | 1,0825 | 1,5150 | 102,93 | 101,45 | 61,96 | 61,76 | 8,87 | 8,45 | 4,04 | 3,79 |
| <i>п</i> -метоксифенил | CH_3 | 92,5 | 200—201/2 | $C_{10}H_{20}NO_4$ | 1,1071 | 1,5183 | 80,32 | 79,16 | 65,70 | 65,52 | 7,79 | 7,90 | 4,83 | 4,77 |
| <i>п</i> -метоксифенил | C_2H_5 | 85,0 | 201—202/2 | $C_{10}H_{21}NO_4$ | 1,0793 | 1,5130 | 89,48 | 88,40 | 67,34 | 67,26 | 8,68 | 8,46 | 4,56 | 4,35 |
| <i>п</i> -этоксифенил | CH_3 | 67,0 | 185—186/1 | $C_{17}H_{25}NO_4$ | 1,0815 | 1,5170 | 85,98 | 83,78 | 66,21 | 66,44 | 8,10 | 8,20 | 4,21 | 4,55 |
| <i>п</i> -этоксифенил | C_2H_5 | 92,1 | 198—200/1 | $C_{19}H_{29}NO_4$ | 1,0647 | 1,5045 | 93,36 | 93,02 | 67,90 | 68,03 | 8,50 | 8,71 | 3,90 | 4,17 |
| <i>п</i> -пропоксифенил | CH_3 | 79,5 | 208—209/2 | $C_{16}H_{27}NO_4$ | 1,0729 | 1,5110 | 89,74 | 88,40 | 67,35 | 67,26 | 8,25 | 8,46 | 4,04 | 4,34 |
| <i>п</i> -пропоксифенил | C_2H_5 | 80,5 | 203—204/1 | $C_{20}H_{31}NO_4$ | 1,0514 | 1,5120 | 99,73 | 97,63 | 68,94 | 68,75 | 8,74 | 8,94 | 4,27 | 4,00 |
| <i>п</i> -изопропоксифенил | CH_3 | 86,5 | 203—204/2 | $C_{16}H_{27}NO_4$ | 1,0711 | 1,5100 | 89,74 | 88,40 | 67,38 | 67,26 | 8,11 | 8,46 | 4,74 | 4,35 |
| <i>п</i> -изопропоксифенил | C_2H_5 | 83,4 | 217—218/2 | $C_{20}H_{31}NO_4$ | 1,0489 | 1,5053 | 98,86 | 97,63 | 69,03 | 68,75 | 8,67 | 8,94 | 3,80 | 4,00 |
| <i>п</i> -бутоксифенил | CH_3 | 91,5 | 222—223/2 | $C_{19}H_{29}NO_4$ | 1,0573 | 1,5085 | 94,63 | 93,02 | 68,32 | 68,04 | 8,76 | 8,71 | 4,29 | 4,17 |
| <i>п</i> -бутоксифенил | C_2H_5 | 95,5 | 218—220/2 | $C_{21}H_{33}NO_4$ | 1,0400 | 1,5040 | 103,48 | 102,25 | 69,46 | 69,38 | 9,34 | 9,15 | 4,04 | 3,85 |
| <i>п</i> -изобутоксифенил | CH_3 | 72,3 | 212—213/2 | $C_{19}H_{29}NO_4$ | 1,0605 | 1,5073 | 93,02 | 93,02 | 68,00 | 68,04 | 8,47 | 8,71 | 4,20 | 4,17 |
| <i>п</i> -изобутоксифенил | C_2H_5 | 80,8 | 225—226/2 | $C_{21}H_{33}NO_4$ | 1,0430 | 1,5040 | 103,19 | 102,25 | 69,30 | 69,38 | 8,87 | 9,15 | 4,08 | 3,85 |
| <i>п</i> -этиламинофенил | CH_3 | 50,0 | 233—235/2 | $C_{17}H_{29}N_2O_3$ | 1,0901 | 1,5550 | 86,59 | 85,74 | 66,47 | 66,64 | 8,65 | 8,55 | 9,22 | 9,14 |
| <i>п</i> -этиламинофенил | C_2H_5 | 48,6 | 237—238/2 | $C_{19}H_{30}N_2O_3$ | 1,0672 | 1,5450 | 95,83 | 94,98 | 68,17 | 68,24 | 9,39 | 9,04 | 8,09 | 8,37 |
| <i>п</i> -пропиламинофенил | CH_3 | 40,0 | 235—237/2 | $C_{18}H_{29}N_2O_3$ | 1,0759 | 1,5510 | 91,21 | 90,36 | 67,15 | 67,47 | 8,86 | 8,80 | 8,74 | 8,74 |
| <i>п</i> -пропиламинофенил | C_2H_5 | 46,1 | 241—243/2 | $C_{20}H_{30}N_2O_3$ | 1,0573 | 1,5400 | 100,25 | 99,59 | 68,96 | 68,94 | 9,18 | 9,25 | 8,34 | 8,04 |
| <i>п</i> -бутиламинофенил | CH_3 | 53,5 | 240—241/2 | $C_{19}H_{30}N_2O_3$ | 1,0782 | 1,5500 | 95,83 | 94,98 | 67,98 | 68,24 | 8,82 | 9,04 | 8,37 | 8,37 |
| <i>п</i> -бутиламинофенил | C_2H_5 | 66,7 | 248—250/2 | $C_{21}H_{34}N_2O_3$ | 1,0480 | 1,5400 | 105,06 | 104,21 | 69,57 | 69,58 | 9,70 | 9,45 | 7,63 | 7,72 |
| α -пропилбензил | CH_3 | 73,6 | 186—188/2 | $C_{19}H_{29}NO_3$ | 1,0356 | 1,4956 | 91,14 | 91,37 | 71,49 | 71,44 | 9,13 | 9,15 | 4,48 | 4,38 |
| α -пропилбензил | C_2H_5 | 67,7 | 192—193/2 | $C_{21}H_{33}NO_3$ | 1,0186 | 1,4930 | 100,37 | 100,61 | 72,72 | 72,58 | 9,32 | 9,57 | 4,01 | 4,03 |
| бензгидрил | CH_3 | 82,0 | 214—215/2 | $C_{22}H_{37}NO_3$ | 1,0635 | 1,5410 | 101,37 | 101,63 | 74,54 | 74,77 | 7,79 | 7,70 | 3,65 | 3,96 |
| бензгидрил | C_2H_5 | 83,5 | 225—227/2 | $C_{24}H_{41}NO_3$ | 1,0788 | 1,5330 | 109,72 | 110,86 | 75,41 | 75,56 | 8,57 | 8,19 | 3,68 | 3,67 |
| α -фенилциклопентил-1 | CH_3 | 81,6 | 183—184/1 | $C_{20}H_{30}NO_3$ | 1,0643 | 1,5162 | 94,11 | 93,79 | 72,59 | 72,48 | 8,59 | 8,82 | 4,11 | 4,22 |
| α -фенилциклопентил-1 | C_2H_5 | 70,6 | 198—199/1 | $C_{22}H_{36}NO_3$ | 1,0459 | 1,5100 | 102,81 | 103,03 | 73,80 | 73,50 | 9,14 | 9,25 | 3,80 | 3,89 |
| бензофурил-2 | CH_3 | 80,0 | 202—203/1 | $C_{17}H_{21}NO_4$ | 1,1484 | 1,5480 | 84,18 | 81,12 | 67,24 | 67,33 | 6,83 | 6,97 | 4,35 | 4,61 |
| бензофурил-2 | C_2H_5 | 81,2 | 215—216/1 | $C_{19}H_{25}NO_4$ | 1,1164 | 1,5395 | 93,06 | 90,35 | 69,03 | 68,86 | 7,47 | 7,60 | 4,17 | 4,22 |

4. А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, Г. Т. Татевосян, Г. Л. Папаян, А. А. Дохикян, С. Г. Агбальян, А. Н. Оганесян, М. Т. Григорян, Н. М. Диванян, Р. Х. Бостанджян, ДАН АрмССР, 17, 136, 147, 161, 167, 169 (1953); 24, 39, 172 (1957); 27, 96 (1958); 28, 14 (1959); Сб. «Синтезы гетероциклических соединений», 1, АН АрмССР, Ереван, 1956, стр. 15, 54, 68.
5. А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Н. М. Диванян, ДАН АрмССР, 17, 163, 165 (1953).
6. А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбальян, М. Т. Григорян, Н. М. Диванян, В. Е. Бадалян, Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР, 27, 309 (1958).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

XXXVII. НЕКОТОРЫЕ АМИНОАМИДЫ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ
 ФУРАН-2-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. Л. МНДЖОЯН, Т. Р. АКОПЯН, А. А. САНАСАРЯН,
 Л. А. КОЛОТЯН и С. Н. АСРАТЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

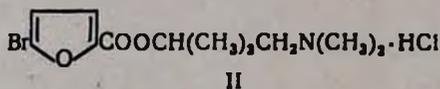
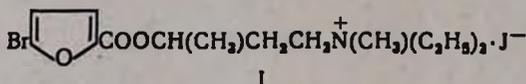
Поступило 16 VIII 1968

С целью исследования биологических свойств получены диалкиламиноэтил- и диалкиламинопропиламины 5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот [1] путем взаимодействия хлорангидридов кислот с соответствующими диаминами.

Табл. 1, библиограф. ссылки 2.

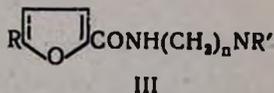
Исследования, проведенные в области синтеза различных производных 5- и 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот [1], выявили, в частности среди аминоэфиров, препараты, нашедшие применение в лечебной практике.

Так, фубромеган (I) используется при лечении бронхиальной астмы, язвы желудка и двенадцатиперстной кишки. Второй препарат—фуразол (II), применяется при невралгии, люмбаго, плекситах, радикулитах и пр.



Представлялась интересной замена атома брома на алкильные, аралкильные остатки и аминоспиртов на диалкиламиноалкиламины для изучения влияния такой замены на биологические свойства соединений.

В настоящем сообщении описывается группа соединений с общей формулой (III).

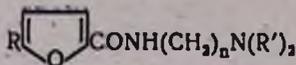


$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$

$\text{R}' = (\text{CH}_3)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2; n = 2, 3.$

| R | R' | II | Выход, % | T. кип., °C/мм. |
|--|---|----|----------|-----------------|
| CH ₃ | (CH ₃) ₂ | 2 | 80,0 | 185—186/1,6 |
| CH ₃ | (C ₂ H ₅) ₂ | 2 | 81,0 | 190—191/1,5 |
| CH ₃ | (CH ₃) ₂ | 3 | 81,5 | 198—200/1,5 |
| CH ₃ | (C ₂ H ₅) ₂ | 3 | 80,0 | 209—210/1,4 |
| C ₂ H ₅ | (CH ₃) ₂ | 2 | 84,8 | 194—195/1,5 |
| C ₂ H ₅ | (C ₂ H ₅) ₂ | 2 | 94,0 | 201—202/1,5 |
| C ₂ H ₅ | (CH ₃) ₂ | 3 | 88,6 | 210—212/1,5 |
| C ₂ H ₅ | (C ₂ H ₅) ₂ | 3 | 86,4 | 218—220/1,5 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | (CH ₃) ₂ | 2 | 92,1 | 219—221/1,5 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | (C ₂ H ₅) ₂ | 2 | 91,5 | 238—239/1,5 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | (CH ₃) ₂ | 3 | 93,0 | 229—230/1,5 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | (C ₂ H ₅) ₂ | 3 | 90,9 | 249—250/1,5 |
| <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ | (CH ₃) ₂ | 2 | 80,5 | 237—238/1,5 |
| <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ | (C ₂ H ₅) ₂ | 2 | 82,9 | 243—245/1,4 |
| <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ | (CH ₃) ₂ | 3 | 83,0 | 254—255/1,4 |
| <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ | (C ₂ H ₅) ₂ | 3 | 77,1 | 262—263/1,1 |
| <i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ | (CH ₃) ₂ | 2 | 86,8 | 230—233/1 |
| <i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ | (C ₂ H ₅) ₂ | 2 | 82,9 | 235—236/1,5 |
| <i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ | (CH ₃) ₂ | 3 | 93,5 | 237—238/1,5 |
| <i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ | (C ₂ H ₅) ₂ | 3 | 86,0 | 254—255/1,5 |

* Густые тягучие масла.



Таблица

| Молекулярная формула | d_4^{20} | n_D^{20} | M_{RD} | | А н а л и з, % | | | | | |
|--|------------|------------|----------|-----------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| | | | найдено | вычислено | С | | Н | | N | |
| | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0699 | 1,5229 | 56,02 | 54,44 | 61,32 | 61,20 | 8,34 | 8,21 | 14,54 | 14,27 |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0379 | 1,5138 | 65,04 | 63,67 | 64,28 | 64,25 | 8,71 | 8,98 | 12,89 | 12,48 |
| $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0523 | 1,5182 | 60,57 | 59,06 | 63,05 | 62,83 | 8,44 | 8,62 | 13,14 | 13,32 |
| $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0216 | 1,5092 | 69,68 | 68,11 | 65,68 | 65,51 | 9,52 | 9,30 | 11,58 | 11,75 |
| $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2^*$ | — | — | — | — | 62,95 | 62,88 | 8,50 | 8,62 | 13,10 | 13,32 |
| $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0148 | 1,5078 | 69,98 | 68,29 | 65,12 | 65,51 | 9,50 | 9,30 | 12,01 | 11,73 |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0399 | 1,5120 | 64,63 | 63,67 | 64,21 | 64,25 | 8,77 | 8,98 | 12,29 | 12,48 |
| $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0134 | 1,5058 | 73,96 | 72,91 | 66,54 | 66,63 | 9,23 | 9,59 | 11,18 | 11,10 |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2^*$ | — | — | — | — | 70,95 | 70,56 | 7,80 | 7,40 | 10,37 | 10,28 |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0643 | 1,5470 | 89,51 | 87,60 | 72,10 | 71,97 | 7,83 | 8,05 | 9,70 | 9,32 |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2^*$ | — | — | — | — | 71,06 | 71,29 | 7,88 | 7,74 | 10,08 | 9,78 |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0584 | 1,5470 | 94,21 | 92,40 | 72,35 | 72,57 | 8,50 | 8,33 | 9,11 | 8,91 |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0839 | 1,5597 | 85,03 | 82,98 | 71,55 | 71,29 | 7,34 | 7,74 | 10,16 | 9,78 |
| $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0549 | 1,5478 | 94,63 | 92,40 | 72,90 | 72,57 | 8,07 | 8,33 | 9,07 | 8,91 |
| $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0993 | 1,5501 | 89,51 | 87,78 | 72,2 | 71,96 | 8,03 | 8,05 | 9,65 | 9,32 |
| $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ | 1,0531 | 1,5443 | 98,50 | 96,84 | 71,75 | 71,36 | 8,52 | 8,59 | 9,03 | 8,52 |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3^*$ | — | — | — | — | 67,31 | 67,52 | 7,20 | 7,30 | 9,55 | 9,26 |
| $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3^*$ | — | — | — | — | 69,14 | 69,07 | 8,18 | 7,90 | 8,84 | 8,55 |
| $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3^*$ | — | — | — | — | 68,38 | 68,63 | 7,82 | 7,63 | 8,62 | 8,84 |
| $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3^*$ | — | — | — | — | 69,62 | 69,73 | 8,37 | 8,19 | 8,05 | 8,15 |

Замещенные фуран-2-карбоновые кислоты и их хлорангидриды описаны ранее [1]. Диалкиламиноэтиламинны получены действием хлористого тионила на гидрохлорид β -аминоэтанола с последующим взаимодействием гидрохлорида хлорида с соответствующими аминами. Диалкиламинопропиламинны получены методом Уитмора [2] — взаимодействием акрилонитрила с вторичными аминами и дальнейшим восстановлением промежуточных нитрилов алюмогидридом лития в диамины. Полученные диамины введены в реакцию с хлорангидридами кислот в среде абсолютного бензола (см. табл.).

Для исследования свойств аминокислот были переведены в растворимые соли; гидрохлориды и йодаклаты, в подавляющем большинстве своем — тягучие некристаллизующиеся масла.

Исследование биологических свойств полученных соединений показало, что они лишены анестезирующих и курареподобных свойств. Вещества обладают некоторым кратковременным гипотензивным действием. Более длительно действует йодметилат диэтиламиноэтиламида 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты, который снижает кровяное давление в дозе 2 мг/кг на 25—30 мм рт. ст. в течение часа.

На периферические М- и Н-холинореактивные структуры препараты не оказывают действия.

Экспериментальная часть

Аминокислоты. К раствору 0,1 моля хлорангидрида 5-замещенной фуран-2-карбоновой кислоты в 100 мл абсолютного бензола медленно прикапывают раствор 0,2 моля диалкиламиноалкиламина в 100 мл абсолютного бензола. Смесь кипятят 5—6 часов, по охлаждении обрабатывают насыщенным раствором углекислого натрия до сильно щелочной реакции, экстрагируют бензолом, высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐԱՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲԵԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXVII. 5-ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ՖՈՒՐԱՆ-2-ԿԱՐԲՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻԱԱՄՐՈՒՆԵՐ

Ա. Է. ՄԵՋՈՅԱՆ, Յ. Ռ. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Հ. Ա. ՍԱՆԱՍԵՐՅԱՆ, Լ. Ա. ԿՈՂՈՏՅԱՆ Է Ս. Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո Վ ի մ

Կենսաբանական ակտիվություն ունեցող ֆուրանի շարքի նոր նյութեր ստանալու նպատակով 5-տեղակաված ֆուրան-2-կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդների հետ համապատասխան դիալկիլամինաէթիլ-, դիալկիլամինապրոպիլամինների փոխազդման ճանապարհով ստացված են դիալկիլամինալկիլամիններ:

Ստացված ամինամինները ցուցաբերել են կարճատև հիպոտենզիվ ազդեցություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Ароян, Э. А. Маркарян, Г. Л. Папаян, А. А. Дохилян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР, 17, 167 (1953); 24, 207 (1957); 25, 267, 1331 (1957); Изв. АН АрмССР, 12, 435 (1959).
2. F. C. Whitmore, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 66, 725 (1944).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XXVI. ГИДРАЗИДЫ И ФЕНИЛПИПЕРАЗИДЫ
 2-МЕТИЛ-3-АЛКИЛИНДОЛ-5-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

З. В. ЕСАЯН, А. Г. ТЕРЗЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

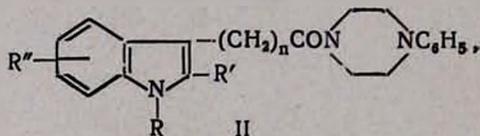
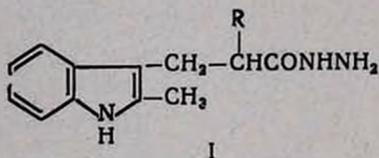
Поступило 13 III 1969

С целью последующего фармакологического изучения синтезированы гидразиды и фенилпиперазиды 2-метил-3-алкилиндол-5-карбоновых кислот. Восстановлением фенилпиперазидов алюмогидридом лития получены соответствующие пиперазиновые основания.

Табл. 4. библи. ссылок 5.

В литературе имеются сведения о некоторых биологических свойствах гидразидов и пиперазидов индолил-жирных кислот.

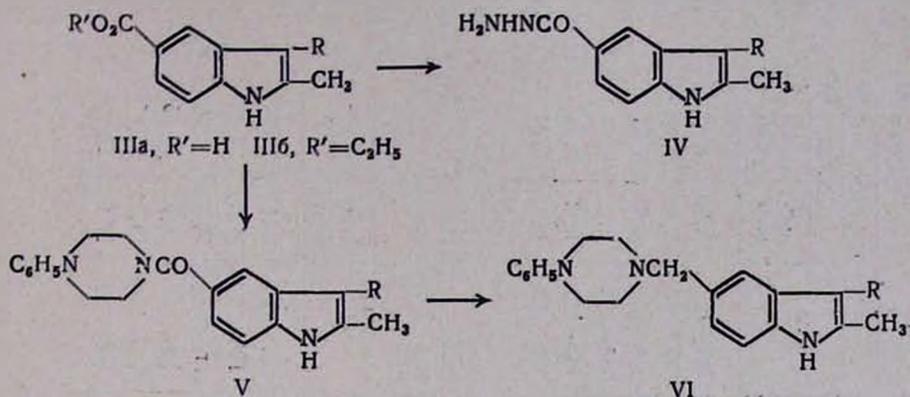
Так, гидразиды замещенных индолилпропионовых кислот (I), по данным Сафразбекян и Сукасян [1], являются ингибиторами моноаминоксидазы. Имеются указания о том, что N-фенилпиперазиды индолил-3-жирных кислот общей формулы (II)



а также продукты их восстановления [2] являются депрессантами центральной нервной системы; в патентной литературе [3] эти соединения рекомендуются в качестве седативных средств.

Представлялось интересным выяснить, обладают ли указанными биологическими свойствами те же производные кислот индольного ряда, содержащих карбоксильную группу в бензольном кольце индольного ядра. С этой целью получены описываемые ниже гидразиды (IV) и фенилпиперазиды (V) 2-метил-3-алкилиндол-5-карбоновых кислот (IIIa). Гидразиды кислот (IIIa) с R=CH₃, C₂H₅ и C₃H₇ были ранее получены Ротштейном и Фейтельсоном [4]; в настоящем сообщении описываются гидразиды кислот того же строения с R=C₄H₉, C₅H₁₁ и CH₂CH₂C₆H₅.

Исходные кислоты получены щелочным гидролизом их этиловых эфиров (IIIб), описанных ранее [4, 5]. Гидразиды и фенилпиперазиды получались нагреванием кислот (IIIa) и эфиров (IIIб) с избытком гидрата гидразина и, соответственно, фенилпиперазина.



Восстановлением пиперазидов (V) алюмогидридом лития получены пиперазиновые основания (VI). Все синтезированные основания охарактеризованы в виде хлористоводородных солей.

Результаты фармакологического изучения (IV), (V) и (VI) будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Гидразиды 2-метил-3-алкилиндол-5-карбоновых кислот (IV). Смесь 0,02 моля этилового эфира 2-метил-3-алкилиндол-5-карбоновой кислоты [5] и 7,5 г 85%-ного гидрата гидразина (0,12 моля) кипятилась с обратным холодильником 6—8 часов. После охлаждения кристаллическое вещество отсасывалось, промывалось горячей водой, высушивалось на воздухе и очищалось перекристаллизацией из 50%-ного спирта (табл. 1).

Таблица I

| IV, R | Выход, % | Т. пл., °C | Молекулярная формула | А н а л и з, % | | | | | | Гидрохлорид | | |
|---|----------|---------------|--|----------------|------|-------|-----------|------|-------|---------------|--------|-----------|
| | | | | найдено | | | вычислено | | | т. пл., °C | Cl, % | |
| | | | | С | Н | Н | С | Н | Н | | найден | вычислено |
| C ₄ H ₉ | 83 | 216—218 | C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O | 69,06 | 7,41 | 16,91 | 68,97 | 7,75 | 17,14 | 266—267 | 12,93 | 12,60 |
| C ₅ H ₁₁ | 87 | 200—201 | C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O | 69,21 | 8,25 | 16,50 | 69,49 | 8,10 | 16,21 | 251—252 | 12,19 | 12,01 |
| CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ | 82 | 192—193 | C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O | 73,50 | 6,45 | 14,29 | 73,72 | 6,48 | 14,33 | 230—232 | 11,03 | 10,77 |

2-Метил-3-алкилиндол-5-карбоновые кислоты (IIIa). Смесь 0,05 моля эфира (IIIb) и раствора 6,3 г (0,075 моля) едкого кали в 60 мл метилового спирта кипятилась с обратным холодильником 4 часа, после чего прибавлялось 60 мл воды и метиловый спирт отгонялся. Охлажденный щелочной раствор промывался эфиром, кипятился с животным углем и после фильтрования подкислялся соляной кислотой. Выделившаяся кристаллическая кислота (IIIa) отфильтровывалась.

Таблица 3

| V, R | Выход, % | Т. пл., °С | Молекулярная формула | А н а л и з, % | | | | | | Гидрохлорид | | |
|---|----------|---------------|--|----------------|------|-------|-------------------|------|-------|---------------|-----------------|-------------------|
| | | | | най д е н о | | | в ы ч и с л е н о | | | т. пл., °С | Cl, % | |
| | | | | С | Н | N | С | Н | N | | най- д е н о | вычис- л е н о |
| CH ₃ | 89 | 92—93 | C ₂₁ H ₂₃ N ₃ O | 75,54 | 6,81 | 12,74 | 75,67 | 6,90 | 12,61 | 160—161 | 10,00 | 9,60 |
| C ₂ H ₅ | 88 | 76—78 | C ₂₃ H ₂₅ N ₃ O | 76,23 | 7,25 | 11,78 | 76,08 | 7,20 | 12,10 | 145—147 | 9,53 | 9,26 |
| C ₃ H ₇ | 89 | 70—73 | C ₂₃ H ₂₇ N ₃ O | 76,51 | 7,24 | 11,95 | 76,45 | 7,47 | 11,63 | 150—152 | 9,35 | 8,93 |
| C ₄ H ₉ | 86 | 67—68 | C ₂₄ H ₂₉ N ₃ O | 76,53 | 7,55 | 11,35 | 76,80 | 7,73 | 11,20 | 135—136 | 9,12 | 8,62 |
| C ₅ H ₁₁ | 92 | 97—98 | C ₂₅ H ₃₁ N ₃ O | 77,46 | 7,96 | 11,10 | 77,14 | 7,86 | 10,78 | 148—149 | 9,02 | 8,34 |
| CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ | 93 | 82—84 | C ₂₈ H ₂₉ N ₃ O | 79,13 | 6,84 | 10,32 | 79,43 | 6,85 | 9,93 | 159—160 | 8,32 | 7,70 |

Таблица 4

| VI, R | Выход, % | Т. кип., °С | Молекулярная формула | А н а л и з, % | | | | | | Дигидрохлорид | | |
|---|----------|----------------|--|----------------|------|-------|-------------------|------|-------|---------------|-----------------|-------------------|
| | | | | най д е н о | | | в ы ч и с л е н о | | | т. пл., °С | Cl, % | |
| | | | | С | Н | N | С | Н | N | | най- д е н о | вычис- л е н о |
| CH ₃ | 54 | 174—175 | C ₂₁ H ₂₅ N ₃ | 78,66 | 8,04 | 13,06 | 78,99 | 7,83 | 13,16 | 192—194 | 18,02 | 18,20 |
| C ₂ H ₅ | 65 | * | C ₂₃ H ₂₇ N ₃ | 79,32 | 8,63 | 12,45 | 79,28 | 8,38 | 12,60 | 145—147 | 17,66 | 17,48 |
| C ₃ H ₇ | 64 | ** | C ₂₃ H ₂₉ N ₃ | 79,88 | 8,57 | 12,47 | 79,53 | 8,35 | 12,10 | гигроскоп. | 17,45 | 16,90 |
| C ₄ H ₉ | 66 | 95—96 | C ₂₄ H ₃₁ N ₃ | 79,70 | 8,30 | 11,74 | 79,77 | 8,58 | 11,63 | 198—199 | 16,78 | 16,35 |
| C ₅ H ₁₁ | 76 | — | C ₂₅ H ₃₃ N ₃ | 80,13 | 8,78 | 11,16 | 80,00 | 8,80 | 11,20 | 169—170 | 16,31 | 15,85 |
| CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ | 65 | — | C ₂₈ H ₃₁ N ₃ | 82,23 | 7,80 | 10,10 | 82,15 | 7,59 | 10,26 | 160—162 | 14,23 | 14,73 |

* Т. кип. 156—160°/3 мм, d_4^{20} 1,1316; n_D^{20} 1,5991.

** Т. кип. 240—250°/10 мм, d_4^{20} 1,0577; n_D^{20} 1,5838.

валась, промывалась водой, высушивалась на воздухе и очищалась перекристаллизацией из метилового спирта (табл. 2).

Таблица 2

| IIIa, R | Выход, % | Т. пл., °C | Молекулярная формула | А н а л и з, % | | | | | |
|---|----------|---------------|---|----------------|------|------|-----------|------|------|
| | | | | найдево | | | вычислено | | |
| | | | | C | H | N | C | H | N |
| C ₄ H ₉ | 97 | 163—165 | C ₁₄ H ₁₇ NO ₂ | 72,70 | 7,16 | 5,91 | 72,72 | 7,35 | 6,06 |
| C ₂ H ₁₁ | 95 | 156—157 | C ₁₅ H ₁₉ NO ₂ | 73,45 | 7,94 | 5,42 | 73,46 | 7,75 | 5,71 |
| CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ | 88 | 188 | C ₁₈ H ₁₇ NO ₂ | 77,50 | 6,30 | 4,71 | 77,35 | 6,06 | 5,01 |

N-Фенилпиперазиды 2-метил-3-алкилиндол-5-карбоновых кислот (V). Смесь 0,05 моля кислоты (IIIa) и 12,15 г (0,075 моля) *N*-фенилпиперазина нагревалась на металлической бане при 180—220° до полного прекращения выделения воды (~18 часов). Продукт реакции растворялся в метиловом спирте и после фильтрования осаждался водой. Кристаллическое вещество отсасывалось, промывалось раствором щелочи, затем водой, высушивалось на воздухе и очищалось кипячением метанольного раствора с углем с последующим осаждением водой (табл. 3).

N-Фенил-*N'*-[(2-метил-3-алкилиндолил-5) метил] пиперазины (VI). К раствору 1,37 г (0,037 моля) алюмогидрида лития в 200 мл эфира при перемешивании небольшими порциями прибавлялось 0,025 моля хорошо измельченного пиперазида (V). Смесь кипятилась 18 часов, после чего разлагалась водой. Жидкость отфильтровывалась от осадка, который несколько раз промывался эфиром, эфирный раствор сушился над серноокислым магнием и эфир отгонялся. Пиперазиновые основания (VI) получались в виде кристаллов светло-кремового цвета или в виде вязких масел; в двух случаях маслообразный продукт удалось перегнать в вакууме (табл. 4).

ԻՆԴՈՒԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXVI. 2-ՄԵԹԻԼ-3-ԱԿԻԼԻՆԴՈՒԼ-5-ԱՐՐՈՆԱԲԹՈՆՆԵՐԻ ՀԻՐԱԶԻՆՆԵՐ
ԵՎ ՖԵՆԻԼՊԻՊԵՐԱԶԻՆՆԵՐ

Գ. Վ. ԵՍԱՅԱՆ, Ա. Գ. ԹԵՐՉՅԱՆ և Գ. Յ. ԹԱԵՎՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ճարմակողողիական ուսումնասիրության նպատակով սինթեզված են 2-մեթիլ-3-ակիլինդոլ-5-կարբոնաթթուների հիդրազիդներ և ֆենիլպիպերազիդները: Վերջիններս լիթիումի պլուսմահիդրիդով վերականգնվել են պիպերազինային շարքի համապատասխան հիմքերի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Р. Сафразбемян, Р. С. Сукасян, Фармакол. и токсикол., 1964, 213
2. S. Archer, D. W. Wylle, L. S. Harris, T. R. Lewis, J. W. Schulenberg, M. R. Bell, R. K. Kulling, A. Arnold, J. Am. Chem. Soc., 84, 1306 (1962).
3. Брит. пат. 944.443; [С. А., 60, 9293 (1964)].
4. R. Rothstein, B. N. Feltson, С. г., 242, 1043 (1956).
5. З. В. Есаян, А. Г. Терзян, С. Н. Асратян, Е. Г. Джанполадян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 21, 348 (1968).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

ХIII. ЗАМЕЩЕННЫЕ 5-(2'-АЛКОКСИ-5'-БРОМБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИНЫ

А. А. АРОЯН и М. С. КРАМЕР

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

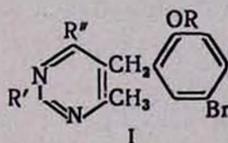
Поступило 27 XII 1968

С целью исследования противоопухолевых свойств взаимодействием 2-алкокси-5-бромбензилацетоуксусных эфиров с тиомочевинной и солянокислым гуанидином синтезированы 2-меркапто- и соответственно 2-амино-4-окси-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпиримидины и их производные.

Табл. 4, библиограф. ссылки 5.

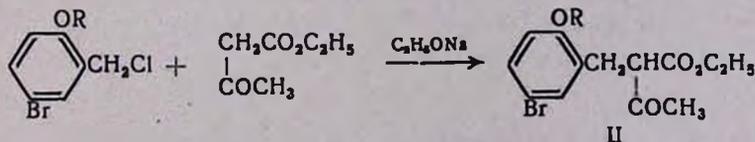
Ранее [1, 2] был описан синтез различных производных пиримидина, содержащих в 5 положении алкоксибензильные группы.

Продолжая изучение соединений близкой структуры и основываясь на некоторых литературных данных [3, 4], мы нашли целесообразным синтезировать другие производные пиримидина, отличающиеся от предыдущих наличием в 5 положении 2-алкокси-5-бромбензильных групп (I).



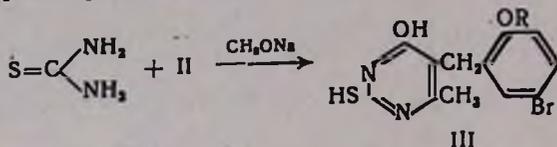
R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *iso*-C₃H₇; R'=SH, SCH₃, NH₂, R''=OH, Cl.

Исходными веществами для получения 2-меркапто- и 2-амино-4-окси-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпиримидинов служили 2-алкокси-5-бромбензилацетоуксусные эфиры, полученные взаимодействием ацетоуксусного эфира в присутствии этилата натрия с 2-алкокси-5-бромбензилхлоридами.

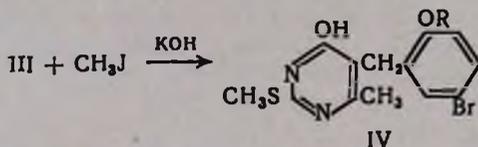


Синтез последних был осуществлен хлорметилированием 4-алкоксибромбензолов в среде хлороформа действием параформальдегида и хлористого водорода в присутствии безводного хлористого цинка.

Взаимодействием II с тиомочевинной в присутствии тройного количества метилата натрия были синтезированы 2-мерkapто-4-окси-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпиримидины (III) — белые или светло-желтые кристаллические вещества, не растворяющиеся в воде и в органических растворителях.

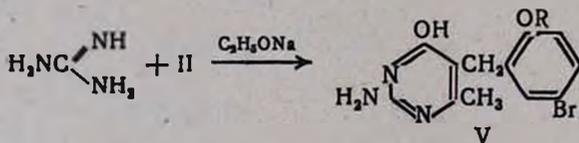


Действием йодистого метила в присутствии едкого кали в среде метанола на III были получены 2-метилмеркапто-4-окси-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпиримидины (IV). Реакция осуществлена также в водной среде с одинаковыми результатами.

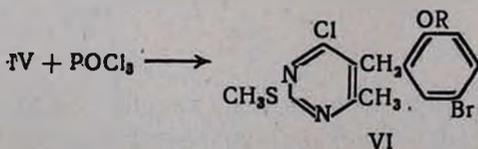


Введением 2-алкокси-5-бромбензилацетоккусных эфиров в реакцию с солянокислым гуанидином в среде этилата натрия синтезированы с небольшими выходами 2-амино-4-окси-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпиримидины (V).

При осаждении 2-аминопиримидинов из растворов их натриевых солей уксусной кислотой получают маслообразные вещества, кристаллизующиеся лишь после добавления небольшого количества этилового спирта.

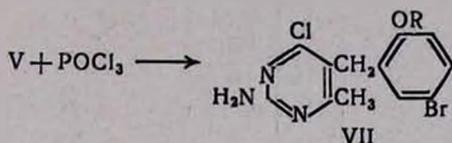


Дальнейшие исследования сводились к превращению 4-оксипиримидинов в 4-хлорпроизводные. Непосредственно из 2-меркапто-4-окси-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпиримидинов соответствующие хлориды получить не удалось. А из 2-метилмеркаптопиримидинов нагреванием со свежеперегнанной хлорокисью фосфора были получены 2-метилмеркапто-4-хлор-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпиримидины (VI).



Обработка реакционной массы проведена двояко: или после отгонки избытка хлорокиси фосфора остаток выливался на измельченный лед и на следующий день отфильтровывались кристаллы хлорпиримидина, или маслянистый остаток экстрагировался эфиром и после удаления последнего выпадали кристаллы. В последнем случае получался более очищенный продукт.

2-Амино-4-хлор-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпиримидины (VII) были также получены действием на соответствующие оксипиримидины хлорокисью фосфора.



Экспериментальная часть*

2-Алкокси-5-бромбензилхлориды. Получены по описанному в литературе способу [5]—взаимодействием *п*-алкоксибромбензолов с параформальдегидом и хлористым водородом в присутствии хлористого цинка.

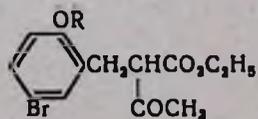
2-Алкокси-5-бромбензилацетоуксусные эфиры (II). К смеси 52 г (0,4 моля) ацетоуксусного эфира и 100 мл абсолютного этанола постепенно прибавляют 4,6 г (0,2 г-ат.) натрия. По растворении последнего к смеси по каплям приливают 0,2 моля 2-алкокси-5-бромбензилхлорида. Реакционную смесь нагревают при перемешивании на водяной бане 20 часов, после чего отгоняют растворитель, а к остатку прибавляют немного воды. Выделившийся маслянистый слой отделяют от водного, а последний экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному слою и высушивают над прокаленным сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

2-Меркапто-4-окси-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпиримидины (III). К метилату натрия, приготовленному из 150 мл метанола и 6,9 г (0,3 г-ат.) натрия, прибавляют последовательно 7,6 г (0,1 моля) тиомочевины и 0,1 моля 2-алкокси-5-бромбензилацетоуксусного эфира. Реакционную смесь нагревают при перемешивании 6—8 часов. После отгонки растворителя остаток растворяют в 50 мл кипящей воды и осторожно подкисляют ледяной уксусной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают несколько раз холодной водой и высушивают. Очистку полученных веществ производят промыванием горячим метанолом (табл. 2).

2-Метилмеркапто-4-окси-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпиримидины (IV). 0,03 моля 2-меркапто-4-окси-5-(2'-алкокси-5'-бром-

* В проведении отдельных этапов эксперимента принимала участие Бабаян М. С.

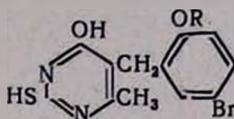
Таблица 1



| R | Выход, % | Т. кип., °С/мм | Т. пл., °С | Молекулярная формула | d_4^{20} | n_D^{20} | M_{RD} | | А н а л и з, % | | | | | |
|-----------------------------------|----------|----------------|------------|--|------------|------------|----------|-----------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| | | | | | | | найдено | вычислено | С | | Н | | Br | |
| | | | | | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| CH ₃ | 75,5 | 177—178/1 | — | C ₁₄ H ₁₇ BrO ₄ | 1,3800 | 1,5411 | 74,78 | 74,32 | 51,40 | 51,07 | 5,50 | 5,20 | 24,03 | 24,27 |
| C ₂ H ₅ | 69,7 | 185—187/1 | 54—56 | C ₁₅ H ₁₉ BrO ₄ | — | — | — | — | 52,73 | 52,48 | 5,85 | 5,58 | 23,50 | 23,28 |
| C ₃ H ₇ | 66,8 | 194—196/1 | — | C ₁₆ H ₂₁ BrO ₄ | 1,3016 | 1,5282 | 84,37 | 83,56 | 54,02 | 53,79 | 6,03 | 5,93 | 22,35 | 22,37 |
| изо-C ₃ H ₇ | 88,2 | 198—199/1 | — | C ₁₆ H ₂₁ BrO ₄ | 1,3154 | 1,5278 | 83,31 | 83,56 | 53,00 | 53,79 | 6,23 | 5,93 | 22,51 | 22,37 |

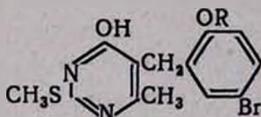
бензил)-6-метилпириимидина нагревают с 2,5 г (0,045 моля) едкого кали в 45 мл метанола и 4,2 г (0,03 моля) йодистого метила на водяной бане в течение 10—15 минут. К охлажденной смеси прибавляют воду, выпавший обильный осадок отсасывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 3).

Таблица 2



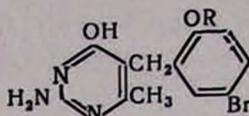
| R | Выход, % | Т. пл., °С | Молекулярная формула | А н а л и з, % | | | | | |
|-----------------------------------|----------|------------|---|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| | | | | N | | S | | Br | |
| | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| CH ₃ | 66,7 | 272—273 | C ₁₃ H ₁₃ BrN ₂ O ₂ S | 8,29 | 8,21 | 8,94 | 9,39 | 23,82 | 23,42 |
| C ₂ H ₅ | 66,2 | 238—240 | C ₁₄ H ₁₃ BrN ₂ O ₂ S | 7,62 | 7,89 | 9,43 | 9,02 | 22,29 | 22,49 |
| C ₃ H ₇ | 62,5 | 205—206 | C ₁₅ H ₁₇ BrN ₂ O ₂ S | 7,49 | 7,59 | 8,40 | 8,68 | 21,38 | 21,64 |
| изо-C ₃ H ₇ | 67,7 | 223—225 | C ₁₅ H ₁₇ BrN ₂ O ₂ S | 7,28 | 7,59 | 8,32 | 8,68 | 21,32 | 21,64 |

Таблица 3



| R | Выход, % | Т. пл., °С | Молекулярная формула | А н а л и з, % | | | | | |
|-----------------------------------|----------|------------|---|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| | | | | N | | S | | Br | |
| | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| CH ₃ | 87,8 | 240—242 | C ₁₄ H ₁₃ BrN ₂ O ₂ S | 7,40 | 7,89 | 9,35 | 9,02 | 22,30 | 22,49 |
| C ₂ H ₅ | 84,5 | 187—188 | C ₁₅ H ₁₇ BrN ₂ O ₂ S | 7,80 | 7,59 | 9,02 | 8,68 | 22,00 | 21,64 |
| C ₃ H ₇ | 70,0 | 230—231 | C ₁₆ H ₁₉ BrN ₂ O ₂ S | 7,77 | 7,31 | 8,82 | 8,37 | 20,54 | 20,85 |
| изо-C ₃ H ₇ | 88,1 | 191—192 | C ₁₆ H ₁₉ BrN ₂ O ₂ S | 7,62 | 7,31 | 8,40 | 8,37 | 20,96 | 20,85 |

2-Амино-4-окси-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпириимидины (V). К этилату натрия, приготовленному из 350 мл этилового спирта и 9,2 г (0,4 г-ат.) натрия, прибавляют 19,1 г (0,2 моля) солянокислого гуанидина и 0,2 моля 2-алкокси-5-бромбензилацетоксусного эфира. Смесь нагревают при перемешивании 2—3 часа. После отгонки растворителя остаток растворяют в 50 мл кипящей воды и осторожно подкисляют ледяной уксусной кислотой. Вещество осаждается в виде маслянистого слоя и лишь после добавления этанола закристаллизовывается. Перекристаллизацию проводят из смеси уксусной кислоты и воды (2:1) (табл. 4).



| R | Выход, % | Т. пл., °С | Молекулярная формула | А н а л и з, % | | | | | | | |
|-----------------------------------|----------|------------|---|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| | | | | С | | Н | | N | | Br | |
| | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| CH ₃ | 58,3 | > 280 | C ₁₃ H ₁₄ BrN ₂ O ₂ | 48,58 | 48,41 | 4,28 | 4,35 | 12,63 | 12,96 | 24,35 | 24,65 |
| C ₂ H ₅ | 60,6 | 235—236 | C ₁₄ H ₁₆ BrN ₂ O ₂ | 50,19 | 49,72 | 5,16 | 4,77 | 12,03 | 12,42 | 24,06 | 23,63 |
| C ₃ H ₇ | 58,8 | 220—222 | C ₁₅ H ₁₈ BrN ₂ O ₂ | 51,20 | 51,15 | 5,40 | 5,15 | 11,60 | 11,93 | 22,80 | 22,66 |
| изо-C ₃ H ₇ | 41,8 | 225—226 | C ₁₅ H ₁₈ BrN ₂ O ₂ | 51,14 | 51,15 | 5,60 | 5,15 | 11,56 | 11,93 | 22,30 | 22,66 |

2-Метилмеркапто-4-хлор-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпириимидины (VI). Смесь 0,02 моля 2-метилмеркапто-4-окси-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпириимидина и 12,2 г (0,08 моля) свежеперегнанной хлорокиси фосфора нагревают при температуре кипения последней в течение 5—6 часов с обратным холодильником. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора, остаток выливают на лед и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают 5%-ным раствором едкого натра, водой и высушивают над безводным сульфатом натрия. После упаривания эфира осаждается кристаллическое вещество, перекристаллизовывающееся из абсолютного этанола. Выход 2-метилмеркапто-4-хлор-5-(2'-метокси-5'-бромбензил)-6-метилпириимидина 89,1%; т. пл. 108—109°. Найдено %: N 7,55; S 8,35. C₁₄H₁₄BrClN₂OS. Вычислено %: N 7,49; S 8,58.

Выход 2-метилмеркапто-4-хлор-5-(2'-этокси-5'-бромбензил)-6-метилпириимидина 85,7%; т. пл. 98—100°. Найдено %: N 7,56; S 8,05. C₁₅H₁₆BrClN₂OS. Вычислено %: N 7,22; S 8,27.

2-Амино-4-хлор-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпириимидины (VII). Смесь 0,02 моля 2-амино-4-окси-5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)-6-метилпириимидина и 12,2 г (0,08 моля) хлорокиси фосфора нагревают при 120° 3—4 часа. После отгонки избытка хлорокиси фосфора маслянистый остаток сливают на измельченный лед и подщелачивают водным раствором аммиака, поддерживая низкую температуру. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают несколько раз теплой водой.

Выход 2-амино-4-хлор-5-(2'-метокси-5'-бромбензил)-6-метилпириимидина 70,8%; т. пл. 90—92°. Найдено %: С 45,43; Н 6,34; N 11,89. C₁₃H₁₃BrClN₃O. Вычислено %: С 45,57; Н 3,83; N 12,38.

Выход 2-амино-4-хлор-5-(2'-этокси-5'-бромбензил)-6-метилпириимидина 82,4%; т. пл. 172—173°. Найдено %: С 47,56; Н 4,60; N 12,12. C₁₄H₁₅BrClN₃O. Вычислено %: С 47,15; Н 4,24; N 11,78.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XIII. ՏՆՂԱԿԱԿԱԿԱԾ 5-(2'-ԱԼԿՕԲՍԻ-5'-ԲՐՈՄԲԵՆՋԻԼ)ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ և Մ. Ս. ԿՐԱՄԵՐ

Ա մ փ ն փ ու մ

2-Ալկոքսի-5-բրոմբենզիլքլորիդների և ացետաքացախաթթվի էսթերի փոխազդմամբ ստացված 2-ալկոքսի-5-բրոմբենզիլացետաքացախաթթուների էսթերները նատրիումի մեթիլատի ներկայությամբ, ռեակցիայի մեջ մտցնելով թիոմիզանյութի և գուանիդինի քլորհիդրատի հետ, սինթեզել ենք 2-մերկապտո- և 2-ամինա-4-օքսի-5-(2'-ալկոքսի-5'-բրոմբենզիլ)-6-մեթիլպիրիմիդիններ՝ նրանց հակառուտըսլին հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով; 2-մերկապտո-4-օքսի-5,6-տեղակալված պիրիմիդինները կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ, մեթիլի լողիդի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով, ստացել ենք 2-մեթիլ-մերկապտոածանցյալներ: Վերջիններս, ինչպես նաև 2-ամինա-4-օքսի-5,6-տեղակալված պիրիմիդինները, ֆոսֆորի օքսիքլորիդի հետ փոխազդմամբ վեր են ածված 4-քլորածանցյալների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. С. Крамер, Арм. хим. ж., 20, 218 (1967).
2. А. А. Ароян, М. С. Крамер, Арм. хим. ж., 22, 617 (1969).
3. Z. Budesinsky, M. Letovsky, Cesk. Pharm., 15, 432 (1966).
4. В. Н. Соколова, О. Ю. Магидсон, ХГС, 1968, 519.
5. А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 19, 226 (1967).

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

II. ПРОИЗВОДНЫЕ О-МЕТИЛАРМЕПАВИНА, ЛАУДАНОЗИНА, РЕМЕРИНА И ЛАУРЕЛИНА С РАСКРЫТЫМ ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВЫМ КОЛЬЦОМ

А. Л. МНДЖОЯН, В. А. МНАЦАКАНЯН и Л. С. АРУТЮНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

С целью изучения изменений фармакологических свойств О-метилармепавина лауданозина, ремерина и лаурелина при размыкании тетрагидропиридинового кольца получен ряд дес-N-алкил(арил) оснований О-метилармепавина и дес-N-метил(этил) оснований лауданозина, ремерина и лаурелина.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Ранее нами сообщалось [1] о появлении гипотензивной активности у ряда производных армепавина при алкилировании фенольного гидроксила алкалоида. Было интересно проследить за изменением этого свойства с раскрытием тетрагидропиридинового цикла. С этой целью нами был предпринят синтез дес-N-алкил (арилметил) оснований О-метилармепавина и, одновременно для сравнения, дес-N-метил(этил) оснований других изохинолиновых алкалоидов — лауданозина, ремерина и лаурелина.

Источником исходных (—)-армепавина, (+)-ремерина и (+)-лаурелина служил мак летучий [2], а (±)-лауданозина — мак спутанный [3], из которого был выделен папаверин, превращенный в йодметилат и восстановленный затем в (±)-лауданозин.

Для получения дес-N-метил(этил) оснований было использовано легкое и однонаправленное протекание гофманского распада йодметилатов и йодэтилатов (—)-О-метилармепавина (I, R=H), (±)-лауданозина (I, R=OCH₃), (+)-ремерина (III, R=H) и (+)-лаурелина (III, R=OCH₃). Этот распад, осуществленный кипячением метанольных растворов йодаккилатов в присутствии едкого кали, сопровождался раскрытием тетрагидропиридинового кольца и привел к оптически неактивным дес-N-алкилоснованиям, представляющим собой замещенные β-арилэтиламинны (II и IV).

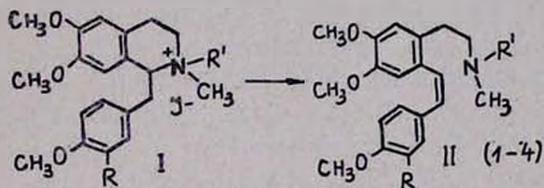
Переход к дес-N-арилметилоснованиям О-метилармепавина был основан на известной способности третичной аминогруппы тетрагидроизохинолиновых алкалоидов расщепляться под воздействием ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот с образованием N-ацильных дегидропроизводных β-арилэтиламина [4]. Это свойство тетрагидроизохинолинов объяснено [5] специфической для третичных бензил-

аминов реакцией расщепления при нагревании с уксусным ангидридом на бензилацетат и дизамещенный ацетамид.

Нагревание *O*-метилармепавина (V) с уксусным ангидридом и с хлорангидридами бензойной, анисовой, вератровой и триметилгалловой кислот в присутствии пиридина при 140—160° привело к расщеплению связи C₁-N тетрагидроизохинолиновой системы и, как и ожидалось, к образованию с хорошими выходами оптически неактивных, лишенных основных свойств, веществ. В ИК спектрах этих веществ имеются интенсивные полосы поглощения в области 1640—1650 см⁻¹, характерные для карбонила амидной группы.

Полученные амиды (VI), представляющие собой хроматографически индивидуальные вещества, восстанавливались алюмогидридом лития до соответствующих аминов, которые переводились в гидрохлориды (VII).

Подтверждением правильности предложенных структур дес-*N*-арилметилоснований *O*-метилармепавина является устойчивость *O*-метилармепавина к рацемизации даже при продолжительном нагревании с кислотами. Кроме того, восстановление продукта реакции *O*-метилармепавина с уксусным ангидридом приводит к амину (18), идентичному с дес-*N*-этил-*O*-метилармепавином, полученным гофманским расщеплением йодэтилата *O*-метилармепавина.

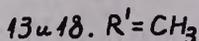
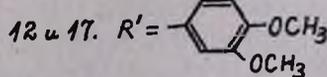
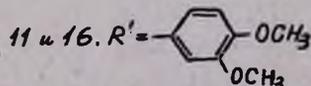
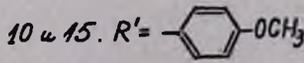
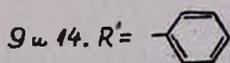
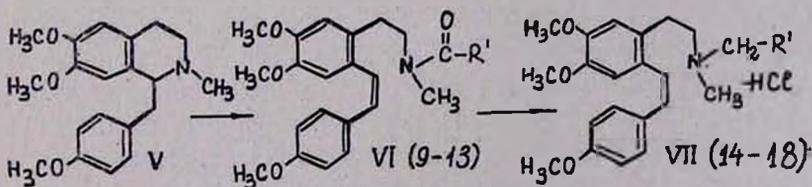
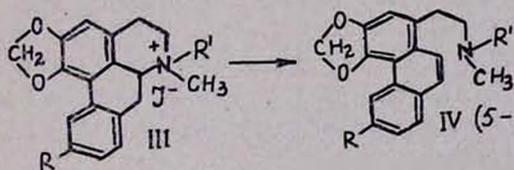


1 и 5. R = H, R' = CH₃.

2 и 6. R = H, R' = C₂H₅

3 и 7. R = OCH₃, R' = CH₃

4 и 8. R = OCH₃, R' = C₂H₅.



Экспериментальная часть

Хроматографирование веществ производилось в тонком слое окиси алюминия II степени активности (по Брокману) в системе хлороформ—этанол (30 : 1). Проявитель—пары йода. ИК спектры поглощения снимались в хлороформных растворах на спектрофотометре UR-10. Гидрохлориды получались прибавлением эфирного раствора хлористого водорода к спиртовым растворам оснований с последующей перекристаллизацией из спирта.

Йодалкилаты. Раствор основания в ацетоне и шестикратного количества алкилйодида кипятился 5—6 часов и выпавший йодалкилат перекристаллизовывался.

(±)-*Лауданозин.* 14,5 г йодметилата папаверина, с т. пл. 213—214° растворялось в смеси 150 мл концентрированной соляной кислоты и 1,1 л воды. К раствору в течение 3 часов прибавлялось при перемешивании и нагревании до 75° 45 г цинковой пыли. Смесь перемешивалась при 70—80° еще 28 часов, прибавлялось 150 мл соляной кислоты и 50 г цинковой пыли небольшими порциями. Перемешивание и нагревание продолжалось еще 50 часов. Раствор фильтровался горячим, охлаждался, подщелачивался 25%-ным водным аммиаком. Выделившееся основание экстрагировалось 3,5 л эфира. Эфирный раствор сушился над безводным сульфатом натрия, эфир отгонялся; остаток (светло-желтая кристаллическая масса с т. пл. 109—112°) перекристаллизовывался из метанола. Выход 7,3 г (67,2%) белых игольчатых кристаллов с т. пл. 114—115° (по литературным данным [6], т. пл. 114—115°). R_f 0,64. Найдено %: С 70,71; Н 7,46; N 3,69. $C_{21}H_{27}NO_4$. Вычислено %: С 70,76; Н 7,61; N 3,91.

Гидрохлорид, т. пл. 130° (из спирта). Найдено %: Cl 9,39. $C_{21}H_{28}ClNO_4$. Вычислено %: Cl 9,01.

Йодметилат, т. пл. 214—215° (из метанола), по данным [6], т. пл. 215°. Найдено %: I 25,41. $C_{22}H_{30}INO_4$. Вычислено %: I 25,09.

Йодэтиллат, т. пл. 192—194° (из метанола). Найдено %: I 25,03. $C_{23}H_{32}INO_4$. Вычислено %: I 24,06.

Дес-N-алкилоснования (1—8). 0,004 моля йодалкилата основания растворялось в 20 мл метанола и смешивалось с раствором 4 г едкого кали в 15 мл метанола. Смесь кипятилась 3 часа и упаривалась досуха при пониженном давлении. Остаток смешивался с 50 мл воды и исчерпывающе экстрагировался эфиром. Эфирный раствор сушился над безводным сульфатом натрия, эфир отгонялся. Оставшееся дес-N-алкилоснование перекристаллизовывалось до постоянной точки плавления и хроматографической чистоты (см. табл.).

Распаду подвергались: йодметилат и йодэтиллат О-метилармепамина с т. пл., соответственно, 132—134° [7], 183—184° [1], йодметилат (т. пл. 217—218°) и йодэтиллат (т. пл. 205—206° [2]) (+)-ремерина, йодметилат (т. пл. 220—222° [2]) и йодэтиллат (т. пл. 200—202° (+)-лаурелина, йодметилат и йодэтиллат (±)-лауданозина.

Таблица

| № формул | Молекулярная формула | Выход, % | Т. пл., °С | Значения R _f на хроматограмме | Анализ, % | | | | | | Т. пл. гидрoхлорида | Анализ, % | |
|----------|---|----------|---------------------|--|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|---------------------|-----------|---------|
| | | | | | С | | Н | | N | | | Cl | |
| | | | | | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | | вычислено | найдено |
| 1 | C ₂₁ H ₂₇ NO ₃ | 86,2 | 85—86а | 0,48 | 73,90 | 73,56 | 7,83 | 7,71 | 4,11 | 4,35 | 228—229 | 9,38 | 9,62 |
| 2 | C ₂₂ C ₂₈ NO ₃ | 74,3 | 826 | 0,51 | 74,33 | 74,04 | 8,22 | 7,91 | 3,94 | 4,29 | 178—179 | 9,04 | 9,47 |
| 3 | C ₂₂ H ₂₉ NO ₄ | 91,0 | 93 | 0,53 | 71,13 | 70,89 | 7,87 | 8,12 | 3,75 | 4,10 | 208—210 | 8,69 | 8,95 |
| 4 | C ₂₃ H ₃₁ NO ₄ | 83,4 | 106 | 0,52 | 71,65 | 71,28 | 8,10 | 7,77 | 3,63 | 3,97 | 189—192 | 8,40 | 8,28 |
| 5 | C ₁₉ H ₁₉ NO ₂ | 87,1 | 81—82в | 0,56 | 77,78 | 78,10 | 6,48 | 6,63 | 4,77 | 5,04 | 252—253 | 10,78 | 11,13 |
| 6 | C ₂₀ H ₂₁ NO ₂ | 80,5 | бесцветное масло | 0,61 | 78,14 | 77,81 | 6,88 | 7,13 | 4,55 | 4,72 | 229 (спек) | 10,31 | 10,54 |
| 7 | C ₂₀ H ₂₁ NO ₃ | 87,7 | 174г | 0,52 | 74,27 | 74,50 | 6,54 | 6,80 | 4,33 | 4,36 | 276—278 | 9,85 | 10,21 |
| 8 | C ₂₁ H ₂₃ NO ₃ | 79,2 | 115—116 | 0,55 | 74,75 | 74,35 | 6,87 | 6,98 | 4,15 | 3,96 | 258—260 | 9,48 | 9,15 |
| 9 | C ₂₇ H ₂₉ NO ₄ | 94 | 184—185 | 0,54 | 75,10 | 74,95 | 6,77 | 6,51 | 3,24 | 3,59 | — | — | — |
| 10 | C ₂₈ H ₃₁ NO ₃ | 73,1 | аморфн. | 0,54 | 72,86 | 72,52 | 6,77 | 7,19 | 3,03 | 3,34 | — | — | — |
| 11 | C ₂₈ H ₃₃ NO ₆ | 85,6 | аморфн. | 0,55 | 70,85 | 71,08 | 6,76 | 6,32 | 2,84 | 3,30 | — | — | — |
| 12 | C ₃₀ H ₃₃ NO ₇ | 84,2 | 138—140 | 0,56 | 69,02 | 70,33 | 6,76 | 7,10 | 2,68 | 2,95 | — | — | — |
| 13 | C ₂₂ H ₂₇ NO ₄ | 86 | масло | 0,61 | 71,51 | 71,80 | 7,36 | 6,96 | 3,78 | 3,39 | — | — | — |
| 14 | C ₂₇ H ₃₂ ClNO ₃ | 68,2 | 195—196 | 0,76д | 71,40 | 71,83 | 7,10 | 7,37 | 3,08 | 3,52 | 195—196 | 7,81 | 8,25 |
| 15 | C ₂₈ H ₃₄ ClNO ₄ | 71 | 121 | 0,69д | 69,48 | 69,37 | 7,08 | 7,30 | 2,89 | 3,31 | 121 | 7,32 | 7,88 |
| 16 | C ₂₉ H ₃₆ ClNO ₅ | 64 | 173—174 | 0,70д | 67,75 | 67,43 | 7,06 | 7,44 | 2,72 | 3,08 | 173—174 | 6,89 | 6,35 |
| 17 | C ₃₀ H ₃₈ ClNO ₆ | 73 | 158—160 | 0,65д | 66,22 | 66,01 | 7,04 | 7,41 | 2,57 | 2,82 | 158—160 | 6,51 | 6,88 |

а) По данным [7], т. пл. 86—87°. б) По данным [7], масло. в) По данным [2], т. пл. 81—82°. г) По данным [2], т. пл. 174°. д) Приведены R_f оснований.

Амиды (9—12). Смесь 1 г (0,003 моля) *O*-метилармепавина с 0,2 мл пиридина и 0,09 моля хлорангидрида ароматической кислоты нагревалась при 140—160° в течение 5 часов, охлаждалась до комнатной температуры и растворялась в 20 мл метанола. К раствору прибавлялось 5 мл 5%-ного раствора едкого натра. Смесь нагревалась 30 минут на кипящей водяной бане, упаривалась досуха при пониженном давлении; сухой остаток экстрагировался 50—100 мл бензола. Бензольный раствор промывался водой, а затем 30—50 мл 10%-ной серной кислоты, сушился безводным сульфатом натрия и бензол отгонялся. Остаток кристаллизовывался из эфира или пересаживался из бензола добавлением эфира. Все полученные амиды оптически неактивны, проявляются на хроматограмме в виде единичных пятен, в ИК спектре содержат сильные полосы поглощения в интервале 1640—1650 см^{-1} (табл.).

Гидрохлориды дес-N-арилметилоснований O-метилармепавина (14—17). К перемешиваемому раствору 0,01 моля алюмогидрида лития в 25 мл абсолютного эфира прибавлялся по каплям раствор 0,002 моля амида (9—12) в 20—30 мл абсолютного бензола с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. По окончании прибавления, на что требовалось 10—15 минут, смесь кипятилась 7—9 часов при перемешивании. По охлаждении реакционный комплекс разлагался 10 мл воды, осадок отсасывался, промывался на фильтре 100 мл эфира. Фильтрат промывался 20 мл воды, сушился безводным сульфатом натрия, упаривался до половины первоначального объема и подкислялся при охлаждении эфирным раствором хлористого водорода до сильно кислой реакции. Выпавший гидрохлорид перекристаллизовался из абсолютного спирта или кристаллизовался из спиртового раствора добавлением абсолютного эфира (см. табл.).

Амид (13). Раствор 1 г (0,003 моля) *O*-метилармепавина в 20 мл уксусного ангидрида кипятился 2 часа, затем упаривался при пониженном давлении досуха. Остаток растворялся в 50 мл бензола, бензольный раствор промывался поочередно 10%-ной серной кислотой, 5%-ным раствором едкого кали, водой, сушился над безводным сульфатом натрия; бензол отгонялся. Остаток — некристаллизующееся светло-коричневое масло — дважды пересаживался из эфирного раствора прибавлением петролейного эфира. Выход 0,95 г (86%). Масло не растворимо в кислотах, оптически неактивно и проявляется на хроматограмме в виде единичного пятна с R_f 0,60. Найдено %: С 71,80; Н 6,96; N 3,39, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_4$. Вычислено %: С 71,51; Н 7,36; N 3,78. В ИК спектре имеется сильная полоса поглощения при 1642 см^{-1} .

Дес-N-этил-O-метилармепавин (18). 0,74 г (0,002 моля) амида (13) восстанавливалось алюмогидридом лития вышеописанным образом. Получено 0,56 г (72%) гидрохлорида основания с т. пл. 176—178° (из спирт-эфира). Найдено %: Сl 9,36. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{ClNO}_3$. Вычислено %: Cl 9,04.

Подщелачиванием водного раствора гидрохлорида 5%-ным раствором едкого натра выделено свободное основание, которое экстрагировалось эфиром. Эфирный раствор сушился безводным сульфатом натрия и упаривался. Выпавшие белые игольчатые кристаллы перекристаллизовывались из абсолютного спирта. Т. пл. основания 82°; R_f 0,51. Проба смешения основания с дес-N-этил-O-метилармепавином, полученным гофманским распадом йодэтилата O-метилармепавина, не показала депрессии при плавлении. ИК спектры этих оснований подтвердили их полную идентичность.

ԱԼԿԱԼՈՒԴՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ՁԵՎԱՓՈՆՈՒՄ

II. O-ՄԵԹԻԼԱՐՄԵՊԱՎԻՆԻ, ԼԱՌԻՍԼՈՋԻՆԻ, ԲԵՄԵՐԻՆԻ և ԼԱՌԻՆԻՆԻ ԱՄԱՆՑԱԿՆԵՐ՝
ԲԱՑ ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԹԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՕՂԱԿՈՎ

Ա. Լ. ՄԱՋՈՅԱՆ, Վ. Հ. ՄԱՑԱԿԱՆՅԱՆ և Լ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ֆարմակոլոգիական հատկությունների փոփոխության ուսումնասիրության նպատակով սինթեզված են O-մեթիլարմեպավինի, լաուդանոզինի, բեմերինի ու լաուրելինի դես-N-մեթիլ (էթիլ) հիմքերը և O-մեթիլարմեպավինի դես-N-արիլմեթիլհիմքերը:

Ելանյութ հանդիսացող O-մեթիլարմեպավինը, բեմերինը, լաուդանոզինը և լաուրելինը անջատված են հալկական վալրի կակաչներից:

Օգտագործելով սովյալ ալկալոիդների չորրորդալին աղերի ճեղքումը, Հոֆմանի եղանակով ստացված են համապատասխան դես-N-ալիլհիմքերը: Տեղակալված արոմատիկ թթուների քլորանհիդրիդների հետ O-մեթիլարմեպավինի փոխազդմամբ ստացվել են օպտիկապես ոչ ակտիվ ամիդներ:

Վերջինները լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնված են մինչև համապատասխան դես-N-արիլմեթիլհիմքեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. А. Мнацаканян, Р. А. Алексаян, Н. О. Степанян, Арм. хим. ж., 20, 141 (1967).
2. С. Ю. Юнусов, В. А. Мнацаканян, С. Т. Акрамов, ДАН УЗССР, № 8, 43 (1961). № 12, 36 (1961).
3. В. А. Мнацаканян, С. Ю. Юнусов, ДАН УЗССР, № 3, 34 (1961).
4. К. Warnat, Ber., 58, 2768 (1925); Gadamer, Arch. Pharm., 249, 641 (1911); E. Späth, O. Hromatka, Ber., 62, 325 (1929); Gadamer, Knoch, Arch. Pharm., 259, 146 (1921).
5. S. N. Mc Geoch, T. S. Stevens, J. Chem. Soc, 1934, 1465.
6. L. E. Craig, D. S. Tarbell, J. Am. Chem. Soc., 70, 2784 (1948).
7. С. Ю. Юнусов, Р. А. Коновалова, А. П. Орехов, ЖОХ, 10, 641 (1940).

СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ
СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

IV. ИЗЫСКАНИЕ НОВЫХ, ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Е. АКОПЯН, В. К. БОЯДЖЯН, В. К. ЕРИЦЯН,
О. С. ЭГННЯН и Л. Р. МУСАЕЛЯН

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимерных пластиков

Поступило 18 X 1967

Предложен новый, смешанный катализатор для синтеза винилацетата в паровой фазе из ацетилена и уксусной кислоты. Установлена зависимость активности смешанного катализатора от соотношения и содержания ацетатов цинка и кадмия, температуры процесса и объемной скорости парогазовой смеси. Наиболее высокой активностью обладает катализатор, полученный пропиткой активированного угля марки АР-3 водным раствором ацетатов цинка и кадмия в соотношении 1:1.

Рис. 7, табл. 1, библиографические ссылки 11.

В промышленности при парофазном синтезе винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты в качестве катализатора используется ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь. В предыдущих сообщениях [1—3] был отмечен ряд серьезных преимуществ процесса синтеза винилацетата в псевдоожигенном слое катализатора перед синтезом в стационарном слое. Однако, независимо от способа ведения процесса, увеличение производительности катализатора имеет первостепенное значение. Изысканию новых, более активных катализаторов посвящены многие работы. По литературным данным, активными катализаторами, позволяющими повысить конверсию исходных компонентов и выход продуктов реакции, являются хроматы [4] и силикаты металлов [5, 6], цинковые соли дикарбоновых кислот [7] или их смеси.

В других патентах в качестве катализаторов рекомендуются адипинат цинка [8], ацетат кадмия, нанесенный на активированный уголь или на окись алюминия [9], фосфат кадмия [10], ацетат цинка с добавкой хлорида цинка [11], окисные катализаторы как, например, окись цинка и окись хрома с различными добавками [11].

Результаты, полученные при экспериментальной проверке активности описанных в литературе катализаторов, позволяют сделать следующие заключения.

1. Цинковые соли высших карбоновых или дикарбоновых кислот или их смеси с ацетатом цинка не имеют никакого преимущества перед ацетатом цинка. Наоборот, их плохая растворимость в воде вызывает определенные трудности при приготовлении соответствующего

щих катализаторов. Кроме того, использование солей высших жирных кислот в чистом виде или в смеси с ацетатом цинка приводит к загрязнению получаемого винилацетата-сырца высшими карбоновыми кислотами и их виниловыми эфирами, так как эти кислоты постепенно вытесняются из состава катализатора уксусной кислотой.

2. Фосфаты цинка или кадмия, нанесенные на различные носители, в том числе и на активированный уголь, слишком быстро (через несколько часов) теряют свою активность.

3. Ацетат кадмия на активированной окиси алюминия в одинаковых температурных условиях (180—230°) является гораздо менее активным, чем обычный цинкацетатный катализатор (на активированном угле).

4. Ацетат цинка с добавкой хлорида цинка не имеет существенного преимущества перед ацетатом цинка. Кроме того, хлористый цинк при работе постепенно превращается в ацетат цинка с выделением хлороводорода, наличие которого в системе весьма нежелательно из-за коррозии аппаратуры.

5. Активность сложных окисных катализаторов, предложенных Миядзава [11], несколько превосходит активность цинкацетатного катализатора (съем винилацетата 130 г/л·час вместо 90 г/л·час). Но при этом содержание кротонового альдегида в сырце достигает 2% вместо 0,1%. Это указывает на меньшую селективность сложного катализатора.

Таким образом, до настоящего времени наиболее эффективным катализатором для синтеза винилацетата с точки зрения съема продукта, срока работы катализатора и незначительного выхода побочных продуктов является промышленный катализатор, т. е. ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь.

В результате длительных поисков нам удалось установить, что смешанный катализатор, приготовленный нанесением смеси ацетата цинка и ацетата кадмия на активированный уголь, гораздо более активен, чем описанные в литературе катализаторы. Несмотря на то, что кадмияцетатный катализатор менее активен, чем цинкацетатный, активность смешанного катализатора почти в 1,6—1,7 раза превосходит активность цинкацетатного катализатора.

Активность и срок службы катализатора в значительной мере зависят также от природы и качества носителя. Из испытанных нами многочисленных носителей (силикагель, пемза, диатомитовый кирпич, окись алюминия, активированный уголь различных марок) наиболее активным оказался активированный уголь марки АР-Зд. Поэтому в настоящей работе приводятся лишь данные, полученные при использовании смешанного катализатора, приготовленного пропиткой активированного угля марки АР-Зд, водным раствором смеси ацетатов цинка и кадмия.

Экспериментальная часть

Испытания активности смешанного катализатора проводились на лабораторной установке, принципиальная технологическая схема которой приведена на рисунке 1.

Определялась зависимость активности катализатора от соотношения ацетатов цинка и кадмия и общего содержания ацетатов в нем, а также температуры синтеза и соотношения ацетилен и уксусной кислоты в парогазовой смеси. Определялась также зависимость производительности катализатора и конверсии уксусной кислоты от объемной скорости парогазовой смеси. Активность испытуемых образцов смешанного катализатора характеризовалась съемом винилацетата и конверсией исходной уксусной кислоты.

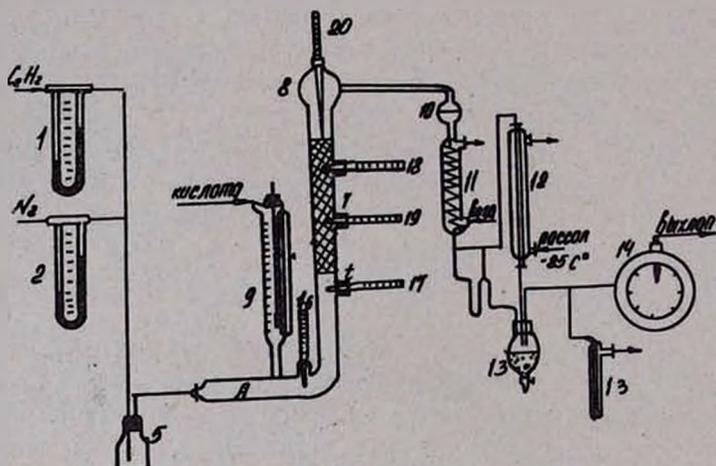


Рис. 1. Схема лабораторной установки синтеза сложных виниловых эфиров в псевдооживленном слое катализатора.

Технологическая схема лабораторной установки синтеза винилацетата в кипящем слое катализатора. Ацетилен из коллектора, пройдя реометр 1 и смеситель 5, поступает в испаритель 4, куда из мерника-дозатора 9 подается также уксусная кислота. Образовавшаяся в испарителе парогазовая смесь, пройдя через подогреватель 5, где подогревается до температуры реакции, поступает в реактор 7. Подогреватель отделен от реакционной зоны стеклянной пластинкой 6, на которую насыпается испытуемый катализатор. Температура испарителя, подогревателя и реактора поддерживается электронагревательными спиралями, обмотанными на наружные стенки аппаратов, нагрузка на которых регулируется автотрансформаторами, подключенными к контактному термометру.

Для предотвращения больших колебаний температур в слое катализатора реактор имеет две обогревательные спирали: первая спираль включается через автотрансформатор постоянно при низкой нагрузке, а вторая подключается к контактному термометру. Этим обес-

печивается поддержание температуры в реакционной зоне с колебанием на $\pm 0,5^\circ$ от заданной.

Проконтактировавшаяся парогазовая смесь, пройдя через расширитель 8 и фильтр 10, поступает на конденсацию последовательно в водяной 11 и рассольный 12 холодильники. Конденсат из обоих холодильников стекает в сборник сырья 13. Несконденсировавшиеся газы после рассольного холодильника 12, пройдя газовый счетчик 14, выбрасываются в атмосферу.

Опыты проводились без рецикла, поэтому для определения уноса винилацетата и уксусной кислоты с отходящими газами определенное количество последних пропускалось через поглотитель 13, заполненный метанолом.

В реактор загружалось 100 мл, а в отдельных опытах 150 и 200 мл смешанного катализатора с насыпным весом 0,62—0,68 г/мл·час (в зависимости от содержания ацетатов цинка и кадмия в нем) и грануляционным составом 0,14—0,25 мм.

Во всех опытах измерялись количества подаваемых уксусной кислоты, ацетилена и полученного конденсата, а также определялось содержание уксусной кислоты и винилацетата в конденсате. В некоторых опытах полученные конденсаты подвергались полному хроматографическому анализу, для определения выходов побочных продуктов реакции.

Зависимость активности смешанного катализатора от его состава. Использованные в опытах данной серии образцы катализатора содержали 30% смеси ацетатов цинка и кадмия, содержание которых в отдельных образцах варьировалось в пределах от 0 до 30%. Испытания одного и того же образца производились при различных температурах (180, 200 и 220°).

Результаты изображены в виде графика (рис. 2).

Приведенные данные показывают, что кадмийацетатный катализатор менее активен, чем цинкацетатный, однако смешанный катализатор обладает гораздо более высокой активностью.

Активность катализатора с повышением концентрации ацетата кадмия в нем растет, доходит до максимума, а затем падает. Таким образом, наиболее высокой активностью обладает катализатор, представляющий собой ацетат цинка и ацетат кадмия с весовым соотношением 1:1. При этом съём винилацетата составляет при 180, 200 и 220° соответственно 158, 310, 640 г/л час, т. е. примерно в 1,6—1,7 раза больше, чем съём винилацетата на цинкацетатном катализаторе.

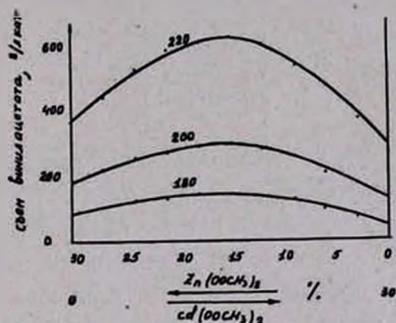


Рис. 2. Зависимость активности катализатора от соотношения ацетатов цинка и кадмия при суммарном содержании ацетатов 30%.

Скорость реакции синтеза винилацетата из ацетилен и уксусной кислоты, независимо от состава катализатора, с повышением температуры процесса увеличивается весьма уверенно, что отчетливо видно из значений температурного коэффициента скорости реакции, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость скорости реакции от температуры

| Температура, °С | Съем винилацетата, г/л·час | Константа скорости реакции, г·мол./л·сек. $K \cdot 10^{-4}$ | Температурн. коэффициент скорости реакции | Среднее значение | Примечание |
|-----------------|----------------------------|---|---|------------------|---|
| 170 | 108 | 3,48 | | | |
| 180 | 158 | 5,10 | 1,46 | | |
| 190 | 210 | 6,76 | 1,33 | | |
| 200 | 312 | 10,10 | 1,36 | 1,41 | |
| 210 | 420 | 13,60 | 1,36 | | Смешанный катализатор с соотнош. ацетатов 1:1 |
| 220 | 645 | 20,70 | 1,52 | | |

Полученное сравнительно небольшое среднее значение температурного коэффициента скорости образования винилацетата (1,41) может быть результатом многостадийности процесса. В данном случае каждому акту химической реакции предшествует хемосорбция исходных компонентов поверхностью катализатора, а после образования молекулы винилацетата следует ее десорбция с поверхности катализатора.

Из вышеизложенного вытекает, что при различных температурах разные стадии могут лимитировать скорость общего процесса.

Зависимость активности катализатора от содержания смеси ацетатов цинка и кадмия. В опытах данной серии использовались образцы катализаторов, суммарное содержание ацетатов цинка и кадмия в которых варьировалось в пределах от 10 до 40%, но при постоянном соотношении компонентов (1:1). Опыты проводились при 200° и мольном соотношении ацетилен к уксусной кислоте 3:1.

Данные изображены в виде графика (рис. 3).

Как вытекает из приведенных данных, съем винилацетата увеличивается с повышением концентрации смеси ацетатов цинка и кадмия в катализаторе до 30—35%. Увеличение же содержания солей от 35 до 40%, наоборот, приводит к уменьшению активности катализатора. Такое поведение, очевидно, можно объяснить изменением соотношения общей и свободной поверхности катализатора. Удельная поверхность носителя, т. е. активированного угля марки АГ-Зд, при грануляционном составе 0,14—0,25 мм составляет примерно 1350 м²/г. Удельная же поверхность катализатора на указанном активированном угле уменьшается с увеличением содержания солей в нем, что отчетливо видно из данных графика (рис. 4).

При суммарном содержании смеси ацетатов цинка и кадмия в катализаторе 30—35% и среднем размере молекул указанных ацетатов 38 \AA^2 мономолекулярный слой ацетатов в 1 г катализаторе составлял бы 330—390 м^2 .

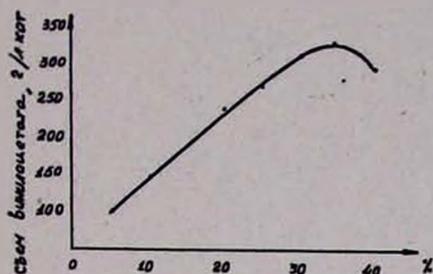


Рис. 3. Зависимость активности катализатора от суммарного содержания ацетатов цинка и кадмия в нем, %.

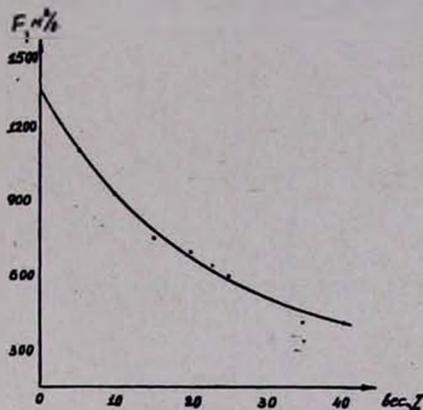


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности катализатора от содержания ацетатов.

Если допустить, что на поверхности носителя соли осаждаются мономолекулярным слоем, то свободная поверхность готового катализатора должна была составить 800—1000 $\text{м}^2/\text{г}$. Однако, по экспериментальным данным, она несколько меньше (400—600 $\text{м}^2/\text{г}$), что, возможно, объясняется закупоркой некоторой части микрокапилляров носителя кристалликами солей. Уменьшение же активности катализатора при увеличении концентрации смеси солей выше 35—40% указывает на наличие оптимального соотношения между свободной и занятой солями поверхностями катализатора.

С этой точки зрения при выборе активных катализаторов исключительно важное значение приобретает также величина удельной поверхности носителя. Чем больше удельная поверхность одного и того же носителя, тем больше оптимальная концентрация солей и, следовательно, активность катализатора. Прямым доказательством этого положения является значительное различие в активностях одних и тех же катализаторов, носителями которых являются активированные угли различных марок, имеющие различные удельные поверхности.

Зависимость производительности катализатора от объемной скорости парогазовой смеси. Ранее [1] было показано, что оптимальным молекулярным соотношением ацетилен:уксусная кислота при синтезе винилацетата на цинкацетатном катализаторе является 6:1, которое несколько уменьшается с повышением температуры процесса. Однако картина совершенно изменяется при ведении синтеза на новом, смешанном катализаторе; оптимальное молекулярное соотношение ацетилен:уксусная кислота снижается от 5—6:1 до 2—3:1. Поэтому опыты данной серии проводились при соотношении ацетилена к уксусной кислоте 2,5:1. Объемная же скорость парогазовой смеси изменялась в пределах от 200 до 1600 л/л·час при постоянной тем-

пературе (200°). Нижний предел объемной скорости лимитируется условиями псевдооживления слоя катализатора.

Результаты изображены в виде графика (рис. 5).

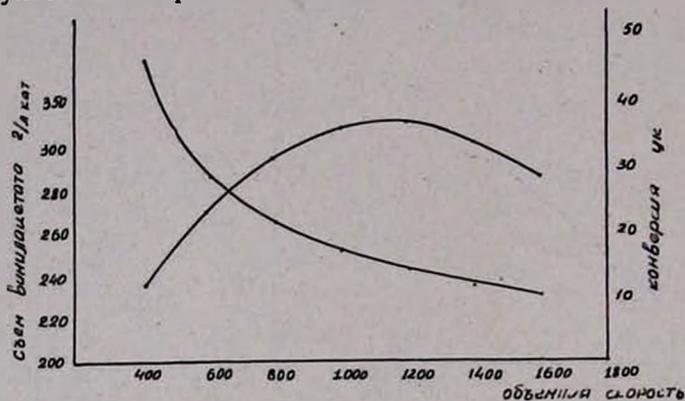


Рис. 5. Зависимость производительности катализатора и конверсии уксусной кислоты от объемной скорости парогазовой смеси.

Приведенные данные показывают, что с повышением объемной скорости парогазовой смеси до 1200 л/л-час производительность катализатора растет, но при этом имеет место снижение конверсии уксусной кислоты. Дальнейшее повышение объемной скорости приводит к некоторому снижению производительности катализатора.

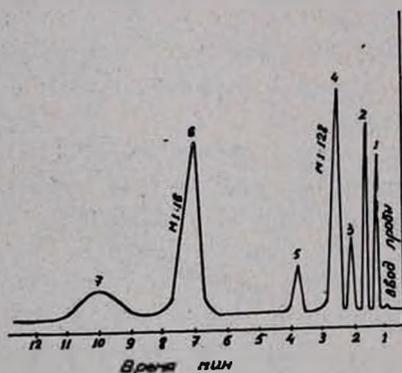


Рис. 6. Хроматограмма винилацетата-сырца, полученного на цинкацетатном катализаторе. 1. ацетилен; 2. ацетальдегид; 3. ацетон; 4. винилацетат; 5. кротоновый альдегид; 6. уксусная кислота; 7. этилидендиацетат.

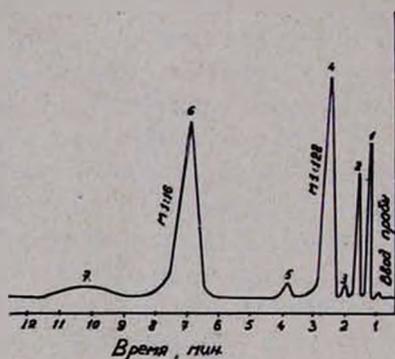


Рис. 7. Хроматограмма винилацетата-сырца, полученного на смешанном катализаторе (цинкацетат + кадмийацетат). 1. ацетилен; 2. ацетальдегид; 3. ацетон; 4. винилацетат; 5. кротоновый альдегид; 6. уксусная кислота; 7. этилидендиацетат.

Использование смешанного катализатора, позволяющего вести процесс при более низких температурах, приводит к улучшению также качественных показателей винилацетата-сырца. Характерные хроматограммы винилацетата-сырца, полученного на цинкацетатном и смешанном катализаторах, приведены на рисунках 6 и 7.

Как видно из приведенных рисунков, содержание нежелательных примесей, т. е. ацетальдегида, ацетона, кротонового альдегида и этилидендиацетата, в сырце, полученном на смешанном катализаторе (рис. 7), значительно меньше, чем в сырце, полученном на обычном цинкацетатном катализаторе (рис. 6).

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ԿԱՏԱԼԻՉԱՏՈՐԻ «ԵՌԱՑՈՂ» ՇԵՐՏՈՒՄ

IV. ՆՈՐ, ԷՅԵԿՑԻՎ ԿԱՏԱԼԻՉԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՐՈՆՈՒՄ

Հ. Ե. ՉԱԿՈՐՅԱՆ, Վ. Կ. ԲՈՅԴՅԱՆ, Վ. Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Օ. Ս. ԷԳԻՆՅԱՆ և Լ. Ռ. ՄՈՒՍԱԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Դոկորշի ֆազում քացախաթթվից և ացետիլենից կատալիզատորի «եռագող» շերտում վինիլացետատի ստացման համար առաջարկված է նոր կատալիզատոր, պատրաստված ակտիվացած ածուխի վրա ցինկի և կադմիումի ացետատների համատեղ նստեցմամբ:

Որոշված է նոր, խառը կատալիզատորի ակտիվության կախումը նրա մեջ ցինկի ացետատի և կադմիումի ացետատի ընդհանուր պարունակությունից ու նրանց հարաբերակցությունից, ինչպես նաև սինթեզի ջերմաստիճանից և դազ գոլորշի խառնուրդի ժավալալին արագությունից: Որոշված է նաև կատալիզատորի տեսակարար մակերեսի կախումը նրա մեջ պարունակող աղեղի ընդհանուր տոկոսից:

Վինիլացետատ-հումուլթի քրոմատոգրաֆիական անալիզները ցույց են տվել, որ նոր կատալիզատորը վինիլացետատի ստացման ռեակցիայի նկատմամբ մեծ ընտրողականություն ունի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Е. Бадалян, В. К. Бояджян, Л. С. Григорян, В. К. Ерицян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20, 68 (1967).
2. А. Е. Акопян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян, Арм. хим. ж., 21, 622 (1968).
3. В. К. Бояджян, А. Е. Акопян, В. К. Ерицян, Арм. хим. ж., 21, 812 (1968).
4. S. Mijazawa, Япон. пат., 57, 3362; С. А., 52, 6395i (1958).
5. S. Mijazawa, Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 39 (1963), С. А., 59, 9371d (1963).
6. Патент США, 3.031.496 (1963); С. А., 57, 12328a (1962).
7. Патент США, 2.932.663 (1960); С. А., 54, 11996d (1960).
8. Анг. патент 902.866 (1962); С. А., 58, 1355 (1963).
9. Патент США, 2.398.820 (1946); С. А., 40, 4392s (1946); Анг. патент 578.404 (1954); С. А., 41, 2072f (1947).
10. Анг. патент 633.681 (1941); С. А., 45, 3412b (1951).
11. S. Mijazawa, Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 485 (1965); С. А., 63, 5523h (1965).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.612+678.742.2

АДГЕЗИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Р. Г. АРШАКУНИ, Р. А. МКРТЧЯН, Г. А. ГАБРИЕЛЯН и В. А. ГОЛЬДИН

Институт физических исследований АН Армянской ССР,
 Ереванский химкомбинат им. С. М. Кирова

Поступило 29 III 1968

Полиэтилен (ПЭ), как известно, обладает малой величиной адгезии к металлу, что затрудняет его использование в качестве защитных покрытий. Для повышения адгезии ПЭ его обычно модифицируют либо привитой сополимеризацией [1], либо радиационным облучением [2, 3].

В работе [2] путем термообработки до расплавления облученных на воздухе гамма-радиацией полиэтиленовых покрытий (из нестабилизированного ПЭ) удалось достичь максимальной адгезии ПЭ покрытия на алюминиевой подложке от 1,2 кг/см (до терморadiационной обработки) до 3,2 кг/см. Толщина покрытия составляла 600 мк, доза гамма-облучения 43,4 Мрад. Авторы считают, что этот метод может иметь промышленное значение.

В настоящем сообщении приводятся предварительные данные по адгезионным свойствам ПЭ пленок, модифицированных радиационной прививкой хлоропреном (ХП). Для модификации применялась нестабилизированная ПЭ пленка толщиной 40 ± 15 мк (ТТ по ГОСТу 10354—63).

Методом отрыва была исследована адгезия модифицированного полиэтилена (МПЭ), склеенного с металлом (железо) системой двух видов хлорнаиритовых клеев. Последние имеют высокую адгезию как к металлу, так и к привитой части МПЭ.

Таблица

Адгезия модифицированного полиэтилена к железу для образцов с различной величиной прививки (% вес. хлоропрена) — среднее из трех изменений

| Система клеев | А д г е з и я, кг/см | | |
|--|----------------------|----------|---------|
| | 37% вес. | 20% вес. | 8% вес. |
| Хлорнаиритовый | 3,9 | 4,3 | 5,6 |
| Хлорнаирит+клей из наирита НТ со смолой 101 к | 3,0 | 6,0 | 3,0 |

Обычно привитые сополимеры с разветвленной структурой привитой части обладают более высокой адгезией по сравнению со сшитыми структурами [1, 2]. Образцы МПЭ с 8 и 20% прививки характеризуются большей степенью разветвленности привитой части по условиям получения, чем образец с 37% прививки ХП. Вследствие этого они имеют более высокую адгезию. Применение термообработки покрытия, вероятно, повысит наблюдавшуюся адгезию МПЭ в соответствии с результатами работы [1].

В заключение укажем на возможность односторонней модификации полиэтиленовой пленки. Это позволит создавать покрытие на металле с сохранением с внешней стороны покрытия высокой механической и химической стойкости ПЭ к различным агрессивным средам (кислотам, щелочам).

Л И Т Е Р А Т У Р А

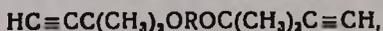
1. Радиационная химия полимеров, сборник, изд. „Наука“, Москва, 1961 г.
2. В. Я. Кабанов, З. П. Грозинская, П. И. Зубов, В. И. Спицын, Перспективы использования ионизирующих излучений для повышения адгезии полимерных покрытий, Материалы доклада на Всесоюзном совещании по прикладной радиационной химии, ноябрь, 1965 г., г. Обнинск.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 54—126+547.317.8

СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
 ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ
 α,ω - ДИАЦЕТИЛЕНОВ

Одним из существенных недостатков метода окислительной дегидрополиконденсации α,ω -диацетиленовых соединений является нерастворимость образующихся при этом полимеров, что в известной мере затрудняет изучение их свойств и строения. Образование нерастворимых полимеров при поликонденсации диацетиленов с концевыми пропаргиловыми группами [1], по нашему мнению, связано с протеканием побочных реакций поперечного сшивания за счет активного водорода, находящегося в α -положении к тройной связи. С целью подтверждения этого предположения изучена окислительная дегидрополиконденсация ряда диацетиленовых соединений с концевыми третичными ацетиленовыми группировками, в частности, типа



где $\text{R}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CHONCH}_2, \text{CONH}(\text{CH}_2)_n\text{NHCO}$.

Реакция поликонденсации осуществлена с помощью кислорода в растворе пиридина в присутствии однохлористой меди при 30°. Найдено, что диацетилены указанной структуры, в противоположность дипропаргиловым производным, образуют исключительно растворимые плавкие полимеры без содержания остаточной меди. Характеристическая вязкость полученных полимеров в зависимости от природы R составляет 0,08—0,42. Молекулярные веса этих полимеров, определенные по концевым ацетиленовым группам, на порядок превышают значения таковых, измеренных эбулиоскопическим методом. Такое расхождение молекулярных весов можно объяснить циклизацией линейных цепей по концевым ацетиленовым связям с образованием полимерных макроциклов. В пользу образования полимерных макроциклов говорит также тот факт, что повторная окислительная дегидрополиконденсация полученных полимеров не приводит к заметному увеличению молекулярного веса.

Институт органической химии АН АрмССР

Поступило 13 I 1969

Л. А. АКОПЯН
 С. Б. ГЕВОРКЯН
 С. Г. МАЦОЯН

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Усп. хим., 32, 509 (1963).

Ընդհանուր և ֆիզիկական Բիմիա

Վ. Վ. Վարդից, Ս. Գ. Ջավուկյան, Վ. Է. Միշել, Ա. Մ. Շևյակով, Յու. Պ. Քար-
սկով — $K_2O-ZnO-SiO_2$ սխտեմի ապակիների կառուցվածքի ուսումնա-
սիրում իկ սպեկտրակոպիայի մեթոդով 765

Լ. Վ. Խամակյան — Թիոմիզանյուլթի մի քանի ածանցյալների ներ- և միջմուկեզու-
լային առցիսցիաների մասին: II. 770

Վ. Հ. Դանիելյան, Վ. Գ. Բարխուդարյան, Ա. Կ. Մացոյան, Ա. Ե. Սարգսյան — Հիդ-
րոսիլ- և կարբոքսիլ սարունակող պոլիմերների կառուցվածքի հետազոտում
լուծույթներում: I. Գոլիդիմեթիլվինիլէթիլնիլկարբինոլի պոլիդիսպերսու-
թյունը, հիդրոլիսմիկական վարքը և լուսացրումը 774

Ա. Լ. Մնջոյան, Յ. Ե. Աղաջանյան, Ռ. Թ. Գրիգորյան — Կենսաբանորեն ակտիվ միա-
ցությունների մասս-սպեկտրները: I. Ամինսպիրտների էսթերների մասս-
սպեկտրաչափական ուսումնասիրություն 779

Անօրգանական և անօրգանական Բիմիա

Վ. Մ. Քառայան, Ա. Ն. Հովսեփյան, Վ. Ժ. Արծրունի — Հիմնային ներկանյութ՝ մե-
թիլային կանաչի հետ թալիումի ըլորիդային կոմպլեքսի փոխազդեցություն
ուսումնասիրություն 786

Օրգանական Բիմիա

Օ. Հ. Սարգսյան, Վ. Ա. Հարությունյան, Մ. Տ. Դանդյան, Մ. Գ. Ջալիջյան — Ն-լակ-
տոնների սինթեզ: V. ալ-Տեղակալված Ն-կարբոնիկտոնների սինթեզ 791

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Ե. Բաղդյան, Ռ. Ա. Ալեքսանյան, Մ. Տ. Բիսիյան — Մի քանի
β-դերիվատիվացված պրոպիլգուանիդինների ստացում 795

Վ. Հ. Բաբայան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Ա. Վ. Տողանյան — Հալոգեն պարունակող դիե-
նային միացությունների ըլորարիում: II. 1-Ֆենիլ- և 1-2(β)-նաֆթիլ-2,3,4-
տրիբրոբուտեն-2-ների սինթեզ և նրանց մի քանի փոխարկումները 805

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Լ. Վ. Աղաբաբյան, Ռ. Ա. Ալեքսանյան, Ս. Ս. Վա-
սիլյան — Հետազոտություններ պ-ալիլօքսիդենոնական թթուների բնագավա-
ռում: XXXVI. 3,4-Դիալիլօքսիդենոնական թթուների շարքի մի քանի ամինա-
ամիդներ 809

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Հ. Խորենյան — Հետազոտություններ պ-ալիլ-
օքսիդենոնական թթուների ածանցյալների բնագավառում: XXXVII. 3,4-Դի-
ալիլօքսիդենոնական թթուների մի քանի ամինաէսթերների սինթեզ 812

Ա. Լ. Մնջոյան, Մ. Տ. Գրիգորյան, Ն. Ե. Հակոբյան — Հետազոտություններ ֆուրանի
ածանցյալների բնագավառում: XXXVIII. 5-Դիալիլամինամեթիլ տետրա-
հիդրոֆուրոբիլիպերոլների մի քանի էսթերներ 818

Ա. Լ. Մնջոյան, Տ. Ու. Հակոբյան, Հ. Ա. Սանասարյան, Լ. Ա. Կյուրոյան, Ս. Ն. Հաս-
րաբյան — Հետազոտություններ ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում:
XXXVI. 5-Տեղակալված ֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի քանի ամինա-
ամիդներ 825

Ջ. Վ. Խայան, Ա. Գ. Թերզյան, Գ. Տ. Թաղևոյան — Ինդոլի ածանցյալներ: XXXVI:
2-Մեթիլ-3-ալիլինդոլ-5-կարբոնաթթուների հիդրոգիդներ և ֆենիլպիպերա-
զիդներ 830

Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Ս. Կրամեր — Գիրիմիդինի ածանցյալներ: Տեղակալված 5-(2-
ալիլօքսի-5-բրոմբենզիլ)պիրիմիդիններ 835

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Լ. Ս. Հարությունյան — Ալիլալիդների կառուց-
վածքի ձևափոխում: II. Օ-Մեթիլարմեպալինի, լաուդանոլինի, բեմերինի և
լաուրելինի ածանցյալներ՝ բաց տետրահիդրոպիրիդինային օզակով 842

Քիմիական սեկնուրդիտ

| | |
|---|-----|
| Հ. Ն. Հակոբյան, Վ. Կ. Բոյաջյան, Վ. Կ. Երիցյան, Օ. Ս. Էգիճյան, Լ. Ռ. Մուսանյան — Վիճակագրական հետազոտություններ կատարվող գիտությունների բնագործ շերտում: IV. Նոր, էֆ-էկտիվ կատարվող գիտությունների որոնում | 848 |
|---|-----|

Կարճ հաղորդումներ

| | |
|---|-----|
| Ռ. Գ. Արշակունի, Ռ. Ա. Մկրտչյան, Գ. Ա. Գաբրիելյան, Վ. Ա. Գոլդին — Ձեռագրի մասին պոլիէթիլենի ազդեցիկան | 850 |
|---|-----|

Նամակներ խմբագրությանը

| | |
|--|-----|
| Լ. Ա. Հակոբյան, Ս. Բ. Գևորգյան, Ս. Գ. Մացոյան — Լուծելի մակրոցիկլիկ պոլիմերների սինթեզի օքսիդացումը և օքսիդացումից շեղումը | 858 |
|--|-----|

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

| | |
|---|-----|
| <i>В. В. Варгин, С. Г. Джавуцян, В. Э. Мишель, А. М. Шевяков, Ю. П. Тарлаков</i> — Исследование структуры стекол системы $K_2O-ZnO-SiO_2$ методом ИК спектроскопии | 765 |
| <i>Л. В. Хажакян</i> — О некоторых внутри- и межмолекулярных ассоциациях производных тиомочевны. II. | 770 |
| <i>В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян, А. Е. Сардарян</i> — Исследование структур гидроксил- и карбоксилсодержащих полимеров в растворах. I. Полидисперсность, гидродинамическое поведение и светорассеяние полидиметилвинилэтилкарбинола | 774 |
| <i>А. Л. Мнджоян, Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян</i> — Масс-спектры биологически активных соединений. I. Масс-спектрометрическое исследование аминокислот | 779 |

Неорганическая и аналитическая химия

| | |
|---|-----|
| <i>В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арцруни</i> — Исследование взаимодействия хлоридного комплексного аниона таллия (III) с основным красителем — метиловым зеленым | 786 |
|---|-----|

Органическая химия

| | |
|--|-----|
| <i>Օ. Ա. Տարկիսյան, Վ. Տ. Արտյունյան, Մ. Թ. Դանյան, Մ. Գ. Յալիսյան</i> — Синтез δ-лактонов. V. Получение α,δ-замещенных-δ-капролактонов | 791 |
| <i>Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Ե. Բաճալյան, Ք. Ա. Ալեքսանյան, Մ. Թ. Բիսյան</i> — Синтез некоторых β,γ-дизамещенных пропилгуанидинов | 795 |
| <i>Վ. Օ. Բաբայան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Տ. Վ. Ծոցանյան</i> — Хлорарилрование галогенсодержащих диеновых соединений. II. Синтез 1-фенил- и 1-α(β)-нафтил-2,3,4-трихлорбутенов-2 и их некоторые превращения | 805 |
| <i>Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Լ. Յ. Կազարյան, Ք. Ա. Ալեքսանյան, Տ. Տ. Վասիլյան</i> — Исследования в области синтеза производных п-алкоксибензойных кислот. XXVI. Некоторые аминокислоты ряда 3,4-диалкоксибензойных кислот | 809 |
| <i>Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Ա. Խորենյան</i> — Исследования в области производных п-алкоксибензойных кислот. XXVII. Некоторые аминокислоты 3,4-диалкоксибензойных кислот | 812 |

| | |
|---|-----|
| <i>А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, Н. Е. Акопян</i> — Исследования в области производных фурана. XXXVI. Некоторые сложные эфиры 5-диалкиламинометил-тетрагидрофуруриловых спиртов | 818 |
| <i>У. Л. Мнджоян, Т. Р. Акопян, А. А. Санасарян, Л. А. Коломян, С. Н. Асратян</i> — Исследования в области производных фурана. XXXVII. Некоторые аминокамиды 5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот | 825 |
| <i>Э. В. Есаян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные индола. XXVI. Гидразиды и фенилпиперазиды 2-метил-3-алкилиндол-5-карбоновых кислот | 830 |
| <i>А. А. Ароян, М. С. Крамер</i> — Производные пиримидина. XIII. Замещенные 5-(2'-алкокси-5'-бромбензил)пиримидины | 835 |
| <i>А. Л. Мнджоян, В. А. Мнацаканян, Л. С. Арутюнян</i> — Модификация структур алкалоидов. II. Производные О-метилдармепамина, лауданозина, ремерина и лаурелина с раскрытым тетрагидропиридиновым кольцом | 842 |

Химическая технология

| | |
|---|-----|
| <i>А. Е. Акопян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян, О. С. Эгинян, Л. Р. Мусаелян</i> — Синтез винилацетата в псевдооживленном слое катализатора. IV. Изыскание новых, эффективных катализаторов | 848 |
|---|-----|

Краткие сообщения

| | |
|--|-----|
| <i>Р. Г. Аршакуни, Р. А. Мкртчян, Г. А. Габриелян, В. А. Гольдин</i> — Адгезия модифицированного полиэтилена | 856 |
|--|-----|

Письма в редакцию

| | |
|--|-----|
| <i>Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян</i> — Синтез растворимых макроциклических полимеров окислительной дегидрополиконденсацией α,ω -диациетиленов | 858 |
|--|-----|

CONTENTS

General and Physical Chemistry

| | |
|--|-----|
| <i>V. V. Vargin, S. G. Javuktsian, V. E. Mishel, A. M. Shevyakov, Yu. P. Tarlakov</i> — Studies on the Structure of $K_2O-ZnO-SiO_2$ Glasses by IR-Method | 765 |
| <i>L. V. Khazhakian</i> — Intra- and Intermolecular Associations of Thiourea Derivatives. II. | 770 |
| <i>V. A. Daniellian, V. G. Barkhudarian, S. G. Matsoyan, A. E. Sardarian</i> — Studies on the Structure of Hydroxyl and Carboxyl Containing Polymers in Solutions. I. Polydispersity, Hydrodynamic Behaviour, and Light Scattering of Polydimethylvinylethynylcarbinol | 774 |
| <i>A. L. Mnjolan, Ts. E. Aghajanian, R. T. Grigorian</i> — Mass-Spectra of Biologically Active Compounds. I. Mass-Spectrometric Studies on Aminoalcohols | 779 |

Inorganic and Analytical Chemistry

| | |
|--|-----|
| <i>V. M. Tarayan, E. N. Ooseplan, V. Zh. Artsruni</i> — Interaction of Thallium (III) Chloride Anion Complex with Methyl Green | 786 |
|--|-----|

Organic Chemistry

| | |
|---|-----|
| <i>O. A. Sarkisian, V. S. Arutyunian, M. T. Dangian, M. G. Zallintan</i> — Synthesis of δ -Lactones. V. Preparation of α,δ -Substituted- δ -Caprolactones | 791 |
|---|-----|

| | |
|--|-----|
| <i>A. L. Mnjoyan, V. S. Badallan, R. A. Alexanlan, M. T. Bkhtyan</i> — Synthesis of β,γ -Disubstituted Propylguanidines | 795 |
| <i>V. O. Babayan, L. G. Grigortan, S. V. Toganian</i> — Chloroarylation of Halogen Containing Dienic Compounds. II. Synthesis of 1-Phenyl- and 1- α (3)-Naphthyl-2,3,4-Trichlorobutenes-2 and their Transformations | 805 |
| <i>A. L. Mnjoyan, V. G. Afrtklan, L. Z. Kazartan, R. A. Alexanlan, S. S. Vusillan</i> — Studies on the Synthesis of the Derivatives of <i>p</i> -Alkoxybenzoic Acids. XXVI. Aminoamides of 3,4-Dialkoxybenzoic Acids | 809 |
| <i>A. L. Mnjoyan, V. G. Afrtklan, G. A. Khorenian</i> — Studies on the Synthesis of the Derivatives of <i>p</i> -Alkoxybenzoic Acids. XXVII. Aminoesters of 3,4-Dialkoxybenzoic Acids | 812 |
| <i>A. L. Mnjoyan, M. T. Grigortan, N. E. Akoplan</i> — Studies on Furan Derivatives. XXXVI. Esters of 5-Dialkylaminomethyl-tetrahydrofurfuryl Alcohols | 818 |
| <i>A. L. Mnjoyan, T. R. Akoplan, A. A. Sanasarian, L. A. Kolotian, S. N. Asratian</i> — Studies on Furan Derivatives. XXXVII. Aminoamides of 5-Substituted Furan-2-carboxylic Acids | 825 |
| <i>Z. V. Esayan, A. G. Terzlan, G. T. Tatevosian</i> — Indole Derivatives. XXVI. Hydrazides and Phenylpiperazides of 2-Methyl-4-alkylindole-5-carboxylic Acids | 830 |
| <i>A. A. Haroyan, M. S. Kramer</i> — Pyrimidine Derivatives. XIII. Substituted 5-(2'-Alkoxy-5'-bromobenzyl)pyrimidines | 835 |
| <i>A. L. Mnjoyan, V. A. Mnatsakanian, L. S. Arutyunian</i> — Structural Modification of Alkaloids. II. Derivatives of O-Methylarmepavine, Laudanosine, Remerine and Laureline with Open Tetrahydropyridine Ring | 842 |

Chemical Technology

| | |
|--|-----|
| <i>A. E. Akoplan, V. K. Boyajlan, V. K. Erttslan, O. S. Eginian, L. R. Mu-saellan</i> — Vinyl Acetate Synthesis In Pseudoliquid Layer of Catalyst. IV. Search of New and Effective Catalysts | 848 |
|--|-----|

Short Communications

| | |
|--|-----|
| <i>R. G. Arshakuni, G. A. Mkrtychyan, G. A. Gabriellan, V. A. Goldin</i> — Adhesion of Modified Polyethylene | 856 |
|--|-----|

Letters to the Editor

| | |
|--|-----|
| <i>L. A. Akoplan, S. B. Gevorkian, S. G. Matsoyan</i> — Synthesis of Soluble Macro-cyclic Polymers by Oxidative Dehydropolycondensation of α,ω -Diacetylenes | 858 |
|--|-----|

Технический редактор Л. А. АЗИЗБЕКЯН

ВФ 03572.

Изд. № 3219.

Заказ 299.

Тираж 795

Подписано к печати 8/Х 1969 г. Формат бумаги 70 × 108¹/₁₆. Печ. л. 6,25.
Бум. л. 3, 13 Усл. печ. л. 8,72. Уч. изд. л. 6,4.

Типография Издательства АН Армянской ССР, Ереван, Барекамутия, 24.