

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Յ. Քաղեկոսյան (գլխ. խմբագրի), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մխիթրյան, Հ. Հ. Զալիօկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Մ. Ա. Յեր-Ռանիկյան (պատ. քարտուղար), Յ. Վ. Գրմայան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.56+541.123.7+518.3

УПРОЩЕННАЯ МЕТОДИКА РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА  
 ОКИСЛОВ АЗОТА НАД РАСТВОРАМИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В. И. АТРОШЕНКО, В. С. БАГДАСАРЯН и Е. И. ПЕРЛОВ

Государственный научно-исследовательский институт автоматизации производственных процессов химической промышленности и цветной металлургии (Кироваван)

Поступило 21 IV 1969

Рассмотрены уравнения и методика расчета равновесного состава нитрозного газа в зависимости от  $\alpha$  и парциального давления окислов азота и их окисленности в начальном нитрозном газе с учетом и без учета изменения объема газа, обусловленного взаимодействием окислов азота с растворами азотной кислоты, а также приведены номограммы для упрощения расчетов.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 7.

Оценка влияния различных факторов на равновесный состав окислов азота над растворами азотной кислоты может быть проведена совместным решением следующих уравнений:

$$3K_1x^3 + 2x^2/K_2 + x = A, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{2x^3/K_2 + x}{K_1x^3 + 2x^2/K_2 + x}, \quad (2)$$

$$K_1 = \varphi(t, C_{\text{HNO}_3}), \quad (3)$$

$$K_2 = f(t), \quad (4)$$

где  $A = P_n(3 - 2\alpha_n) = 2Pa_n(1,5 - \alpha_n)$ .

Уравнение (2) введено для того, чтобы исключить из рассмотрения  $x$ , включив новую переменную  $\alpha$ . Совместным решением уравнений (1) и (2) можно получить функциональную зависимость  $\alpha$  от  $A/K_2$  и  $K_1K_2^2$ .

Эта зависимость, представленная в явном виде, весьма сложная и неприемлема для проведения расчетов, однако допускает построение номограммы из выравненных точек.

Если заменить  $K_1$  и  $K_2$  зависимостями (3) и (4), получим функциональную связь между переменными  $\alpha$ ,  $t$ ,  $C_{\text{HNO}_3}$  и  $A$ , которая может быть представлена составной номограммой, состоящей из трех номограмм из выравненных точек  $(K_1K_2^2, A/K_2, \alpha)$ ,  $(A/K_2, t, A)$  и  $(K_1K_2^2, t, C_{\text{HNO}_3})$ .

Совмещение этих номограмм проведено по шкалам  $K_1K_2^2$  и  $A/K_2$ .

Номограмма ( $K_1K_2^2$ ,  $t$ ,  $C_{HNO_2}$ ) составлена по данным экспериментальных исследований равновесия между окислами азота и растворами азотной кислоты, полученным Бердиком и Фридом [1], Перовым и Торочешниковым [2], Терещенко, Пановым и Позиным [3], Чемберсом и Шервудом [4] и состоит из четырех номограмм с общей немой шкалой  $K_1K_2^2$ .

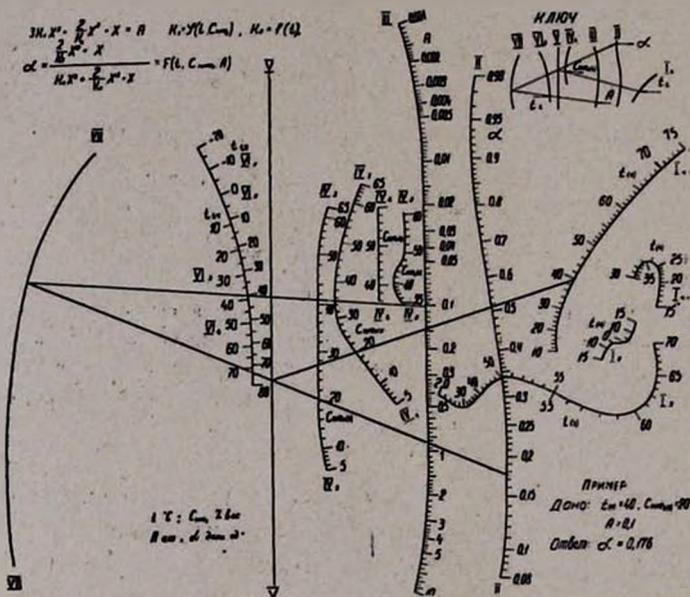


Рис. 1. Номограмма для определения  $\alpha$  в зависимости от  $t$ ,  $C_{HNO_2}$  и  $A$ :  $t=1$ , данные [1];  $t=2$ , данные [2];  $t=3$ , данные [3];  $t=4$ , данные [4].

На рисунке 1 приведена номограмма из выравненных точек для совместного решения уравнений (1—4), не прибегая к расчету констант равновесия, с применением данных равновесия по перечисленным выше источникам.

При известном составе начального нитрозного газа и степени его окисленности при достижении равновесия нетрудно определить его состав в равновесных условиях, воспользовавшись уравнениями (5) и (6), полученными путем преобразования уравнения (1).

$$p_p = p_n \left( \frac{1,5 - \alpha_n}{1,5 - \alpha} \right), \quad (5)$$

$$p_{NO_2(v)} = 2x^2/K_2 + x = \frac{p_n (1,5 - \alpha_n) \alpha}{(1,5 - \alpha)}. \quad (6)$$

Если требуется учесть влияние изменения объема нитрозного газа, обусловленное взаимодействием окислов азота с растворами

азотной кислоты, расчет следует проводить по уравнениям (7) и (8), которые получены путем преобразования приведенного в [5] уравнения для определения  $p_{\text{NO}_2(c)}$ .

$$p_p = \frac{p_n (1,5 - \alpha_n)}{(1,5 - \alpha) - \frac{p_n}{P} (\alpha_n - \alpha)}, \quad (7)$$

$$p_{\text{NO}_2(c)} = 2x^2/K_2 + x = \frac{p_n (1,5 - \alpha_n) \alpha}{(1,5 - \alpha) - \frac{p_n}{P} (\alpha_n - \alpha)}. \quad (8)$$

При учете изменения объема нитрозного газа  $A$  следует разделить на коэффициент  $n$ , равный

$$n = 1 - \frac{p_n}{P} \left( \frac{\alpha_n - \alpha}{1,5 - \alpha} \right). \quad (9)$$

В первом приближении следует принять  $n = 1$ , а второе и последующее приближения  $n$  определяются по уравнению (9), используя полученное по номограмме значение  $\alpha$ . Процесс быстро сходится так, что больше двух-трех приближений, как правило, не требуется.

Как проводить расчеты по номограмме видно из примера и ключа, приведенных на рисунке 1. Задачи, которые могут быть решены с помощью номограммы, сведены в таблицу 1, где знаком „+“ обозначены заданные переменные, знаком „у“ — рассчитанные по уравнению, а знаком „н“ — полученные по номограмме.

В таблице 1 сведены 4 типа задач:

1. Заданы начальные параметры нитрозного газа, температура и концентрация кислоты. Определяются параметры газа при достижении равновесия.

В случае равновесия окислов азота с раствором азотной кислоты имеем частный случай перечисленных задач с выполнением условий  $\alpha_n = \alpha$ ,  $p_n = p_p$  и  $\alpha_n = \alpha$ .

2. Заданы начальные параметры нитрозного газа, температура и степень его окисленности при равновесии. Определяется концентрация кислоты.

**Примечание:**  $K_1$  — константа равновесия  $\text{NO}$  с  $\text{NO}_2$ , ат<sup>-2</sup>;  $K_2$  — константа равновесия  $\text{NO}_2$  с  $\text{N}_2\text{O}_4$ , ат;  $x$  — парциальное давление  $\text{NO}_2$  при равновесии, ат;  $t$  — температура, °С;  $C_{\text{HNO}_3}$  — концентрация кислоты, % вес;  $p_n, p_p$  — парциальное давление окислов азота соответственно начального и равновесного газа, ат;  $p_{\text{NO}_2(c)}$  — парциальное давление  $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$  при равновесных условиях, ат;  $P$  — общее давление, ат;  $\alpha_n, \alpha$  — степень окисленности нитрозного газа соответственно начального и равновесного, доли ед.;  $\alpha_n$  — содержание окислов азота в начальном нитрозном газе, доли ед.

3. Заданы начальные параметры нитрозного газа, концентрация кислоты и степень окисленности газа при равновесии. Определяется температура.

4. Заданы температура, концентрация кислоты и степень окисленности газа при равновесии. Определяются параметры начального нитрозного газа.

Таблица 1

Начальный нитрозный газ					t	C <sub>HNO<sub>2</sub></sub>	Конечный нитрозный газ*				Примечание
P	a <sub>H</sub>	P <sub>H</sub>	a <sub>H</sub>	A			P	a	P <sub>p</sub>	a	
+	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \end{matrix} \right\}$	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ y \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \end{matrix} \right\}$	Н	(**)	
+	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \end{matrix} \right\}$	+	Н	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \end{matrix} \right\}$	(**)
+	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \end{matrix} \right\}$	Н	+	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \end{matrix} \right\}$	(***,)
$\left. \begin{matrix} y \\ + \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} + \\ y \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} + \\ y \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \\ + \\ + \\ y \end{matrix} \right\}$	Н	+	+	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\}$	y	

\* Равновесные условия могут быть взяты по данным [1—4].

\*\* При учете изменения объема нитрозного газа, обусловленного поглощением окислов азота, расчет проводится методом последовательных приближений.

\*\*\* Независимо от учета изменения объема нитрозного газа t определяется методом последовательных приближений.

Эти задачи могут быть решены с учетом и без учета изменения объема нитрозного газа с применением равновесных условий по данным [1—4].

По номограмме могут быть решены также различные задачи при условии равновесия между окислами азота и растворами азотной кислоты. Поскольку решение задачи с помощью этой номограммы требует трех наложений линейки, для равновесных условий построена номограмма из выравненных точек, позволяющая получить ответ при одном наложении линейки. Номограмма составлена по результатам совместного решения уравнения равновесия (10)

$$\frac{8\alpha K_1 p_{\text{NO}_2}^2(\epsilon)}{1 - \alpha} = \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{8p_{\text{NO}_2}(\epsilon)}{K_2}} \right)^3 \quad (10)$$

с зависимостями (3) (заданной в табличном виде) и (4).

Уравнение (10) получено из уравнений (1) и (2) при условии  $\alpha_H = \alpha$ .

На номограмме рисунка 2 представлена взаимосвязь между  $p_{\text{NO}_2(c)}$ ,  $t$ ,  $C_{\text{HNO}_2}$  и  $\alpha$  в равновесных условиях по данным [1, 2, 3]. Задачи, которые могут быть решены с помощью номограммы (рис. 2), сведены в таблицу 2.

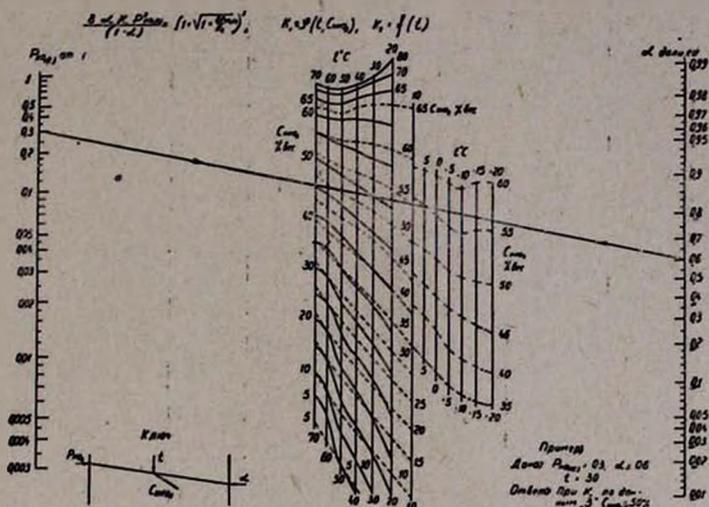


Рис. 2. Номограмма равновесия окислов азота с растворами азотной кислоты: 1 —  $C_{\text{HNO}_2}$  —  $\lg K$  по данным [1]; 2 —  $C_{\text{HNO}_2}$  —  $\lg K_1$  по данным [2]; 3 —  $C_{\text{HNO}_2}$  —  $\lg K_2$  по данным [3].

Любая из переменных  $p_{\text{NO}_2(c)}$ ,  $t$ ,  $C_{\text{HNO}_2}$  и  $\alpha$  может быть определена, когда заданы остальные. Данные равновесия по различным источникам отличаются положением кривых  $C_{\text{HNO}_2}$  на бинарном поле номограммы. Относительная погрешность расчета с помощью номограмм составляет, в основном, 2%.  
 Для проведения расчетов с большей точностью нами составлена таблица [6] для  $\alpha$  в зависимости от  $\lg A/K_2$  (от -3 до +3 с шагом 0,1) и  $\lg K_1/K_2^2$  (от -2 до +8,6 с шагом 0,2), которая позволяет определить  $\alpha$  с относительной погрешностью менее 0,1% (при линейной интерполяции между строками и столбцами) и менее 0,01% при интерполяции с учетом вторых разностей.

Методика номографического решения уравнения материального баланса и уравнений кинетики процесса может быть применена и для других систем. В частности, для определения равновесия между окислами азота и растворами азотной и фосфорной кислот с применением экспериментальных данных [7] номограммы следует перестроить, добавив шкалу концентрации фосфорной кислоты, так как при этом константа равновесия  $\text{NO}$  с  $\text{NO}_2$  зависит также и от концентрации фосфорной кислоты.

Таблица 2

$P$	$a$	$P_p$	$P_{NO_2(c)}$	$\alpha$	$t$	$C_{HNO_2}$	Примечание*
+	+	+}	y	+	+	H	
+	+	+	+}	y			
+	+	+}	y	+	H	+	
+	+	+	+}	y			
+	+	+}	y	H	+	+	
+	+	+	+	H	+	+	
+	+	y	H	+	+	+	
+	+	y	H	H	+	+	** $P_p = \frac{P_{NO_2(c)}}{\alpha}$

\* Равновесные условия могут быть взяты по данным [1, 2, 3].

\*\* Расчет проводится методом последовательных приближений.

**ԱԶՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԼՈՒԾՈՒԹՅՆԵՐԻ ՎՐԱ ԱԶՈՏԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՎԱԾ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՇՎՄԱՆ ՊԱՐԶԵՑՎԱԾ ՄԵԹՈԴ**

Վ. Ի. ԱՏՐՈՇՉՆԵԿՈ, Վ. Ս. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Ե. Ի. ՊԵՐՈՎ

**Ա մ փ ո փ ու մ**

Ազոտական թթվի լուծույթների վրա տարբեր գործոնների ազդեցությունից կախված ազոտի օքսիդների հավասարակշռված բաղադրությունը որոշելու համար կազմված են երկու նոմոգրամներ: Նոմոգրամների կառուցման համար անհրաժեշտ սկզբնական հարաբերություններն ստացված են հավասարումների սխտեմից, հավասարակշռության հաստատունի և  $NO_2$ -ի պարջիալ ճնշումը բացառելու միջոցով:

Նիտրոզային գազի օքսիդացման հավասարակշռված աստիճանի  $\alpha$  որոշման համար հավասարեցված կետերով կառուցված նոմոգրամն ունի  $t$  ջերմաստիճանի և թթվի կոնցենտրացիայի  $C_{HNO_2}$ ,  $\alpha$  և  $A = P_{\text{H}_2O} (3 - 2\alpha_n)$  սանդղակներ:

Բերված են նիտրոզային գազի հավասարակշռության բաղադրությունը հաշվելու մեթոդիկան և հավասարումը՝ կախված  $\alpha$ -ից ու ազոտի օքսիդների

ճնշումից, սկզբնական գազում  $P_n$ -ից և նրա օքսիդացման աստիճանից, հաշվի առնելով և չափնելով գազի ծավալի փոփոխությունը, որը պայմանավորված է ազոտի օքսիդների և ազոտական թթվի լուծույթների փոխազդեցությամբ:

Հավասարակշռության պայմանների համար հավասարեցված կետերով կառուցված է նաև նոմոգրամ, է և  $C_{HNO}$ , բինար դաշտով և  $2 n NO_2 + 2N_2O_4$  սանդղակներով: Հավասարակշռության պայմաններն, ըստ տարբեր աղբյուրների տվյալների, նոմոգրամում ներկայացված են առանձին սանդղակներով: Խնդիրների հնարավոր տարբերակներն ամփոփված են աղյուսակում:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. L. Burdick, E. S. Freed, J. Am. Chem. Soc., 43, 518 (1921).
2. E. B. Перов, Н. С. Торочешников, Хим. пром., № 4, 4 (1945).
3. Л. Я. Терещенко, В. П. Панов, М. Е. Позин, ЖПХ, 41, 487 (1968)..
4. F. S. Chambers, T. K. Sherwood, J. Am. Chem. Soc., 59, 316 (1937).
5. Л. Я. Терещенко, М. Е. Позин, В. П. Панов, ЖПХ, 41, 702 (1968).
6. В. И. Атроценко, В. С. Багдасарян, Е. И. Перлов, Тр. НИИАвтоматика, вып. 32 3 (1967).
7. Л. Я. Терещенко, А. Н. Серов, В. В. Зубов, И. И. Орехов, ЖПХ, 42, 246 (1969)

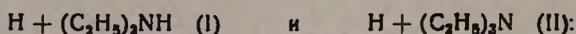
ВЛИЯНИЕ ДИЭТИЛ- И ТРИЭТИЛАМИНОВ  
НА ГОРЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХКОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ  $H + (C_2H_5)_2NH$  И  $H + (C_2H_5)_3N$ 

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

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 25 XII 1968

Изучено влияние диэтил- и триэтиламинов на скорость горения водород-кислородной смеси состава  $4H_2 + O_2$  в интервале  $580-670^\circ$ . Установлено, что при введении в реакционную смесь небольших количеств указанных аминов наблюдается уменьшение скорости горения водорода. Как ингибитор процесса триэтиламин оказался более эффективным, чем диэтиламин. Определены отсутствующие в литературе константы скорости следующих элементарных реакций:



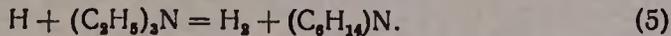
$$K_I = (0,57 \pm 0,26) \cdot 10^{-10} \exp(-9200 \pm 800/RT) \text{ см}^3/\text{мол. сек.}$$

$$K_{II} = (1,80 \pm 0,63) \cdot 10^{-10} \exp(-10500 \pm 80000/RT) \text{ см}^3/\text{мол. сек.}$$

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

В предыдущей работе [1] приводились результаты исследования влияния этил- и пропиламинов на скорость горения молекулярного водорода и измерены константы скорости элементарных актов взаимодействия атома  $H$  с молекулами  $C_2H_5NH_2$  и  $n-C_3H_7NH_2$ . Кроме того, была снята зависимость концентраций активных частиц  $H$  и  $O$  и от содержания этих аминов в смеси  $2H_2 + O_2$ . Представлялось интересным найти характер изменения реакционной способности аминов алифатического ряда в реакции с атомарным водородом не только с ростом длины углеродной цепочки (последовательным введением групп  $CH_2$ ), но и в случае замещения водородов аминной группы другими радикалами, в частности  $C_2H_5$ . Поэтому в настоящей работе использовались вторичный и третичный амины — диэтиламин и триэтиламин. Очень важным является также нахождение величин самих констант скорости реакций атома  $H$  с этими аминами, относительно которых нет литературных данных. Опыты проводились на статической вакуумной установке [2, 3]. Кварцевый реакционный сосуд диаметром 72 мм был покрыт окисью магния с целью обеспечить протекание процесса в диффузионной области [4]. Горение смесей  $4H_2 + O_2$  с небольшими добавками диэтил- и триэтиламинов изучалось при

низких давлениях, не превышающих 9 мм рт. ст., в температурном диапазоне 580—670°. Известный механизм горения водорода вблизи нижнего предела самовоспламенения [5], применительно к нашим условиям, например, в случае добавок триэтиламина, может быть описан следующей последовательностью наиболее существенных элементарных стадий:



Элементарную реакцию (5) можно рассматривать как процесс, приводящий к исчезновению реакционной цепи. Как видно из схемы, при

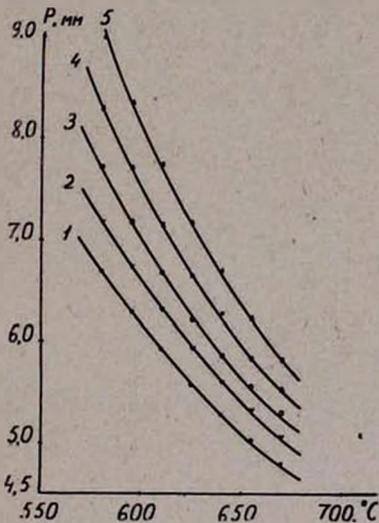


Рис. 1. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей  $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + X(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}$  от температуры. Значения  $X$  в процентах: 1 — 0,0; 2 — 0,25; 3 — 0,50; 4 — 0,75; 5 — 1,00.

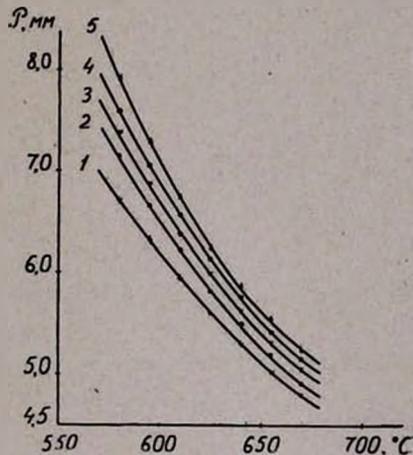


Рис. 2. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей  $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + X(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  от температуры. Значения  $X$  в процентах: 1 — 0,0; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3; 5 — 0,4.

взаимодействии триэтиламина с атомом водорода по реакции (5) образуется молекула водорода и мало реакционноспособный с точки зрения восстановления активной частицы  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  или  $\text{OH}$  радикал  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ . Следовательно, триэтиламин выступает здесь в роли ингибитора. Поскольку скорость гомогенного обрыва цепей пропорциональна концентрации амина, большому содержанию его в смеси будет соответствовать и более высокое значение нижнего предела самовоспламенения по сравнению с таковыми для смеси  $4\text{H}_2 + \text{O}_2$ . На рисунках 1 и 2 представлены нижние пределы самовоспламенения смесей

$4\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}$  амин, определенные в интервале  $580\text{--}670^\circ$ . Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о тормозящем действии диэтил- и триэтиламинов на скорость горения водорода, причем для смещения нижнего предела на одну и ту же величину необходимая концентрация триэтиламина примерно в 1,3 раза меньше, чем диэтиламина. Это означает, что диэтиламин является менее сильным ингибитором по сравнению с триэтиламином. Результаты экспериментов обрабатывались по методу нижнего предела самовоспламенения [4]. Согласно этому методу,  $E_s$  и  $K_5^0$  определяются по уравнению

$$\lg \frac{\lg a \cdot T^{2,5}}{a} = \frac{\lg K_5^0 \cdot 0,97 \cdot 10^{10}}{(K_4^0)_{\text{амин}}} - \frac{E_s}{2,303 RT} \quad (1)$$

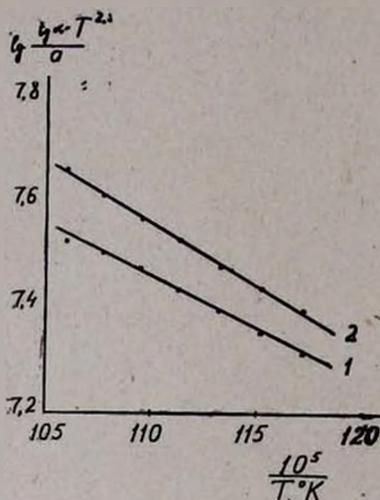


Рис. 3. Зависимость  $\lg \frac{\lg a \cdot T^{2,5}}{a}$  от  $\frac{1}{T \cdot K}$  для смесей состава: 1 —  $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ; 2 —  $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ .

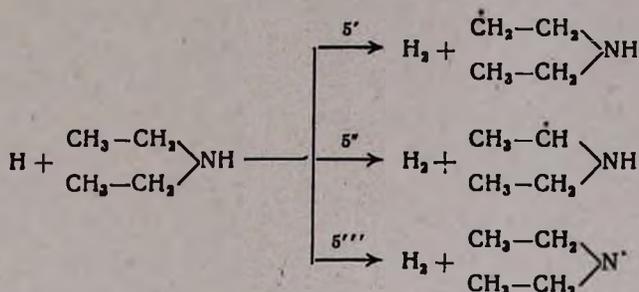
На рисунке 3 представлена зависимость левой части уравнения (1) от  $1/T$ . Видно, что с небольшим разбросом точки ложатся на прямые линии. С помощью параметров этих прямых были получены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя элементарных реакций  $\text{H} + \text{амин}$ . Правильность применения метода нижнего предела к исследованным системам  $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}$  амин подтверждается выполнением граничных условий используемых уравнений. В таблице приведены измеренные константы скорости  $K_5$ , их абсолютные значения при температуре  $650^\circ$ , а также, для сравнения, константа скорости реакции  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , определенная нами ранее [1].

Из данных таблицы следует, что замещение водорода аминной группы этиламина этильными радикалами приводит к увеличению константы скорости реакции атомарного водорода с соответствующим амином. Это связано с возрастанием энтропийного члена, так как энергия активации  $E_s$  последовательно, хотя и не очень резко, возрастает с 8,7 ккал/моль для этиламина до 10,5 ккал/моль в случае триэтиламина. Энергия активации для первичного и вторичного аминов является

Таблица

Реакция	$K_5^* \cdot 10^{10}$ см <sup>3</sup> /сек	$E$ , ккал/моль	$K_5 \cdot 10^{14}$ см/сек	Литература
$H + C_2H_5NH_2$	0,21	8,7	18,3	[1] { настоящая работа
$H + (C_2H_5)_2NH$	0,57	9,2	37,8	
$H + (C_2H_5)_3N$	1,44	10,5	46,6	

некоторой эффективной величиной, потому что отщепление атомов Н из молекул этих аминов в условиях высоких температур (580—670°) будет происходить из всех связей, содержащих атомы водорода. Например, элементарная реакция  $H + (C_2H_5)_2NH$  должна быть записана в такой форме:



Мы уже указывали [6], что метод нижнего предела самовоспламенения не позволяет разделить найти константы скорости различных путей протекания элементарного акта (5). Поэтому нельзя однозначно ответить на вопрос, чему следует приписать уменьшение энергии активации  $E_5$  при переходе от триэтиламина к диэтиламину. С одной стороны, возможно, это связано с ослаблением водород—углеродных связей в молекулах первичного и вторичного аминов по сравнению со связью C—H в третичном амине, а с другой—меньшей прочностью связей N—H, чем D(C—H). Заметим, что литературные данные, касающиеся энергии связей в аминах алифатического ряда, недостаточны и не очень надежны. В силу изменения эффективной энергии активации обе причины могли привести к понижению ее в ряду триэтиламин — диэтиламин — этиламин. Результаты настоящей работы позволяют сделать вывод об увеличении реакционной способности аминов в реакции с атомарным водородом при замещении водородов аминной группы на этильные.

**Դիէթիլ- և ՏՐԻԷթիլԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՄՆԻ ԱՅՐՄԱՆ ՎՐԱ  
ՑԱՄԲ ԸՆՇՈՒՄՆԵՐԻ ԴԵՊՔՈՒՄ**

$H+(C_2H_5)_2NH$  և  $H+(C_2H_5)_3N$  ՌԵԱԿՏԱՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՍՏԱՑՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Տ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Կ. Տ. ՉՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

**Ա մ փ ո փ ու մ**

Ոսուկնատարված է դիէթիլ- և տրիէթիլամինների փոքր հավելուցքների ազդեցութիւնը  $4H_2 + O_2$  խառնուրդի այրման արագութիւյան վրա ցածր ճնշումների դեպքում: Փորձերը կատարվել են ստատիկ պայմաններում, վակուումալին սարքավորման վրա  $580-670^\circ$  շերմաստիճանալին տիրույթում:

Պարզվել է, որ վերոհիշյալ ամինները բարձրացնում են խառնուրդի ինքնարոցավառման առաջին սահմանը, ընդ որում ամինի հավելուցքի մեծացմանը համապատասխան՝ բարձրանում է սահմանի արժեքը:

Ցույց է տրված, որ տրիէթիլամինը շրածնի այրման պրոցեսի ավելի լավ ինհիբիտոր է, քան դիէթիլամինը:

Բոցավառման առաջին սահմանի չափման մեթոդով որոշված են վերոհիշյալ ամինների հետ ատոմալին շրածնի տարրական ռեակցիաների հաստատունները

$$K_{H+(C_2H_5)_2NH} = (0,57 \pm 0,26) \cdot 10^{-10} \exp(-9200 \pm 800/RT) \text{ սմ}^3/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

$$K_{H+(C_2H_5)_3N} = (1,44 \pm 0,63) \cdot 10^{-10} \exp(-10500 \pm 800/RT) \text{ սմ}^3/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

Ստացված տվյալներից երևում է, որ դիէթիլամինի մոլեկուլում շրածնի ատոմը  $C_2H_5$  խմբով փոխարինելը հանգեցնում է ինչպես նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչի, այնպես էլ ակտիվացման էներգիայի աճին: Ամբողջութիւյամբ վերցրած II հաստատունը ավելի մեծ է I-ից:

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. К. Т. Оганесян, Т. Г. Мкрян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20 736 (1968).
2. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 864 (1960).
3. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсамян, ДАН АрмССР, 40, 159 (1965).
4. В. В. Азатян, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1963.
5. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, АН СССР, 1948; В. Lewis, С. von Elbe, „Combustion flames and Explosion of Gases“, N. Y., 1961 Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, АН СССР, 1958.
6. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 150 (1966).

УДК 541.127+542.952.6+678.744.422

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АМИНОСПИРТОВ И АМИНОВ НА КИНЕТИКУ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

### II. О ВЛИЯНИИ ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ И ОТСУТСТВИИ МЕТАНОЛА

О. А. ЧАЛТЫКЯН, Р. Г. МЕЛКОНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VI 1969

Изучено влияние диэтиламиноэтанола (ДЭАЭ) на кинетику фотополимеризации винилацетата (ВА) в отсутствии и присутствии метанола в интервале температур 25—40°. Установлено, что механизм действия диэтиламиноэтанола в присутствии и отсутствии метанола различен. В присутствии метанола скорость фотополимеризации винилацетата первого порядка по диэтиламиноэтанола, однако в отсутствии первого наблюдается некая концентрация насыщения, зависящая от температуры. Диэтиламиноэтанол влияет не только на скорость фотополимеризации винилацетата, но также на среднюю степень полимеризации. Зависимость константы передачи цепи диэтиламиноэтанола в присутствии и отсутствии метанола от температуры выражается почти одним и тем же уравнением:

$$k_{\text{передачи}}(\text{ДЭАЭ} + \text{MeOH}) = 5,3 \cdot 10^{11} \exp(-15200/RT) \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$$

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

В первом сообщении [1] было показано, что при фотополимеризации винилацетата триэтанолламин играет двойную роль: увеличивает скорость фотополимеризации и обрывает растущие полимерные цепи. Интересно было систематически изучить влияние аминов, отличающихся друг от друга числом спиртовых групп. В данной работе исследовано влияние диэтиламиноэтанола (ДЭАЭ), который отличается от триэтанолламина не только числом ОН-групп в молекуле, но и растворимостью в винилацетате. Хорошая растворимость позволила изучить его влияние в отсутствии и присутствии метанола.

### Экспериментальная часть

Очистка исходных веществ, методика проведения опытов, определения скорости ( $W$ ), средней степени полимеризации ( $\bar{P}$ ) и коэффициента передачи цепи ( $C_{\text{ДЭАЭ}}$ ) описаны в работе [1].

### Полученные результаты

*A*—в *отсутствии метанола*. Зависимость скорости фотополимеризации винилацетата от начальных концентраций ДЭАЭ при 25, 30,

35 и 40° приведена на рисунке 1. Из этого рисунка следует, что с увеличением концентрации ДЭАЭ скорость фотополимеризации увеличивается, но не пропорционально первой степени ДЭАЭ; кроме того, при концентрациях ДЭАЭ выше некоторой концентрации скорость полимеризации становится не зависимой от нее.

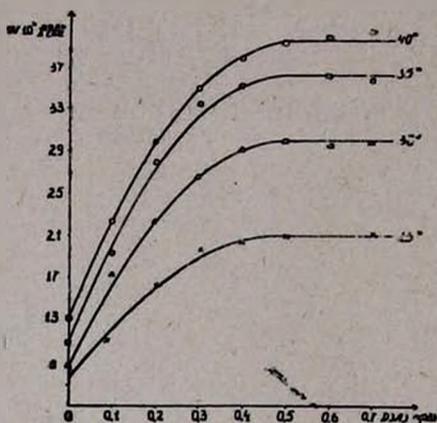


Рис. 1. Зависимость скорости фотополимеризации винилацетата от начальных концентраций ДЭАЭ в отсутствии метанола при 25, 30, 35 и 40°.

В таблице 1 приведена зависимость средней степени полимеризации и скорости полимеризации от температуры и начальных концентраций ДЭАЭ.

Таблица 1

[ДЭАЭ] <sub>0</sub> моль/л	25°		30°		35°		40°	
	$W_0 \cdot 10^4$ , М·сек <sup>-1</sup>	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	$W_0 \cdot 10^4$	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	$W_0 \cdot 10^4$	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	$W_0 \cdot 10^4$	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$
0	7,70	1,80	8,78	1,65	11,07	1,50	13,23	1,35
0,1	11,20	2,40	17,27	2,57	19,31	2,92	22,28	3,00
0,2	16,38	3,00	23,37	3,45	28,00	4,00	29,83	4,40
0,3	19,80	3,70	26,43	4,45	33,52	5,00	34,75	5,51
0,4	20,33	4,20	29,05	5,35	35,00	6,06	37,61	7,10

На рисунке 2 изображена зависимость  $\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$  от мольного соотношения  $[ДЭАЭ]_0/[ВА]_0$ . Как видно из рисунка, в данном случае выполняется уравнение Майо, что позволяет рассчитать коэффициент передачи:

$$C_{ДЭАЭ} = \frac{k_{ДЭАЭ}}{k_p} = \frac{a_{ДЭАЭ} \exp(-E_{ДЭАЭ}/RT)}{a_p \exp(-E_p/RT)}, \quad (1)$$

где  $k_{ДЭАЭ}$  — константа скорости элементарного акта  $R_n + AH \rightarrow R_nH + A^*$  ( $R_n$  — растущий радикал;  $AH$  — молекула диэтиламиноэтанола);  $k_p$  — константа роста цепи, значение которой нами взято из работы [2]:

$$k_p = 0,92 \cdot 10^8 \exp(-4200/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (2)$$

Определяя  $C_{\text{ДЭАЭ}}$  при различных температурах на основании рисунка 3, можно рассчитать разность  $E_C = E_{\text{ДЭАЭ}} - E_p$ , так как:

$$C_{\text{ДЭАЭ}} = a_C \cdot \exp(-E_C/RT)$$

и

$$a_C \exp(-E_C/RT) = \frac{a_{\text{ДЭАЭ}}}{a_p} \exp(E_p - E_{\text{ДЭАЭ}}/RT), \quad (3)$$

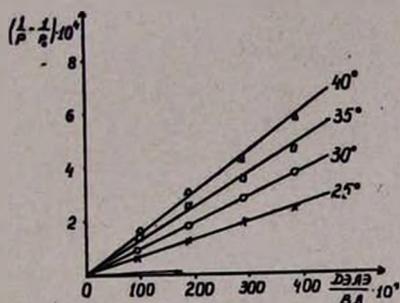


Рис. 2. Зависимость  $\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$  от мольного соотношения  $[\text{ДЭАЭ}]_0/[\text{ВА}]_0$  в отсутствие метанола при 25, 30, 35 и 40°.

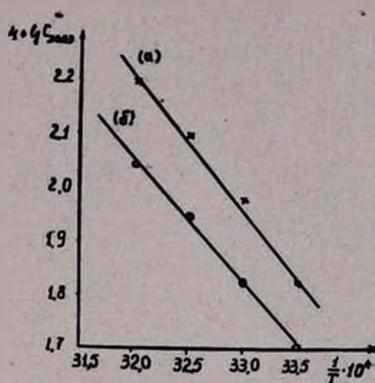


Рис. 3. Зависимость коэффициента передачи цепи от температуры в Аррениусовских координатах: (а) — в отсутствие метанола; (б) — в присутствии метанола.

Зная  $C_{\text{ДЭАЭ}}$  и из литературных данных  $k_p$  [2], мы рассчитали абсолютное значение константы скорости передачи цепи

$$k_{\text{ДЭАЭ}} = 7,8 \cdot 10^{11} \exp(-15200/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (4)$$

*Б* — в присутствии метанола. Из рисунка 4 следует, что в присутствии метанола механизм действия ДЭАЭ меняется:

$$W = W_0 + \text{const} [\text{ДЭАЭ}]. \quad (5)$$

Такая же закономерность получена нами в случае триэтанол-аминa [1].

В таблице 2 приведена зависимость скорости фотополимеризации винилацетата и средней степени полимеризации от начальной концентрации ДЭАЭ при 25, 30, 35 и 40°.

Рисунок 5 в координатах  $\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$  — мольное отношение  $[\text{ДЭАЭ}]_0/[\text{ВА}]_0$  показывает применимость уравнения Майо и в этом случае.

Таблица 2

[MeOH] <sub>0</sub>	[ДЭАЭ] <sub>0</sub>	25°		30°		35°		40°	
		W · 10 <sup>4</sup> , M · сек <sup>-1</sup>	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W · 10 <sup>4</sup>	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W · 10 <sup>4</sup>	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W · 10 <sup>4</sup>	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$
0	0	7,70	1,80	8,78	1,65	11,07	1,50	13,23	1,35
1,64	0	10,50	2,23	12,30	2,36	13,70	2,43	15,50	2,54
1,51	0,1	12,23	2,69	14,68	3,24	17,24	3,50	19,68	3,70
1,37	0,2	13,67	3,28	17,20	4,00	20,31	4,54	22,83	5,10
1,23	0,3	14,80	4,00	19,64	4,83	22,87	5,70	26,96	6,53
1,09	0,4	15,86	4,63	21,60	5,53	24,81	6,53	30,45	7,50

На рисунке 3 (кривая „б“) показана температурная зависимость константы передачи от температуры.

С помощью уравнений (1—3) получается:

$$k_{\text{передачи}} (\text{ДЭАЭ} + \text{MeOH}) = 5,3 \cdot 10^{11} \exp(-15200/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (6)$$

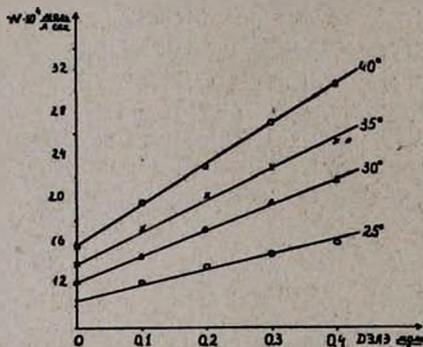


Рис. 4. Зависимость скорости фотополимеризации винилацетата от начальных концентраций ДЭАЭ в присутствии метанола при 25, 30, 35 и 40°.

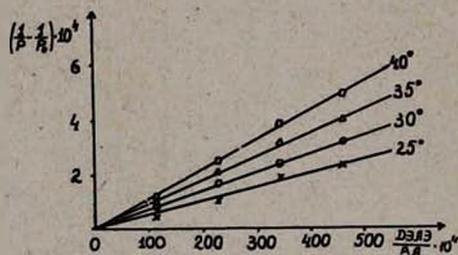


Рис. 5. Зависимость  $\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$  от  $\frac{[\text{ДЭАЭ}]_0}{[\text{BA}]_0}$  в присутствии метанола при 25, 30, 35 и 40°.

Сравнивая уравнения (4) и (6), нетрудно убедиться, что присутствие метанола почти не влияет на константу элементарного акта передачи цепи.

Из полученных экспериментальных данных следует, что как триэтанолламин в присутствии метанола [1], так и ДЭАЭ в отсутствии и присутствии метанола играют двойную роль: во-первых, увеличивают скорость фотополимеризации винилацетата, во-вторых, являются передатчиками цепи. Последнее обстоятельство говорит о том, что ДЭАЭ не замедляет фотополимеризацию винилацетата.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՖՈՏՈՊՈԼԻՄԵՐԻՉԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

II. ՄԵՔԱՆՈՒՐ ԲԱՑԱԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ ԴԻՔԻԼԱՄԻՆԱԷՔԱՆՈՒՐ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

2. 2. ՉԱԼԹԻԿՑԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 25, 30, 35 և 40°-ում մեթանոլի բացակայությամբ և ներկայությամբ դիէթիլամինաէթանոլի (ԴէԱէ) ազդեցությունը վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերման կինետիկայի վրա: Հաստատված է, որ ինչպես տրիէթանոլամինը, այնպես էլ ԴէԱէ-ն երկակի դեր են խաղում:

Մեթանոլի ներկայությամբ ԴէԱէ-ի ելալին կոնցենտրացիայի մեծացման դեպքում մեծանում է վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերման արագությունը, ըստ որում մեթանոլի ներկայությամբ

$$W = W_0 + \text{const}[\text{ԴէԱէ}],$$

ԴէԱէ-ի որոշ կոնցենտրացիայից սկսած մեթանոլի բացակայությամբ վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերման արագությունը նրանից անկախ է դառնում, իսկ մեթանոլի ներկայությամբ նշված կախումն ուղղազգծալին է:

ԴէԱէ-ն շղթայի փոխանցող է: Որոշված է նրա մոլեկուլով շղթայի փոխանցման



տարրական ակտի հաստատունը, որի արժեքը համարյա չի փոխվում մեթանոլի ներկայությունից:

$$k_{\text{դեպ}} = 7,8 \cdot 10^{11} \exp(-15200/RT) \text{ վ}^{\cdot}/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

$$k_{\text{դեպ}+\text{CH}_3\text{OH}} = 5,3 \cdot 10^{11} \exp(-15200/RT) \text{ վ}^{\cdot}/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. записки ЕГУ (серия естественных наук) (в печати).
2. X. С. Багдасарьян, „Теория радикальной полимеризации“, Изд. „Наука“, Москва. 1966, стр. 67.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.32+546.56

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ  $\text{CuCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  ПРИ  $20^\circ\text{C}$

Г. Г. БАБАЯН, В. Д. ГАЛСТЯН и Э. В. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 13 III 1969

Методом растворимости, измерением рН, удельной электропроводности, кажущихся объемов осадков показано, что при отношении  $\text{CuO/SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  в исходной смеси осаждается алюмосиликат меди состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{CuO} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , а при ином значении  $m$  осаждаются осадки переменного состава. Осадки подверглись термографическому, рентгенографическому и кристаллооптическому анализу.

Рис. 6, библи. ссылок 4.

Диаграмма растворимости системы  $\text{CuCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  не изучалась.

Известно, что алюмосиликаты широко применяются как цеолиты. Их синтез осуществляется гидротермальным путем; полученный продукт имеет кристаллы размером порядка микрона. В полностью гидратированном виде они представляют собой сплошные твердые тела [1].

Неймарком и др. [2] методом катионного обмена из кристаллического алюмосиликата натрия был получен цеолит путем замены ионов натрия на ионы калия, кальция и лития. Кристаллический алюмосиликат калия состава  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  был приготовлен из растворов силиката калия и алюмината калия при  $60\text{—}80^\circ$ .

Цицишвили и Андроникашвили был синтезирован натриевый цеолит [3] и тремя методами получен медный алюмосиликат. Кру, Грубер и другие [4] осуществили синтез цеолитов, исходя из мольного [отношения окислов исходных растворов, которые находились в пределах  $\text{Na}_2\text{O} - 2,0\text{—}5,2$ ;  $\text{SiO}_2 - 1,0\text{—}3,0$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,0$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 7,4\text{—}3,7$  при температуре осаждения  $25\text{—}90^\circ$ .

Экспериментальная часть

Методами растворимости, определения рН, удельной электропроводности, плотности фильтратов и кажущегося объема осадков была исследована система  $\text{CuCl}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—KAlO}_2\text{—H}_2\text{O}$ .

Исходными продуктами были  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  марки „ч.д.а.". Растворением алюминиевых стружек в растворе едкого кали был приготовлен раствор  $\text{KAlO}_2$ .

Условно принимается, что в исходном растворе  $\text{KAlO}_2$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  представляют собой один компонент, являющийся постоянной величиной, а содержание  $\text{CuCl}_2$  увеличивалось от опыта к опыту. Моль-

ное отношение  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  в исходной смеси, обозначаемое в дальнейшем через  $n$ , менялось от 0,1—8.

После установления равновесия фильтрат отделялся от осадка и производился их анализ. Кремнезем определялся солянокислым методом, окись меди определялась осаждением сероводородом, а окись алюминия — осаждением аммиаком.

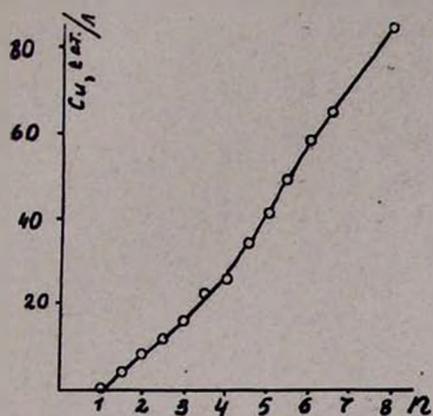


Рис. 1. Кривая растворимости в системе  $\text{CuCl}_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ .

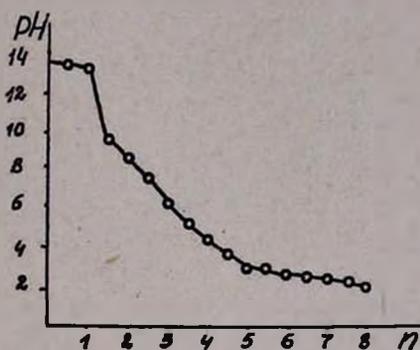


Рис. 2. Зависимость pH растворов от  $n$ .

Из кривой растворимости (рис. 1) следует, что при  $n = 1$  получается алюмосиликат меди состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{CuO} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , а до отношения 1 и выше получают осадки переменного состава. После  $n = 1$  вводимый  $\text{CuCl}_2$  полностью не реагирует с  $\text{KAlO}_2$  и остается в растворе. Составы осадков были рассчитаны методом „остаточной концентрации“ на основании анализов исходных растворов и фильтратов.

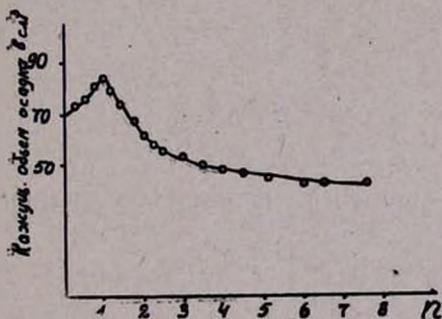


Рис. 3. Зависимость кажущегося объема осадков от  $n$ .

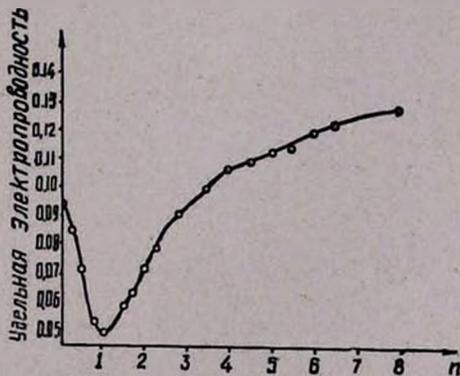


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности от  $n$ .

Данные измерения концентрации водородных ионов равновесных растворов в зависимости от мольного отношения  $n$  в исходной смеси показывают, что при  $n = 1$  pH растворов резко уменьшается (рис. 2). Кривая зависимости кажущегося объема осадков от мольного отно-

шения имеет максимум при  $n = 1$  (рис. 3). Кривые зависимости удельной электропроводности и плотности фильтратов от мольного отношения в исходном растворе имеют изломы при отношении  $n = 1$  (рис. 4, 5). Полученные осадки подвергались термографическому, рентгенографическому и кристаллооптическому анализам. Термограмма осадка состава  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4CuO \cdot mH_2O$  имеет три эндотермических эффекта — 100, 325, 460°, по всей вероятности, связанных с обезвоживанием, и один экзотермический эффект, по-видимому, связанный с перегруппировкой алюмосиликата (рис. 6).

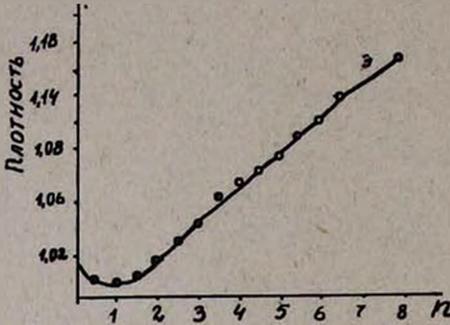


Рис. 5. Зависимость плотности фильтратов от  $n$ .

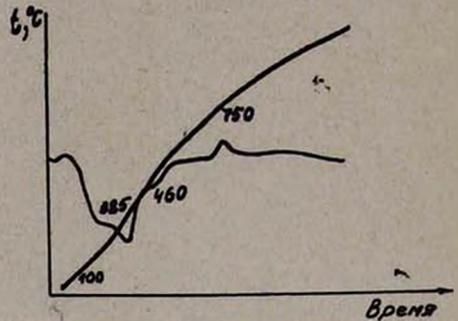


Рис. 6. Термограмма  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4CuO \cdot mH_2O$ .

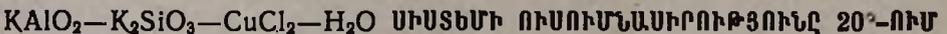
Рентгенограммы показали, что осадки кристаллические.

Показатели преломления осадков постепенно увеличиваются с увеличением мольного отношения  $n$  в исходной смеси от 1,483 до 1,624.

С целью более подробного исследования взаимодействия  $K_2SiO_3$ ,  $KAlO_2$  и  $CuCl_2$  в системе был изучен ряд разрезов концентрационного треугольника, как-то:

$$\frac{KAlO_2}{CuCl_2} = 9/1; 1/1; 3/7; 7/3.$$

Получаются плохо растворимые осадки переменного состава.



Հ. Գ. ԲԱԲՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ և է. Բ. ՉՈՎՀԱՆՆՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Լուծելիութիւն, pH-ի, տեսակարար էլեկտրահաղորդականութիւն, ֆիլտրատի խտութիւն, նստվածքների թվացող ծավալների չափման մեթոդներով ցույց է տրված, որ երբ սկզբնական խառնուրդներում  $CuO/Al_2O_3 + SiO_2$  մոլլար հարաբերությունը հավասար է մեկի, նստում է  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4CuO \cdot mH_2O$  բաղադրութեամբ ալլումոսիլիկատը, իսկ մինչև մեկը և նրա-

նից հետո նստում են փոփոխական ըաղաղրությամբ նստվածքներ: Ստացված նստվածքները ուսումնասիրվել են ռենտգենոգրաֆիական, տերմոգրաֆիական և բյուրեղաօպտիկական մեթոդներով:

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4CuO \cdot nH_2O$  — միացության թերմոգրաման ունի 3 էնդոթեզ մեկ էկզոէֆֆեկտներ: Էնդոէֆֆեկտները համապատասխանում են ջրի հեռացմանը, իսկ էկզոէֆֆեկտը հավանաբար ալլումոսիլիկատի վերախմբավորմանը:

Նստվածքները բյուրեղալին են, բեկման ցուցիչները աստիճանաբար մեծանում են մոլլար հարաբերության հետ միասին 1,483-ից մինչև 1,624:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Дубиник, Синтетические цеолиты, Изд. АН СССР, Москва, 1962, стр. 5.
2. И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, А. Е. Лукаш, Р. С. Тютюнник, там же, стр. 49.
3. Г. В. Цицшвили, Т. Г. Андроникашвили, там же, стр. 117.
4. П. Кру, О. Грубнер, там же, стр. 136.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЦИТРАТНОГО,  
ОКСАЛАТНОГО И ТАРТРАТНОГО КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА  
МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Д. С. ГАЙБАКЯН, З. З. ТЕРМЕНДЖЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 X 1968

На основании исследования сорбции молибдена некоторыми сильнокислотными катионитами как в отсутствие, так и в присутствии лимонной, винной и щавелевой кислот и по положению максимумов кривых вымывания молибдена изучена сравнительная устойчивость тартратных, цитратных и оксалатных комплексов молибдена ионообменно-хроматографическим методом.

По убывающей устойчивости комплексы молибдена располагаются в ряд: оксалатный — цитратный — винный.

Рис. 1, библиографические ссылки 4.

Приведенные в литературе данные об устойчивости тартратного, цитратного и оксалатного комплексов молибдена получены различными методами и в различных условиях. Это обстоятельство не позволяет сопоставить эти данные для выяснения сравнительной устойчивости указанных комплексов. Наряду с некоторыми методами определения сравнительной устойчивости комплексных соединений в последнее время был предложен ионообменный метод [1], отличающийся простотой и достаточной точностью. В настоящей работе описываются результаты определения сравнительной устойчивости тартратного, цитратного и оксалатного комплексов молибдена катионитным хроматографическим методом.

*Сущность метода.* Если через колонку катионита, на котором предварительно был сорбирован исследуемый катион, будет пропускаться раствор лиганда, образующего с поглощенным катионом комплексный анион, то последний появится в фильтрате. Момент появления элемента в фильтрате наступает тем раньше, чем прочнее будет образовавшееся комплексное соединение. Для определения скорости перемещения зон достаточно определить объем элюата, необходимый для достижения максимальной концентрации в нем отмываемого от катионита элемента ( $V_{max}$ ).

## Экспериментальная часть

Молибден в зависимости от кислотности растворов и в присутствии соответствующих лигандов может находиться как в катионной, так и в анионной формах. Для исследования процесса комплексообразования ионообменным методом применялись сильнокислотные катиониты: амберлит JR-100, КУ-1 и КУ-2.

Предварительная очистка катионитов (фракция 0,25—0,50 мм) от железа осуществлялась в делительной воронке многократной обработкой 2 н раствором соляной кислоты до удаления железа (проба на  $\text{SCN}^-$ ), после чего катиониты промывались водой до нейтральной реакции.

Водный раствор молибдата аммония готовился из перекристаллизованной соли и содержал 2 мг/мл элементного молибдена. 0,01 М растворы лигандов лимонной, винной и щавелевой кислот готовились по точной навеске.

Для предварительного определения оптимальных условий сорбции молибдена на указанных выше катионитах были поставлены опыты по исследованию процесса сорбции в статических условиях как в присутствии, так и в отсутствии избранных нами лигандов при различной кислотности исследуемого раствора.

1,0 г воздушно-сухого катионита в Н-форме помещали в 50 мл плоскодонную колбу, добавляли около 25 мл дистиллированной воды и оставляли для набухания смолы. После декантации воды добавляли 25 мл раствора соляной кислоты, содержащего 1000 мкг молибдена. Раствор встряхивался около часа для установления сорбционного равновесия, после чего в аликвотной части раствора определяли количество непоглощенного молибдена. Полученные данные приведены в таблице 1.

Данные таблицы 1 показывают, что в статических условиях в среде 0,001—0,01 н  $\text{HCl}$  более 50% взятого молибдена поглощается на катионитах.

Для КУ-2 максимальное поглощение молибдена наблюдается при концентрации 0,01 н  $\text{HCl}$ . В отличие от монофункционального катионита КУ-2, поглощаемость бифункциональных сильнокислотных катионитов (амберлит JR-100 и КУ-1) выражена заметно сильнее. Величина сорбции составляет больше 80% в широком интервале кислотности растворов. При концентрации соляной кислоты 0,05 н и больше сорбция молибдена на катионитах постепенно уменьшается.

Исследование сорбции молибдена (анализ элюатов) в динамических условиях показало, что 1 мг молибдена количественно поглощается катионитом КУ-2 (размер колонки =  $1 \times 20$  см). Для поглощения 2,0 мг молибдена достаточно удлинить колонку катионита до 40—50 см. Катионит КУ-1 и амберлит JR-100 показали аналогичные результаты, проявив при этом более высокую сорбционную емкость. Однако последующее вымывание поглощенного молибдена ра-

створами избранных лигандов наиболее удобно осуществляется при использовании катионита КУ-2.

В следующих сериях опытов исследовалось влияние присутствия лимонной, винной и щавелевой кислот на сорбцию молибдена катионитом КУ-2 в водородной форме. Кислотность растворов поддерживалась постоянной ( $pH = 2,1$ ).

Таблица 1

Сорбция молибдена на сильнокислотных катионитах статическим методом ( $Mo = 1000$  мкг, объем раствора 25 мл в отсутствии лиганда)

Концентрация кислоты, г-экв/л	Сорбция молибдена (в отсутствии лиганда), %		
	амберлит JR-100	КУ-1	КУ-2
0,0001	93,0	87,5	44,5
0,0005	93,1	85,0	46,4
0,00075	92,7	84,7	49,6
0,001	92,8	85,0	53,7
0,0025	92,5	83,9	54,3
0,0050	92,1	83,7	52,5
0,0075	92,0	83,5	56,8
0,010	90,0	83,7	58,7
0,05	88,2	81,8	42,5
0,1	86,2	81,2	36,2
0,5	77,3	65,0	13,7

Данные по сорбции молибдена в статических условиях на катионите КУ-2 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сорбция молибдена на катионите КУ-2 в присутствии раствора лимонной, щавелевой и винной кислот в статических условиях ( $pH = 2,1$ )

Концентрация лиганда, г-экв/л	Сорбция молибдена в присутствии кислот, %		
	щавелевой	лимонной	винной
0,00001	42,0	—	40,0
0,0001	30,5	33,2	35,0
0,001	13,2	15,0	16,2
0,005	9,2	10,2	13,2
0,01	7,0	7,2	10,0
0,05	6,0	6,0	8,1
0,1	4,8	4,5	5,7
0,5	4,8	5,1	5,8

Из приведенных данных следует, что с повышением концентрации лимонной, винной и щавелевой кислот сорбция молибдена на катионите КУ-2 уменьшается. Выше 0,05 *н* концентрации лиганда сорбция достигает минимального значения. Наблюдаемое явление, по-видимому, можно объяснить наличием процесса комплексообразования между комплексообразователем — катионом  $\text{MoO}_2^{2+}$  и анионами указанных кислот.

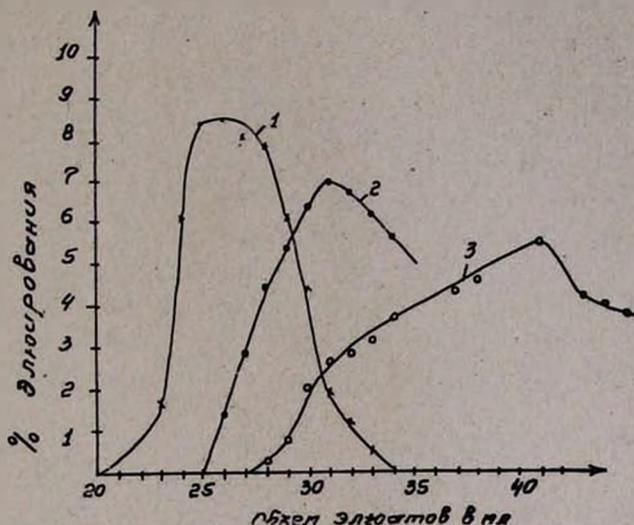


Рис. 1. Кривые вымывания молибдена кислотами. 1 — щавелевой, 2 — лимонной, 3 — винной, pH 2,1.

Для определения относительной прочности этих комплексных соединений через колонку ( $1 \times 50$  см) с катионитом КУ-2 в Н-форме пропускали дистиллированную воду, подкисленную до pH 2,1\*, со скоростью 1 мл/мин, затем 25 мл исследуемого раствора такой же кислотности, содержащего 2 мг молибдена. Фильтрат собирали в мерной колбе емкостью 25 мл. Смолу с поглощенным молибденом промывали последовательно двумя порциями по 10 мл дистиллированной воды, подкисленной до pH 2,1 и 0,01 М растворами лимонной, винной или щавелевой кислот. Фильтраты собирали по 1 мл и в каждой пробе определяли количество молибдена, перешедшего в раствор. Молибден определяли роданидным методом [2]. Кривые вымывания, приведенные на рисунке, показывают, что по положению максимумов и вместе с тем по устойчивости образующиеся комплексные соединения молибдена с анионами этих кислот располагаются в ряд: оксалатный > цитратный > винный.

Известно, что в кислой среде диссоциация окси-групп винной и лимонной кислот сильно затруднена и в этих условиях образуются преимущественно комплексные соединения с участием только карбоксильных групп, особенно в интервале pH = 2—3 [3].

\* Для приведения смолы к рабочей кислотности.

Такое своеобразное поведение указанных комплексов находится в связи со способностью молибдена, вольфрама и других металлов образовывать катионные формы только в сравнительно кислой среде.

В литературе имеются сведения, что к образованию комплексов с молибденом наиболее склонна свободная винная кислота [4]. Этому мнению противоречит непоглощаемость молибдена катионитами из растворов винной кислоты в кислой среде. Одновременно в указанных условиях исследуемый комплекс поглощается анионитом. Остается предположить, что в основном образуется соответствующий анионный комплекс. Это было доказано нами методом миграции ионов при электрофорезе на бумаге. Все три комплексных иона при указанных выше концентрациях использованных лигандов оказались отрицательно заряженными. Доказательством невозможности образования положительного иона является то, что катионы  $\text{MoO}_2^{2+}$  вымываются с катионита КУ-2 пропусканием раствора винной кислоты 0,01 М концентрации (рН 2,1). С другой стороны, из виннокислого раствора комплекс молибдена количественно поглощается анионитами. Таким образом, можно ожидать образование анионного комплекса молибдена вероятного состава  $[\text{MoO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_n]^{-n+2}$ , где  $n \geq 3$  или  $[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_n]^{-2n+2}$  ( $n \geq 2$ ).

Маскирующее действие лимонной кислоты при осаждении катионов бериллия, ванадия и других металлов органическими осадителями выражено в кислых растворах значительно более резко, чем маскирующее влияние винной кислоты. Из этого следует вывод о большей устойчивости цитратных комплексов по сравнению с тартратными. По-видимому, это объясняется количеством карбоксильных групп в молекуле оксикислоты.

На прочность комплексных соединений влияет также количество атомов в образующемся замкнутом цикле. Как известно, щавелевая кислота образует пятичленные циклы, которые более прочны, чем семичленные, образуемые винной и лимонной кислотами. Вышеуказанным подтверждается приведенный нами ряд устойчивости комплексных соединений молибдена с указанными кислотами.

#### ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ՔՐՈՄՍՏԱԳՐԱՅԻԿԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

1. ՄՈՒԻՐԿԵՆԻ ԿՅՐՈՆԱԹԲՎԱՅԻՆ, ԹՐԹԵԶԿԱԹԲՎԱՅԻՆ ԵՎ ԳԻՆԵԹՎԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԵՐԻ շԱՄԵՄԱՑԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ ԻՆՍՏԻՏՈՒՆԱԿՄԱՆ ՄԵԹՈՂՈՎ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ, Զ. Զ. ՏԵՐՄԵՆԺՅԱՆ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուումնասիրվել է մոլիբդենի սորբցիան մի քանի ուժեղ թթվալին կատիոնիտների կողմից՝ կիտրոնաթթվի, գինեթթվի և թրթնչկաթթվի ներկալուծումը և բացակալուծումը, рН=2,1 թթվուծույուն ունեցող լուծույթներից, ստատիկ պայմաններում:

Սորբցիայի արժեքներից և լվացման կորերի առավելագույնների դիրքից  
ենենլով, իոնափոխանակային քրոմատագրաֆիայի եղանակով որոշվել է մո-  
լիբդենի կիտրոնաթթվային, գինեթթվային և թրթնշկաթթվային կոմպլեքս-  
ների համեմատական կայունությունը:

Ըստ կայունության նվազման հաստատվել է, որ մոլիբդենի կոմպլեքս-  
ները դասավորվում են հետևյալ հաջորդականությամբ՝ թրթնշկաթթվային—  
կիտրոնաթթվային—գինեթթվային:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Сенявин, Л. И. Тихонова, ЖНХ, 1, 2772 (1956).
2. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).
3. И. В. Пятницкий, Усп. хим., 32, 93 (1963).
4. А. Rosenhelm, H. Itzig, Ber., 33, 707 (1900).

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СМЕСИ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ СИНТЕЗЕ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Г. Г. КОСТАНЯН, Л. О. УСТЯН и А. А. МОВСИСЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
полимерных клеев (г. Кировакан)

Поступило 21 IV 1969

Описывается газо-жидкостной хроматографический метод разделения и количественного определения состава продуктов, полученных при синтезе масляной кислоты из ацетальдегида через кротоновый альдегид.

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

При конденсации ацетальдегида в присутствии катализатора в кротоновый альдегид, а также при получении масляной кислоты гидрированием кротонового альдегида и последующим окислением полученного из него масляного альдегида [1] протекает ряд побочных реакций, приводящих к образованию смеси довольно сложного состава.

В настоящей статье описывается применение газо-жидкостного хроматографического метода для идентификации и количественного определения продуктов, полученных при синтезе кротонового альдегида из масляной кислоты.

Работа выполнена на хроматографе ХЛ-4. Твердым носителем служил термозоляционный диатомитовый кирпич фракции 0,25—0,50 мм, предварительно обработанный концентрированной соляной кислотой и промытый водой до отрицательной реакции на ионы хлора (реакция с 0,1 н раствором азотнокислого серебра), высушенный при температуре 120° и прокаленный в течение 4—5 часов в муфельной печи при 450°.

В качестве жидкой фазы были испытаны: диоктилсебацат, трикрезилфосфат, дибутил-, диоктил- и динонилфталаты, силиконовое масло марки Д-1 в смеси со стеариновой или себациновой кислотами и полиэтиленгликольадипнат (ПЭГА). Обработка твердого носителя жидкой фазой проводилась согласно методике, описанной в литературе [2].

С целью нахождения оптимальных условий, при которых разделительная колонна имеет высокую разрешающую способность и обеспечивает полное разделение всех составных компонентов смеси, опыты проводились в интервалах температуры для кротонового альдегида-

сырца 80—95° для масляной кислоты-сырца 125—140°. Газом-носителем служил водород со скоростью 1,5—4,5 л/час. Длина колонки 4 м. Количество жидкой фазы составляло 5—30, а стеариновой или себаценовой кислоты 1—3% веса твердого носителя. Было установлено, что кротоновый альдегид-сырец всегда содержит до 5% воды. Жидкие фазы: диоктилсебацнат, дибутил-, диоктил- и дионилфталаты — оказались непригодными для разделения проб, содержащих даже незначительные количества воды. Сравнительно хорошее разделение как воды, так и других составных компонентов кротонового альдегида-сырца и масляной кислоты-сырца, наблюдалось на жидкой фазе ПЭГА. Оптимальные значения параметров разделения, найденные экспериментально, приводятся в таблице 1.

Таблица 1

Оптимальные значения параметров разделения составных компонентов кротонового альдегида-сырца и масляной кислоты-сырца

П а р а м е т р ы	Разделение компонентов	
	кротонового альдегида-сырца	масляной кислоты-сырца
Длина колонки, м . . . . .	4	4
Внутренний диаметр колонки, мм	6	6
Температура колонки, °С . . . . .	88	135
Количество жидкой фазы, % . . . . .	23	26
Расход газа-носителя (водорода), л/час . . . . .	4,5	2,8
Количество пробы, мкл . . . . .	40	50
Ток детектора, ма . . . . .	120	140
Зернение твердого носителя, мм	0,25—0,50	0,25—0,50
Неподвижная жидкая фаза . . . . .	ПЭГА	ПЭГА

Проба вводилась в испаритель при помощи медицинского шприца на 1 мл, с ценой деления 0,01 мл. Количество пробы 40—50 мкл оказалось достаточным для получения заметного сигнала детектора и регистрации компонентов, присутствующих в смеси лишь в виде следов (диэтиловый эфир, акролеин, метилацетат, этилацетат и т. д.).

На рисунках 1, 2 приводятся хроматограммы полного разделения составных компонентов кротонового альдегида-сырца и масляной кислоты-сырца, полученных на лабораторных установках. Идентификация отдельных компонентов в смеси проводилась методом предварительного введения вещества, наличие которого было установлено или предполагалось. Количественный расчет проводился методом нормализации площадей пиков [3] с учетом поправочных коэффициентов ( $K$ ) каждого компонента. При этом значение поправочного коэффициента для неидентифицированных компонентов условно было принято равным 1,20. Поправочные коэффициенты рассчитывались из отношения заданной концентрации компонентов в искусственной смеси в % (вес.)

к концентрации, полученной при расчете методом нормализации площадей пиков, без учета поправочных коэффициентов.

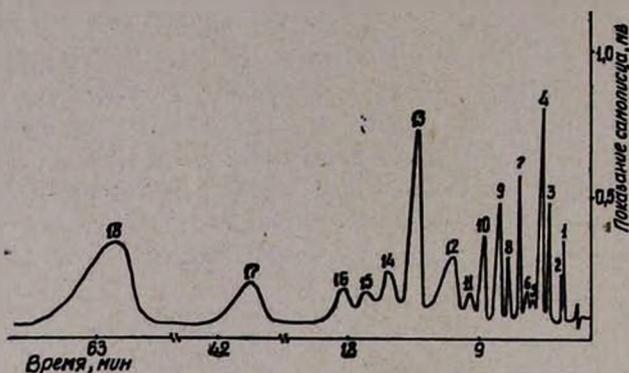


Рис. 1. Хроматограмма разделения кротонowego альдегида-сырца: 1 — воздух; 2 — ацетилен; 3 — диэтиловый эфир; 4 — ацетальдегид; 5 — акролеин; 6 — метилацетат; 7 — ацетон; 8 — винилацетат; 9 — этиловый спирт; 10 — этилацетат; 11 — пропиловый спирт; 12 — вода; 13 — кротонový альдегид; 14 — пропилацетат; 15 — изобутиловый спирт; 16 — *n*-бутиловый спирт; 17 — уксусная кислота.

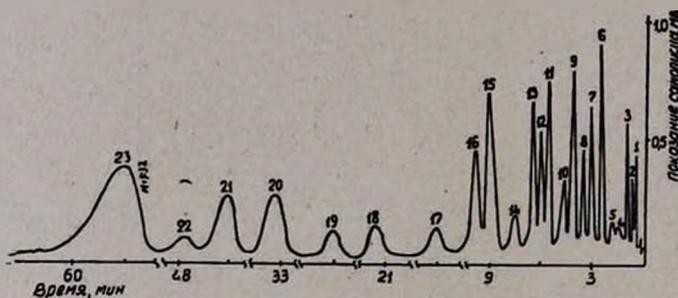


Рис. 2. Хроматограмма разделения масляной кислоты-сырца: 1 — воздух; 2 — ацетилен; 3 — диэтиловый эфир; 4 — ацетальдегид; 5 — акролеин; 6 — метилацетат; 7 — ацетон; 8 — винилацетат; 9 — масляный альдегид; 10 — этиловый спирт; 11 — этилацетат; 12 — пропиловый спирт; 13 — не идентифицирован; 14 — кротонový альдегид; 15 — пропилацетат; 16 — не идентифицирован; 17 — бутилацетат; 18 — ацетилацетон; 19 — муравьиная кислота; 20 — уксусная кислота; 21 — пропионовая кислота; 22 — изомаляная кислота; 23 — *n*-малыная кислота.

Результаты количественного расчета некоторых хроматограмм, а также значения удерживаемых объемов поправочных коэффициентов ( $K$ ) отдельных компонентов, найденные экспериментально, приводятся в таблицах 2, 3.

Установлено, что пропионовая и акриловая кислоты, содержащиеся в масляной кислоте в виде примесей, в принятых нами условиях анализа не разделяются и выходят из колонки под одним пиком.

Продолжительность разделения кротонового альдегида-сырца 60 мин, масляной кислоты-сырца — 65 мин. Чувствительность метода по ацетону 0,001% (вес.).

Таблица 2

Значения относительных удерживаемых объемов и поправочных коэффициентов составных компонентов смеси

Составной компонент	Значения относительных удерживаемых объемов компонентов по отношению к ацетону		Значения поправочных коэф. компонентов по отношению к ацетону
	жидкая фаза ПЭГА		
	23°/о	26°/о	
	температура разделения, °С		
	88	135	
Ацетилен . . . . .	0,17	0,25	—
Диэтиловый эфир . . . . .	0,45	0,37	0,90
Ацетальдегид . . . . .	0,59	0,58	1,45
Акролеин . . . . .	0,77	0,70	1,48
Метилацетат . . . . .	0,85	0,79	1,07
Ацетон . . . . .	1,00	1,00	1,00
Винилацетат . . . . .	1,24	1,17	1,00
Масляный альдегид . . . . .	—	1,35	1,48
Этиловый спирт . . . . .	1,39	1,57	1,12
Этилацетат . . . . .	1,82	1,80	1,26
<i>n</i> -Пропиловый спирт . . . . .	2,04	2,23	1,45
Неидентифицированный компонент	—	2,28	—
В о д а . . . . .	2,32	—	0,95
Кротоновый альдегид . . . . .	3,16	2,77	1,32
Пропилацетат . . . . .	3,80	3,52	1,12
Неидентифицированный компонент	—	3,85	—
Изобутиловый спирт . . . . .	4,15	—	1,20
<i>n</i> -Бутиловый спирт . . . . .	4,75	—	1,11
Бутилацетат . . . . .	8,72	5,32	1,27
Ацетилацетон . . . . .	—	7,47	1,24
Муравьиная кислота . . . . .	—	9,65	1,20
Уксусная кислота . . . . .	13,53	11,68	1,15
Пропионовая кислота . . . . .	—	15,67	1,32
Изомаляная кислота . . . . .	—	17,25	1,42
<i>n</i> -Масляная кислота . . . . .	—	21,03	1,28

Таблица 3

Результаты количественной расшифровки хроматограмм  
масляной кислоты-сырца и кротонового альдегида-сырца

Компоненты	С о с т а в, %			
	кротоновый альдегид-сырец		масляная кислота-сырец	
Ацетилен . . . . .	0,06	0,0	0,09	0,04
Диэтиловый эфир . . . . .	0,01	0,79	0,01	0,01
Ацетальдегид . . . . .	71,32	63,42	0,04	0,17
Акролеин . . . . .	0,10	0,15	0,01	0,0
Метилацетат . . . . .	0,75	0,31	0,04	0,03
Ацетон . . . . .	0,13	1,52	0,01	0,01
Винилацетат . . . . .	2,51	2,20	0,02	0,03
Масляный альдегид . . . . .	—	—	0,07	0,04
Этиловый спирт . . . . .	4,22	4,55	0,02	0,05
Этилацетат . . . . .	—	2,12	—	0,07
n-Пропиловый спирт . . . . .	—	—	0,07	0,14
Неидентифицированный компонент	—	—	0,08	0,07
В о д а . . . . .	5,48	3,13	—	—
Кротоновый альдегид . . . . .	9,06	8,60	0,13	0,01
Пропилацетат . . . . .	0,15	0,46	0,57	0,97
Неидентифицированный компонент	—	—	0,34	0,52
Изобутиловый спирт . . . . .	0,11	0,11	—	—
n-Бутиловый спирт . . . . .	0,10	3,25	—	—
Бутилацетат . . . . .	—	—	0,07	0,10
Ацетилацетон . . . . .	—	—	0,19	0,12
Муравьиная кислота . . . . .	—	9,39	0,21	3,77
Пропионовая кислота . . . . .	—	—	1,48	2,61
Изомасляная кислота . . . . .	—	—	0,34	0,56
n-Масляная кислота . . . . .	—	—	96,17	90,68

ԿԱՐԱԳԱԹՔՎԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ՍՏԱՅՎՈՂ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ  
ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՆՅԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ

Հ. Հ. ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ, Լ. Օ. ՈՒՍՏՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մշակված է քացախալրեհիդրից կրոտոնալրեհիդրի և կրոտոնալրեհիդրից կա-  
րագաթթվի սինթեզի ժամանակ ստացվող նյութերի խառնուրդի բաժանման  
և բաղադրության քանակական որոշման գազա-հեղուկային քրոմատագրա-  
ֆիական եղանակով Բաժանումը կատարվում է համապատասխանաբար 88 և  
135°-ում, պղիէթիլենդիկլորադիպինատի 23 և 26%-անոց լուծույթներ (ըստ  
պինդ կրող ֆազի) և նախօրոք մշակված դիատոմիտային հրակալուն աղյուսի

0,25—0,55 մմ մասնիկներով լցված 4 մ երկարություն և 8 մմ տրամագիծ ունեցող սլունակաթասներում: Ռոպես կրող դազ ծառայել է 4,5 և 2,8 լժամ արագությամբ ջրածնի հոսանքը:

Չդտած կրոտոնալիզերի մեջ հալոնաբերվել և քանակապես որոշվել են 17, իսկ չդտված կարագաթթվի մեջ՝ 23 առանձին բաղադրիչներ: Անալիզի տևողությունն է 60—65 րոպե, իսկ զգայունությունն ըստ ացետոնի՝ կշռային 0,001%:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Егикян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20 401 (1967).
2. Э. Байер, Хроматография газов, Изд. ИЛ, Москва, 1961, стр. 104.
3. С. Д. Ногарс, Р. С. Джуваш, Газо-жидкостная хроматография, Изд. „Недра“, Ленинград, 1966, стр. 278.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.364

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
 СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРЕТИЧНЫХ  
 АЛЛИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

С. К. ПИРЕНЯН, Ф. С. КИНОЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 29 VII 1968

Показано, что третичные ацетиленовые карбинолы I алкилируются хлористым или бромистым аллилом и 1,3-дихлорбутеном-2 (II) в присутствии однохлористой меди и хлористого аммония в атмосфере азота, образуя соответствующие аллилэтинилкарбинолы III—VIII. Изучены некоторые превращения аллилэтинилкарбинолов.

Табл. 5, библиограф. ссылки 5.

В патентной литературе описан метод получения аллилацетиленовых соединений алкенированием монозамещенных ацетиленов аллилгалогенидами в присутствии хлористой меди [1, 2]. Исследуя эту реакцию, мы нашли, что третичные ацетиленовые карбинолы I вступают в реакцию с хлористым или бромистым аллилами и 1,3-дихлорбутеном-2 (II) в присутствии однохлористой меди и хлористого аммония в атмосфере азота при 40—50°, образуя соответствующие аллилэтинилкарбинолы III—VIII.

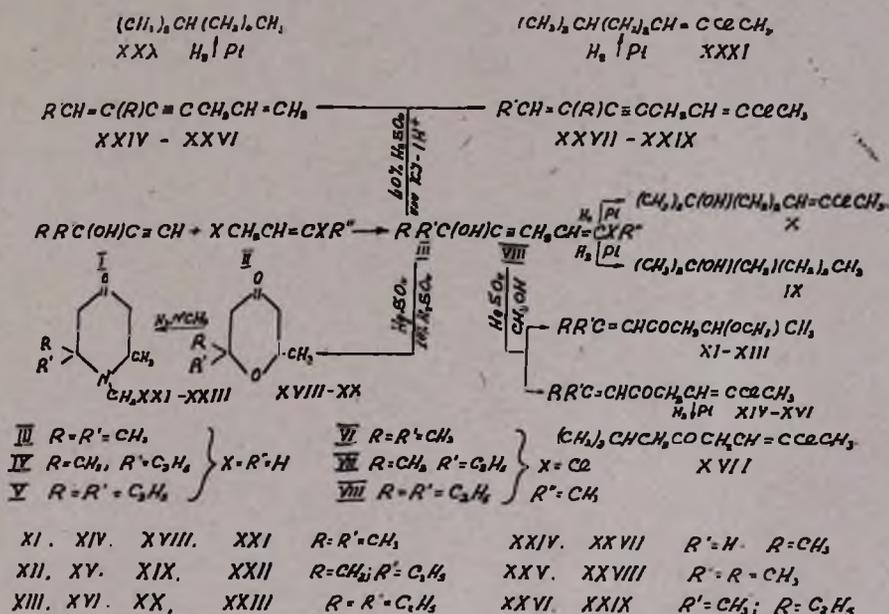
Строение карбинолов установлено спектральным анализом и гидрированием с Pt-катализатором карбинола III в известный насыщенный карбинол IX [3]. В ИК спектрах карбинолов найдены частоты, характерные для тройной связи (2235  $см^{-1}$ ), винильной (3090, 1645, 912, 987  $см^{-1}$ ) и гидроксильной (3300—3410  $см^{-1}$ ) групп.

В соединении VI гидрированию с Pt-катализатором в этаноле подвергается только тройная связь и получается ненасыщенный хлороспирт X, строение которого подтверждено спектральным анализом: в ИК спектре соединения найдены частоты, характерные для гидроксильной группы (3250—3450  $см^{-1}$ ) и двойной связи (1660  $см^{-1}$ ).

Аллилэтинилкарбинолы III—V подвергнуты изомеризации в присутствии сернокислой ртути в среде сухого метанола при 30—35°. Получены соответствующие метоксикетоны XI—XIII. Последние получены также в 90%-ном метаноле при 60° в присутствии сернокислой ртути и следов серной кислоты. Строение кетонов доказано спектральным анализом и химическим путем на примере метоксикетона XI. При окис-

лении последнего перманганатом калия получены метилэтилкетон и  $\beta$ -метоксималяная кислота. В ИК спектрах соединений XI—XIII обнаружены частоты, характерные для сопряженной карбонильной группы ( $1685 \text{ см}^{-1}$ ), двойной связи ( $1615 \text{ см}^{-1}$ ) и эфирной группировки ( $1090\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ ).

Изомеризация хлоркарбинолов VI—VIII в тех же условиях приводит к образованию дивинилхлоркетонов XIV—XVI. Гидрированием хлоркетона XIV получен ненасыщенный хлоркетон XVII. В ИК спектрах соединений XIV—XVI найдены частоты, характерные для сопряженной двойной связи ( $1615 \text{ см}^{-1}$ ), сопряженной карбонильной группы ( $1685 \text{ см}^{-1}$ ) и нес сопряженной двойной связи ( $1660 \text{ см}^{-1}$ ).



Аллилэтинилкарбинолы III—V далее подвергнуты циклогидратации 10%-ной серной кислотой в присутствии сернокислой ртути; получены соответствующие 2,2-диалкил-6-метилтетрагидропиран-4-оны (XVIII—XX). Последние, аналогично другим тетрагидропиран-4-онам [4], при взаимодействии с 25%-ным водным метиламином образуют N-метил-2,2-диалкил-6-метил-4-пиперидоны (XXI—XXIII).

Аллилэтинилхлоркарбинолы VI—VIII не циклизуются в вышеприведенных условиях. В присутствии 40%-ной серной кислоты или катионита КУ-1 в  $\text{H}^+$  форме карбинолы III—VIII легко дегидратируются и образуют соответствующие аллилвинилацетиленовые соединения XXIV—XXIX. Гидрирование соединений XXIV и XXVII с Pt-катализатором приводит к образованию известного насыщенного углеводорода XXX и ненасыщенного хлорида XXXI.

В ИК спектрах соединений XXIV—XXIX найдены, частоты характерные для сопряженной двойной связи ( $1610\text{ см}^{-1}$ ), несопряженной винильной группы ( $3090, 1640, 915, 995\text{ см}^{-1}$ ) и тройной связи ( $2230\text{ см}^{-1}$ ).

### Экспериментальная часть

*Аллилэтинилкарбинолы III—VIII.* Смесь 200 мл насыщенного водного раствора хлористого аммония и 0,5 моля однохлористой меди при перемешивании и непрерывном пропускании тока азота нагревают до  $45-50^\circ$  и по каплям добавляют 0,5 моля карбинола и эквивалентное количество 40%-ного раствора гидроокиси натрия в течение часа. Затем по каплям добавляют 0,5 моля хлористого или бромистого аллила или 1,3-дихлорбутена-2 и перемешивание продолжают еще 10 часов, не прекращая тока азота. По окончании реакции смесь подкисляют 10%-ной соляной кислотой до  $\text{pH} = 1$ , масляный слой отделяют, нейтрализуют поташом, промывают водой и насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагируют эфиром и сушат сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Некоторые константы и данные анализа полученных карбинолов приведены в таблице 1.

*Изомеризация аллилэтинилкарбинолов III—VIII.* а) Смесь (0,2 моля) карбинола в 5-кратном объеме сухого метанола и 2 г сернокислой ртути перемешивают при  $30-35^\circ$  в течение 15—20 часов. По окончании реакции смесь фильтруют, удаляют метанол в вакууме водоструйного насоса, остаток нейтрализуют поташом, промывают водой, экстрагируют эфиром и сушат сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме.

б) Опыт проводят в 40 мл 90%-ного метанола в присутствии 1 г сернокислой ртути и следов серной кислоты при  $50-60^\circ$  в течение 5—6 часов. Обработка реакционной смеси проводилась по вышеописанному. Условия опыта, некоторые константы и элементарный анализ полученных метоксивинилкетонов XI—XIII и хлорвинилкетонов XIV—XVI приведены в таблице 2.

*Циклогидратация аллилэтинилкарбинолов XVIII—XX.* Смесь 0,2 моля карбинола в 100 мл 10%-ной серной кислоты и 2 г сернокислой ртути нагревают при  $70-75^\circ$  в течение 6 часов. Органический слой отделяют, фильтруют, нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром и сушат сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Условия опыта, некоторые константы и элементарный анализ полученных пиранонов приведены в таблице 3.

*Пиперидоны XXI—XXIII.* Смесь 0,057 моля пиранона и 20 мл 25%-ного водного раствора метиламина нагревают в запаянной ампуле при  $80-85^\circ$  в течение 10—15 часов. Избыток этиламина отгоняют на водяной бане при  $50^\circ$  в вакууме, раствор подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции, нейтральный продукт экстрагируют эфи-

ром. Органические основания тщательно высаливают поташом, экстрагируют эфиром и высушивают сернистым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Условия опыта, некоторые константы и элементарный анализ полученных пиперидонов приведены в таблице 4.

*Дегидратация аллилэтинилкарбинолов III—VIII.* В колбу помещают смесь 0,1 моля карбинола, 20 мл 40%-ной серной кислоты или 10 г сухого катионита КУ-1 в  $H^+$  форме, перемешивают при 80—85° в течение 6—8 часов; затем отделяют масляный слой, нейтрализуют поташом, промывают водой, экстрагируют эфиром и сушат сернистым магнием. После удаления эфира, остаток перегоняют в вакууме. Некоторые константы полученных диенинов XXIV—XXVI и диениновых хлоридов XXVII—XXIX приведены в таблице 5.

*Гидрирование карбинолов III и VII, кетона XIV, диенина XXIV и диенинового хлорида XXVII.* Гидрирование проводилось с Pt-катализатором в этаноле при комнатной температуре. Из 4 г 2-метилгептен-6-ин-3-ола-2 (III) получено 3 г (71,5%) 2-метилгептанола-2 (IX); т. кип. 60—61° при 12 мм;  $n_D^{20}$  1,4300 [3].

Из 3 г 2-метил-7-хлороктен-6-ин-3-ола-2 (VII) получено 2,2 г (71,9%) 2-метил-7-хлороктен-6-ола-2 (X); т. кип. 55—56° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4650. Найдено %: С 61,12; Н 9,88; Cl 20,01.  $C_9H_{17}ClO$ . Вычислено %: С 61,19, Н 9,63; Cl 20,11.

Из 1,5 г 2-хлороктадиен-2,6-она-5 (XIV) получено 1,1 г (72,4%) 2-хлороктен-2-она-5 (XVII); т. кип. 49—50° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4430. Найдено %: Cl 20,10.  $C_8H_{15}ClO$ . Вычислено %: Cl 20,34.

Из 2,1 г 2-метилгептадиен-1,6-ина-3 (XXIV) получено 1,7 г (74,5%) 2-метилгептана (XXX); т. кип. 112° при 680 мм;  $n_D^{20}$  1,4000 [3]. Из 1,5 г 2-метил-7-хлороктадиен-1,6-ина-3 (XXVII) получено 1,2 г (76,9%) 2-метил-7-хлороктена-6 (XXXI); т. кип. 48—49° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4750. Найдено %: Cl 22,00.  $C_8H_{17}Cl$ . Вычислено %: Cl 22,11.

*Окисление 3-метил-7-метоксиоктен-3-она-5 (XI).* Смесь 8 г метоксикетона XI и 200 мл воды при интенсивном перемешивании охлаждалась до 5°. Затем порциями в течение 5 часов добавляли 14,85 г порошкообразного перманганата калия. На следующий день после 3-часового перемешивания смесь отфильтровали, фильтрат промыли несколько раз горячей водой и экстрагировали эфиром. Из нейтральных продуктов выделен метилэтилкетон; 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 114° [3]. Водный раствор солей органических кислот выпарен на водяной бане досуха, подкислен соляной кислотой, тщательно экстрагирован эфиром и высушен сернистым магнием. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 2,8 г  $\beta$ -метоксимасляной кислоты; т. кип. 90—92° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4230 [5]. Молекулярный вес по титрации 120,2.  $C_9H_{19}O_3$ . Вычислено 118.

Таблица 1

## Аллилэтинилкарбинолы III—VIII

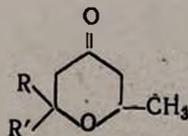
Карбинолы	Молекулярная формула	Выход		Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ, %					
		г	%				найдено	вычислено	найдено			вычислено		
									С	Н	Cl	С	Н	Cl
III	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	41,0	66,4	67—68/12	1,4620	0,8866	38,45	38,20	77,56	9,41	—	77,42	9,67	—
IV	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	43,0	62,3	83—84/12	1,4640	0,8897	42,80	42,82	77,91	10,34	—	78,26	10,14	—
V	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	40,0	52,6	88—89/12	1,4670	0,8935	47,32	47,44	78,45	10,81	—	78,94	10,52	—
VI	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClO	58,5	67,8	77—78/2	1,4870	1,0475	47,62	47,68	62,25	7,21	20,90	62,61	7,53	20,58
VII	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ClO	49,0	52,5	85—86/2	1,4860	1,0059	52,90	52,30	64,00	8,20	19,40	64,34	8,04	19,03
VIII	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClO	60,5	60,4	98—99/2	1,4880	1,0127	56,41	56,92	66,19	8,62	18,09	65,83	8,47	17,70

Таблица 2

## Метоксивинилкетоны XI—XIII и дивинилхлоркетоны XIV—XVI

Кетоны	Способ получения	Кол-во исход. карбинола, г	Молекулярная формула кетона	Выход		Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ, %					
				г	%				найдено	вычислено	найдено			вычислено		
											С	Н	Cl	С	Н	Cl
XI	а	24,8	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	15,6	50,0	84—85/12	1,4570	0,9151	45,76	44,95	69,29	10,54	—	69,23	10,25	—
XI	б	10,0	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> H <sub>2</sub>	6,2	49,3	83—84/12	1,4565	0,9150	45,70	44,95	69,38	10,40	—	69,23	10,25	—
XII	а	6,0	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	4,6	62,16	97—98/12	1,4580	0,9207	50,28	49,57	70,31	10,93	—	70,58	10,58	—
XII	б	8,0	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	5,6	56,75	98—99/12	1,4570	0,9205	50,20	49,57	70,65	10,72	—	70,58	10,58	—
XIII	а	10,0	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	7,2	59,5	107—108/12	1,4600	0,9204	54,73	54,18	71,69	10,87	—	71,72	10,86	—
XIII	б	7,0	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	5,1	60,2	108—109/12	1,4590	0,9200	54,70	54,18	71,85	10,90	—	71,72	10,86	—
XIV	а	20,0	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClO	11,5	57,5	72—73/3	1,4710	—	—	—	62,45	7,67	20,31	62,60	7,53	20,58
XV	а	9,0	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClO	5,1	56,6	81—83/3	1,4790	—	—	—	64,05	7,95	19,30	64,34	8,04	19,03
XVI	а	4,0	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClO	1,7	42,5	88—89/2	1,4810	—	—	—	65,81	8,77	17,91	65,83	8,47	17,70

Таблица 3



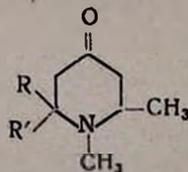
R	R <sub>1</sub>	Кол-во исход. кар- бинола, z	Молекулярная формула	В ы х о д		Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		А н а л и з, %			
				z	%				найдено	вычис- лено	найдено		вычислено	
											С	Н	С	Н
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	24,8	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> XVIII	21,0	73,94	67—68/12	1,4480	0,9511	39,96	39,10	67,41	9,55	67,61	9,86
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,0	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> XIX	3,8	56,04	81—82/12	1,4490	0,9359	44,33	44,58	69,20	10,08	69,23	10,25
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4,0	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> XX	2,5	56,15	94—95/15	1,4470	0,9290	48,88	47,83	70,29	10,68	70,50	10,59

XVIII) 2,4-Динитрофенилгидразон; т. пл. 154—155° (из этанола). Найдено %: N 17,04. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: N 17,39.

XIX) 2,4-Динитрофенилгидразон; т. пл. 112—113° (из этанола). Найдено %: N 17,00. C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: N 16,66.

XX) Не образует 2,4-динитрофенилгидразона.

Таблица 4



R	R <sub>1</sub>	Кол-во исходн. пирана, z	Молекулярная формула	Выход		Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Т. пл. пикрата (из этанола), °C	Молекулярная формула пикрата	Анализ пикрата на N, %	
				z	%					найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7,1	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO	4,7	60,64	79—80/12	1,4460	159—160	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	14,20	14,58
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,0	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NO	1,8	55,38	86—87/12	1,4500	155—156	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	14,11	14,07
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,0	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO	3,4	52,64	97—99/10	1,4540	125—126	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	13,45	13,59

Таблица 5

## Диениновые углеводороды XXIV—XXVI и хлориды XXVII—XXIX

Диенилы	Кол-во исходн. карбинола, z	Молекулярная формула	Выход		Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ, %					
			z	%				найдено	вычислено	найдено			вычислено		
										C	H	Cl	C	H	Cl
XXIV	12,4	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	6,2	58,5	40—41/12	1,4730	0,8098	36,50	36,21	89,10	9,80	—	90,56	9,44	—
XXV	6,9	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	4,2	60,8	60—61/12	1,4770	0,8215	41,32	40,83	89,00	9,80	—	90,00	10,00	—
XXVI	7,6	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	5,1	67,1	65—66/12	1,4790	0,8733	43,64	45,44	89,43	10,18	—	89,56	10,44	—
XXVII	8,0	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl	5,0	69,8	63—64/2	1,4970	1,0011	45,15	43,96	—	—	22,60	—	—	22,90
XXVIII	6,0	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl	4,0	73,8	76—77/2	1,4985	1,0215	48,41	50,31	70,79	7,34	20,90	71,22	7,71	21,06
XXIX	8,0	C <sub>11</sub> C <sub>15</sub> Cl	5,7	78,3	84—85/2	1,5000	1,0110	53,06	54,93	72,07	8,73	19,20	72,31	8,22	19,46

## ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱԼԻԼԵԹԻՆԻԿԱՐՔԻՆՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԿԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ, Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ երրորդային ացետիլինային կարբինոլիները միարժեք պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի հետ ջրային միջավայրում, ազոտի հոսանքում ալիլքլորիդի կամ ալիլբրոմիդի և 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի հետ առաջացնում են համապատասխան (III—VIII) ալիլէթինիլկարբինոլիներ, Վերջիններս չոր մեթանոլում սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ իզոմերանում են (XI—XIII) մեթօքսիլինիլկետոններ և (XIV—XVI) դիվինիլքլորկետոնների: (III—V) ալիլէթինիլկարբինոլիների ցիկլոհիդրատացումը հանգեցնում է (XVIII—XX) տետրահիդրոպիրանների, որոնք ջրային մեթիլամինի հետ փոխազդելիս սուաջացնում են համապատասխան (XXI—XXIII) պիպերիդոնները: Նշված բոլոր ալիլէթինիլկարբինոլիները ենթարկվում են դեհիդրատացման. ստացված են (XXIV—XXVI) դիենիններն ու (XXVII—XXIX) քլորդիենինները:

Նշված միացություններից մի քանիսը ենթարկված են հիդրման:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. № 775,723, 29 V 1957 [С. А., 51, 16511 (1957)].
2. Пат. ФРГ № 1007767, 17, 19, 57 [Реф. ж. хим. № 22, 74854 (1958)].
3. J. Heilbron, H. M. Bunbury, Dictionary of organic compounds. P. 719, 718, 697 (1946) London.
4. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, С. А. Вартамян, ЖОХ, 23, 1990 (1953). С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, 17, 436 (1964).
5. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 24, 1953 (1954). С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сб. статей по общей химии, т. II, 963 (1963), изд-во АН СССР, Москва-Ленинград, 1953.

УДК 542.947+547.12'333'554

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ  
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXIV. РЕАКЦИЯ ЦИКЛИЗАЦИИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ

А. Т. БАБАЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН, Г. Т. БАБАЯН,  
 Эл. О. ЧУХАДЖЯН и Ф. С. КИНОЯН

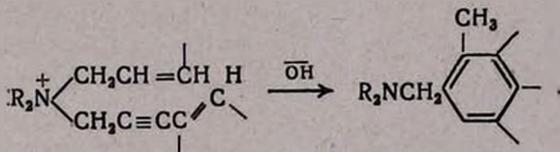
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 18 VI 1969

Показана возможность каталитической циклизации аммониевых солей, содержащих наряду с группой аллильного типа 3-алкенилпропаргильную или 3-арилпропаргильную группу в соли дигидроизоиндолиния и дигидробензоиндолиния, соответственно. Щелочным расщеплением последних получены соответствующие диалкиламинометилнафталины. Показано, что в отличие от солей с 3-алкенилпропаргильной группой, в случае солей с 3-арилпропаргильной группой реакцию циклизации-расщепления следует проводить ступенчато.

Табл. 3, библиографические ссылки 4.

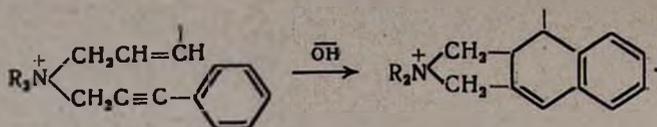
Ранее было установлено, что в результате воднощелочного расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с аллильного типа группой 3-алкенилпропаргильную группу, образуются замещенные в ядре N,N-диалкилбензиламины [1]:



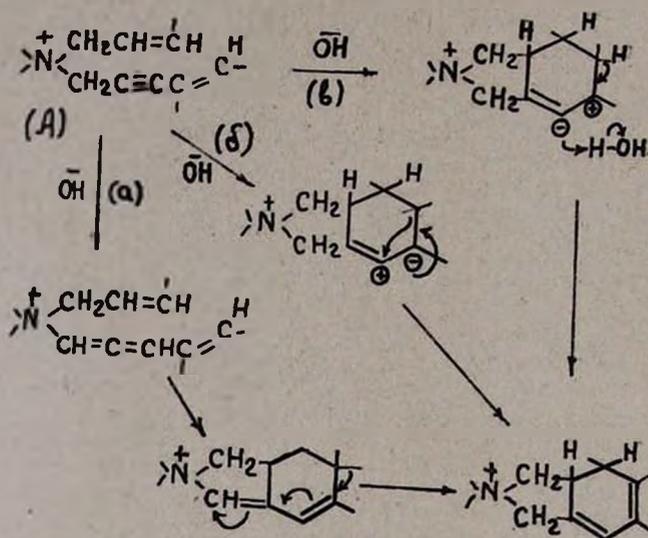
Было показано, что образованию последних предшествует внутримолекулярная циклизация типа диенового синтеза, приводящая к солям дигидроизоиндолиния [2].

Чтобы отличить эту реакцию от обычного воднощелочного расщепления четвертичных аммониевых солей, будем называть ее реакцией циклизации-расщепления.

Настоящее сообщение посвящено дальнейшим исследованиям, в ходе которых установлена возможность осуществления стадии циклизации в присутствии каталитических количеств щелочи, а также вовлечения в реакцию циклизации 3-арилпропаргильной группы, что приводит к образованию солей дигидробензоиндолиния:



Механизм циклизации солей общей формулы А можно представить схемами [3]:



Согласно одной из них (а), циклизации предшествует прототропная изомеризация с образованием  $\alpha$ -алленовой группировки. По другим, циклизация протекает без предварительной изомеризации и включает в себя гидридное (б) или протонное (в) перемещение.

Циклизация осуществлена на примере следующих солей аммония: диметилаллил(3-винилпропаргил) — (I), диметилаллил(3- $\Delta'$ -циклогексенилпропаргил) — (II), диметилметаллил(3-винилпропаргил) — (III), диметилметаллил(3-изопропенилпропаргил) — (IV), диметилметаллил(3- $\Delta'$ -циклогексенилпропаргил) — (V), диметилаллил(3-фенилпропаргил) — (VI), диэтилаллил(3-фенилпропаргил) — (VII), диэтилкротил(3-фенилпропаргил) — (IX) и аллил(3-фенилпропаргил)пиперидиния — (VIII).

Циклизация солей I, III и IV протекает быстро и с саморазогреванием. В остальных случаях требуется нагревание на кипящей водяной бане. Полученные данные приведены в таблицах 1 и 2.

При непосредственном воднощелочном расщеплении аммониевых солей, содержащих 3-арилпропаргильную группу (VI—IX), в отличие от солей с 3-винилпропаргильной группой [1, 2], ожидаемые продукты циклизации-расщепления получаются с низкими выходами. Основным направлением в большинстве случаев оказывается перегруппировка Стивенса:

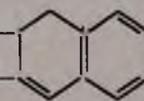
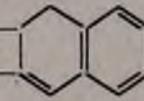
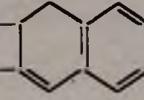
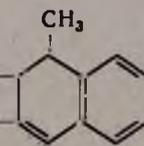
Результаты каталитической циклизации аммониевых солей I—V в соли дигидроиндолиния Ia—Va

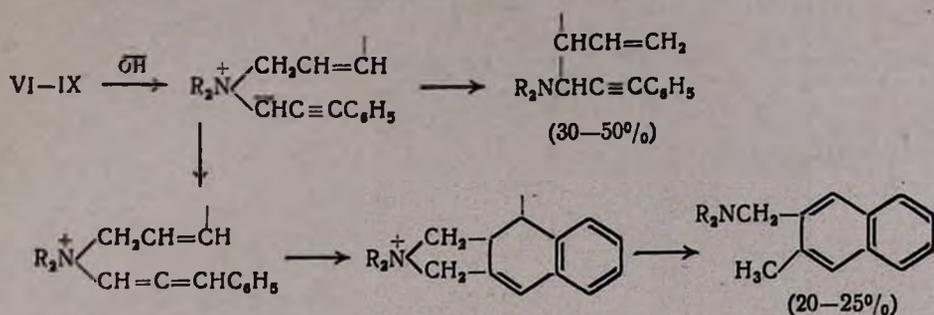
Таблица 1

Исходная соль	Продукт циклизации (т. пл., °C)	Выход, %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		Области поглощения ИКС, см <sup>-1</sup>
			N	Гал.		N	Гал.	
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{I} \quad (59-60^\circ) \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{Ia} \quad (160-162) \end{array}$	85	6,43	34,60	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NBr	6,09	34,80	3010, 1650
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{10} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{II} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{14} \\ \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{14} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{IIa} \quad (195) \end{array}$	80	5,28	28,25	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> NBr	4,93	28,17	3015, 1650
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{III} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{IIIa} \quad (204) \end{array}$	83	7,10	17,92	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> NCl	7,00	17,78	3020, 1643
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{IV} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{IVa} \quad (103-104) \end{array}$	92	6,47	17,88	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NCl	6,56	16,62	3010, 1650
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{10} \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{V} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{13}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{13}(\text{CH}_3) \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{Va} \quad (188-189) \end{array}$	77	5,69	14,72	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NCl	5,52	14,00	3010, 1640

Таблица 2

Результаты каталитической циклизации аммониевых солей VI—IX в соли дигидробензоиндолина VIa—IXa

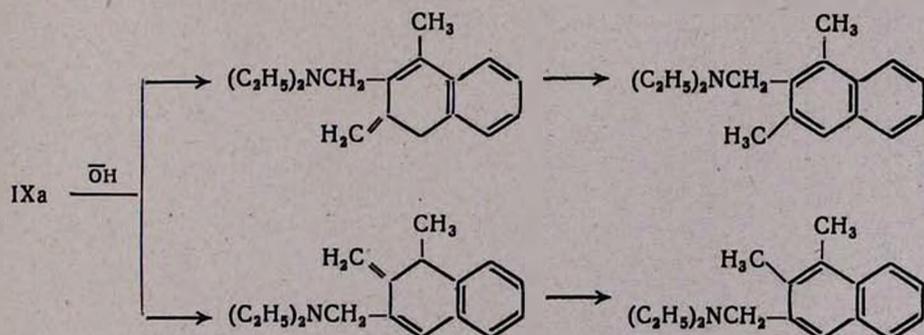
Исходная соль (т. пл., °C)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		Продукт циклизации (т. пл., °C)	Выход, %	Найдено, %		Области поглощений УФ, $\mu$
	N	Гал.		N	Гал.			N	Гал.	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{matrix}\text{Br}^-$ VI (96—97)	—	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NBr}$	5,00	28,57	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ -  VIa (245)	76	5,21	28,78	230, 260, 275
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{matrix}\text{Br}^-$ VII (146)	4,92	25,25	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NBr}$	4,54	25,64	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ -  VIIa (188—189)	84	4,3	26,05	230, 260, 275
 - $\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{matrix}\text{Br}^-$ VIII (112—113)	4,52	23,77	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NBr}$	4,37	25,00	 - $\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ -  VIIIa (189—190)	70	4,32	25,26	230, 265
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{matrix}\text{Cl}^-$ IX (125—126)	5,08	13,11	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NCl}$	5,04	12,78	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ -  IXa	83	—	12,50	230, 270, 280



Воднощелочное расщепление соли VI изучалось до нас японскими авторами [4]; ими был выделен лишь продукт Стивенсовской перегруппировки с 22% выходом. Условия реакции несколько отличны: более разбавленные растворы, нагревание на кипящей водяной бане. Мы повторили опыт японских исследователей и установили, что и в этих условиях, наряду с продуктом стивенсовской перегруппировки, образуется продукт циклизации — 1,1-диметил-3,4-дигидро-5,6-бензизоиндолиниевая соль, которая, однако, в этих условиях не расщепляется и поэтому осталась незамеченной авторами.

Для получения хороших выходов продуктов циклизации-расщепления из солей с 3-арилпропаргильной группой необходимо сначала подогреть их водные растворы в присутствии каталитических количеств основания, т. е. в условиях, благоприятных для циклизации, но не для реакции Стивенса, и только затем к реакционной смеси добавить необходимое количество щелочи и подвергнуть расщеплению на масляной бане.

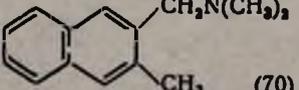
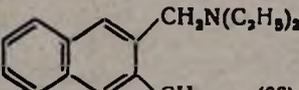
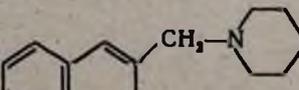
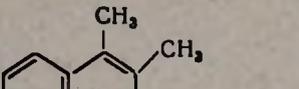
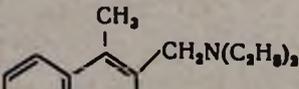
В таблице 3 приведены результаты воднощелочного расщепления продуктов циклизации солей VI-IX. В случае 1,1-диэтил-4-метил-3,4-дигидро-5,6-бензизоиндолина (IXa) можно было ожидать образования двух изомерных аминов: 1,3-диметил-2- и 1,2-диметил-3-диэтиламинометилнафталинов:



Действительно, была получена смесь двух изомерных аминов с общим выходом 70%. Благодаря различной окраске (желтая и оранжевая) изомерные пикраты удалось механически отделить друг от друга.

Таблица 3

## Результаты воднощелочного расщепления продуктов циклизации (VIa—IXa)

3,4-Дигидро- 5,6-бензо- индолиниевая соль	Продукт расщепления (выход, %)	Т. кип., °С/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Т. пл. пикрата, °С	Области поглощений	
						С		Н		N			ИКС, $см^{-1}$	УФ, $μ$
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
VIa	 (70)	123—124/2	0,9980	1,5890	$C_{14}H_{17}N$	83,97	84,42	9,47	8,54	7,32	7,03	155—156	3060, 1940, 1905, 1802, 1785, 1760, 1695, 1610, 1510	220, 260, 275, 320, 330
VIIa	 (66)	134—135/ 1,5—2	0,9880	1,5740	$C_{16}H_{21}N$	84,70	84,58	9,32	9,25	6,40	6,16	115—117	3060, 3010, 1905, 1690, 1600, 1500, 855, 770, 750	230, 275
VIIIa	 (60)	т. пл. 66—67	—	—	$C_{17}H_{21}N$	85,40	85,36	8,70	8,78	6,18	5,85	147—148	3060, 1805, 1684, 1606, 1556, 1505, 1484	235, 245, 255, 265, 275, 290, 320
IXa	 $CH_2N(C_2H_5)_2$	130—137/ 1,5—2	—	1,5790	$C_{17}H_{23}N$	84,80	84,64	9,72	9,54	5,98	5,80	Оранже- вые 140	3075, 3055, 1945, 1920, 1905, 1695, 1607, 1905, 1510,	230, 240, 275, 290, 320
	 (70)											Желтые 160—161		

## Экспериментальная часть

*Каталитическая циклизация солей I—IX в соли дигидроизоиндолина и -бензоизоиндолина (Ia—IXa).* К водному раствору 0,05 моля испытуемой соли добавляют 2—3 мл 10%-ного водного раствора едкого кали. Циклизация солей I, III и IV протекает быстро с саморазогреванием. В остальных случаях реакцию смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 1—2 часов. Затем реакцию смесь экстрагируют эфиром для удаления возможных продуктов расщепления. Водный слой нейтрализуют соответствующей галоидоводородной кислотой, выпаривают досуха. Продукт циклизации экстрагируют абсолютным спиртом и перекристаллизовывают. О чистоте продуктов циклизации судят по отсутствию в ИКС поглощений в областях, характерных для исходной соли, и по наличию поглощений в областях, характерных для циклогексаденильной системы (табл. 1, Ia—Va), и максимумов поглощений в областях, характерных для бензциклогексаденильной системы (табл. 2, VIa—IXa).

*Воднощелочное расщепление продуктов циклизации VIa—IXa.* К водному раствору продукта циклизации прибавляют тройное мольное количество 25%-ного раствора едкого кали. Смесь нагревают на масляной бане. Затем продукты расщепления экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт обрабатывают соляной кислотой. Из солянокислого раствора подщелочением и экстрагированием эфиром извлекают аминные продукты реакции. Полученные результаты приведены в таблице 3.

*Щелочное расщепление хлористого 1,1-диэтил-4-метил-3,4-дигидро-5,6-бензоизоиндолина (IXa).* К 6,9 г (0,024 моля) соли IXa прибавляют тройное мольное количество 25%-ного водного раствора едкого кали. Реакционную смесь нагревают на масляной бане. Получено 4,8 г (0,02 моля, 83%) высококипящих аминов. В результате перегонки выделена фракция в количестве 4 г с т. кип. 130—137° (1,5 мм);  $n_D^{20}$  1,5790. Найдено %: С 84,80; Н 9,72; N 5,98; М 242.  $C_{17}H_{23}N$ . Вычислено %: С 84,64; Н 9,54; N 5,80; М 241.

По данным тонкослойной хроматографии, состоит из трех веществ; концентрация одного из них ничтожна. ИКС свидетельствует о наличии орто-дизамещенного и пентазамещенного бензольных колец, ароматической двойной связи и ароматической С—Н (1945, 1905, 1695, 1920, 1580, 1607, 3075, 3055  $cm^{-1}$ ). УФ максимумы поглощений в этаноле 230, 240, 275, 290, 320  $m\mu$  характерны для нафталиновой системы. Пикрат, полученный из этой смеси аминов, плавится при 135—136°. После перекристаллизации и механического разделения выделены желтые кристаллы с т. пл. 160—61° и оранжевые с т. пл. 140°.

*Ступенчатое проведение реакции циклизации-расщепления бромистого диэтилаллил-(3-фенилпропаргил)аммония (VII).* К раствору 5 г соли VII в 5 мл воды прибавляют 2 мл 10%-ного раствора едкого кали. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане

в течение 2 часов, затем экстрагируют эфиром для удаления возможных продуктов расщепления. К реакционной смеси добавляют тройное мольное количество 25%-ного раствора едкого кали и на масляной бане осуществляют расщепление продукта циклизации с одновременной отгонкой. Получено 2,3 г (62%) амина с т. кип. 170—172° при 5—6 мм; т. пл. пикрата 114—115°, не дает депрессии т. пл. в смеси с пикратом амина, полученного в результате воднощелочного расщепления промежуточной соли VIIa (табл. 2).

*Воднощелочное расщепление соли VI в условиях [3].* Из 28 г соли VI получено 7,9 г (40%) амина с т. кип. 102—103° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5420; т. пл. пикрата 116—117°, не дает депрессии т. пл. в смеси с пикратом продукта стивенсовской перегруппировки соли VI под действием порошка едкого кали [4]. В качестве неаминного продукта реакции получено 1,4 г (8%) карбонильного соединения с т. кип. 119—120° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5860;  $d_4^{20}$  2,019. Найдено %: С 83,52; Н 7,12.  $C_{12}H_{12}O$ . Вычислено %: С 83,72; Н 6,97. Данные ИК спектроскопии свидетельствуют о наличии карбонильной группы, сопряженной с кратной связью альдегидного С—Н, несопряженной двойной связи, концевой винильной группы и монозамещенного бензольного кольца (1680, 2730, 1640, 3090, 1802, 1880, 1950  $cm^{-1}$ ); т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 170°.

Водный слой реакционной смеси после подкисления бромистоводородной кислотой выпарен досуха и из остатка абсолютным спиртом выделено 3,4 г (12%) продукта циклизации с т. пл. 244—245°; не дает депрессии т. пл. с бромистым 1,1-диметил-3,4-дигидро-5,6-бензизоиндолинем (VIa).

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

### LXIV. ՑԻԿԼԱՄԱՆ-ՋԵՂՔՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱ

Ա. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ, Է. Հ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Գ. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ, Է. Հ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ և Յ. Ս. ՔՐԻՍՏՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ ալիլային խմբի հետ մեկտեղ 3-ալկիլենիլ-պրոպարգիլ խումբ պարունակող ամոնիումական աղերը ենթարկվում են ներմոլեկուլային ցիկլացման, միջանկյալորեն առաջացնելով դիալիլիլհիդրոիզոինդոլինիումական կոմպլեքս և հանգեցնելով դիալիլիլբենզիլամինների ստացման [1, 2]։ Հետագա աշխատանքներով ցույց է տրվել, որ ներմոլեկուլային ցիկլացման փուլը կարելի է իրականացնել նաև կատալիտիկ քանակությամբ հիմքի ներկալուծվածք։ Ռեակցիայի օգտագործման շրջանակները ընդլայնված են; Պարզվել է, որ ցիկլացման-ճեղքման ռեակցիան հաջողությամբ կարելի է առաժեռել 3-արիլպրոպարգիլ խումբ պարունակող աղերի վրա։ Սակայն ալի

դիպրոմ, ի տարբերություն 3-ալկենիլպրոպարգիլ խումբ պարունակող աղերի, ցիկլացման փուլը պետք է կատարել կատալիտիկ քանակությամբ հիմքի ներկալությամբ Ստիվենսոն վերախմբավորումից խոստափելու համար և ապա անհրաժեշտ քանակությամբ հիմք ավելացնելով կատարել 2-րդ փուլը՝ ճեղքումը: Աղերի կատալիտիկ ցիկլացման արդյունքները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում: 3-Արիլպրոպարգիլ խումբ պարունակող աղերի (VI—IX) կատալիտիկ ցիկլացման արդյունք հանդիսացող դիալկիլբենզիզոնդոլինիումական աղերի (VIa—IXa) ճեղքմամբ ստացվել են համապատասխան դիալկիլամինամոլիֆինավթալիններ (աղյուսակ 3):

Փորձնականորեն ցույց է տրվել, որ վերոհիշյալ աղերի ցիկլացման-ճեղքման ռեակցիան կարող էր հալոնաբերված լինել ճապոնական հետազոտողների կողմից [3], սակայն այն վրիպել է նրանց ուշադրությունից:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 677 (1966).
2. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, А. Н. Оганесян, ЖОрХ, 4, 1323 (1968).
3. J. Jwai, Higaoka, Chem. Pharm. Bull., 11 (12), 1556 (1963).
4. А. Т. Бабаян, Э. С. Ананян, Э. О. Чухаджян, Арм. хим. ж., 22, 894 (1969).

## ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ ЭФИРОВ 4-АЛКОКСИФЕНИЛАЛКАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. А. АРОЯН и В. В. ДАРБИНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

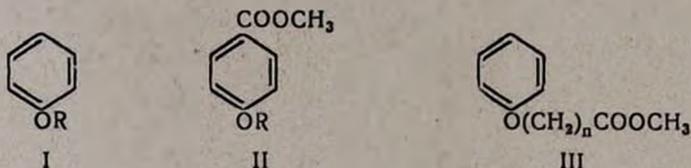
Поступило 28 III 1969

Исследовано хлорметилирование эфиров 4-алкоксифенилалканкарбоновых кислот. Показано, что они хлорметируются значительно легче, чем эфиры 4-алкоксибензойных кислот, но труднее, чем соответствующие алкоксибензолы. С увеличением алкильного радикала затрудняется введение хлорметильной группы.

Замещенные бензилхлориды применены в синтезах различных эфиров и гидразидов 3-диалкиламинометил-4-алкоксифенилалканкарбоновых кислот.

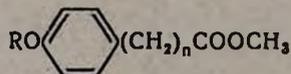
Табл. 4, библиограф. ссылок 7.

Исследования, проведенные по хлорметилированию соединений структуры II и III, которые можно рассматривать, как карбоксилированные



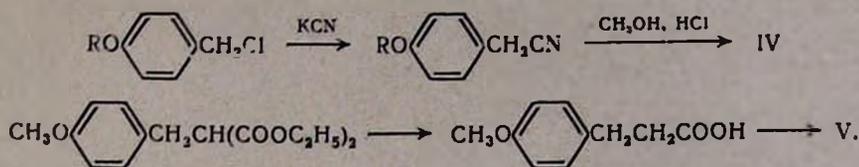
производные алкоксибензолов I, показали, что присутствие карбоксильной группы непосредственно у ароматического углерода II значительно затрудняет введение хлорметильной группы, тогда как ее наличие в алифатической части молекулы III влияет сравнительно меньше [1, 2].

В настоящем сообщении приводятся данные, полученные при хлорметилировании эфиров 4-алкоксифенилалканкарбоновых кислот IV, V.

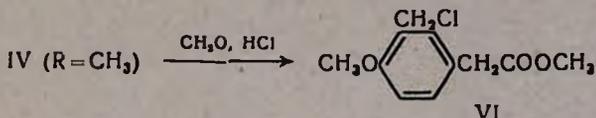


IV R=CH<sub>3</sub>...C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, n=1; V R=CH<sub>3</sub>, n=2.

Исходные IV получены алкоголизом соответствующих нитрилов, а V—из этилового эфира 4-метоксибензилмалоновой кислоты—гидролизом, декарбоксилированием и этерификацией:

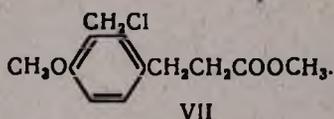


С целью получения сравнительных данных в первоначальных опытах хлорметилирование метилового эфира 4-метоксифенилуксусной кислоты IV ( $R = \text{CH}_3$ ) проводили в условиях, описанных для анизол и метилового эфира *l*-крезола [3] (в бензольной среде действием формалина и хлористого водорода без катализатора). Выход VI



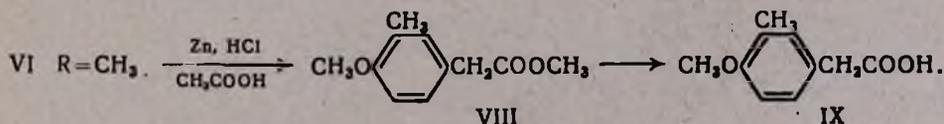
при этом составляет 64–65%, что на 4–5% ниже, чем для вышеуказанных эфиров. В тех же условиях из соединения II ( $R = \text{CH}_3$ ), где карбоксильная группа непосредственно присоединена к бензольному циклу, соответствующее хлорметилпроизводное практически не получается [1]. Это указывает на незначительное влияние на ход реакции карбметоксильной группы, удаленной от бензольного ядра метиленовой группой. При проведении реакции с IV в условиях, описанных для II (действие параформальдегида и хлористого водорода в присутствии безводного хлористого цинка), продукт реакции, в основном, осмоляется и из реакционной среды удается выделить только 10–15% VI. Некоторые изменения в условиях реакции, в частности, небольшое увеличение количества формалина и продолжительности реакции позволили повысить выход VI до 79–80%.

В тех же условиях эфир V хлорметилируется с образованием VII с выходом, превышающим выход VI в среднем на 3–4%. Выход хлорметильного производного из III примерно в тех же условиях составляет 69–72% [2].



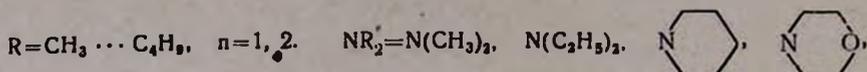
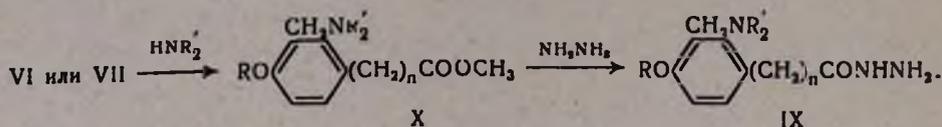
В ряду эфиров IV также с увеличением алкоксильного радикала затрудняется замещение водорода на хлорметильную группу; в результате выходы продуктов реакции последовательно снижаются от 80% для  $R = \text{CH}_3$  до 40% для  $R = \text{C}_4\text{H}_9$  и 28% для  $R = \text{C}_7\text{H}_{11}$ .

Положение хлорметильной группы установлено на примере VI ( $R = \text{CH}_3$ ) восстановлением до метилового эфира 3-метил-4-метоксифенилуксусной кислоты (VIII) и дальнейшим омылением до известной в литературе кислоты IX.



Замещенные бензилхлориды применены в синтезах различных эфирсв и гидразидов 3-диалкиламинометил-4-алкоксифенилалканкарбоновых кислот, представляющих интерес для биологических испытаний. С этой целью VI и VII введены в реакцию с вторичными ами-

нами в среде бензола и полученные эфиры X действием гидразина переведены в гидразиды XI.



Эфиры X и гидразиды XI представляют собой светло-желтые жидкости, перегоняющиеся в вакууме без разложения. Первые из них хорошо растворяются в эфире, бензоле, этаноле, вторые — только в этаноле. Гидрохлориды и четвертичные соли эфиров X, полученные в абсолютном эфире или ацетоне, представляют собой белые, негигроскопичные и хорошо растворимые в воде кристаллические вещества (кроме R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n = 1).

### Экспериментальная часть

*Метилловые эфиры 4-алкоксифенилуксусных кислот IV.* Через смесь 0,5 моля 4-алкоксибензилцианида и 200 мл абсолютного метанола пропускают быстрый ток сухого хлористого водорода (20—25 минут) и кипятят на водяной бане в течение 4—5 часов. Затем отфильтровывают осадок хлористого аммония, отгоняют избыток метанола, добавляют 100—150 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, сушат сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

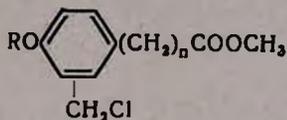


R	n	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ, %			
							найдено	вычислено	С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	1	79,2	110—111/1*	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	1,1000	1,5188	49,70	48,07	66,54	66,65	6,61	6,71
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	75,5	118—120/1	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	1,0807	1,5108	53,52	52,69	68,37	68,02	7,36	7,26
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1	76,3	130—132/1	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	1,0577	1,5062	58,41	57,31	69,45	69,20	7,82	7,74
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1	77,1	126—128/1	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	1,0582	1,5071	58,57	57,31	69,01	69,20	7,58	7,74
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1	71,2	142—143/1	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	1,0379	1,5018	63,18	61,93	70,58	70,24	8,23	8,16
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	1	72,0	150—152/1	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	1,0254	1,5024	68,05	66,54	71,26	71,15	8,78	8,53
CH <sub>3</sub>	2	272,6	120—121/1	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	1,0964	1,5121	53,25	52,69	68,00	68,02	7,11	7,26

\* По литературным данным [7], т. кип. 143°/20 мм.

*Метилловые эфиры 3-хлорметил-4-алкоксифенилуксусных кислот VI.* Смесь 0,1 моля метилового эфира 4-алкоксифенилуксусной кислоты, 15 г (0,2 моля) 40%-ного формалина, 30 мл соляной кислоты и 30 мл бензола охлаждают до  $-4 - 0^{\circ}$  и, поддерживая эту температуру, при энергичном перемешивании, пропускают быстрый ток хлористого водорода до насыщения (25—30 минут). Затем удаляют охлаждающую смесь и содержимое колбы перемешивают при комнатной температуре в течение 3—3,5 часов. Отделяют бензольный слой, 2 раза промывают ледяной водой, сушат прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 2



R	n	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ, %	
							найдено	вычислено	Cl	
									найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	1	80,0	153—155/1	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>3</sub>	1,2221	1,5399	58,70	57,56	15,92	15,50
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	72,3	158—160/1	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>3</sub>	1,1780	1,5278	63,42	62,18	14,48	14,60
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1	65,6	162—164/1	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>3</sub>	1,1464	1,5252	68,65	66,80	13,47	13,81
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1	66,0	161—163/1	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>3</sub>	1,0582	1,5252	68,87	66,80	13,51	13,81
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1	41,8	166—168/1	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>3</sub>	1,1296	1,5221	73,12	71,42	13,29	13,09
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	1	28,7	169—171/1	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> ClO <sub>3</sub>	1,1036	1,5179	78,19	76,04	12,66	12,45
CH <sub>3</sub>	2	83,4	155—156/1	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>3</sub>	1,1944	1,5334	63,10	62,18	14,52	14,60

*Метилловый эфир 3-метил-4-метоксифенилуксусной кислоты VIII.* В смесь 15,9 г (0,07 моля) метилового эфира 3-хлорметил-4-метоксифенилуксусной кислоты и 70 мл ледяной уксусной кислоты при энергичном перемешивании порциями вносят 13,6 г (0,21 моля) цинковой пыли и пропускают ток сухого хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 55—60°. После растворения цинковой пыли содержимое колбы вливают в смесь воды со льдом, маслянистый слой отделяют, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой, сушат сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 114—116°/1 мм; выход 8,9 г (65,9%);  $d_4^{20}$  1,0948;  $n_D^{20}$  1,5162. MR<sub>D</sub> найдено 53,60, вычислено 52,69. Найдено %: С 68,22, Н 7,17. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 68,02, Н 7,26.

*3-Метил-4-метоксифенилуксусная кислота IX.* Смесь 7,8 г (0,04 моля) метилового эфира 3-метил-4-метоксифенилуксусной кис-

лоты и 40 мл 10%-ного водного раствора едкого натра при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. По охлаждении приливают 20%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго. Выпавшие кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 5,2 г (72,7%); т. пл. 87—88°. По литературным данным [4], т. пл. 3-метил-4-метоксифенилуксусной кислоты 87°.

*4-Метоксифенилпропионовая кислота.* Получена по описанному в литературе [5] методу—гидролизом и дальнейшим декарбоксилированием эфира 4-алкоксибензилмалоновой кислоты. Выход 75%; т. пл. 101—102°, 150—152°/1 мм.

*Метиловый эфир 4-метоксифенилпропионовой кислоты V.* Через смесь 64,8 г (0,35 моля) 4-метоксифенилпропионовой кислоты и 200 мл абсолютного метанола пропускают ток хлористого водорода (20—25 минут) и кипятят на водяной бане в течение 5—6 часов. Затем отгоняют избыток метанола, приливают 100—150 мл воды, выделившееся масло экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 62,3 г (80,3%); т. кип. 116—118°/1 мм; т. пл. 37—38°. По литературным данным [6], т. пл. 38°.

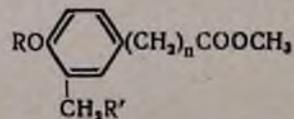
*Метиловый эфир 3-хлорметил-4-метоксифенилпропионовой кислоты VII.* Получен хлорметилированием метилового эфира 4-метоксифенилпропионовой кислоты описанным выше методом. Данные приведены в таблице 2.

*Метиловые эфиры 3-диалкиламинометил-4-алкоксифенилуксусных кислот X (n=1).* Смесь 0,03 моля 3-хлорметил-4-алкоксифенилуксусной кислоты, 0,07 моля вторичного амина и 50 мл абсолютного бензола оставляют на ночь, а затем нагревают на водяной бане 10—12 часов. По охлаждении приливают 10%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго, отделяют бензол, водный слой насыщают поташом, приливают несколько мл 15%-ного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

*Метиловые эфиры 3-диалкиламинометил-4-метоксифенилпропионовых кислот X (n=2).* Получены аналогичным образом из соответствующих хлорметилпроизводных (табл. 3).

*Гидразиды 3-диалкиламинометил-4-алкоксифенилуксусных кислот XI (n=1).* Смесь 0,01 моля метилового эфира 3-диалкиламинометил-4-алкоксифенилуксусной кислоты и 0,07 моля гидразина кипятят в течение 2 часов. Затем отгоняют избыток гидразина в вакууме водоструйного насоса и остаток перегоняют в вакууме (табл. 4).

*Гидразиды 3-диалкиламинометил-4-метоксифенилпропионовых кислот XI (n=2).* Получены аналогичным образом из эфиров 3-диалкиламинометил-4-метоксифенилпропионовых кислот (табл. 4).



R	R'	n	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MRD		Анализ, %						Т. пл. солей, °С		
								найдено	вычислено	C		H		N		гидро-хлоридов	йодметилатов	йодэтилатов
										найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	72,3	152—154/1	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	1,0831	1,5200	66,60	65,87	66,02	65,79	8,00	8,08	6,42	5,90	118—120	144—146	135—137
CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	77,1	156—158/1	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	1,0431	1,5110	76,21	75,10	68,01	67,89	9,45	8,74	5,40	5,27	150—151	126—128	118—120
CH <sub>3</sub>		1	75,4	162—164/1	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	1,0845	1,5276	78,70	77,52	69,44	69,28	8,29	8,35	5,22	5,05	141—143	131—133	159—160
CH <sub>3</sub>		1	72,7	170—172/1	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	1,1391	1,5303	75,78	74,54	64,68	64,49	7,28	7,57	5,37	5,01	160—161	144—145	173—175
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	80,2	160—162/1	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	1,0233	1,5042	80,77	79,72	68,95	68,78	9,07	9,01	5,00	5,01	103—105	158—159	148—150
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	70,7	164—165/1	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	1,0079	1,5003	85,66	84,34	69,83	69,59	9,32	9,27	4,39	4,77	77—78	110—112	138—140
<i>iso</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	73,1	162—164/1	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	1,0001	1,4989	86,12	84,34	69,63	69,59	9,61	9,27	4,42	4,77	159—161	123—125	155—156
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	70,7	175—176/1	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub>	0,9984	1,4988	90,38	88,96	70,21	70,32	9,73	9,50	4,48	4,58	—	—	—
CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	70,2	155—156/1	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	1,0520	1,5108	71,54	70,49	67,13	66,90	8,32	8,42	5,93	5,57	115—117	106—108	123—125
CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2	78,4	158—160/1	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	1,0342	1,5082	80,55	79,72	69,42	68,78	9,01	9,01	5,31	5,01	142—143	100—102	91—92
CH <sub>3</sub>		2	73,7	169—170/1	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	1,0746	1,5258	83,20	82,14	69,95	70,07	8,37	8,64	5,12	4,80	117—119	139—141	133—134
CH <sub>3</sub>		2	76,2	176—178/1	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	1,1240	1,5269	80,22	79,16	65,28	65,50	7,73	7,90	5,10	4,77	146—147	172—174	190—192

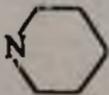
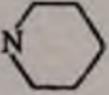
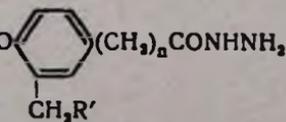
R	R'	n	Выход, %	Т. кип., °C/мм
CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	67,5	185—186/1
CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	75,4	189—190/1
CH <sub>3</sub>		1	64,9	206—208/1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	71,6	205—206/1
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	64,8	218—220/1
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	61,4	217—219/1
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	69,0	225—226/1
CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	76,3	188—190/1
CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2	71,6	207—208/1
CH <sub>3</sub>		2	61,8	218—220/1

Таблица 4



Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$MR_D$		Анализ, %	
			найдено	вычислено	N	
					найдено	вычислено
$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	1,0780	1,5185	66,76	66,63	17,61	17,70
$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$	1,0730	1,5370	77,23	75,86	15,72	15,84
$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$	1,1320	1,5670	80,04	78,28	15,43	15,15
$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$	1,0720	1,5378	81,49	80,48	14,83	15,04
$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$	1,0601	1,5318	85,74	85,10	14,21	14,32
$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$	1,0490	1,5298	86,37	85,10	14,02	14,32
$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$	1,0450	1,5292	90,76	89,72	13,87	13,66
$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$	1,1200	1,5503	71,52	71,25	16,62	16,72
$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$	1,0780	1,5398	81,29	80,48	14,86	15,04
$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$	1,1340	1,5572	82,75	82,90	14,78	14,42

## 4-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼԱԿԱՆԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՈՒՄ

Հ. Ա. ՉԱՐՈՑԱՆ Լ Վ. Վ. ԴԱՐՐԻՆՅԱՆ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է 4-ալկոքսիֆենիլականկարրոնաթթուների էսթերների քլորմեթիլումը: Ցույց է տրված, որ նրանք ավելի հեշտ են քլորմեթիլում, քան 4-ալկոքսիբենզոլաթթուների էսթերները, սակայն որոշ չափով ավելի դժվար, քան համապատասխան ալկոքսիբենզոլները: Այս շարքում ևս ավելի ուղիղալի մեծացման հետ մեկտեղ դժվարանում է արոմատիկ ջրածնի փոխարինումը քլորմեթիլ խմբով:

Ստացված բենզիլքլորիդները օգտագործված են 3-դիալկիլամինամեթիլ-4-ալկոքսիֆենիլականկարրոնաթթուների տարբեր էսթերների և հիդրազիդների սինթեզի համար:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 157 (1962).
2. А. А. Ароян, В. В. Дарбинян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 59 (1963).
3. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Труды ЕГУ (хим. серия), 36, 21 (1952); А. А. Ароян, С. Г. Титанян, Г. А. Арзоян, там же, 53, 45 (1956).
4. W. Wenner, J. Org. Chem., 16, 457 (1951).
5. А. Л. Мнджоян, В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН, 8, 37 (1955).
6. G. Eigel, Ber., 20, 2527 (1887).
7. L. Novak, M. Borovicka, M. Protiva, Coll., 27, 1261 (1962).

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ  
 НОВЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИЛ-бис-(β-ХЛОРЭТИЛ)АМИНОВ

Б. Т. ГАРИБДЖАНЯН, Г. М. СТЕПАНЯН, М. А. ИРАДЯН и А. А. АРОЯН

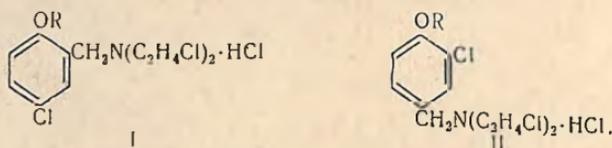
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 28 III 1969

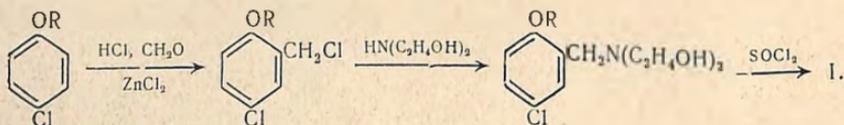
Синтезированы 2-алкокси-5-хлорбензил-бис-(β-хлорэтил)амины. Биологическое исследование этих и синтезированных ранее 3-хлор-4-алкоксибензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов показало, что полученные соединения более токсичны по сравнению с 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β-хлорэтил)аминами, описанными в предыдущем сообщении, но некоторые из них обнаруживают и большую противоопухолевую активность.

Табл. 4, библи. ссылок 3.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β-хлорэтил)амины обладают противоопухолевыми свойствами, однако по активности они уступают применяемым в клиниках препаратам близкой структуры. Продолжением этих исследований является синтез некоторых 2-алкокси-5-хлорбензил- (I) и 4-алкокси-3-хлорбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов (II).



Синтез соединений I проведен по следующей схеме:



Соединения II описаны ранее [2].

Биологическое изучение указанных рядов осуществляли по ранее описанным методам [1]. Полученные результаты представлены в таблицах 3 и 4. Действие испытанных препаратов в переносимых, токсических и летальных дозах на организм здоровых мышей во многом напоминает влияние 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов. Однако по токсичности хлорсодержащие производные превосходят свои бромсодержащие аналоги. Так, например, если летальная доза 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов в среднем составляет

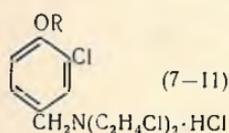
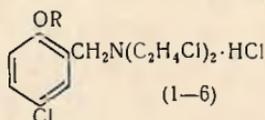
194 мг/кг, то для 2-алкокси-5-хлорбензил- и 4-алкокси-3-хлорбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов она равняется 82 мг/кг и 50,6 мг/кг, соответственно. Удлинение углеродной цепи алкокси группы в ряду 2-алкокси-5-хлорбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов приводит к закономерному снижению токсичности препаратов и увеличению их куммулятивных свойств (сравнить препараты 2—6 с 1). В этом отношении они также сходны с 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β-хлорэтил)аминами. Указанные закономерности не повторяются в ряду 4-алкокси-3-хлорбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов. Препараты же, содержащие длинную углеродную цепь в алкокси группе, по токсичности превосходят свои аналоги, содержащие короткую углеродную цепь (сравнить соединения 9, 10, 11 с 7 и 8). В данной группе соединений 7—11, в отличие от предыдущих 1—6, также не наблюдается какой-либо связи между химической структурой препаратов и их куммулятивными свойствами (табл. 1). При сравнении этих двух рядов не трудно заметить, что 4-алкокси-3-хлорбензил-бис-(β-хлорэтил)амины более токсичны, чем 2-алкокси-5-хлорбензил-бис-(β-хлорэтил)амины.

Таким образом, токсичность алкоксибензил-производных бис-(β-хлорэтил)аминов значительно изменяется не только в зависимости от характера галогена, но и при изменении положения алкокси и бис-(β-хлорэтил)аминовой групп в бензольном кольце.

Проведенные химиотерапевтические опыты показали, что все соединения в МПД обладают противоопухолевой активностью в отношении использованных штаммов. В опытах с саркомой-45 часть этих препаратов (2, 4, 5, 7, 11) в дозе 8 мг/кг вызывали торможение роста опухоли на 30—59%, три препарата 6, 8, 9—на 60—79% и лишь три препарата 1, 3, 10 оказались неэффективными (табл. 2). При изменении схемы опыта, в частности, применение четырех ударных предварительных доз, повышает общетоксическое действие препаратов без особого улучшения результатов терапии. Исходя из этого, животных с саркомой М-1 лечили только оптимальной дозой—8 мг/кг. Представленные в таблице 2 данные свидетельствуют, что испытанные производные бис-(β-хлорэтил)аминов оказывают ингибирующее влияние на рост саркомы М-1. Так, препараты 1 и 3, а также 5—9, угнетали рост опухоли на 30—59%, а соединения 2 и 4—на 60—70%. Достоверное торможение роста этой опухоли не вызывали препараты 10 и 11. Относительно устойчивой к терапевтическому воздействию этих соединений оказалась саркома 180 мышей. 6 препаратов (4, 5, 6, 8, 9 и 11) на эту опухоль ингибирующего влияния не оказывали и лишь 5 (1, 2, 3, 7 и 10) проявляли умеренную противоопухолевую активность (торможение роста на 30—59%). Однако, интересно указать, что ни один препарат из ранее описанной группы 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов на этот штамм опухоли противоопухолевого действия не проявлял.

Наибольшая чувствительность к препаратам, как и следовало ожидать, выявлена при лечении асцитной карциномы Эрлиха. За

Таблица 1

Токсичность 2-алкокси-5-хлорбензил- и 4-алкокси-3-хлорбензил-  
-бис-(β-хлорэтил)аминов

№ препарата	R	Число введений	ДЛ <sub>100</sub> , мг/кг	ССД, мг/кг	МПД, мг/кг	I <sub>кга</sub>
1	CH <sub>3</sub>	1 6	66 40	55 30	44 20	24
2	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	1 6	77 30	66 25	55 20	35
3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1 6	77 30	66 25	55 20	35
4	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1 6	88 40	77 25	66 10	112
5	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1 6	100 40	77 25	66 10	112
6	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1 6	88 40	66 25	55 10	90
7	CH <sub>3</sub>	1 6	77 40	66 30	55 20	35
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1 6	77 25	66 20	55 15	40
9	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1 6	33 10	22 5	11 3	53
10	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1 6	33 15	22 10	11 5	24
11	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	1 6	33 20	22 10	11 5	24

Условные обозначения: ДЛ<sub>100</sub> — абсолютно смертельная доза; ССД — средняя смертельная доза; МПД — максимально переносимая доза; I<sub>кга</sub> — индекс куммуляции токсичного действия.

исключением препаратов 10 и 11 все остальные соединения в 2 раза продлили жизнь подопытных мышей, по сравнению с контрольными (см. табл. 2). При сравнении противоопухолевых свойств 2-алкокси-5-хлорбензил- и 4-алкокси-3-хлорбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов с 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β-хлорэтил)аминами не трудно заметить, что некоторые хлорсодержащие соединения по активности несколько превосходят свои бромсодержащие аналоги.

Таким образом, замена атома брома атомом хлора в ряду алкокси-бромбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов приводит к усилению токсичности препаратов, которая в отдельных случаях сопровождается повышением противоопухолевой активности.

Таблица 2

Противоопухолевая активность 2-алкокси-5-хлорбензил- и 4-алкокси-3-хлорбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов

№ препара- та	К р ы с ы					М ы ш и			
	доза, мк/кг	саркома 45		саркома М-1		доза, мк/кг	саркома-180		асцит Эрлиха
		K <sub>a</sub>	K <sub>п</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>п</sub>		K <sub>a</sub>	K <sub>п</sub>	
1	8 10/8	± +	-3 -18	+	-11	20	+	-17	++++
2	8 10/8	+	-6 -17	++	-9	20	+	+3	++++
3	8 10/8	± +	+3 0	+	-8	20	+	+6	++
4	8 10/8	+	-2 -12	++	-2	20	0	+4	+++
5	8 10/8	+	-2 -11	+	-3	20	0	-2	+++
6	8 10/8	++ +	+1 -18	+	+8	20	±	-2	++
7	8 10/8	+	+3 -17	+	-11	20	+	-9	++
8	8 10/8	++ +	+2 -15	+	-10	20	±	-5	++
9	8 10/8	++ ++	0 -13	+	-5	20	±	-5	++
10	8 10/8	± ±	-3 -20	±	-8	20	+	+2	0
11	8 10/8	+	-1 -15	±	+6	20	0	+5	0

Условные обозначения: K<sub>a</sub> — коэффициент активности; 0 — отсутствие эффекта; ± — торможение роста опухоли до 30%; + — то же на 30—59%; ++ — то же на 60—79%; +++ — то же на 80—95%; ++++ — более чем на 95%; K<sub>п</sub> — коэффициент прироста: со знаком + указывает на большую прибавку в весе или меньшее похудание, со знаком — на меньшую прибавку в весе животных подопытной группы или на большее их похудание за время опыта по сравнению с контролем.

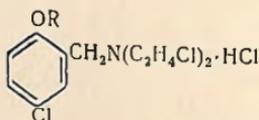
### Экспериментальная часть

**2-Алкокси-5-хлорбензилхлориды.** Синтезированы хлорметилрованием *n*-алкоксихлорбензолов параформальдегидом и хлористым водородом в присутствии безводного хлористого цинка [3].

**2-Алкокси-5-хлорбензил-бис-(β-оксиэтил)амины.** Смесь 0,1 моля 2-алкокси-5-хлорбензилхлорида, 0,2 моля диэтиламина и 40—50 мл диоксана нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Затем в вакууме водоструйного насоса отгоняют диоксан, к содержимому

колбы приливают 25—30 мл раствора поташа, 5 мл 50%-ного раствора едкого натра и 2—3 раза экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

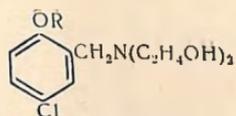
Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл. гидрохлорида, °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	68,0	135—136	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>4</sub> NO	43,45	43,26	5,23	5,14	4,41	4,20
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75,6	106—107	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>4</sub> NO	45,06	44,98	5,02	5,51	4,30	4,03
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70,0	132—133	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>4</sub> NO	46,74	46,56	5,62	5,86	4,11	3,87
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	67,7	120—121	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>4</sub> NO	46,83	46,56	5,83	5,86	4,17	3,87
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	63,0	109—110	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>4</sub> NO	47,79	48,02	6,31	6,18	4,10	3,73
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60,8	135—136	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>4</sub> NO	48,19	48,02	5,92	6,18	4,03	3,73
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	61,2	76—77	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>4</sub> NO	49,31	49,37	6,61	6,47	3,77	3,59
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	60,0	масло	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>4</sub> NO	49,58	49,37	6,71	6,47	3,80	3,59

*Гидрохлориды 2-алкокси-5-хлорбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов.* К смеси 0,1 моля 2-алкокси-5-хлорбензил-бис-(β-оксиэтил)амин и 50 мл абсолютного бензола при охлаждении льдом прикапывают 0,4 моля хлористого тионила, растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь нагревают умеренно на водяной бане в течение 8—10 часов. Отгоняют бензол и осаждают продукт добавлением абсолютного эфира. В таком виде продукт нуждается в дальнейшей очистке. Для этого добавляют 30—40 мл раствора поташа, несколько капель раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над прокаленным сульфатом натрия, фильтруют и к фильтрату добавляют эфирный раствор хлористого водорода. Гидрохлорид отфильтровывают и промывают абсолютным эфиром (табл. 4).

Таблица 4



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		А н а л и з. %					
							найдено	вычислено	С		Н		N	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	52,0	199—201/1	73—74	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>3</sub>	—	—	—	—	53,13	55,49	6,72	6,95	5,55	5,39
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51,5	203—205/1	52—54	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>3</sub>	—	—	—	—	57,25	57,03	7,72	7,36	5,33	5,11
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	43,5	209—211/1	—	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>3</sub>	1,5392	1,1709	77,02	76,75	58,61	58,42	7,35	7,65	5,26	4,86
<i>и</i> зо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	44,0	206—208/1	—	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	1,5370	1,1541	77,88	76,75	58,65	58,42	7,92	7,65	4,62	4,86
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	47,6	217—219/1	—	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>3</sub>	1,5395	1,1599	81,58	81,37	59,88	59,69	8,17	8,01	4,35	4,62
<i>и</i> зо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	46,4	212—214/1	—	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	1,5370	1,1696	80,59	81,37	59,41	59,69	8,23	8,01	4,91	4,62
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	48,2	223—225/1	—	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>3</sub>	1,5331	1,1407	85,95	85,99	60,91	60,84	7,99	8,29	4,65	4,43
<i>и</i> зо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	46,4	220—221/1	—	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>3</sub>	1,5302	1,1175	87,33	85,99	60,62	60,84	8,43	8,29	4,71	4,43

ՄԻ ՔԱՆԻ ՆՈՐ, ՏԵՂԱԿԱԿԱՄ ԲԵՆՁԻԼ-ՔԻԱ-( $\beta$ -ՔԼՈՐԷԹԻԼ)ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ  
ԵՎ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Բ. Տ. ՂԱՐԻՔՋԱՆՅԱՆ, Հ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

2-Ալկոքսի-5-քլորբենզիլքլորիդների և դիէթանոլամինի փոխազդմամբ սինթեզված են 2-ալկոքսի-5-քլորբենզիլ-քիա-( $\beta$ -օքսիէթիլ)ամիններ, որոնք թիրոնի քլորիդի հետ տաքացնելիս առաջացնում են 2-ալկոքսի-5-քլորբենզիլ-քիա-( $\beta$ -քլորէթիլ)ամինների քլորջրածնական աղեր: Սրանց, ինչպես նաև նախկինում սինթեզված 3-քլոր-4-ալկոքսիբենզիլ-քիա-( $\beta$ -քլորէթիլ)ամինների կենսաբանական փորձարկումները ցույց տվեցին, որ սրանք ավելի թունավոր են, քան նախկինում նկարագրված 2-ալկոքսի-5-քլորբենզիլ-քիա-( $\beta$ -քլորէթիլ)ամինները, սակայն նրանցից մի քանիսն ի հայտ են բերում ավելի մեծ հակառուտոցքային ակտիվություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Ա. Արոյան, Բ. Թ. Գարիբձյան, Շ. Ա. Տարկիսյան, Գ. Մ. Տեփանյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 908 (1967).
2. Ա. Ա. Արոյան, Դ. Ք. Օվսեփյան, Ք. Գ. Մելիկ-Օգանձյան, Վ. Վ. Լեժև, *Արմ. քիմ. թ.*, 22, 406 (1969).
3. Ա. Ա. Արոյան, Մ. Ա. Իրադյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 22, 140 (1969).

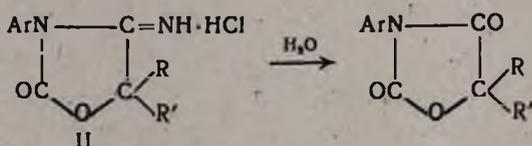


На скорость внутримолекулярной циклизации  $\alpha$ -цианалкил-N-арилкарбаматов существенное влияние оказывает, как это было показано на примере хлорарилкарбаматов, положение заместителя, в данном случае атома хлора в бензольном кольце. Так, например,  $\alpha$ -цианметил-N-4-хлорфенилкарбамат, как и следовало ожидать, циклизуется легче, чем  $\alpha$ -цианметил-N-3-хлорфенилкарбамат. Атом хлора в *мета*-положении снижает электронную плотность на атоме азота, а в *пара*-положении, наоборот, усиливает; тем самым облегчается нуклеофильная атака атома углерода циангруппы атомом амидного азота.

Выяснилось, что полученные иминоксазолидины I за счет иминной функции с эфирным хлористым водородом легко образуют гидрхлориды II.

Одновременно было установлено, что  $\alpha$ -цианалкил-N-арилкарбаматы подвергаются внутримолекулярной циклизации также в том случае, если их эфирные растворы насыщают сухим хлористым водородом при низкой температуре.

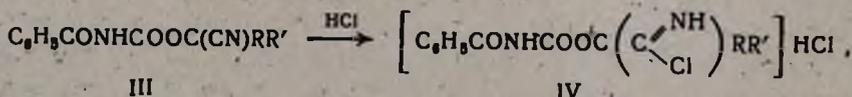
Полученные гидрхлориды при растворении в воде гидролизуются за счет иминной группы, образуя производные оксазолидиндиона—2,4-диоксо-3-арил-5-алкилоксазолидины:



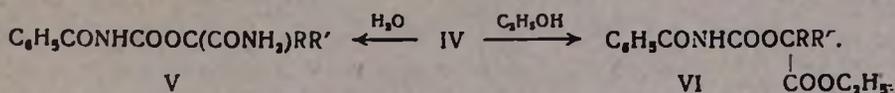
Строение полученных соединений было доказано снятием их ИК-спектров. Некоторые представители этого ряда соединений, например, 2,4-диоксо-3-фенилоксазолидин и 2,4-диоксо-3-фенил-5,5-диметилоксазолидин, описаны в литературе [2, 3]:

При изучении свойств  $\alpha$ -цианалкил-N-бензоилкарбаматов выяснилось, что они не подвергаются внутримолекулярной циклизации ни под действием пиридина или красной окиси ртути, ни под действием хлористого водорода. Этот факт также подкрепляет наше предположение о механизме внутримолекулярной циклизации  $\alpha$ -цианалкилкарбаматов. Наличие бензоильного радикала, снижая электронную плотность на атоме азота, естественно, затрудняет атаку им углеродного атома нитрильной группы.

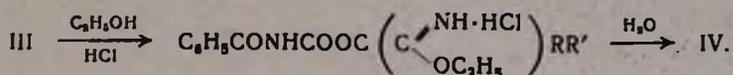
При насыщении эфирного раствора  $\alpha$ -цианметил(или  $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтил)-N-бензоилкарбамата сухим хлористым водородом выделен соответствующий имидохлорид:



который при растворении в воде превращается в амид, а при растворении в этаноле—в соответствующий этиловый эфир:

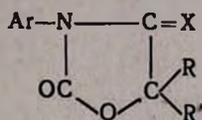


Последний продукт образуется также при насыщении  $\alpha$ -цианалкил-N-бензоилкарбамата сухим хлористым водородом в присутствии абсолютного этанола и последующим гидролизом полученного гидрохлорида иминоэфира водой:



Строение полученных соединений доказано как данными элементарного анализа, так и ИК спектроскопией. Выходы, свойства и данные элементарного анализа полученных соединений приведены в таблице.

Таблица



Ar	X	R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ N, %	
							найденно	вычислено
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	98,3	92—93	13,32	13,72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH·HCl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl	96,0	277—278	11,67	11,69
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> *	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N	99,0	113—114	6,90	6,84
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	97,5	54—56	14,23	14,71
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH·HCl	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl	97,0	230—232	12,36	12,38
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N	98,6	138—140	7,39	7,33
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH	H	H	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	97,6	94—95	15,84	15,91
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH·HCl	H	H	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl	96,7	208—208	12,74	13,17
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	O	H	H	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> N	98,9	124—126	8,39	7,91
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NH·HCl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	96,3	260—262	10,06	10,18
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl	95,0	116—117	6,15	5,84
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NH·HCl	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	96,8	232—233	10,89	10,73
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	O	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> NCl	96,5	166—167	6,14	6,20
<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	NH·HCl	H	H	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	95,0	188—189	11,10	11,33
<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	O	H	H	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> NCl	97,5	131—132	6,95	6,62

\* По литературным данным, т. пл. 118—119° [3].

\*\* По литературным данным, т. пл. 126° [2].

### Экспериментальная часть

2-Оксо-3-фенил-4-имино-5,5-диметиллоксазолидин. К 1,02 г (0,005 моля)  $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтилового эфира фенолкарбаминовой кислоты при-

бавляют 0,025 г пиридина и нагревают на масляной бане при 130—135° в течение 1,5—2 часов. Полученный продукт перекристаллизовывают из циклогексана. Выход 1 г (98,3%); т. пл. 92—93°.

Аналогичным образом получены: 2-оксо-3-фенил-4-имино-5-метилоксазолидин и 2-оксо-3-фенил-4-иминооксазолидин. В ИК спектрах соединений найдены полосы поглощения при частотах, характерных для следующих групп:  $\nu_{\text{CONH}}$  1660—1690, 1750—1800;  $\nu_{\text{HN}}$  3220—3240;  $\nu_{\text{C}_6\text{H}_5}$  1600  $\text{см}^{-1}$ .

*Гидрохлорид 2-оксо-3-фенил-4-имино-5,5-диметилксазолидина.*  
а) 1,02 г (0,005 моля)  $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтилового эфира фенилкарбаминовой кислоты растворяют в 25 мл абсолютного эфира и при охлаждении льдом пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Смесь оставляют в холодильнике на ночь. Выпавшие кристаллы гидрохлорида 2-оксо-3-фенил-4-имино-5,5-диметилксазолидина отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 1,15 г (96%); т. пл. 277—278° (с разложением).

Аналогичным образом получены гидрохлориды: 2-оксо-3-*n*-хлорфенил-4-имино-5,5-диметилксазолидина, 2-оксо-3-фенил- и 3-*n*-хлорфенил-4-имино-5-метилксазолидинов, 2-оксо-3-фенил- и 3-*n*-хлорфенил-4-иминооксазолидинов.

б) К эфирному раствору 2-оксо-3-фенил-4-имино-5,5-диметилксазолидина прибавляют эфирный раствор хлористого водорода. Полученный гидрохлорид выделяют обычным способом; т. пл. 277—278°.

Аналогичным образом получены гидрохлориды 2-оксо-3-фенил-4-имино-5-метилксазолидина и 2-оксо-3-фенил-4-иминооксазолидина.

*Гидрохлорид 2-оксо-3-*n*-хлорфенил-4-имино-5,5-диметилксазолидина.* Смесь 1,2 г (0,005 моля)  $\alpha$ -циан- $\alpha$ -метилэтилового эфира *N-n*-хлорфенилкарбаминовой кислоты и 0,025 г пиридина нагревают при 80—90° в течение 2—3 часов и оставляют на ночь. Полученный продукт растворяют в эфире, промывают водой и высушивают над сернистым магнием. К эфирному раствору прибавляют эфирный раствор хлористого водорода и получают гидрохлорид 2-оксо-3-*n*-хлорфенил-4-имино-5,5-диметилксазолидина. Выход 0,95 г (70%); т. пл. 260—262° (с разложением).

Аналогичным образом получены: гидрохлориды 2-оксо-3-*n*-хлорфенил-4-имино-5-метилксазолидина [т. пл. 232—233° (с разложением)] и 2-оксо-3-*n*-хлорфенил-4-иминооксазолидина [т. пл. 188—189° (с разложением)].

*2,4-Диоксо-3-фенил-5,5-диметилксазолидин.* 0,01 моля гидрохлорида 2-оксо-3-фенил-4-имино-5,5-диметилксазолидина растворяют в 6 мл воды и оставляют при комнатной температуре в течение 1—2 часов. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход количественный; т. пл. 113—114°.

Аналогичным образом получены: 2,4-диоксо-3-*n*-хлорфенил-5,5-диметилксазолидин, 2,4-диоксо-3-фенил-, 3-*n*-хлорфенил-5-метилксазолидины, 2,4-диоксо-3-фенил- и 3-*n*-хлорфенилксазолидины.

В ИК спектрах соединений найдены полосы поглощения при частотах, характерных для следующих групп:  $\nu_{\text{СОН}}$  1710—1730, 1820;  $\nu_{\text{C—C, C—H}}$  1600  $\text{см}^{-1}$ .

*Гидрохлорид 2-оксо-3-м-хлорфенил-4-имино-5,5-диметилноксазолидина.* Смесь 3 г (0,02 моля) м-хлорфенилизотиоцианата, 1,9 г (0,022 моля) ацетонциангидрина и 0,032 г пиридина оставляют при комнатной температуре 2—3 дня. Добавляют 10 мл бензола и нагревают при 80—90° в течение 4—5 часов. После удаления бензола остаток экстрагируют эфиром, промывают водой и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. Эфирный раствор отфильтровывают и к фильтрату прибавляют эфирный раствор хлористого водорода. Полученный осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром. Выход 1,6 г (32%); т. пл. 240°. Найдено %: N 10,3%.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Вычислено %: N 10,18.

*Гидрохлорид 2-оксо-3-м-хлорфенил-4-иминооксазолидина.* Смесь 0,52 г (0,0025 моля)  $\alpha$ -цианметил-N-3-хлорфенилкарбамата и 0,02 г красной окиси ртути нагревают при 105—110° в течение 15—20 минут. После охлаждения содержимое колбы растворяют в абсолютном эфире, отфильтровывают. К фильтрату прибавляют эфирный раствор хлористого водорода и полученные кристаллы гидрохлорида 2-оксо-3-м-хлорфенил-4-иминооксазолидина отфильтровывают, промывают сухим эфиром и высушивают на воздухе. Выход 0,21 г (33%); т. пл. 203—204°. Найдено %: N 11,58.  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Вычислено %: N 11,34.

*2,4-Диоксо-3-м-хлорфенил-5,5-диметилноксазолидин.* 0,68 г (0,0025 моля) гидрохлорида 2-оксо-3-м-хлорфенил-4-имино-5,5-диметилноксазолидина растворяют в 8—10 мл воды, нагревают до кипения и оставляют при комнатной температуре 2—3 часа. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 0,56 г (95%); т. пл. 92—92°. Найдено %: N 6,12.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ . Вычислено %: N 5,84.

Аналогичным образом получен 2,4-диоксо-3-м-хлорфенилноксазолидин с 97% выходом; т. пл. 123—124°. Найдено %: N 6,36.  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}$ . Вычислено %: N 6,62.

*$\alpha$ -Циан- $\alpha$ -метилэтил-N-бензоилкарбамат.* К смеси 2,94 г (0,021 моля) бензоилизотиоцианата и 1,8 г (0,021 моля) ацетонциангидрина при охлаждении льдом прибавляют 0,03 г (1—2 капли) пиридина. Смесь несколько раз встряхивают и оставляют при комнатной температуре на ночь. Выход 3,3 г (71,8%); т. пл. 120—122° (из бензола). Найдено %: N 12,28.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . Вычислено %: N 12,07. В ИК спектре соединения найдены полосы поглощения, характерные для следующих групп:  $\nu_{\text{NH}}$  3257, 3293;  $\nu_{\text{СОН}}$  1735, 1679;  $\nu_{\text{C—H}}$  1607, 1589;  $\nu_{\text{C—O}}$  1154, 1202, 1222;  $\nu_{\text{C—N}}$  2221  $\text{см}^{-1}$ .

Аналогичным образом были получены  $\alpha$ -цианэтил-N-бензоилкарбамат с 71,4% выходом; т. пл. 114—115° (из бензола). Найдено %: N 12,74.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Вычислено %: N 12,84 и  $\alpha$ -цианметил-N-бензоил-

карбамат с 70% выходом; т. пл. 87—90°. Найдено %: N 13,40.  $C_{10}H_9O_3N_2$ . Вычислено %: N 13,62.

*N*-Бензоилкарбамоилгликоламид. Через раствор 0,4 г (0,002 моля)  $\alpha$ -цианметил-*N*-бензоилкарбамата в 30—35 мл абсолютного эфира пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения и смесь оставляют в холодильнике на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром и высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием. Выход имидохлорида 0,4 г (83%); т. пл. 78—80°. Имидохлорид растворяют в 5—6 мл воды и вновь образующийся осадок отфильтровывают. Выход 0,4 г (93%); т. пл. 184—185°. Найдено %: N 12,81.  $C_{10}H_{10}N_2O_4$ . Вычислено %: N 12,52. В ИК спектре соединения найдены полосы поглощения, характерные для следующих групп:  $\nu_{\text{CONH}}$  1707, 1680;  $\nu_{\text{C}_2\text{H}_2}$  1558, 1581;  $\nu_{\text{NH}}$  3157, 3172;  $\nu_{\text{NH}}$  3436;  $\nu_{\text{C-O}}$  1206, 1282  $\text{cm}^{-1}$ .

*Гидрохлорид N*-бензоилкарбамоилиминоэтилового эфира гликолевой кислоты. К раствору 0,4 г (0,002 моля)  $\alpha$ -цианметил-*N*-бензоилкарбамата в 30—35 мл абсолютного эфира прибавляют 0,1 г (0,0022 моля) абсолютного этанола и при охлаждении льдом через раствор пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Смесь оставляют в холодильнике на ночь. На следующий день отфильтровывают образовавшийся осадок и промывают сухим эфиром. Выход 0,45 г (80%); т. пл. 140—141° (с разложением). Найдено %: N 10,27.  $C_{12}H_{15}N_2O_4Cl$ . Вычислено %: N 9,82.

В ИК спектре соединения найдены полосы поглощения, характерные для следующих групп:  $\nu_{\text{C}_2\text{H}_2}$  1588, 1607;  $\nu_{\text{CONH}}$  1684, 1734, 1770;  $\nu_{\text{NH}}$  3254;  $\nu_{\text{C-O}}$  1220, 1200, 1166  $\text{cm}^{-1}$ .

*а*-Карбэтоксиметил-*N*-бензоилкарбамат. Полученный в предыдущем опыте иминоэфир растворяют в 8—10 мл воды, оставляют 0,5—1 час, полученный осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 0,4 г (99,8%); т. пл. 96—98°. Найдено %: N 5,94.  $C_{12}H_{13}O_3N$ . Вычислено %: N 5,57.

*а*-Карбэтокси-*а*-метилэтил-*N*-бензоилкарбамат. а) К эфирному раствору 0,46 г (0,002 моля)  $\alpha$ -циан-*а*-метилэтил-*N*-бензоилкарбамата в 25—30 мл абсолютного эфира прибавляют 0,1 г (0,0022 моля) абсолютного этанола. Смесь охлаждают льдом и пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения, затем оставляют на ночь в холодильнике. Полученный осадок отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром, высушивают и растворяют в 7—8 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывают. Выход 0,4 г (80%); т. пл. 115—116° (из спирт—вода). Найдено %: N 5,26.  $C_{14}H_{17}O_3N$ . Вычислено %: N 5,24.

б) *а*-Карбэтокси-*а*-метилэтил-*N*-бензоилкарбамат образуется при растворении в этаноле имидохлорида  $\alpha$ -циан-*а*-метилэтил-*N*-бензоилкарбамата (полученного насыщением хлористым водородом эфирного раствора  $\alpha$ -циан-*а*-метилэтил-*N*-бензоилкарбамата); т. пл. 115—116°.

*α-Цианметил-N-метилкарбамат.* Смесь 2,3 г (0,04 моля) метил-изоцианата, 2,35 г (0,041 моля) гликонитрила и 0,03 г пиридина оставляют при комнатной температуре на 2—3 дня, затем нагревают в течение 6—7 часов при 50—60° и оставляют на ночь. Полученные кристаллы отфильтровывают. Выход 0,8 г (17,4%); т. пл. 57—58°. Найдено %: N 24,65.  $C_4H_8O_2N_2$ . Вычислено %: N 24,56.

*Гидрохлорид 2-оксо-3-метил-4-иминооксазолидина.* При стоянии при комнатной температуре в течение 15—20 дней *α*-цианметил-N-метилкарбамат подвергается внутримолекулярной циклизации с частичным осмолением. Образующийся продукт растворяют в абсолютном эфире, отфильтровывают и прибавляют эфирный раствор хлористого водорода. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают эфиром и сушат в эксикаторе. Т. пл. 188° (с разложением). Найдено %: N 18,26.  $C_4H_7O_2N_2Cl$ . Вычислено %: N 18,64.

### ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XXVIII. *α*-ՑԻԱՆԱԿԻԼ-N-ԱՐԻԿԱՐԲԱՄԱՏՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՆԻԿՈՒԱՑԻՆ ՑԻՎԱՑՈՒՄ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ցույց է տրված, որ *α*-ցիանակիլ-N-արիլ(կամ մեթիլ)կարբամատները տաքացնելիս, հատկապես պիրիդինի կամ սնդիկի կարմիր օքսիդի առկայության դեպքում են ներմոլեկուլային ցիկլացման, առաջացնելով օքսազոլիդինի ածանցյալներ:

Պարզվել է նաև, որ նշված ներմոլեկուլային ցիկլացումը տեղի է ունենում *α*-ցիանակիլ-N-արիլկարբամատների եթերային լուծույթը չոր քլորաջրածնով հագեցնելիս:

Իմինաօքսազոլիդինների քլորաջրածնական աղերը ջրում լուծելիս ճեղքվում են իմինային խմբի տեղում, փոխարկվելով օքսազոլիդինդիոնի ածանցյալներին:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 23, 49 (1970).
2. M. E. Lambline, Bull. soc. chim. Fr., [3], 27, 444 (1902).
3. M. E. Lambline, C. r., 127, 190 (1898). Bull. soc. chim. Fr., [3], 19, 780 (1898).

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

### VI. СИНТЕЗ ПИРАЗОЛИНОВЫХ СПИРТОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ГИДРАЗИНА С ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛАМИ

Э. Г. ДАРБИНЯН, А. А. СААКЯН, М. А. ЭЛИАЗЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 16 I 1969

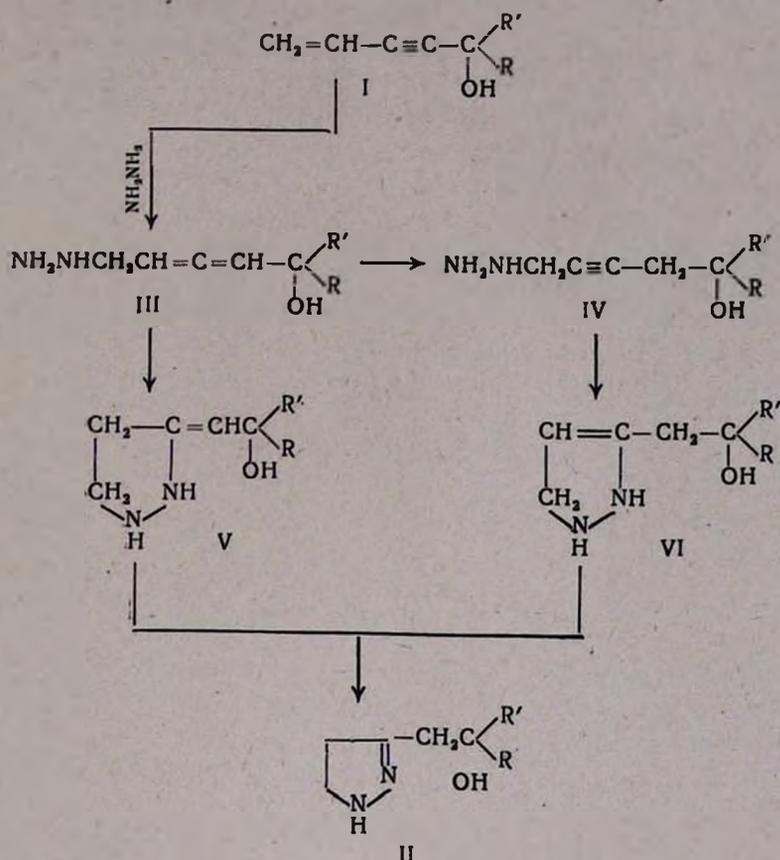
Изучена конденсация гидразина с винилэтинилкарбинолами. При нагревании винилацетиленовых спиртов алифатического, ароматического и гетероциклического рядов с 80%-ным водным раствором гидразин-гидрата при 120—130° образуются 3-замещенные пиразолиновые спирты.

Библ. ссылок 6.

Известно несколько способов получения пиразолинов [1, 2]; наиболее общим методом их синтеза является реакция гидразина с  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными альдегидами и кетонами. Существенным неудобством этого метода является малая доступность исходных  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных альдегидов и кетонов, содержащих функциональные заместители. Нахождение нового метода синтеза пиразолинов с функциональными, например, гидроксильными группами, из доступного сырья дало бы возможность расширить как круг используемых пиразолиновых соединений, так и область их применения.

Ранее нами был разработан способ получения 3-замещенных  $\Delta^2$ -пиразолинов путем конденсации винилацетиленовых соединений с гидразин-гидратом [3]. В настоящей работе нами изучена возможность конденсации винилацетиленовых спиртов с гидразин-гидратом. Найдено, что винилэтинилкарбинолы I легко конденсируются с гидразин-гидратом с образованием 3-замещенных- $\Delta^2$ -пиразолиновых спиртов II.

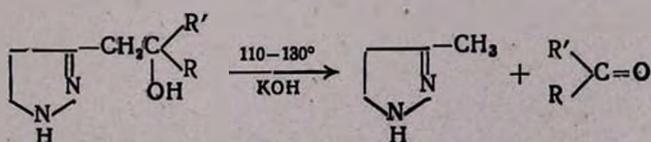
Образование пиразолиновых спиртов протекает, по-видимому, через присоединение гидразина к винилацетиленовым системам в положении 1,4, аналогично присоединению аминов [4, 5], с дальнейшей циклизацией промежуточных алленовых III или ацетиленовых IV гидразинов в неустойчивые гетероциклы V, VI, которые необратимо изомеризуются в устойчивые конечные  $\Delta^2$ -пиразолины:



По данным хроматографического анализа, продукты конденсации II никаких промежуточных III—VI или побочных веществ не содержат.

Конденсацию осуществляли простым нагреванием соответствующих винилацетиленовых спиртов (алифатического, ароматического и гетероциклического рядов) с 80%-ным водным раствором гидразин-гидрата при 120—130°. Выход пиразолиновых спиртов II, в зависимости от природы винилацетиленового спирта, составляет 65—90%.

Строение продуктов конденсации доказано химическими превращениями, а также данными молекулярной рефракции, элементарного анализа и ИК спектроскопии. Так, при щелочном расщеплении пиразолиновых спиртов, полученных из третичных винилэтинилкарбинолов, с количественными выходами образуются 3-метилпиразолин и соответствующий кетон:



При взаимодействии пиразолиновых спиртов с алкилгалогенидами и уксусным ангидридом образуются соответственно N-алкильные и ацетильные производные.

Полученные пиразолиновые спирты представляют собой растворимые в воде вязкие бесцветные жидкости, молекулярные рефракции\* которых, как и следовало ожидать, дают депрессию в пределах 0,2—0,4. Температуры кипения пиразолиновых спиртов сравнительно высоки, вероятно, вследствие сильной ассоциации за счет OH и NH-групп. Наличие сильных полос поглощения при  $1620\text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям C=N в пиразолиновом цикле, и отсутствие полос валентных колебаний H—C ( $3040\text{—}3050\text{ см}^{-1}$ ) при двойной связи подтверждают  $\Delta^2$ -пиразолиновую структуру полученных соединений. Пиразолиновые спирты, как бифункциональные соединения, вступают в поликонденсацию с хлорангидридами дикарбоновых кислот и в миграционную сополимеризацию с диизоцианатами с образованием новых типов полимеров, содержащих пиразолиновые циклы в главной цепи.

### Экспериментальная часть

*Конденсация диметилвинилэтинилкарбинола с гидразин-гидратом.* Смесь 11 г диметилвинилэтинилкарбинола и 10 г 80%-ного гидразин-гидрата нагревали при  $120\text{—}130^\circ$  в течение 20 часов. После удаления избытка гидразин-гидрата остаток перегоняли в вакууме. Получили 11,35 г пиразолина (II,  $R=R'=\text{CH}_3$ ).

Аналогичным образом проводили конденсацию других винилэтинилкарбинолов с гидразин-гидратом. Физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице.

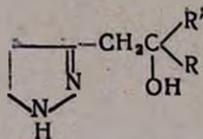
*Щелочное расщепление 3-( $\beta$ -окси- $\beta$ -метилпропил)пиразолина.* Смесь 7 г пиразолинового спирта (II,  $R=R'=\text{CH}_3$ ) и 0,1 г порошкообразного едкого кали нагревали при температуре  $125^\circ$  в вакууме (65—15 мм) так, чтобы продукты расщепления медленно перегонялись. После повторной перегонки отгона из легкой фракции выделен ацетон в виде его 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл.  $126\text{—}127^\circ$ ). Высокоткипящая фракция отгона представляла собой чистый 3-метилпиразолин; т. кип.  $50\text{—}52^\circ/3\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4820;  $d_4^{20}$  0,9820. Найдено %: N 33,43;  $MR_D$  24,37.  $C_4H_9N_2$ . Вычислено %: N 33,33;  $MR_D$  24,70.

Пикрат<sub>2</sub> и фенилкарбамат полученного 3-метилпиразолина плавятся при  $151$  и  $110^\circ$ , соответственно, и не дают депрессии с заведомыми образцами [6].

Аналогично проводили щелочное расщепление пиразолина (II,  $R=\text{CH}_3$ ,  $R'=\text{C}_2\text{H}_5$ ) и других; во всех случаях были получены 3-метилпиразолин и соответствующий кетон.

\* Рассчитаны по рефракциям связей Фогеля.

Таблица



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		% N		Пикрат, г. пл., °C
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	
H	H	89,9	104—105/2	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub>	1,5157	1,1273	30,53	30,87	24,84	24,53	—
H	CH <sub>3</sub>	70,0	98/2,5	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>	1,5043	1,0799	35,14	35,52	21,61	21,84	125,5—126,5
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	80,0	91—92/1	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>2</sub>	1,5000	1,0498	39,83	40,16	19,86	19,69	136—137
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66,3	108/2,5	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	1,5009	1,0334	44,52	44,81	17,74	17,92	127—129
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	39,6	162—163/3*	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	—	—	—	—	13,75	13,70	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		65,2	139/3	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>2</sub> **	1,5241	—	—	—	15,61	15,36	—
—CH <sub>2</sub> CH—N—CH <sub>2</sub> CH—   CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		77,0	159/2	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> ON <sub>2</sub> **	1,5230	—	—	—	18,87	18,64	—
—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCCH <sub>2</sub> —   CH <sub>3</sub>		81,6	137—140/1	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> **	1,5148	—	—	—	12,89	13,18	—

\* Т. пл. 121—122° (из этанола).

\*\* Вязкая масса.

**Алкилирование 3-( $\beta$ -окси- $\beta$ -метилпропил)пиразолина.** К смеси 8,5 г пиразолина (II,  $R=R'=CH_3$ ) и 10,3 г поташа, слегка смоченного водой, при нагревании до  $80^\circ$  и перемешивании по каплям прибавляли 8,6 г бромистого бутила, после чего нагревание продолжали еще 3 часа при  $80-90^\circ$  до прекращения выделения  $CO_2$ . Реакционную смесь обработали водой, экстрагировали эфиром и экстракт высушили сульфатом магния. Получили 7 г (59,3%) N-бутил-3-( $\beta$ -окси- $\beta$ -метилпропил)пиразолина с т. кип.  $85-88^\circ/1,5$  мм;  $n_D^{20}$  1,4792;  $d_4^{20}$  0,9537. Найдено %: N 14,48;  $MR_D$  58,97.  $C_{11}H_{22}ON_2$ . Вычисленно %: N 14,12;  $MR_D$  58,85. Пикрят, т. пл.  $141-142^\circ$  (из этилацетата). Найдено %: N 19,52.  $C_{17}H_{25}O_2N_2$ . Вычислено %: N 16,38.

**Ацетилирование 3-( $\beta$ -окси- $\beta$ -метилпропил)пиразолина.** В колбу с обратным холодильником поместили 5 г пиразолина (II,  $R=R'=CH_3$ ) и осторожно прибавили 10 г уксусного ангидрида; после окончания экзотермической реакции реакцию смесь разогнали в вакууме. Получили 6,1 г (95,3%) N-ацетил-3-( $\beta$ -окси- $\beta$ -метилпропил)пиразолина с т. кип.  $130-132^\circ/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,5041;  $d_4^{20}$  1,0983. Найдено %: N 15,54;  $MR_D$  49,66.  $C_9H_{16}O_2N_2$ . Вычислено %: N 15,19;  $MR_D$  49,62.

Аналогичным образом проводили алкилирование и ацетилирование других пиразолиновых спиртов II.

## ԱԶՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

### VI. ՊԻՐԱԶՈՒԻՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՀԻՐԱԶԻՆԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼՔԵԻՆԻԿԱՐՔԻՆՈՒՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՍՈՒՄՈՎ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Մ. Ա. ԷԼԻԶՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է հիդրազին-հիդրատի հետ վինիլացետիլենային սպիրտների կոնդենսումը: Ստացված են համապատասխան 3-տեղակաված  $\Delta^2$ -պիրազոլինային սպիրտներ:

Ցույց է տրված, որ ստացված պիրազոլինային սպիրտների հիմնային ճեղքմամբ գոյանում են 3-մեթիլպիրազոլին և համապատասխան կետոն:

Այլիլհալոգենիդների և քացախական անհիդրիդի հետ պիրազոլինային սպիրտների փոխազդումով ստացված են N-ակիլ- և N-ացետիլածանցյալներ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Джейкобс, Сб. „Гетероциклические соединения“, т. 5, Москва, 1961, стр. 42.
2. А. Н. Кост, В. В. Ершов, Усп. хим., 27, 431 (1958).
3. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, Автор. свид. СССР № 199.899.
4. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ОФМН, 9, 107 (1956).
6. А. Н. Кост, В. В. Ершов, ЖОХ, 27, 1722 (1957).

2-(2'-АЛКОКСИ-5'-ХЛОРБЕНЗИЛ)-Δ<sup>1</sup>-ИМИДАЗОЛИНЫ

А. А. АРОЯН и М. А. ИРАДЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 9 VI 1969

Взаимодействием гидрохлоридов этиловых иминоэфиров и амидинов 2-алкокси-5-хлорфенилуксусных кислот с этилендиамином синтезирован ряд 2-(2'-алкокси-5'-хлорбензил)имидазолинов. Исследована реакция метилового эфира 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты с этилендиамином. Синтезированные соединения представляют интерес для испытания симпатомиметических и антигистаминных свойств.

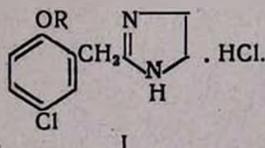
Табл. 4, библиограф. ссылок 7.

Имидазолины в качестве лекарственных средств нашли применение благодаря своему влиянию на систему кровообращения.

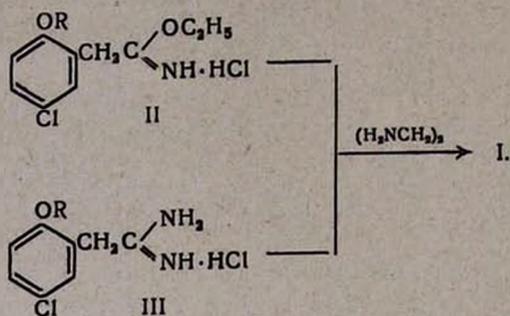
Они оказывают как сосудорасширяющее, так и сосудосуживающее действие. Однако, для них не найдена определенная зависимость между химической структурой и физиологической активностью. Сильным симпатомиметическим действием обладают 2-арилметилимидазолины. Среди них заслуживает внимания 2-бензилимидазолин (прискол), который вследствие своего сосудорасширяющего действия нашел применение для понижения кровяного давления [1]. Замена фенильной группы α-нафтильной приводит к препарату нафтизину (привин, санорин), который обладает сравнительно слабым, но более длительным, чем адреналин, сосудосуживающим действием [2].

Среди имидазолинов встречаются соединения, являющиеся антагонистами гистамина [3]. Наиболее известен антигистаминный препарат антистин—2-(фенилбензиламинометил)имидазолин, по активности близкий к антергану и почти нетоксичный [4].

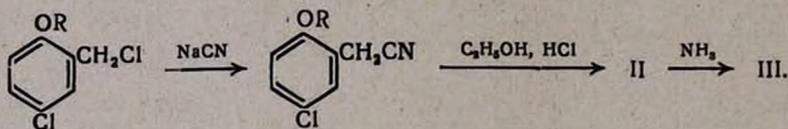
Синтезированные нами соединения, являющиеся структурными аналогами названных выше препаратов, содержат в ароматической части молекулы алкокси группу и хлор и могут представлять интерес для испытания их симпатомиметических и антигистаминных свойств:



Соединения I синтезировали кипячением этанольных растворов гидрохлоридов иминоэфиров и амидинов 2-алкокси-5-хлорфенилуксусных кислот и этилендиамина:

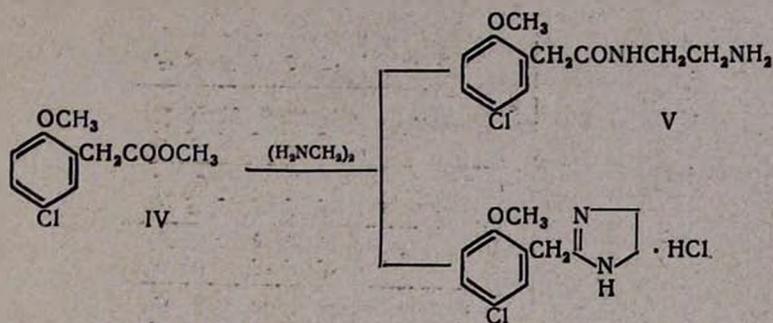


Реакция лучше всего протекает при соотношении исходных продуктов 1:1 или при небольшом избытке этилендиамина. Соединения I — белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, этаноле, ацетоне, плохо — в метилэтилкетоне. Их очищают кипячением с метилэтилкетонном или перекристаллизацией из смеси абсолютного этанола и метилэтилкетона. Исходные гидрохлориды иминоэфиров получены по схеме:

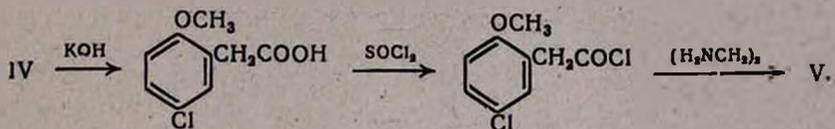


2-Алкокси-5-хлорбензилхлориды синтезированы хлорметилированием 4-алкоксихлорбензолов [5]. Хлорметилпроизводные нагреванием с цианистым натрием в среде абсолютного ацетона переведены в нитрилы с 60—70% выходами. Гидрохлориды этиловых иминоэфиров 2-алкокси-5-хлорфенилуксусных кислот получены пропусканием сухого хлористого водорода через смесь нитрила и эквивалентного количества абсолютного этанола в абсолютном эфире и бензоле. Гидрохлориды II получают с 75—80% выходами и представляют белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, плохо — в органических растворителях. Соединения III синтезированы взаимодействием гидрохлоридов иминоэфиров с аммиаком в абсолютном этаноле; они хорошо растворимы в воде, этаноле, ацетоне не растворимы в эфире.

Мы попытались получить также 2-(2'-метокси-5'-хлорбензил)имидазолин из метилового эфира 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты по методу Моррилла [6]. В результате реакции с 55% выходом получено кристаллическое вещество с т. пл. 229—230°, не растворимое в метаноле, эфире, ацетоне. По данным элементарного анализа, оно соответствует β-аминоэтиламиду 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты (V). Выделены еще два продукта в виде гидрохлоридов. Первый из них получается с 14% выходом и близок по температуре плавления к гидрохлориду имидазолина, полученного из соответствующего гидрохлорида иминоэфира II. Второй продукт представляет собой гидрохлорид не вошедшего в реакцию этилендиамина:



Для идентификации соединение V синтезировано по следующей схеме:



Аминоамид V, синтезированный этим путем, имеет т. пл. 233--234°; по другим своим свойствам и ИК спектру идентичен с продуктом V, полученным из IV по предыдущей схеме.

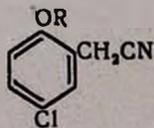
Можно предположить, что образование имидазолина взаимодействием метилового эфира 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты с этилендиамином проходит через амид V и в условиях, описанных Моррилом [6], не идет до конца, а останавливается на стадии образования этого соединения.

### Экспериментальная часть

**2-Алкокси-5-хлорбензилцианиды.** Смесь 0,1 моля 2-алкокси-5-хлорбензилхлорида, 6,8 г (0,14 моля) измельченного цианистого натрия, 1 г йодистого натрия и 60 мл абсолютного ацетона при перемешивании кипятят на водяной бане в течение 16—20 часов. Затем отфильтровывают осадок, отгоняют ацетон, к остатку приливают 50 мл воды и маслянистый слой экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

**Гидрохлориды этиловых иминоэфиров 2-алкокси-5-хлорфенилуксусных кислот (II).** К раствору 0,1 моля 2-алкокси-5-хлорбензилцианида в 10 мл абсолютного бензола и 20 мл абсолютного эфира добавляют 4,6 г (0,1 моля) абсолютного этанола. При охлаждении водой, через смесь пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Раствор оставляют на день при комнатной температуре. Затем удаляют в вакууме растворитель, выпавший остаток промывают абсолютным эфиром и отфильтровывают. Перекристаллизацию проводят из абсолютного ацетона (табл. 2).

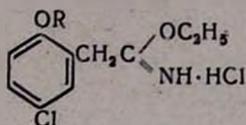
Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	D <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ, %					
							найдено	вычислено	С		Н		N	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub> *	72,9	138—140/1	66—67	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClNO	—	—	—	—	59,37	59,51	4,69	4,44	7,46	7,71
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70,8	141—143/1	73—74	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ClNO	—	—	—	—	61,56	61,38	5,32	5,15	7,41	7,16
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60,1	148—150/1	55—56	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ClNO	—	—	—	—	62,81	63,01	5,96	5,76	6,93	6,67
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71,2	143—145/1	—	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ClNO	1,1430	1,5202	55,79	55,66	63,31	63,01	5,56	5,76	6,33	6,67
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60,0	154—156/1	56—57	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO	—	—	—	—	64,72	64,45	6,48	6,31	5,93	6,26
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	63,5	151—153/1	—	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO	1,1112	1,5199	61,20	60,27	64,78	64,45	6,52	6,31	5,91	6,26

\* По литературным данным [9], т. пл. 63°.

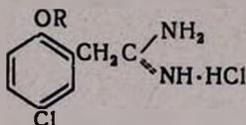
Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH <sub>3</sub>	82,0	137—138	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	49,71	50,01	5,48	5,72	4,95	5,30
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77,3	135—136	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	51,57	51,81	6,33	6,16	5,15	5,03
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	77,5	132—133	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	53,15	53,43	6,82	6,55	5,11	4,79
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	88,4	127—128	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	53,68	53,43	6,80	6,55	4,95	4,79
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	73,2	118—119	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	55,15	54,90	7,23	6,91	4,83	4,57
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71,5	125—126	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	54,56	54,90	6,72	6,91	4,52	4,57

Гидрохлориды 2-алкокси-5-хлорфенилацетамидинов (III). Смесь 0,1 моля гидрохлорида этилового иминоэфира 2-алкокси-5-хлорфенилуксусной кислоты и 100 мл абсолютного этанола насыщают аммиаком до полного растворения осадка (около 20 минут). Отгоняют этиловый спирт досуха, добавляют абсолютный эфир и отфильтровывают выпавшие кристаллы (табл. 3).

Таблица 3

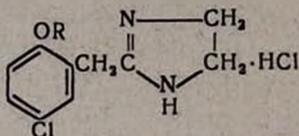


R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH <sub>3</sub>	95,7	176—177	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	45,78	45,97	5,28	5,14	12,36	11,91
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	94,0	147—148	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	48,32	48,20	5,38	5,66	10,98	11,24
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	93,3	137—138	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	49,92	50,20	6,42	6,12	10,42	10,64
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	84,0	138—139	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	50,45	50,20	6,34	6,12	10,40	10,64
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	94,4	95—96	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	52,22	51,99	6,37	6,50	10,38	10,10
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	90,0	128—129	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	52,15	51,99	6,82	6,50	10,31	10,10

Гидрохлориды 2-(2-алкокси-5-хлорбензил)имидазолинов (I). А. Смесь 0,05 моля гидрохлорида этилового иминоэфира 2-алкокси-5-хлорфенилуксусной кислоты, 3,3 г (0,055 моля) безводного этилендиамин и 20 мл абсолютного этанола кипятят на водяной бане 6 ча-

сов. Затем в раствор пропускают сухой хлористый водород до кислой реакции на конго. От горячего раствора отфильтровывают гидроклорид этилендиамина. Фильтрат выпаривают. Продукт кристаллизуется при добавлении абсолютного эфира. Кипячением в метилэтилкетоне или перекристаллизацией из смеси этанол-метилэтилкетон достигают постоянной точки плавления (табл. 4).

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
				С		Н		N		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	76,0	166—167	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	50,32	50,59	5,45	5,40	11,04	10,72	27,50	27,18
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88,2	160—161	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	52,10	52,37	5,52	5,86	10,03	10,17	26,0	25,76
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	73,8	168—169	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	53,78	53,99	6,45	6,27	9,93	9,68	24,31	24,51
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	75,3	161—162	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	54,26	53,99	5,98	6,27	10,06	9,68	24,82	24,51
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	72,5	135—136	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	55,23	55,45	6,46	6,64	9,57	9,23	23,28	23,38
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	62,3	104—106	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	55,73	55,45	6,31	6,64	9,48	9,23	23,54	23,38

Б. Смесь 0,012 моля гидроклорида 2-алкокси-5-хлорфенилацетамидина, 0,78 г (0,013 моля) безводного этилендиамина и 10 мл абсолютного этанола нагревают 6 часов. Дальнейшая обработка такая же, как и при „А“.

*Метиловый эфир 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты (IV).* В раствор 18 г (0,1 моля) 2-метокси-5-хлорбензилцианида и 80 мл абсолютного метанола пропускают ток сухого хлористого водорода (около 45 минут). Нагревают на водяной бане 8 часов. Затем отгоняют метанол, к остатку добавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 14,6 г (68,2%); т. кип. 130—132°/1 мм;  $d_4^{20}$  1,2426;  $n_D^{20}$  1,5350. MR<sub>D</sub> найдено 53,78, вычислено 52,94. Найдено %: С 55,85; Н 5,26. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 55,75; Н 5,16.

*Взаимодействие метилового эфира 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты с этилендиамином.* В колбу, снабженную термометром, доходящим до дна, и нисходящим холодильником, помещают 21,4 г (0,1 моля) метилового эфира 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты и 7,8 г (0,13 моля) этилендиамина. Температуру смеси медленно поднимают до 135° и поддерживают ее в течение 3 часов. При этом перегоняется метанол. Затем температуру повышают до 175°

и поддерживают ее в течение 2 часов. По охлаждении добавляют метанол, кипятят и осадок фильтруют. Выход  $\beta$ -аминоэтиламида 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты 13,4 г (55%); т. пл. 229—230°. Найдено %: С 54,68; Н 6,41; N 11,27.  $C_{11}H_{13}ClN_2O_2$ . Вычислено %: С 54,43; Н 6,23; N 11,54.

В метанольный фильтрат пропускают сухой хлористый водород до кислой реакции. Выпавший осадок гидрохлорида этилендиамина отсасывают и метанол выпаривают. К маслообразному остатку добавляют абсолютный эфир. Выпавшие кристаллы гидрохлорида 2-(2'-метокси-5'-хлорбензил)имидазолина отсасывают. Выход 3,7 г (14%).

**2-Метокси-5-хлорфенилуксусная кислота.** Смесь 21,4 г (0,1 моля) метилового эфира 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты и 32 мл 25%-ного раствора едкого натра нагревают 8 часов. Затем реакционную смесь подкисляют 10%-ной соляной кислотой, отсасывают выпавший осадок и сушат. Выход 16,4 г (82,2%); т. пл. 130—131°. По литературным данным [7], т. пл. 129°.

**Хлорангидрид 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты.** К смеси 20 г (0,1 моля) 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты и 40 мл абсолютного бензола при охлаждении по каплям добавляют 14 мл (0,2 моля) хлористого тионила, растворенного в 30 мл абсолютного бензола. Нагревают на водяной бане 6 часов. Затем отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 14,6 г (66,6%); т. кип. 134—136°/1 мм;  $d_4^{20}$  1,3045;  $n_D^{20}$  1,5498.  $MR_D$  найдено 53,48, вычислено 51,55. Найдено %: С 49,53; Н 3,82.  $C_9H_8Cl_2O_2$ . Вычислено %: С 49,34; Н 3,68.

**$\beta$ -Аминоэтиламид 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты (V).** К смеси 9 г (0,15 моля) этилендиамина и 40 мл абсолютного бензола при охлаждении льдом и энергичном перемешивании прикапывают 11 г (0,05 моля) хлорангидрида 2-метокси-5-хлорфенилуксусной кислоты, растворенного в 30 мл абсолютного бензола. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 часов, затем нагревают на водяной бане 3 часа. Выпавший осадок отфильтровывают и тщательно промывают водой. После кипячения в метаноле т. пл. 233—234°; выход 9,7 г, 80% теории.

## 2-(2'-ԱԼԿՈՔՍԻ-5'-ՔԼՈՐԲԵՆԶԻԼ)- $\Delta^2$ -ԻՄԻԴԱԶՈՒԼԻՆՆԵՐ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ Ե Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Վ

2-Ալկոքսի-5-քլորֆենիլքացախաթթուների էթիլալին իմինաէսթերների և ամիդինների ու էթիլենդիամինի փոխազդմամբ սինթեզված են մի շարք 2-(2'-ալկոքսի-5'-քլորբենզիլ)իմիդազոլիններ:

Հետազոտված է 2-մեթօքսի-5-քլորֆենիլքացախաթթվի մեթիլէսթերի ռեակցիան էթիլենդիամինի հետ տարբեր պայմաններում: Սինթեզված միացությունները հետաքրքրություն են ներկայացնում իբրև պոտենցիալ սիմպատոմիմետիկ և անտիհիստամինային նյութեր:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Meier, R. Muller, Schweiz. Med. Wochenschr., 69, 1271 (1939).
2. J. Lussler, Rev. can. biol., 5, 462 (1946) [С. А., 41, 810b (1947)].
3. B. N. Halpern. Arch. Intern. Pharmacodyn. Therap., 68, 339 (1942); [С. А., 38, 5957\* (1944)].
4. R. Meier, K. Bucher, Schweiz. Med. Wochenschr., 76, 294 (1946).
5. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Арм. хим. ж., 22, 140 (1969).
6. H. L. Morrill, Пат. США 2,508,415 (1950) [С. А., 45, 668с (1950)].
7. M. Julia, M. Ballfarge, Bull. soc. chim. France, 640 (1953).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.91+66.096.5+678.744.42

СИНТЕЗ ВИНИЛФОРМИАТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ  
СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

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

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 15 VIII 1969

Предложен новый, смешанный катализатор для синтеза винилформиата в паровой фазе из ацетилен и муравьиной 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. 4, табл. 2, библиографические ссылки 6.

В последнее время гомологи винилацетата привлекают внимание исследователей, так как их полимеры и сополимеры с рядом мономеров обладают ценными техническими свойствами [1, 2]. С этой точки зрения актуальное значение приобретает также разработка более рационального способа синтеза сложных виниловых эфиров, в том числе и винилформиата.

Способ синтеза винилформиата из ацетилен и муравьиной кислоты, в паровой фазе над твердым катализатором был разработан Ушаковым с сотрудниками [3]. В качестве катализатора был использован ацетат или формиат цинка, осажденный на активированном угле марки АГ и КАУ. При оптимальных условиях ведения процесса — температура 185—190°, содержание ацетата цинка в катализаторе 16—18% и соотношение ацетилен:муравьиная кислота от 9:1 до 10:1 (мольное) — выход винилформиата на израсходованную муравьиную кислоту составил 71—81%.

Низкий выход продукта реакции Ушаковым объясняется разложением исходной муравьиной кислоты и продуктов реакции.

К сожалению, в вышеуказанной работе отсутствуют данные о размере реактора или количестве использованного катализатора, без которых нельзя судить об эффективности работы катализатора при синтезе винилформиата. Приведенные данные показывают лишь то, что через реактор было пропущено очень незначительное количество муравьиной кислоты (40—45,3 г в течение 48,9 часов), что указывает на слишком низкий съём винилформиата. Кроме этого, отмеченные ранее нами [4, 5] недостатки синтеза винилацетата в стационарном слое катализатора в гораздо большей мере относятся к синтезу винилформиата, так как муравьиная кислота и винилформиат в условиях реакции разлагаются в большей степени, чем уксусная кислота и винилацетат.

Для повышения конверсии исходных компонентов и увеличения выхода винилформиата намечались два пути: осуществление синтеза в реакторе в псевдооживленном слое катализатора и применение нового, более активного двухкомпонентного катализатора.

### Экспериментальная часть

Исследования проводились на лабораторной установке непрерывного действия в кипящем слое катализатора, принципиальная технологическая схема которой описана в работе [6], но, в отличие от описанной схемы, из-за высокой летучести винилформиата, отходящие после рассольного холодильника газы пропускались через змеевик, расположенный в охлаждающей смеси с температурой  $-70^{\circ}$ .

Опыты проводились с целью подбора эффективного катализатора и выбора оптимальных условий ведения процесса синтеза винилформиата. В качестве катализатора были испытаны ацетаты и формиаты цинка, кадмия, а также их смеси, нанесенные на активированный уголь марок АГ-Зд и АР-Зд.

Критерием для оценки влияния параметров на процесс синтеза винилформиата служили конверсия исходной муравьиной кислоты, съем винилформиата с 1 л катализатора за час и выход винилформиата, рассчитанный на прореагировавшую муравьиную кислоту.

Опыты проводились без рецикла ацетилен и поэтому для определения уноса винилформиата и муравьиной кислоты с отходящими газами определенное количество последних пропускалось через склянку, заполненную метанолом. При каждом опыте измерялось количество подаваемых муравьиной кислоты и ацетилен и полученного конденсата. Конденсаты подвергались хроматографическому анализу, а в отходящих газах определялась концентрация двуокиси углерода. В опытах применялись промышленный смешанный (карбидный и пиролизный) ацетилен и обезвоженная муравьиная кислота с содержанием воды в ней 0,05%. В реактор загружалось 200 мл катализатора с грануляционным составом 0,14—0,25 мм.

*Определение активности катализаторов.* В данной серии опытов в качестве катализаторов были испытаны формиаты цинка и кадмия и их смеси. Содержание указанных компонентов или их смесей в испытуемых образцах катализаторов составляло 30%. При смешанных катализаторах содержание отдельных компонентов варьировалось в пределах от 0 до 30%. Испытание одного и того же образца катализатора производилось при различных температурах ( $140-200^{\circ}$ ). Полученные результаты изображены в виде графика (рис. 1).

Как показывают приведенные данные, катализаторы по своей активности можно расположить в следующий ряд: смешанный > цинкформиатный > кадмийформиатный.

Опыты показали также, что с увеличением содержания формиата цинка в смешанном цинк-кадмийацетатном катализаторе активность

его растет, доходя до максимума, а затем падает. Максимальная активность смешанного катализатора наблюдается при соотношении компонентов в нем 1:1. При этом съём винилформиата при 140, 160 и 180° составляет соответственно 65, 125, 185 г, т. е. в 1,5—2,0 раза больше, чем при цинкформиатном катализаторе.

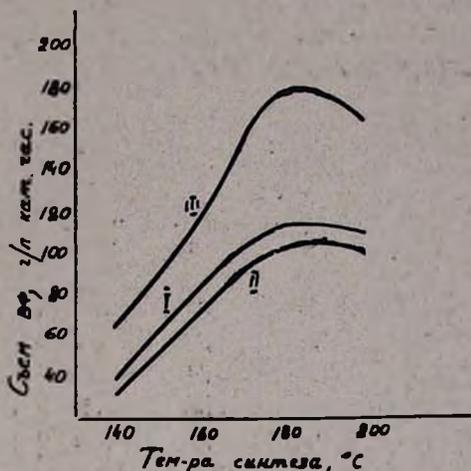


Рис. 1. Зависимость активности различных катализаторов от температуры. I — цинкформиатный, содержание формиата 30%; II — кадмийформиатный, содержание формиата 30%; III — смешанный цинк—кадмий—формиатный с соотношением 1:1; суммарное содержание формиата 30%.

Скорость реакции синтеза винилформиата из ацетилена и муравьиной кислоты в псевдооживленном слое катализатора с увеличением температуры процесса увеличивается умеренно, что видно из значений температурного коэффициента скорости реакции, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость скорости реакции от температуры процесса

Температура, °C	Съём ВФ, г/л кат. час	Константа скорости реакции, г моль/л·сек $K \cdot 10^{-4}$	Темпер. коэф. скорости реакции	Среднее значение $K$
140	65	2,5	—	1,32
150	90	3,48	1,4	
160	115,4	4,45	1,29	
170	145,2	5,6	1,26	
180	181	7,1	1,28	
190	172	6,6	0,93	
200	165	6,4	0,96	

Повышение температуры в пределах от 140 до 200° приводит к увеличению конверсии муравьиной кислоты и съема винилформиата, но выход продукта реакции при этом значительно уменьшается, так как при высоких температурах разложение исходной муравьиной кислоты и полученного винилформиата, приобретает ощутимое значение.

Как видно из таблицы 2, основным побочным продуктом реакции является ацетальдегид, который образуется в результате гидролиза винилформиата парами воды, возникающей за счет разложения муравьиной кислоты. Поэтому максимальная температура синтеза винилформиата не должна превышать  $180^{\circ}$ . Эта температура при использовании смешанного катализатора обеспечивает съем винилформиата не менее 185 гл/кат·час, который гораздо выше съема с однокомпонентного катализатора при  $190^{\circ}$ .

Таблица 2  
Зависимость состава сырца-конденсата от температуры

Температура, °С	С о с т а в с ы р ц а				
	винил-формиат	мурав. кислота	ацетальдегид	кетоновый альдегид	винил-ацетат
150	3,23	92,54	3,37	—	0,85
160	10,32	85,02	4,43	—	0,22
170	16,28	78,06	5,56	—	0,09
180	39,54	49,86	10,24	—	0,34
190	37,94	46,87	13,44	0,39	1,35
200	35,71	42,54	19,25	1,11	1,39

*Зависимость активности смешанного катализатора от суммарного содержания формиатов цинка и кадмия.* При данной серии опытов использовались смешанные катализаторы, полученные осаждением формиатов цинка и кадмия на активированный уголь марки АГ-3д, с соотношением компонентов 1:1. Общее содержание компонентов в отдельных образцах варьировалось в пределах от 10 до 40%. Опыты проводились при  $180^{\circ}$  и мольном соотношении ацетилен: муравьиная кислота = 4:1. Результаты изображены в виде графика (рис. 2).

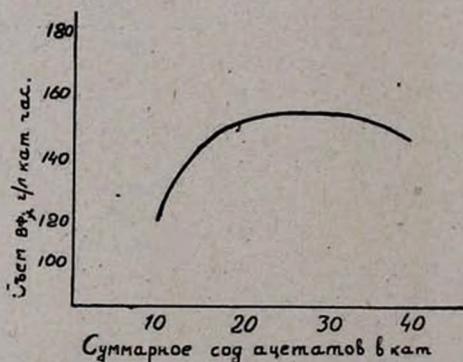
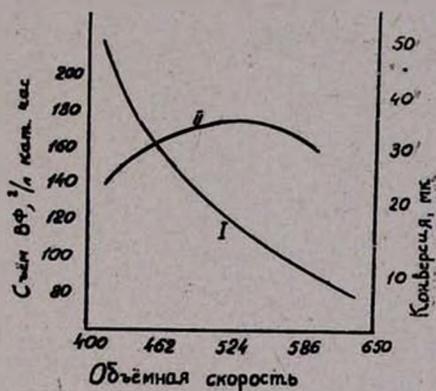


Рис. 2. Зависимость активности катализатора от суммарного содержания ацетатов цинка и кадмия в нем.

Приведенные данные показывают, что увеличение концентрации солей до 20—25% приводит к повышению активности смешанного катализатора. Затем при концентрации 25—35% активность катализатора почти не изменяется, а дальнейшее увеличение концентрации солей, наоборот, снижает активность катализатора. Объяснение этого явления было дано в ранних работах [6], в которых изучался синтез винилацетата в присутствии смешанного катализатора.

*Зависимость производительности катализатора от объемной скорости парогазовой смеси.* Согласно данным Ушакова [3], оптимальным молекулярным соотношением ацетилен : муравьиная кислота при синтезе винилформиата на цинкацетатном катализаторе является 17 : 1, 16 : 1, которое несколько уменьшается с повышением температуры процесса (9 : 1, 10 : 1).

Рис. 3. Зависимость производительности катализатора и конверсии муравьиной кислоты от объемной скорости парогазовой смеси. I — конверсия муравьиной кислоты; II — съем винилформиата г-л/кат. час.



Картина совершенно меняется при ведении синтеза на новом, смешанном катализаторе. Оптимальное молекулярное соотношение ацетилен : муравьиная кислота снижается до 3 : 1—4 : 1. Поэтому опыты данной серии проводились при соотношении ацетилен : муравьиная кислота 3,5 : 1. Объемная же скорость парогазовой смеси изменялась в пределах 410—610 нл/л кат. час при постоянной температуре 170°. Нижний предел объемной скорости лимитируется псевдооживлением слоя катализатора, а верхний — слишком малой конверсией, что затрудняет конденсацию продуктов реакции из парогазовой смеси.

Полученные результаты изображены в виде графика (рис. 3). Из приведенных данных видно, что с увеличением объемной скорости парогазовой смеси с 410 до 530 нл/л кат. час производительность катализатора возрастает. Дальнейшее повышение приводит к некоторому снижению производительности катализатора.

На активность смешанного катализатора значительное влияние оказывает также марка носителя. С целью определения влияния двух промышленных образцов активированных углей на активность катализатора испытывались смешанные катализаторы, изготовленные путем осаждения одинаковых количеств (30%) смеси формиатов цинка и кадмия на активированном угле марок АР-Зд и АГ-Зд. Испытание этих катализаторов производилось в совершенно одинаковых условиях.

Зависимость активности катализатора от марки активированного угля видна из следующих данных: АР-Зд 180, 178, 185, 179, 181, 180, АГ-Зд соответственно 145, 143, 140, 146, 145, 148 г/л час. Как видим, активированный уголь АР-Зд является более эффективным носителем для смешанного катализатора.

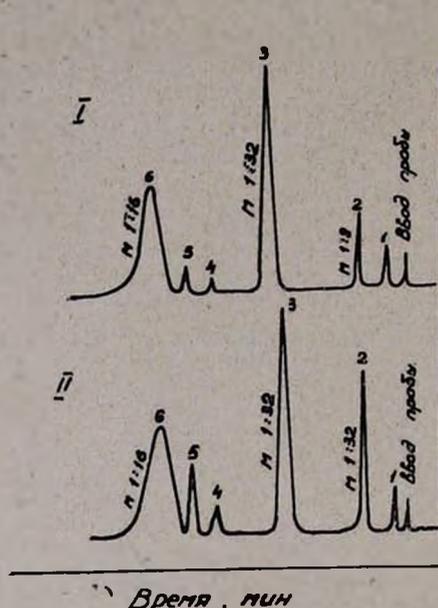


Рис. 4. Хроматограмма винилформиата-сырца, полученного на различных катализаторах. 1 — ацетилен; 2 — ацетальдегид; 3 — винилформиат; 4 — винилацетат; 5 — кротоновый альдегид; 6 — муравьиная кислота. I. Хроматограмма винилформиата-сырца, полученного на смешанном катализаторе (цинкформиат + кадмийформиат). II. Хроматограмма винилформиата-сырца, полученного на цинкформиатном катализаторе.

Использование смешанного катализатора, позволяющего вести процесс при более низких температурах, приводит также к улучшению качественных показателей винилформиата-сырца. Характерные хроматограммы винилформиата-сырца, полученного на цинкформиатном и смешанном катализаторах, приведены на рисунке 4. Как видно из приведенного рисунка, содержание нежелательных примесей-ацетальдегида, винилацетата кротонового альдегида полученных на смешанном катализаторе (I), значительно меньше, чем в сырце, полученном на обычном цинкформиатном катализаторе (II).

## ՎԻՆԻՖՈՐՄԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ «ԵՌԱՑՈՂ» ՇԵՐՏՈՒՄ

Հ. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Վ. Կ. ԲՈՅԴՋՅԱՆ, Վ. Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ և Ս. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Ացետիլենից և մրջնաթթվից կատալիզատորի «եռացող» շերտում վինիլ-ֆորմիատի ստացման համար առաջարկված է նոր՝ Zn—Cd խառը կատալիզատոր:

Ուսումնասիրված է խառը կատալիզատորի ակտիվության կախումը ջերմաստիճանից, ցինկի և կադմիումի ացետատների հարաբերությունից, նրանց

րնդհանուր պարունակությունից և գազ-գոլորշի խառնուրդի ժամալալին արագությունից:

Ամենամեծ ակտիվությունը ցուցաբերում է AP-3 ակտիվացրած ածուխի հիման վրա պատրաստված խառը կատալիզատորը, որի մեջ ցինկի և կադմիումի ացետատների գումարալին պարունակությունը կազմում է 30%, իսկ ազերի հարաբերությունը՝ 1 : 1:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

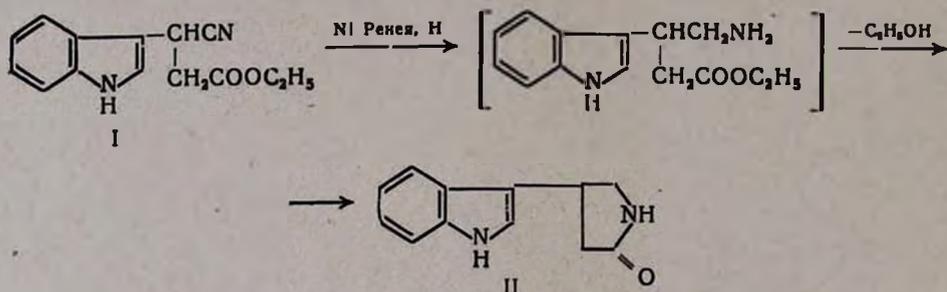
1. С. Н. Ушаков, С. С. Иванов, Изв. АН СССР, ОТХ, 12, 1464 (1957).
2. С. Н. Ушаков, Л. Б. Трухманова, Изв. АН СССР, ОТХ, 8, 980 (1957).
3. С. Н. Ушаков, Е. Ростовский, И. Арбузов, ЖПХ, 20, 1013 (1947).
4. В. Е. Бадалян, В. К. Бояджян, Л. С. Григорян, В. К. Ерицян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20, 68 (1967).
5. А. Е. Акопян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян, Арм. хим. ж., 21, 812 (1968).
6. А. Е. Акопян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян, О. С. Эгинян, Л. Р. Мусавелян, Арм. хим. ж., 22, 9 (1969).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.91+547.745+547.752

3-(β-ИНДОЛИЛ)ПИРРОЛИДОН-5

При каталитическом восстановлении мононитрила этилового эфира α-(β-индолил)янтарной кислоты (I) — продукта взаимодействия щелочных цианидов с индолил-3-метиленмалоновым эфиром [1], вместо ожидаемого эфира β-замещенной-γ-аминомасляной кислоты (в результате отщепления C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH от восстановленного продукта) образуется лактам той же кислоты (II).



Строение веществ подтверждено аналитическими и спектральными данными. 12,1 г (0,05 моля) I в абсолютном спирте гидрировано в качающемся автоклаве над никелем Ренея при 100 ат. и 80°. Отфильтрованный от катализатора фильтрат упарен досуха. Остаток закристаллизован. Т. пл. сырого продукта 177—178°. Перекристаллизованное из горячей воды II плавится при 181—182°. Выход 5,0 г (50%). Найдено %: С 72,18; Н 5,95; N 14,01. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: С 72,00; Н 6,00; N 14,00. В ИК спектре соединения II обнаружены: индольный NH (3320—40 см<sup>-1</sup>), амидный NH (3170 см<sup>-1</sup>), амидный СО (1675 см<sup>-1</sup>) и поглощение в области 1635 см<sup>-1</sup>, характерное для С=С или С=N связи, вероятно, соответствующей лактимной форме пирролидона.

Г. Л. ПАПАЯН

Институт тонкой органической химии  
 АН АрмССР

Поступило 27 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

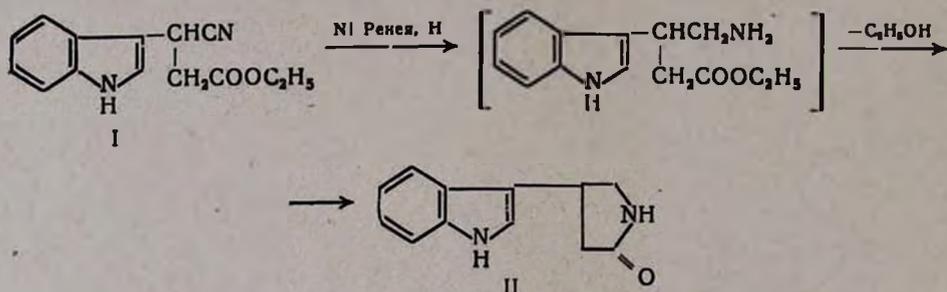
1. Y. G. Perron, W. E. Minor, J. Org. Chem., 24, 1165 (1959).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.91+547.745+547.752

3-(β-ИНДОЛИЛ)ПИРРОЛИДОН-5

При каталитическом восстановлении мононитрила этилового эфира α-(β-индолил)янтарной кислоты (I) — продукта взаимодействия щелочных цианидов с индолил-3-метиленмалоновым эфиром [1], вместо ожидаемого эфира β-замещенной-γ-аминомасляной кислоты (в результате отщепления C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH от восстановленного продукта) образуется лактам той же кислоты (II).



Строение веществ подтверждено аналитическими и спектральными данными. 12,1 г (0,05 моля) I в абсолютном спирте гидрировано в качающемся автоклаве над никелем Ренея при 100 ат. и 80°. Отфильтрованный от катализатора фильтрат упарен досуха. Остаток закристаллизован. Т. пл. сырого продукта 177—178°. Перекристаллизованное из горячей воды II плавится при 181—182°. Выход 5,0 г (50%). Найдено %: С 72,18; Н 5,95; N 14,01. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: С 72,00; Н 6,00; N 14,00. В ИК спектре соединения II обнаружены: индольный NH (3320—40 см<sup>-1</sup>), амидный NH (3170 см<sup>-1</sup>), амидный СО (1675 см<sup>-1</sup>) и поглощение в области 1635 см<sup>-1</sup>, характерное для С=С или С=N связи, вероятно, соответствующей лактимной форме пирролидона.

Г. Л. ПАПАЯН

Институт тонкой органической химии  
 АН АрмССР

Поступило 27 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. G. Perron, W. E. Minor, J. Org. Chem., 24, 1165 (1959).

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 541.118

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ВЯЗКОСТЕЙ РАСПЛАВОВ  
 СИСТЕМЫ  $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$

А. С. БЕРЕЖНОЙ и В. Г. АРАМЯН

Ереванский научно-исследовательский горно-металлургический институт

В работе приводятся результаты исследования вязкостей высокотемпературных расплавов шести сечений системы  $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ , а именно, шпинель— $ZrO_2$ , форстерит— $ZrO_2$ , муллит— $ZrO_2$ , форстерит— $ZrSiO_4$ , муллит— $ZrSiO_4$  и неравновесной корунд— $ZrSiO_4$ . Определение вязкостей высокотемпературных расплавов проводилось в зависимости от состава и температуры. По каждому ряду или сечению установлено семь составов с введением циркониевой составляющей в количестве 10—70 вес % (через каждые 10% добавки), что позволило более четко установить изменение свойств расплавов от состава. Определение вязкости расплава проводилось с перегревом от 50 до 200°C выше температуры плавления.

Установлено, что добавки двуокиси циркония и циркона влияют на подвижность расплавов вышеуказанной системы. Оптимальный предел добавки  $ZrO_2$  равен 10—30%, а циркона —20%.

В процессе исследования рассчитаны энергии активации вязкого течения расплавов для каждого изучаемого ряда и их стерические факторы. Вычисленные значения энергии активации ( $E$ ) и стерических факторов ( $\gamma_0$ ) позволяют определить температуры, при которых вязкость расплава будет составлять необходимую величину при получении плавленных огнеупоров. На основании полученных данных интерполяцией получены некоторые данные и для расплавов чистых окислов, измерение свойств которых в настоящее время затруднительно из-за слишком высоких температур.

В результате проведенных работ установлены и рекомендованы такие огнеупорные составы, которые удовлетворяют как требованиям предъявляемым высокотемпературным материалам, так и требованиям литейной технологии.

Полный текст статьи  
 депонирован в ВИНТИ.

Рис. 5, табл. 3, библиографических ссылок 10.

Регистрационный номер—1236-69 Деп.

Поступило 19 III 1969

## ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТУМАНЯНСКОЙ ГЛИНЫ

М. А. САРКИСЯН, А. А. КАЗИНЯН и Ф. Г. ПАЯН

Ереванский государственный университет

Целью данной работы было изучение ряда физико-химических свойств ранее не изученной Туманянской глины.

Изучены ряд физико-химических свойств данной глины, адсорбционные свойства глины, как в природном, так и в активированном состоянии, проведена регенерация ОТМ.

При активации брались различной концентрации  $H_2SO_4$  и  $HCl$  и различное время контактирования.

Изучение адсорбционных свойств проводилось на поглощении из водных растворов  $MC$ , причем брались различными как концентрация  $MC$ , так и количество приливаемой  $MC$  и время контактирования с глинами, которые дали хорошие результаты при поглощении из водных растворов  $MC$ .

Была определена теплота смачивания для всех глин и, на ее основе, рассчитана эффективная удельная поверхность. Определено набухание природной глины. После проведения регенерации ОТМ, в регенерированном масле определена кислотность, количество водорастворимых кислот, натровая проба и степень просветления.

Было найдено, что Туманянская глина, активированная 2 ч. 20%  $H_2SO_4$  и 3 ч. 10%  $HCl$  дает результаты, соответствующие ГОСТ-у. Следовательно, активированная Туманянская глина может быть рекомендована как дешевый адсорбент для регенерации ОТМ.

Полный текст статьи  
 депонирован в ВИНТИ.

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

Регистрационный номер—1224-69 Деп.

Поступило 23 I 1969

Ըճգիւանուր և ֆիզիկական բիւրիւ

- Վ. Ի. Ատորշչենկո, Վ. Ս. Բաղդասարյան, Ե. Ի. Պեռլով — Ազոտական թթվի լուծույթների վրա ազոտի օքսիդների հավասարակշռված բաղադրության հաշվման պարզեցված մեթոդ . . . . . 107
- Տ. Գ. Մկրյան, Կ. Տ. Հովհաննիսյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Դիէթիլ- և արէթիլամինների ազդեցութիւնը ջրածնի այրման վրա ջածը ճնշումների դեպքում:  $H + (C_2H_5)_2NH$  և  $H + (C_2H_5)_3N$  ռեակցիաների արագութիւնները հաստատունների որոշումը . . . . . 114
- Ն. Ն. Չալիկյան, Ռ. Գ. Մխրեան, Ն. Մ. Բեյլերյան — Վիշիլացեաաաի ֆոսֆոր-լիմբայման կինետիկայի վրա ամինապիւրոնների և ամինների ազդեցության ուսումնասիրութիւնը: II. Մեթանոլի բացակայութեամբ և ներկայութեամբ դիէթիլամինաէթանոլի ազդեցության մասին . . . . . 119

Անօրգանական և անալիտիկ բիւրիւ

- Ն. Գ. Բաբայան, Վ. Դ. Գալստյան, Է. Բ. Հովհաննիսյան —  $KAlO_2 - K_2SiO_3 - CuCl_2 - H_2O$  սխտեմի ուսումնասիրութիւնը  $20^\circ$ -ում . . . . . 134
- Գ. Ս. Գայբալյան, Ջ. Ջ. Տերմենջյան, Վ. Մ. Թառայան — Կոմպլեքսադոսցման ուսումնասիրութիւնը ջրում ազոտաֆիտան եղանակով: I. Մոլիբդենի կիտրոնաթթվային, թրթնչկաթթվային և զինթթվային կոմպլեքսների համեմատական կայունութեան որոշում իոնափոխանակային մեթոդով . . . . . 128
- Ն. Ն. Կոստանյան, Լ. Ն. Ուսոյան, Ա. Ա. Մովսիսյան — Կարագոթթվի սինթեզի ընթացքում ստացվող խառնուրդի բաղադրության ջրում ազոտաֆիտան որոշում . . . . . 134

Օրգանական բիւրիւ

- Ս. Կ. Փիրենյան, Յ. Ս. Քինոյան, Ա. Ն. Վարդանյան — Չհաղեցած միացութիւնների բիւրիւ: Երրորդային ալիլթիէնիլկարբիւնիլների սինթեզ և նրանց մի քանի փոխարկումները . . . . . 140
- Ա. Թ. Բաբայան, Է. Ն. Չուխաշյան, Գ. Թ. Բաբայան, Էլ. Ն. Չուխաշյան, Յ. Ս. Քինոյան — Հետազոտութիւններ ամինների և ամոնիումային միացութիւնների բնագաղափարում: LXIV. Ցիկլացման—ճեղքման ռեակցիա . . . . . 149
- Ն. Ա. Հարոյան, Վ. Վ. Դարբինյան — 4-Ալկօքսիֆենիլականկարբոնաթթուների էսթերների քլորմեթիլում . . . . . 168
- Բ. Տ. Ղարիբջանյան, Ն. Մ. Ստեփանյան, Մ. Ա. Իրադյան, Ն. Ա. Հարոյան — Մի քանի նոր, տեղակալված բենզիլ-բիս-( $\beta$ -քլորէթիլ)ամինների սինթեզ և կինետարանական ուսումնասիրութիւնը . . . . . 166
- Վ. Վ. Դովլաբյան, Է. Ն. Համբարձումյան — Պեստիլիդների սինթեզ: XXVIII.  $\alpha$ -Ցիանալիլ-N-արիլկարբամաունների ներմոլեկուլային ցիկլացում . . . . . 173
- Է. Գ. Դարբինյան, Ա. Ա. Սահակյան, Մ. Ա. Էլիսաբյան, Ս. Գ. Մացոյան — Ազոնների ածանցյալների և նրանց հիման վրա պոլիմերների սինթեզ: VI. Պերագոլի-նային սպիրտների սինթեզ հիդրալիսի և վենիլթիէնիլկարբիւնիլների կոնդենսումով . . . . . 180
- Ն. Ա. Հարոյան, Մ. Ա. Իրադյան — 2-(2'-Ալկօքսի-5'-քլորբենզիլ)- $\Delta^2$ -իմիդազոլիններ . . . . . 185

Գիւրիւական սեխեմուզիւ

- Ն. Ա. Հակոբյան, Վ. Կ. Բոյաշյան, Վ. Կ. Երիցյան, Ս. Ս. Հովսեփյան — Վիշիլֆորմիաաի ստացում կատալիզատորի շեւացոյ շերտում . . . . . 193

Նախակներ խմբագրուրյանը

2. Լ. Պապայան — 3-(β-ինդոլիլ)դիբուրիդին-5 . . . . . 200

ԳՆՏԻՆՆԻՆԱԿ զեպոնացված հոգվածների անոսացիաներ և օքսիդացումներ

Ա. Ա. Բերեժնոյ, Վ. Գ. Արամյան — MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> սինտեզում հալվածքների մածուցիկութան բնութագրի մասին . . . . . 201

Մ. Հ. Սարգսյան, Ա. Ա. Ղազիբյան, Ֆ. Գ. Փայան — Թուամանյանի կալի ֆիզիկաքիմիական հատկությունների ուսումնասիրություն . . . . . 202

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- В. И. Атрощенко, В. С. Багдасарян, Е. И. Перлов* — Упрощенная методика расчета равновесного состава окислов азота над растворами азотной кислоты . . . . . 107
- Т. Г. Мкрян, К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян* — Влияние диэтил- и триэтиламинов на горение водорода при низких давлениях. Константы скоростей реакций  $H + (C_2H_5)_2NH$  и  $H + (C_2H_5)_3N$  . . . . . 114
- О. А. Чалтыкян, Р. Г. Мелконян, Н. М. Бейлерян* — Изучение влияния аминоспиртов и аминов на кинетику фотополимеризации винилацетата. II. О влиянии диэтиламиноэтанола в присутствии и отсутствии метанола . . . . . 119

Неорганическая и аналитическая химия

- Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, Э. Б. Оганесян* — Исследование системы  $CuCl_2 - KAlO_2 - K_2SiO_3 - H_2O$  при 20°C . . . . . 124
- Д. С. Гайбакян, Э. З. Терменджян, В. М. Тараян* — Исследование комплексобразования хроматографическим методом. I. Определение сравнительной устойчивости цитратного, оксалатного и тартратного комплексов молибдена методом ионного обмена . . . . . 128
- Г. Г. Костанян, Л. О. Устьян, А. А. Мовсисян* — Хроматографическое определение состава смеси продуктов, полученных при синтезе масляной кислоты . . . . . 134

Органическая химия

- С. К. Пиренян, Ф. С. Киноян, С. А. Вартамян* — Химия непредельных соединений. Синтез и некоторые превращения третичных аллилетнилкарбинолов . . . . . 140
- А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXIV. Реакция циклизации-расщепления . . . . . 149
- А. А. Ароян, В. В. Дарбинян* — Хлорметилирование эфиров 4-алкоксифенилалканкарбоновых кислот . . . . . 158
- Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, М. А. Ирадян, А. А. Ароян* — Синтез и биологическое изучение новых замещенных бензил-бис-(β-хлорэтил)аминов . . . . . 166
- В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян* — Синтез пестицидов. XXVIII. Внутримолекулярная циклизация α-цианалкил-N-арилкарбаматов . . . . . 173
- Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацоян* — Синтез производных азолов и полимеров на их основе. VI. Синтез пиразолиновых спиртов конденсацией гидразина с винилэтилкарбинолами . . . . . 180
- А. А. Ароян, М. А. Ирадян* — 2-(2'-Алкокси-5'-хлорбензил)-Δ<sup>2</sup>-имидазолины . . . . . 185

- А. Е. Акопян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян, С. С. Овсепян* — Синтез винил-формата в псевдооживленном слое катализатора . . . . . 193

## Письма в редакцию

- Г. Л. Папаян* — 3-( $\beta$ -Индолил)пирролидон-5 . . . . . 200

## Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- А. С. Бережной, В. Г. Арамян* — К характеристике вязкости расплавов системы  $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  . . . . . 201
- М. А. Саркисян, А. А. Казимян, Ф. Г. Паян* — Изучение физико-химических свойств туманянской глины . . . . . 202

## CONTENTS

## General and Physical Chemistry

- V. I. Atroschenko, V. S. Baghdassarian, E. I. Perlov* — A Simplified Calculation Method of Nitrogen Oxides Equilibrium Composition over Nitric Acid Solutions . . . . . 107
- T. G. Mkrian, K. T. Hovanissian, A. B. Nalbandian* — Effect of Diethyl- and Triethylamines on Hydrogen Combustion at Low Pressures. Rate Constants of  $H + (C_2H_5)_2NH$  and  $H + (C_2H_5)_3N$  Reactions . . . . . 114
- H. H. Chaltikian, R. G. Melkonian, N. M. Bellertan* — Effects of Aminoalcohols and Amines on Vinyl Acetate Photopolymerization Kinetics. II. Effect of Diethylaminoethanol in Presence and Absence of Methanol . . . . . 119

## Inorganic and Analytical Chemistry

- H. G. Babayan, V. D. Galstian, E. B. Hovanissian* — Studies on  $CuCl_2-KAlO_2-K_2SiO_3-H_2O$  System at  $20^\circ C$  . . . . . 124
- D. S. Galbaktan, Z. Z. Termenjian, V. M. Tarayan* — Studies on Complex Formation by Chromatographic Method. I. Comparative Stability Determination of Citric, Oxalic, and Tartaric Complexes of Molybdenum by Ion Exchange Method . . . . . 128
- H. H. Kostanian, L. H. Ustian, A. A. Movsisian* — Chromatographic Determination of the Composition of Mixture Obtained by Butyric Acid Synthesis . . . . . 134

## Organic Chemistry

- S. K. Ptrenian, F. S. Kinyoyan, S. H. Vardanian* — Chemistry of Unsaturated Compounds. Synthesis and some Transformations of Tertiary Allylethynylcarbinols . . . . . 140
- A. T. Babayan, E. H. Chukhajlan, G. T. Babayan, E. H. Chukhajlan, F. S. Kinyoyan* — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXIV. Cyclization—Splitting Reaction . . . . . 149
- H. A. Haroyan, V. V. Darbinian* — Chloromethylation of 4-Alkoxyphenylalkanocarboxylic Esters . . . . . 158
- B. T. Gharibjantan, H. M. Stepanian, M. A. Iradian, H. A. Haroyan* — Synthesis and Biological Studies of some New Substituted Benzyl-bis-( $\beta$ -chloroethyl)-amines . . . . . 166
- V. V. Dowlatian, E. N. Hambartsumian* — Synthesis of Pesticides. XXVIII. Intramolecular Cyclization of  $\alpha$ -Cyanoalkyl-N-Arylcarbamates . . . . . 173

<i>E. G. Darbinian, A. A. Sahakian, M. A. Ellazian, S. G. Matsoyan</i> — Synthesis of Azole Derivatives and their Polymers. VI. Synthesis of Pyrazoline Alcohols by Hydrazine Condensation with Vinyl ethynylcarbinols . . . . .	180
<i>H. A. Haroyan, M. A. Iradian</i> — 2-(2'-Alkoxy-5'-chlorobenzyl)- $\Delta^2$ -imidazolines . . . . .	185

**Chemical Technology**

<i>H. E. Hakopian, V. K. Boyajian, V. K. Yeritsian, S. S. Houseplan</i> — Vinyl Formate Synthesis in Pseudoliquid Layer of Catalyst . . . . .	193
---	-----

**Letters to the Editor**

<i>G. L. Papayan</i> — 3-( $\beta$ -Indolyl)pyrrolidone-5 . . . . .	200
---	-----

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

<i>A. S. Berezhnoi, V. G. Aramian</i> — Viscosity of MgO—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —ZrO <sub>2</sub> —SiO <sub>2</sub> Molten System . . . . .	201
<i>M. H. Sarkislian, A. A. Ghazinian, F. G. Payan</i> — Physico-Chemical Properties of Tumentan Clays . . . . .	202