



ՆԱԽԱՐԱՐԱԿԱՆ
ԵՐԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Վ Ա Ն Կ ՈՒ Ն Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուջյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Թադևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Չալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Գաբրիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրություն հասցեն՝ Երևան-19, Բաբեկամուրյան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 530.145

МЕТОД СИММЕТРИЗИРОВАННЫХ ФУНКЦИЙ; ЕГО
 ПРИМЕНЕНИЕ К МОЛЕКУЛЯРНЫМ И
 КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

IV. ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН
 РЕГУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

О. К. ДАВТЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт
 комплексного электрооборудования (Ереван)

Поступило 24 III 1969

Даются основные положения применения метода симметризованных функций для определения энергетических зон регулярных систем. Получены уравнения, определяющие уровни энергии и полную энергию одномерного кристалла. Полученные результаты согласуются с таковыми, полученными посредством существующей теории зон.

Библ. ссылок. 18.

Как известно, квантово-механическая трактовка твердых тел привела к зонной теории, разработанной и развитой Блохом, Стретом, Бриллюэном, Кронигом и Понни, Крамерсом, Таммом [1—6] и другими.

Метод Блоха основан на одноэлектронном приближении; каждый электрон движется в потенциальном поле всех атомов кристаллической системы. Одноэлектронная волновая функция Блоха, описывающая кристаллическую систему, имеет вид:

$$\psi_k = C_k(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{k} \vec{r}},$$

где $\vec{k}$ — волновой вектор, $\vec{r}$ — радиус-вектор. Характерная особенность этой функции состоит в том, что $C_k(\vec{r})$ имеет периодичность решетки; таким образом, амплитуда волновой функции не локализована и имеет одинаковое значение в эквивалентных положениях кристалла. Такое свойство волновой функции и приводит к распаду энергетических уровней систем на зоны.

Плодотворность этой теории хорошо известна, однако в ней имеется целый ряд недостатков, в результате которых подход к некоторым системам, например, к переходным металлам, их окислам, валентным кристаллам и т. д., практически связан с большими (и в некоторых случаях непреодолимыми) трудностями. К числу недостатков следует отнести полное пренебрежение явлением гибридизации орбиталей, которое было показано Полингом [7] и Слейтером [8], и возможностью частичной локализации электронов. Кроме того, метод связан с большими математическими трудностями. Фактически зонная теория без дополнительных моделей не дает возможности вычислить энергию кристаллических тел. Как известно, для этой цели применяется

модель ячеек, данная Вигнером и Зейтцем [9], Шокли [10], Гернигом и Хяллом [11] и другими. Практически стало возможным вычислить энергию кристалла по методу ячеек после того, как последними авторами был предложен другой вид функции Блоха, представляющий собой конечную линейную комбинацию волновых функций свободных электронов.

В настоящей и дальнейших работах дается развитие метода симметризованных функций [12, 13, 14] и применение его к кристаллическим системам. Этот метод не противопоставляется и ни в коем случае не противоречит существующей теории зон. Он фактически является другим аспектом и вместе с тем благодаря своей простоте может быть полезным для решения многих задач. Кроме того, с учетом теории гибридизации Полинга метод позволит объяснить некоторые важные свойства переходных металлов, в частности их адсорбционные и каталитические свойства. Эти задачи являются главной целью наших дальнейших работ.

1. Основные положения метода. В предыдущих сообщениях этой серии [12, 13, 14] было показано, что если молекулярная или кристаллическая система состоит из α -подсистем, содержащих по N_α эквивалентных атомных орбиталей, то она может быть описана системой одноэлектронных симметризованных функций (СФ):

$$\Phi_{\alpha s} = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha}} \sum_{l=0}^{N_\alpha-1} e^{\frac{2\pi i}{N_\alpha} sl} \psi_{\alpha l}; \quad (1)$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad s = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1),$$

где $\psi_{\alpha l}$ — ортонормированные атомные орбитали (АО); N_α — число АО в α -подсистеме эквивалентных орбиталей (ЭО). Если принять, что взаимноортогональны только несоседние атомы (что для регулярных систем практически справедливо), то для такого большого числа атомов, когда можно считать $N_\alpha \approx N_\alpha - 1$,

$$\Phi_{\alpha s} = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha (1 + 2\delta_{\alpha s})}} \sum_{l=0}^{N_\alpha} e^{\frac{2\pi i}{N_\alpha} sl} \psi_{\alpha l}; \quad (2)$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad s = 0, 1, \dots, N_\alpha$$

где, как показано в [14],

$$\delta_{\alpha s} = \cos \frac{2\pi s}{N_\alpha} \zeta'_\alpha \equiv \cos \frac{2\pi s}{N_\alpha} \int \psi_{\alpha l}^* \psi_{\alpha(l \pm 1)} dz. \quad (3)$$

В работе [14] было показано, что выражения (1) и (2) удобно применять к одномерным регулярным системам. Для многомерных систем они принимают другой вид.

В том случае, когда все АО эквивалентны, СФ являются собственными функциями энергии электрона — молекулярными орбиталями (МО); в случае же, когда числа АО в подсистемах ЭО равны, т. е.

$N_1 = N_2 = \dots = N_n$, что вообще характерно для регулярных систем. то такая система может быть описана системой МО:

$$\varphi_s = \sum_{\alpha=1}^n C_{\alpha s} \Phi_{\alpha s}, \quad s = 0, 1, \dots, N_n. \quad (4)$$

Число членов этих линейных комбинаций равно числу подсистем ЭО. Системы вековых уровней, соответствующих МО (4), должны быть представлены в следующей форме:

$$\begin{vmatrix} H_{s11} - S_{s11} e_s & \dots & H_{s1n} - S_{s1n} e_s \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{snn} - S_{snn} e_s & \dots & H_{snn} - S_{snn} e_s \end{vmatrix} = 0, \quad s = 0, 1, \dots, N_n, \quad (5)$$

где

$$H_{s\alpha\alpha'} = \int H_{\alpha s}^* H \Phi_{\alpha' s} d\tau; \quad S_{s\alpha\alpha'} = \int \Phi_{\alpha s}^* \Phi_{\alpha' s} d\tau. \quad (6)$$

В приближении Хартри оператор энергии H можно определить как

$$H = H_0 + V \equiv H_0 - \sum_i^N \frac{Z' e_0^2}{r_i} + e_0 \Sigma' v_s,$$

где

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta^2 - \frac{Z' e_0^2}{r_0},$$

есть оператор энергии электронов изолированного атома;

$$v_s = \int \frac{e_0 |\Phi_s(\mu)|^2}{r_{\mu s}} d\tau -$$

потенциал, созданный μ -электроном, находящимся на s энергетическом уровне; $Z'e_0$ — эффективный заряд. Штрих у суммы означает, что один из членов, относящийся к рассматриваемому электрону (v), должен быть исключен.

Если в качестве подсистем ЭО взять группы АО, относящиеся к различным энергетическим уровням изолированного атома, то нетрудно видеть, что в системе вековых уровней (5) проявляется вся зонная картина энергетических уровней.

Для определения энергетических уровней можно пользоваться методом Хюккеля [15]. Несмотря на грубую приближенность его, он позволит найти целый ряд важных закономерностей в кристаллах. Для большей точности желательно исходить из основных положений метода МО. Как известно, согласно этому методу, потенциальное поле электрона можно получить посредством суперпозиции полей Хартри или Хартри-Фока. Точно по такому принципу определяется поле в отмеченном методе ячеек. И это не случайно. Как известно, метод МО берет начало из теории Блоха.

Характерная особенность рассматриваемого метода состоит в том, что для определения потенциальной энергии в операторе $\hat{H}$ для любого случая $\alpha > 1$ используется СФ типа (1) или (2) (и для многомерных кристаллов используются СФ, приведенные в [14]). При этом в случае, когда $\alpha > 1$, на первом этапе вычислений все АО принимаются эквивалентными. Тогда грубоприближенная МО будет определяться системой СФ. Полученное значение потенциала позволяет определить матричные элементы (6). Далее, исходя из этих данных, определяются более точные значения МО типа (4). На втором этапе вычислений, исходя из новых МО, определяется более точное значение потенциальной энергии, а затем МО и т. д.—принципиально до самоогласования поля.

Более подробно эти вопросы будут обсуждаться в следующих сообщениях.

2. Энергетические уровни одномерного кристалла. Для простоты здесь будем рассматривать одномерную решетку с одним валентным электроном в каждом атоме. Полученные результаты могут быть обобщены для двух- и трехмерных систем. Считаем, что все атомы трансляционно и энергетически эквивалентны. Будем также считать, что соблюдается граничное условие Борна и Кармана [16].

В сообщении [14] было показано, что систему СФ (2) (для одномерной решетки) удобно представить в виде:

$$\Phi_{ak} = \frac{1}{\sqrt{N_a(1 + 2\delta_{ak})}} \sum_{l=0}^{N_a} e^{iknl} \psi_{al}, \quad (7)$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad k = \frac{2\pi}{L} (0, 1, \dots, N_a),$$

где $L = aN_a$ — длина решетки (a — постоянная решетки). Возникает вопрос, какие типы эквивалентных орбиталей могут встречаться в рассматриваемой системе, если все атомы эквивалентны. Если мы будем рассматривать также и возбужденные состояния, то каждому энергетическому уровню изолированного атома должен соответствовать целый набор эквивалентных орбиталей в кристалле. Поэтому в таком случае номера подсистем ЭО ($\alpha = 1, 2, \dots$) в уравнениях (7) можно рассмотреть, как номера энергетических уровней изолированного атома (и, как мы увидим, — номера энергетических зон кристалла).

Таким образом, появление эквивалентных орбиталей может быть обусловлено не только наличием определенной симметрии молекулы и кристалла, но также возможностью образования различных энергетических состояний систем эквивалентных атомов.

Система вековых уровней, определяющая энергетические уровни кристалла с $\alpha = 1, 2, \dots, n$ подсистемами ЭО, будет иметь вид (5), где

$$H_{k\alpha\alpha'} = \frac{1}{N_\alpha (1 + 2\delta_{\alpha k})} \int \sum_{l=0}^{N_\alpha} e^{-lka l} \psi_{\alpha l} H \sum_{l=0}^{N_\alpha} e^{lka l} \psi_{\alpha l} d\tau, \quad (8)$$

$$\alpha', \alpha = 1, 2, \dots, n; \quad k = \frac{2\pi}{L} (0, 1, \dots, N_\alpha).$$

Как видно из этой системы вековых определителей, каждому из корней ϵ_α соответствует N_α энергетических уровней. Совокупность таких уровней составляет энергетическую зону. Таким образом, каждому значению α отвечает одна зона. Значит, номер подсистем ЭО становится также номером соответствующей зоны.

Для определения матричных элементов (8) мы должны учесть, что взаимодействие несоседних атомов очень мало и им практически можно пренебречь. Поэтому в выражении (8) для $H_{k\alpha\alpha}$ отличными от нуля могут быть только следующие интегралы:

$$\left. \begin{aligned} H_{\alpha l, \alpha l} &= e^{-lka l} \cdot e^{lka l} \cdot \int \psi_{\alpha l}^* H \psi_{\alpha l} d\tau = q'_{\alpha\alpha}, \\ H_{\alpha l, \alpha(l+1)} &= e^{-lka(l+1)} \cdot e^{lka l} \cdot \int \psi_{\alpha(l+1)} H \psi_{\alpha l} d\tau = e^{-lka} \cdot \beta'_{\alpha\alpha}, \\ H_{\alpha l, \alpha(l-1)} &= e^{-lka(l-1)} \cdot e^{lka l} \cdot \int \psi_{\alpha(l-1)}^* H \psi_{\alpha l} d\tau = e^{lka} \cdot \beta'_{\alpha\alpha}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где

$$q'_{\alpha\alpha} = \int \psi_{\alpha l}^* H \psi_{\alpha l} d\tau, \quad \beta'_{\alpha\alpha} = \int \psi_{\alpha(l\pm 1)}^* H \psi_{\alpha l} d\tau \quad (10)$$

являются кулоновскими и обменными интегралами. Благодаря эквивалентности орбиталей в пределах данного значения α интегралы (10) для всех значений $l = 0, 1, \dots, N_\alpha$ должны быть одинаковыми. В выражении (8) количество интегралов трех типов (9) соответственно порядку записи должно быть N_α , $N_\alpha - 1$ и $N_\alpha - 1$. Тогда, принимая, что $N_\alpha \cong N_\alpha - 1$, мы имеем:

$$H_{k\alpha\alpha} = \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha k}} (H_{\alpha l, \alpha l} + H_{\alpha(l+1), \alpha l} + H_{\alpha(l-1), \alpha l}) = q_{\alpha\alpha} + (e^{-lka} + e^{lka}) \beta_{\alpha\alpha}; \quad (11)$$

или

$$H_{k\alpha\alpha} = q_{\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha} \cdot \cos ka; \quad (12)$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad k = \frac{2\pi}{L} (0, 1, \dots, N_\alpha)$$

где

$$q_{\alpha\alpha} = \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha k}} q'_{\alpha\alpha}; \quad \beta_{\alpha\alpha} = \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha k}} \beta'_{\alpha\alpha}$$

Точно таким же образом мы находим значение матричных элементов типа $H_{k\alpha\alpha'}$:

$$H_{k\alpha\alpha'} = q_{\alpha\alpha'} + 2\beta_{\alpha\alpha'} \cdot \cos ka, \quad (13)$$

$$\alpha, \alpha' = 1, \dots, \beta, n; \quad k = \frac{2\pi}{L} (0, 1, \dots, N_\alpha),$$

где

$$q_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha\alpha',k}} \cdot q'_{\alpha\alpha'} \equiv \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha\alpha',k}} \int \psi_{\alpha l}^* H \psi_{\alpha' l} d\tau, \quad (\alpha \neq \alpha') \quad (14)$$

представляют собой кулоновские интегралы взаимодействия орбиталей различных энергетических состояний одного и того же атома;

$$\beta_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha\alpha',k}} \cdot \beta'_{\alpha\alpha'} \equiv \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha\alpha',k}} \int \psi_{\alpha l}^* H \psi_{\alpha' l(\pm 1)} d\tau - \quad (15)$$

являются обменными интегралами взаимодействия орбиталей соседних атомов на различных энергетических уровнях;

$$\delta_{\alpha\alpha',k} = \cos ka \cdot \delta_{\alpha\alpha'} \equiv \cos ka \cdot \int \psi_{\alpha l}^* \psi_{\alpha' l(\pm 1)} d\tau - \quad (16)$$

интегралы неортогональности.

Для определения энергетических уровней рассмотрим случай, когда зоны настолько удалены друг от друга, что взаимодействием соседних зон можно пренебречь. Тогда в (5) все матричные элементы, за исключением диагональных, будут равны нулю. В этом случае

$$H_{k\alpha\alpha} - \varepsilon_{\alpha k} = 0, \quad \alpha = 1, \dots; \quad k = \frac{2\pi}{L} (0, 1, \dots, N_\alpha) \quad (17)$$

и, по выражению (11), энергетические уровни будут определяться системой уравнений:

$$\varepsilon_{\alpha k} = q_{\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha} \cdot \cos ka, \quad k = \frac{2\pi s}{L}, \quad (s = 0, 1, \dots, N_\alpha), \quad (18)$$

или

$$\varepsilon_{\alpha s} = q_{\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha} \cdot \cos \frac{2\pi s}{N_\alpha}, \quad s = 0, 1, \dots, N_\alpha.$$

Таким же образом мы получим выражение энергии для небольшого числа атомов:

$$\varepsilon_{\alpha k} = q_{\alpha\alpha} + 2 \frac{N_\alpha - 1}{N_\alpha} \beta_{\alpha\alpha} \cdot \cos ka; \quad k = \frac{2\pi}{L} (0, 1, \dots, N_\alpha - 1) \quad (19)$$

или

$$\varepsilon_{\alpha s} = q_{\alpha\alpha} + 2 \frac{N_\alpha - 1}{N_\alpha} \beta_{\alpha\alpha} \cdot \cos \frac{2\pi s}{N_\alpha}, \quad (s = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1)) \quad (20)$$

Уравнения (18) с $s = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1)$ и (20) справедливы также и для циклических молекул и молекул с неразветвленными цепями, соответственно.

Обменные интегралы $\beta_{\alpha\alpha}$ имеют отрицательные значения, поэтому, согласно (18), нижние и верхние пределы энергии будут иметь значения соответственно при $\cos ka = 1$ и $\cos ka = -1$, т. е.

$$\varepsilon_{\alpha \text{ нижн.}} = q_{\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha}, \quad \varepsilon_{\alpha \text{ верхн.}} = q_{\alpha\alpha} - 2\beta_{\alpha\alpha}.$$

Следовательно, ширина энергетических зон будет определяться как

$$\Delta\varepsilon_\alpha = -4\beta_{\alpha\alpha}^*, \quad (21)$$

а ширина запрещенных областей:

$$\Delta\varepsilon_{\alpha(\alpha+1)} = \varepsilon_{(\alpha+1) \text{ нижн.}} - \varepsilon_{\alpha \text{ верхн.}} = q_{(\alpha+1)(\alpha+1)} - q_{\alpha\alpha} + 2(\beta_{(\alpha+1)(\alpha+1)} + \beta_{\alpha\alpha}). \quad (22)$$

Согласно уравнениям (21) и (22), если с увеличением α степень перекрывания орбиталей увеличивается, то ширина зоны должна также увеличиваться, а ширина запрещенной области должна уменьшаться. С увеличением расстояния между атомами $\beta_{\alpha\alpha}$ резко уменьшается и в пределе, когда расстояние становится бесконечно большим $\Delta\varepsilon_\alpha = 0$, т. е. энергетические зоны превращаются в обычный линейный спектр изолированных атомов.

Важно также определить характер распределения энергетических уровней зон в зависимости от числа атомов N_α . Согласно (20) и (21), ширина энергетических зон будет изменяться в зависимости от величины N_α в пределах $-2\beta_{\alpha\alpha}$ и $-4\beta_{\alpha\alpha}$. В условиях принятых нами приближений практически предел изменения наступает при сравнительно небольшом числе атомов. Так, например, для 10 атомов ширина зон будет $3,6\beta_{\alpha\alpha}$, а для 40 атомов $-3,9\beta_{\alpha\alpha}$. Таким образом, начиная примерно от 40—50 атомов, коэффициенты при $\beta_{\alpha\alpha}$ практически не зависят от числа атомов.

По мере того, как увеличивается число атомов, появляется соответствующее количество уровней; они все распределяются в зонах шириной $4\beta_{\alpha\alpha}$. В пределе, когда число атомов становится бесконечным, энергетический спектр в пределах зон становится сплошным.

Итак, полученные результаты в рамках принятых нами допущений полностью соответствуют известным результатам, полученным с помощью существующей теории зон. Мало того, система уравнений (18) по форме идентична таковой, полученной Кронигом и Пенни [4], посредством решения уравнения Шредингера для одномерного кристалла с упрощенной формой потенциальных барьеров. Следует также отметить, что формулы, подобные (18, 20), раньше были получены Хьюккелем, Коулсоном [17, 18] и другими для неразветвленных цепей и циклов из n атомов, исходя из других соображений.

* При взаимодействии соседних зон $\Delta\varepsilon_\alpha$ расширяется:

$$\Delta\varepsilon_\alpha \cong -4[\beta_{\alpha\alpha} + \beta_{\alpha(\alpha\pm 1)}].$$

3. *Полная энергия одномерного кристалла.* Уравнения (18) позволяют определить также полную энергию кристалла для основного состояния. Так как электроны стремятся занять уровни с наименьшей энергией, то по принципу Паули заняты будут только $N/2$ уровней (по два электрона). При этом, согласно (18), верхний уровень будет иметь значение $q_{\alpha\alpha}$ ($\cos ka = 0$), а нижний — $q_{\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha}$. В приближении МО (и также метода Хартри) полная энергия будет определяться удвоенной суммой всех энергетических уровней, занятых электронами (т. е. всех уровней с положительными значениями $\cos ka$, от $q_{\alpha\alpha}$ до $q_{\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha}$). Чтобы составить указанную сумму, мы должны учесть, что в уравнениях (18) величина ka изменяется от 0 до 2π . Следовательно, положительные значения косинуса расположены в I и IV четвертях. Эти пределы, согласно (18), соответствуют значениям s : $0 \rightarrow N/4$ (для I четверти) и $3/4N \rightarrow N$ (для IV четверти). Таким образом, суммарная энергия системы будет определяться как

$$E = 2 \sum_{s=0}^{N_{\alpha}/4} \left[\frac{q'_{\alpha\alpha}}{1 + \delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} + 2\beta'_{\alpha\alpha} \frac{\cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}}{1 + 2\delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} \right] + \\ + 2 \sum_{3/4 \cdot N_{\alpha}}^{N_{\alpha}} \left[\frac{q'_{\alpha\alpha}}{1 + \delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\mu}}} + 2\beta'_{\alpha\alpha} \frac{\cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}}{1 + 2\delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} \right]. \quad (23)$$

Для случая, когда число атомов стремится к бесконечности, расстояние между уровнями становится бесконечно малым, тогда суммы в (23) могут быть заменены интегралами:

$$E = 2q'_{\alpha\alpha} \int_0^{N_{\alpha}/4} \frac{ds}{1 + \delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} + 4\beta'_{\alpha\alpha} \int_0^{N_{\alpha}/4} \frac{\cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}} ds}{1 + 2\delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} + \\ + 2q'_{\alpha\alpha} \int_{3/4 \cdot N_{\alpha}}^{N_{\alpha}} \frac{ds}{1 + \delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} + 4\beta'_{\alpha\alpha} \int_{3/4 \cdot N_{\alpha}}^{N_{\alpha}} \frac{\cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}} ds}{1 + \delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} = \\ = 4N_{\alpha}q'_{\alpha\alpha} \frac{\arctg \frac{1 - 2\delta}{\sqrt{1 + 4\delta'^2}}}{\pi \sqrt{1 + \delta'^2}} + \frac{4N_{\alpha}\beta'_{\alpha\alpha}}{\delta'} \left(\frac{1}{4} - \frac{\arctg \frac{1 - 2\delta'}{\sqrt{1 - 4\delta'^2}}}{\pi \sqrt{1 - 4\delta'^2}} \right). \quad (24)$$

В (24) интеграл δ' в зависимости от межатомного расстояния $r = \frac{R}{a_0}$ (в атомных единицах) можно представить уравнением:

$$\varphi' = \int_{r_1}^{\infty} \psi_0 d\tau = e^{-r} \left(1 + r + \frac{1}{3} r^2 \right).$$

Для $R = 3 \text{ \AA}$ (что соответствует щелочным металлам) $\varphi' \approx 0,1$. Если исходить из такого значения φ' , то уравнение (24) дает:

$$E = 0,86 N_a (q'_{aa} + 1,63 \beta'_{aa}). \quad (25)$$

При пренебрежении же интегралом неортогональности:

$$E \cong N_a q'_{aa} + 4\beta'_{aa} \left[\int_0^{N/4} \cos \frac{2\pi s}{N_a} ds + \int_{3/4 N_a}^{N_a} \cos \frac{2\pi s}{N_a} ds = N_a [q'_{aa} + 1,27 \beta'_{aa}] \right]. \quad (26)$$

Сопоставление (25) и (26) показывает, что во многих случаях мы можем пользоваться СФ с ортогональными АО.

Итак, полная энергия системы (без учета энергии отталкивания ионных остовов) для данного числа атомов N_a зависит только от q'_{aa} и β'_{aa} . В связи с этим возникает вопрос, может ли изменяться сумма $q'_{aa} + 1,63\beta'_{aa}$ или ее составляющие от числа атомов. Если было бы возможно такое изменение, то это означало бы, что при соблюдении условия Борна-Кармана величина энергии на один атом части кристалла отличалась бы от таковой целого кристалла. А это невозможно. Следовательно, величины q'_{aa} , β'_{aa} и их сумма не должны зависеть от числа атомов. В связи с этим имеется возможность определить полную энергию также путем обычного суммирования выражения (20) для ограниченного числа атомов. При этом следует учесть, что, согласно (20), в последней четверти угол не доходит до 2π ; поэтому, с целью экстраполяции ограниченной суммы (20) на большое число атомов ($N \cong N-1$) суммирование надо проводить по абсолютным значениям косинусов. Для оценки точности отметим, что коэффициент при β'_{aa} в (25) для 40 атомов составляет 1,61 вместо 1,63.

ՀԱՄԱԶԱԳԱՍ ՅՈՒՆԿՑԻԱՆԵՐԻ ՄԵԹՈԴԸ, ՆՐԱ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ

IV. ԿԱՆՈՆԱՎՈՐ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ԷՆԵՐԳԵՏԻԿ ԳՈՏԻՆԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

2. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Կանոնավոր սիստեմների էներգետիկ գոտիների որոշման համար տրված են համաչափված ֆունկցիաների կիրառման մեթոդների հիմնական դրու-թյուններ:

Ստացված են հավասարություններ, որոնք որոշում են միաչափ բյուրեղ-ների էներգիայի մակարդակները և լրիվ էներգիան: Ստացված ալգ և մյուս տեսական արդյունքները համապատասխանում են էներգետիկ գոտիների տե-ստիկ միջոցով ստացված արդյունքներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *F. Bloch*, *Z. Physik*, **52**, 555 (1928).
2. *M. Strutt*, *Ann. Phys.*, **84**, 483 (1927); **85**, 129 (1928).
3. *L. Brillouin*, *J. Phys.*, **191**, 198, 292 (1930); (VII), **1**, 377 (1930).
4. *R. L. Kronig*, *W. C. Penney*, *Proc. Roy. Soc.*, **130**, 499 (1931).
5. *H. A. Kramers*, *Physica*, **2**, 483 (1935).
6. *I. E. Tamm*, *Phys. Z. Sow.*, **1**, 733 (1932).
7. *L. Pauling*, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1367 (1931).
8. *J. C. Slater*, *Phys. Rev.*, **37**, 481 (1931).
9. *E. Wigner*, *F. Seltz*, *Phys. Rev.*, **43**, 804 (1933); **46**, 509 (1934).
10. *W. Shokley*, *Phys. Rev.*, **52**, 866 (1937).
11. *C. Herring*, *A. Hill*, *Phys. Rev.*, **57**, 1080 (1940).
12. *О. К. Давтян*, *К. Е. Клименко*, *Ф. Макоордей*, *Арм. хим. ж.*, **23**, 775 (1970).
13. *О. К. Давтян*, *Арм. хим. ж.*, **23**, 871 (1970).
14. *О. К. Давтян*, *Арм. хим. ж.*, **23**, 881 (1970).
15. *E. Hückel*, *Z. Physik*, **70**, 204 (1931).
16. *M. Born*, *Th. Karman*, *Phys. Z.*, **13**, 297 (1912); **14**, 15 (1913).
17. *E. Huckel*, *Z. Physik.*, **76**, 628 (1932).
18. *C. A. Coulson*, *Proc. Roy. Soc.*, **A 164**, 383 (1938); *C. A. Coulson*, *H. C. Longuet-Higgins*, *Proc. Roy. Soc.*, **A 192**, 16 (1947).

УДК 541.124—13+541.127

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ВЫМОРАЖИВАНИЯ РАДИКАЛОВ

ФОТОЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИВОДЯЩИХ К ОБРАЗОВАНИЮ СПИРТОВЫХ
 РАДИКАЛОВ

Т. А. ГАРИБЯН, А. А. МАНТАШЯН, А. Б. НАЛБАНДЯН и А. С. СААҚЯՆ

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 10 XI 1969

Методом вымораживания радикалов изучен газофазный фотолиз метилового и этилового спиртов, а также метилнитрита. В случае сенсibilизированного парами ртути фотохимического распада метилового и этилового спиртов зарегистрированы спектры ЭПР в виде синглетных линий. Они приписаны соответствующим алкоксильным радикалам. При фотохимическом распаде этих же соединений в твердой фазе зарегистрирован более сложный спектр ЭПР. Полученный при фотолизе метилнитрита спектр ЭПР приписан радикалам CH_3O и NO .

Рис. 4, библи. ссылок 15.

Недавно, в ходе изучения реакции фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления метана, в продуктах был найден метиловый спирт [1], количество которого оказалось соизмеримым с количествами других промежуточных продуктов—гидроперекиси метила и формальдегида, обнаруженных ранее. Можно думать, что появление метилового спирта связано с образованием метоксильных радикалов, реакция которых с исходным углеводородом дает спирт. Таким образом, для установления истинного механизма окисления предельных углеводородов существенное значение приобретает обнаружение в медленной реакции алкоксильных радикалов подобно тому, как ранее были обнаружены методом ЭПР алкильные и перекисные радикалы [2, 3, 4].

В связи с этим было важно прежде всего получить сведения о спектрах ЭПР этих радикалов, полученных в газовой фазе тем или иным способом.

Масс-спектрометрические исследования реакций сенсibilизированного парами ртути фотораспада простого и дейтерированного метанола [5, 6] привели авторов к заключению о преимущественном образовании радикалов CH_3O .

Исходя из этого, в данной работе изучен фотолиз метилового и этилового спиртов в присутствии паров ртути, а также прямой фотолиз CH_3ONO .

Для накопления значительных количеств свободных радикалов, регистрируемых спектрометром ЭПР, мы применили метод вымораживания радикалов из зоны газофазных реакций по принципу, описанному в работах [2, 3, 4]. Опыты проводились в струе при общем давлении 0,05 мм рт. ст. Струя реагирующих веществ (CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) после насыщения парами ртути при комнатной температуре поступала в прозрачный реактор ($d=7$ мм), снаружи облучаемый ртутно-кварцевой лампой ПРК—7. Продукты реакции быстро направлялись на охлаждаемую жидким азотом поверхность пальцеобразного отростка, помещенного в резонатор ЭПР. Оттуда неконденсируемые газы поступали в

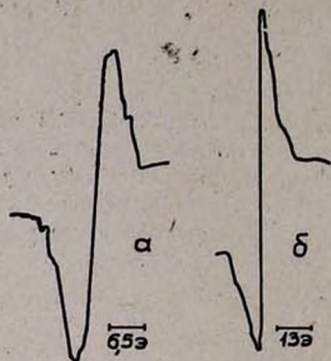


Рис. 1. Спектры радикалов:
а — CH_3O ; б — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$.

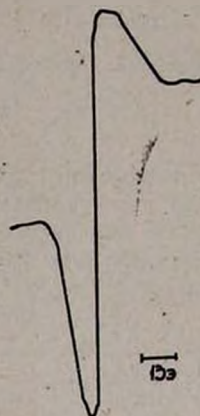


Рис. 2. Спектр
 RO_2 радикала.

насос. Для хорошей стабилизации радикалов реагенты предварительно разбавлялись углекислым газом в соотношении 1:4. После 30—40 минут от начала опытов по облучению паров CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ соответственно были зарегистрированы очень похожие друг на друга спектры ЭПР вымороженных радикалов, которые имели вид синглетных линий шириной 7,8 э. (рис. 1а, б). Согласно работам [5, 6], мы приписываем полученные спектры радикалам CH_3O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Подтверждением могут служить работы [7, 8], в которых высказано предположение о том, что спектры ЭПР радикалов RO должны иметь синглетную форму. Вторичные реакции атомов и радикалов в условиях нашего эксперимента (низкие давления, высокие скорости потока, комнатная температура), как нам кажется, не будут уопевать заметно протекать. Опыты показали, что при наличии следов кислорода в спиртах вместо алкоксильных радикалов регистрируются перекисные (рис. 2). Эти опыты говорят о том, что радикалы RO могут реагировать с O_2 , образуя перекисные радикалы. За сигнал одновременно могут быть ответственны также HO_2 -радикалы, образующиеся при встрече атомов водорода с кислородом на охлажденной поверхности. Необходимо отметить, что полученные в данной работе спектры ЭПР продуктов газофазного, фотосенсибилизи-

рованного парами ртути, распада спиртов отличаются от спектров, полученных в результате прямого фотолиза в твердой фазе метанола или этанола в присутствии перекиси водорода при 77°K [9]. Причиной этого, очевидно, является различие в механизме распада.

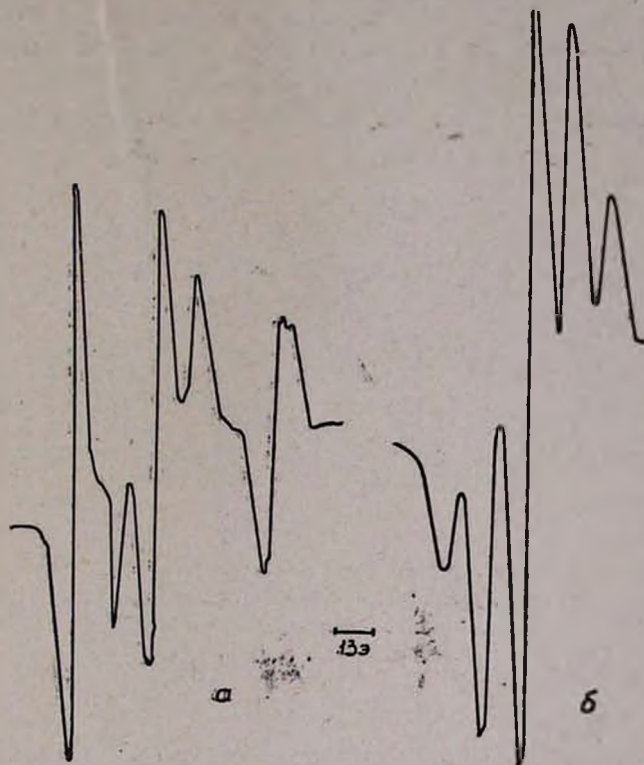


Рис. 3. Спектры радикалов: а — CH_2OH и CHO ; б — CH_3CHOH .

Для уточнения этого обстоятельства нами были поставлены следующие опыты. Метанол или этанол, в отличие от условий работы [9], были выморожены без перекиси водорода на кончике отрезка, охлаждаемого при 77°K, и затем подвергнуты УФ облучению. Зарегистрированные в этих опытах спектры ЭПР представлены на рисунке 3а, б. Они отличаются от спектров ЭПР, полученных в ходе фотосенсибилизированного парами ртути распада спиртов. Можно думать, что при прямом фотолизе замороженного спирта первичным актом является разрыв наиболее слабых С—Н-связей в спиртах с образованием CH_2OH и CH_3CHOH -радикалов, которые дальше могут распадаться [10, 11]. Спектр ЭПР облученного метанола (рис. 3а) имеет сложную структуру, общая его ширина 117 э. Крайний дуплет можно приписать радикалу CHO [11], а средний триплет—радикалу CH_2OH [9, 12]. Спектр ЭПР облученного этанола (рис. 3б) состоит из 5 линий с общей шириной 91 э. Он может быть приписан радикалу $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ [12].

Была сделана еще одна, правда неудачная, попытка прямого получения спектра ЭПР радикала CH_3O . Для этой цели мы подвергли

фотолизу CH_3ONO . При распаде этого соединения в газовой фазе кинетически показывают образование радикалов CH_3O и NO [13, 14]. С другой стороны, при облучении быстрыми электронами твердого метилнитрита при 77°K [15] был получен сложный спектр ЭПР, который авторы считают наложением спектров двух радикалов— CH_3O и NO . При вымораживании продуктов фотолиза CH_3ONO из газовой фазы был получен аналогичный спектр, связанный, очевидно, с хорошей конденсацией обоих радикалов при температуре жидкого азота (рис. 4а, б).

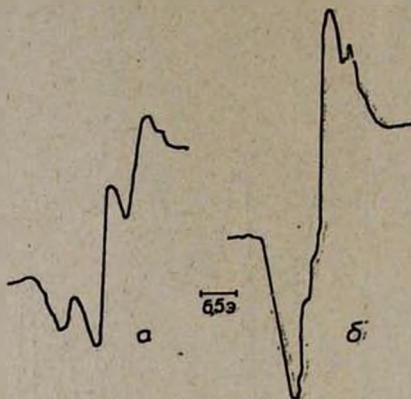


Рис. 4. Наложение спектров CH_3O и NO радикалов: а — при общем давлении 0,05 мм рт. ст.; б — при общем давлении 0,1 мм рт. ст.

ԳԱՋԱՋԱԶ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ՝ ՌԱԳԻԿԱԼՆԵՐԻ ՍԱՌԵՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

ԱՎՈՂՈՂԱՅԻՆ ՌԱԳԻԿԱԼՆԵՐԻ ԳՈՑԱՑՄԱՆ ՀԱՆԳԵՑՆՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՖՈՏՈԼԻԶ:

Բ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ և Ա. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ռադիկալների սառեցման մեթոդով ուսումնասիրված է մեթիլ- և էթիլ-ալկոհոլների, ինչպես և մեթիլնիտրիտի գազաֆազ ֆոտոլիզը:

Սնդիկի գոլորշիներով զգայունացրած մեթիլ- և էթիլալկոհոլների ֆոտոքիմիական քայքայման ժամանակ գտնված են էՊՌ սպեկտրների՝ սինգլետ գծերի ձևով: Նրանց վերագրում ենք համապատասխան ալկոքսիլ ռադիկալներին: Պինդ ֆազում այդ նույն միացությունների ֆոտոքիմիական քայքայման դեպքում գրանցված է ավելի բարդ էՊՌ սպեկտր: Մեթիլնիտրիտի ֆոտոլիզի ժամանակ ստացված էՊՌ սպեկտրները վերագրում ենք CH_3O և NO ռադիկալներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 861 (1966).
2. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН ССР, 176, 866 (1967).
3. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, 149 (1967).
4. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 285 (1969).
5. R. E. Pottle, A. G. Harrison, F. P. Zossing, Canad. J. Chem., 39, 102 (1961).
6. R. Knight, H. E. Gunning, Canad. J. Chem., 39, 1231 (1961).
7. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, Изд. «Наука», Москва, 1969, стр. 130.
8. Ю. Л. Ершов, Ю. В. Гак, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 779.
9. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс, Изд. ИЛ, Москва, 1961, стр. 239.
10. Б. Н. Шелимов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Н. В. Фок, Сб. «Парамагнитный резонанс», Изд. «Наука», Казань, 1960, стр. 37.
11. S. B. Milliken, R. H. Sohson, J. Phys. Chem., 71, 2116 (1967).
12. «Образование и стабилизация свободных радикалов», под ред. А. Басса и Г. Бройда, Изд. ИЛ, Москва, 1962.
13. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, Изд. «Мир», Москва 1968, стр. 389.
14. H. W. Brown, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., 29, 883 (1958).
15. B. H. J. Bielski, R. B. Timmons, J. Phys. Chem., 68, 347 (1964).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛАМИНА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ В АТМОСФЕРЕ NO

О. А. ЧАЛТЫКЯН, М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Л. А. ҚАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 I 1970

Реакция дифениламина с персульфатом калия является радикальной, но не цепной [1]. Полярографически установлено [2], что при проведении этой реакции в атмосфере NO почти количественно образуется N-нитрозодифениламин.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 4.

При проведении реакции между персульфатом и дифениламином в водно-органических смесях с одинаковой диэлектрической проницаемостью с изменением природы органического соразтворителя изменяются порядки по отдельным компонентам [3]. Следовало установить, связано ли это изменение с изменением механизма инициирования в случае различных водно-органических смесей.

Удобным методом решения этого вопроса является проведение изучаемой реакции в среде чистой монооксида азота, так как в этом случае реакция останавливается на стадии образования дифенилазотных радикалов [4]. Это дает возможность измерением скорости образования нитрозосоединения выявить кинетику и механизм образования дифениламинных радикалов, т. е. установить механизм инициирования изучаемой реакции и определить константу скорости этого акта.

Опыт проводили следующим образом. Реактор (рис. 1) состоял из двух сообщающихся ячеек для растворов амина и персульфата и был снабжен капилляром, соединенным с газгольдером, содержащим NO, хранящимся над 10%-ным раствором NaOH. В условиях охлаждения жидким азотом производили 6—7-кратную откачку воздуха из реактора. После полного удаления воздуха из реакционной среды растворы реагентов насыщали чистой моноокисью азота (свободной от NO₂), подаваемой в реактор через капилляр. После термостатирования растворы реагентов смешивались. В различные моменты времени после начала реакции с помощью шприца брались пробы из реакционной смеси и спектрофотометрически определялась в них концентрация нитрозодифениламина. Чтобы избежать образования NO₂ в пробе в процессе спектрофотометрирования, пробы (3 мл) разбавлялись 1 мл 10%-ного водного раствора КОН.

Для определения концентрации нитрозодифениламина спектрофотометрически были сняты спектры поглощения перекристаллизованного N-нитрозодифениламина и дифениламина. Характерное поглощение N-нитрозодифениламина находится в области 285—300 $m\mu$, однако в этой области сильно поглощает и дифениламин. Наибольшая разница в значениях оптической плотности этих двух веществ находится в области $\lambda = 340 m\mu$. Поэтому спектрофотометрирование производилось при этой длине волны. На рисунке 2 приведена кривая зависимости оптической плотности от концентрации водно-этанольных растворов нитрозодифениламина в отсутствии и присутствии добавок дифениламина, концентрация которого равна концентрации его в реакционной смеси. Как видно из рисунка 2, наличие в системе дифениламина почти не повышает поглощение растворов нитрозоамина при $\lambda = 340 m\mu$. В качестве калибровочной кривой применяли кривую зависимости D от концентрации нитрозоамина. (3 мл + 1 мл 10%-ного КОН).

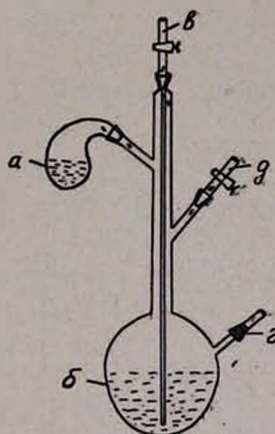


Рис. 1. Реактор: а — ячейка с раствором персульфата; б — ячейка с раствором амина; в — капилляр с краном для подачи NO; г — резиновая пробка для отбирания проб с помощью шприца; д — кран для откачки системы.

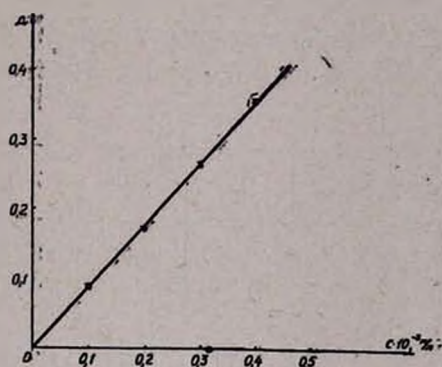


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации растворов N-нитрозодифениламина. Калибровочная кривая: $(C_6H_5)_2N-NO$, $\lambda = 340 m\mu$. х — в присутствии ДФА; ● — в его отсутствии.

Варьированием концентраций амина и персульфата в интервале $1,25 \cdot 10^{-3} + 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л установлено, что скорость образования N-нитрозодифениламина, а следовательно, и скорость образования дифениламинных радикалов в водно-диоксановых и водно-этанольных растворах персульфата с одинаковой диэлектрической проницаемостью [3] выражается уравнением:

$$W = k_{NO} (A) \cdot (P)$$

Таким образом, показано, что механизм акта инициирования реакции дифениламина с персульфатом калия не зависит от природы органического соразтворителя, т. е. различие в механизме этой реакции в различных водно-органических смесях связано с другими актами реакции.

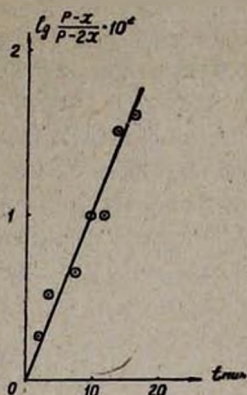


Рис. 3. Зависимость функции $\lg \frac{P-x}{P-2x}$ от времени.
 $[A] = 0,0025$ моль/л; $[P] = 0,0050$ моль/л, $t = 20^\circ$.

Для водно-этанольных растворов получено значение $k_{NO} = 1,0$ л/моль·мин (см. табл. и рис. 3).

Таблица

Время, мин	2	3,5	7,5	9,5	11,5	13,5	16
$D - D_0$	0,035	0,075	0,090	0,135	0,135	0,205	0,215
$x \cdot 10^4$, моль/л	0,3	0,6	0,75	1,1	1,1	1,65	1,75
$\lg \frac{P-x}{P-2x} \cdot 10^4$	0,26	0,52	0,65	0,99	0,99	1,49	1,61

ՋՐԱՅԻՆ-ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ NO-ի ՄԹՆՈՂՈՐՏՈՒՄ
 ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՏԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
 ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Հ. ԶԱԹԻԿՅԱՆ, Մ. Գ. ԴԵՎՈՐԴՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Լ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր նախորդ հաղորդումներում ցույց է տրված, որ NO-ի միջավայրում դիֆենիլամինի (A) և կալիումի պերսուլֆատի (P) ռեակցիայով համարյա քանակապես գոյանում է N-նիտրոդիֆենիլամին (I)։

Ներկա հաղորդման մեջ ցույց է տրված, որ սպեկտրաֆոտոմետրիկ եղանակով ժամանակի ընթացքում I-ի կոնցենտրացիան որոշելով կարելի է որոշել A-ի ռադիկալների գոյացման արագությունը, այսինքն որոշել A + P ռեակցի-

այի հարուցման մեխանիզմը: Ցույց է տրված, որ ջրային-օրգանական երկու խառնուրդներում (ջուր-էթանոլ և ջուր-դիօքսան), որոնցում ռեակցիայի մակրոկինետիկան տարբեր է, հարուցման ակտի մեխանիզմը միևնույնն է՝ I-ի գոյացման արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարմամբ՝

$$W = k[A][P]$$

Այսպիսով ասպացուցվում է, որ $A+P$ ռեակցիայի հարուցման մեխանիզմը կախված չէ օրգանական լուծիչի բնույթից և որ տարբեր ջրային-օրգանական լուծիչներում այդ ռեակցիայի մեխանիզմի տարբերությունը կախված է ռեակցիայի հետևյալ ակտից:

Ստացված է ջրային-էթանոլային լուծույթում հարուցման ակտի արագության հաստատունի արժեքը՝ $k = 1,0$ լ/մոլ·րոպե:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 978 (1970).
2. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 47, 49 (1969).
3. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 129 (1969).
4. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, Г. А. Мармарян, Н. М. Бейлерян, ЖФХ, 33, 36 (1959).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.27+546.431

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ
 $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 30°С

А. Н. КАРИБЯН, А. С. БУРНАЗЯН, Г. Г. БАБАЯН и И. М. СИНАНЫАН

Научно-исследовательский горнометаллургический институт (Ереван)

Поступило 20 I 1970

Исследованием растворимости и физико-химических свойств (плотности, вязкости, удельной электропроводности, концентрации водородных ионов, показателя преломления), а также определением кажущихся объемов осадков изучена система $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°. Показано, что происходит образование тетрагидрата дибората бария $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гексагидрата дибарийгексабората $\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и тетрагидрата гексабората бария $\text{BaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Твердые фазы исследованы термографически, термогравиметрически, кристаллооптически. Показана индивидуальность полученных соединений.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 9.

Систематическое исследование водосодержащих боратов бария при низких температурах ограничивается работами Сборджи [1], который изучил трехкомпонентную систему $\text{BaO—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ и на основании изменения состава жидких и твердых фаз пришел к заключению, что устойчивыми твердыми фазами являются $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а промежуточным соединением — $2\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$.

Гертлер [2] при изучении сплавов BaO с B_2O_3 на основании диаграммы «состав—свойство» констатировал образование дибората бария. Уваров [3] и Аттерберг [4] синтезировали дигидрат дибората бария $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кешан [5, 6] разработал методы синтеза боратов бария состава $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Леманн [7] при изучении системы $\text{BaO—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 100° в твердой фазе обнаружил $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 1,2/3\text{H}_2\text{O}$.

Систематические исследования гидратов боратов бария с изучением физико-химических свойств растворов и осадков отсутствуют. С целью выяснения условий образования гидратов боратов боратов бария нами изучена система $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°. Методика проведения работ описана ранее [8].

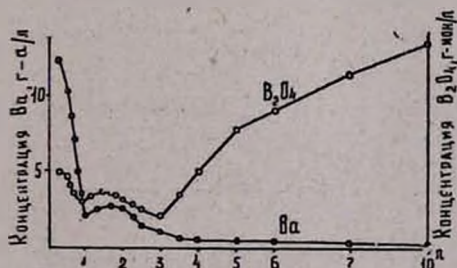
Для реакции брались гидроокись бария марки «ч.д.а.» и борная кислота марки «х.ч.». Достижение равновесия в системе длилось от одного до шести месяцев. В системе при модуле $n=0,25\text{—}10,0$ были выделены при ветви кристаллизации твердых фаз (табл. 1, рис. 1)—дибората бария— $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; дибарийгексабората— $\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гексабората бария— $\text{BaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

При взаимодействии гидроокиси бария с борной кислотой при $n=0,25\text{—}1,1$ выделяется объемистый осадок, который через 1,5—2 недели уплотняется и постепенно кристаллизуется. При $n=0,25\text{—}0,7$ в осадке вместе с кристаллами дибората бария осаждается гидрат окиси бария. При $n=1,2\text{—}1,8$ выделяется объемистый осадок дигидробората, который сохраняется в виде аморфного осадка даже при длительной выдержке (более 6 месяцев). При $n=2,0\text{—}2,25$ и выше выпавший осадок быстро уплотняется и через 2—3 недели визуально обнаруживаются мелкие кристаллы гексабората бария.

Таблица 1

Данные по растворимости системы $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°

n	Состав фильтрата, г/л		Состав осадка, вес. %, по разн.			Твердая фаза
	$\text{B}_2\text{O}_4^{--}$	Ba^{++}	B_2O_3	BaO	H_2O	
0,25	5,0219	12,4456	21,65	54,05	24,30	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
0,5	4,8035	10,3619	20,97	53,72	25,31	⋮
0,6	4,1485	8,6964	22,93	53,77	23,30	⋮
0,7	3,6219	7,2968	23,56	52,28	24,16	⋮
0,8	3,1205	5,1902	23,38	51,96	24,66	⋮
0,9	3,0568	3,5128	23,60	51,99	24,41	$\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1,0	3,0568	2,1875	23,80	51,95	24,25	⋮
1,1	3,0568	2,2563	23,67	51,85	24,48	⋮
1,2	3,2751	2,3890	23,66	51,43	22,91	$\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1,3	3,5935	2,6774	30,82	50,86	18,32	⋮
1,4	3,6251	2,7618	34,30	50,27	15,43	⋮
1,5	3,5917	2,7832	33,50	49,18	17,32	$\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1,6	3,6046	2,7478	33,48	49,10	17,42	⋮
1,7	3,5731	2,8797	33,55	49,22	17,23	⋮
1,8	3,3568	2,7068	33,84	49,16	17,00	⋮
2,0	3,0568	2,6892	35,17	45,46	19,36	$\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2,25	2,8342	2,1711	40,62	40,36	19,02	⋮
2,5	2,6048	1,5124	43,97	38,27	17,76	⋮
3,0	1,9651	1,0298	48,10	35,32	16,58	$\text{BaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3,5	3,4336	0,6298	48,05	35,36	16,59	⋮
4,0	5,0219	0,4344	48,18	35,30	16,52	⋮
5,0	7,6420	0,3178	49,33	36,27	14,40	$\text{BaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$
6,0	8,9520	0,2354	50,67	35,11	14,22	⋮
8,0	11,3538	0,1707	50,67	34,95	14,38	⋮
10,0	13,3189	0,1236	—	—	—	⋮

Рис. 1. Растворимость в системе $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30° .

Физико-химические свойства фильтратов изменяются с изменением исходных молярных соотношений n (табл. 2, рис. 2). При высоких концен-

Таблица 2

Изменение физико-химических свойств фильтрата и кажущихся объемов осадков в зависимости от исходных мольных соотношений в системе $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°

n	pH	Удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Вязкость, спз	Плотность, г/см^3	Показатель преломления n_c	Кажущийся объем осадка, см^2
0,25	13,75	0,0248	0,875	1,045	1,33501	2,4
0,5	13,60	0,0240	0,852	1,039	1,33490	2,4
0,6	13,44	0,0213	0,832	1,036	1,33440	2,5
0,7	13,15	0,0186	0,818	1,032	1,33342	2,5
0,8	12,90	0,0133	0,810	1,024	1,33256	2,4
0,9	12,70	0,0069	0,804	1,014	1,33179	2,3
1,0	10,35	0,0032	0,794	1,008	1,33162	2,4
1,1	10,80	0,0045	0,802	1,012	1,33209	6,0
1,2	10,85	0,0053	0,805	1,014	1,33230	18,0
1,3	10,75	0,0049	0,803	1,014	1,33249	23,0
1,4	10,45	0,0045	0,800	1,009	1,33256	24,2
1,5	10,23	0,0041	0,798	1,007	1,33283	25,2
1,6	9,82	0,0033	0,794	1,006	1,33264	24,5
1,7	9,34	0,0027	0,793	1,005	1,33156	24,0
1,8	9,21	0,0024	0,790	1,006	1,33097	22,3
2,0	9,20	0,0025	0,790	1,008	1,33060	21,2
2,25	9,16	0,0023	0,792	1,009	1,33060	20,0
2,5	9,21	0,0025	0,794	1,009	1,33073	18,4
3,0	9,15	0,0025	0,796	1,010	1,33104	15,6
3,5	8,65	0,0014	0,798	1,010	1,33079	8,5
4,0	7,71	0,0007	0,800	1,011	1,33090	6,5
5,0	7,31	0,0006	0,802	1,011	1,33107	4,5
6,0	7,05	0,0005	0,803	1,012	1,33118	2,2
8,8	6,55	0,0004	0,804	1,013	1,33136	2,0
10,0	6,32	0,0003	0,804	1,013	1,33158	—

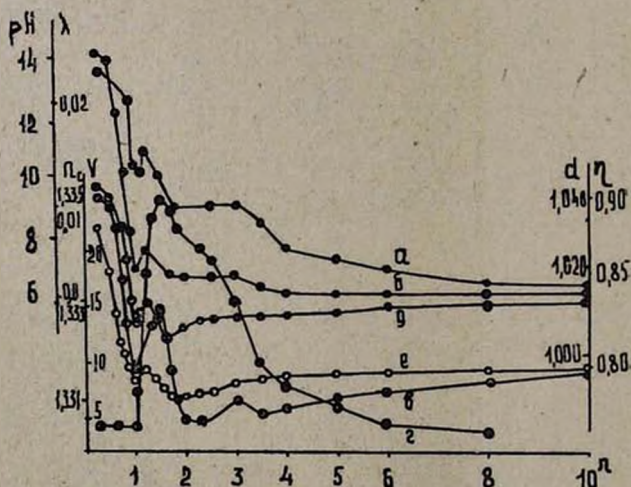


Рис. 2. Зависимость от n : а — концентрация водородных ионов; б — удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; в — показатель преломления; г — кажущийся объем осадков, см^2 ; д — плотность, г/см^3 ; е — вязкость, спз .

трациях гидроокиси бария ($n = 0,25\text{—}0,8$) $\text{pH} = 12,9\text{—}13,75$, удельная электропроводность $\lambda = 0,0133\text{—}0,0248 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При этом выделяется диборат бария совместно с гидроокисью бария. При модуле $n = 0,9\text{—}1,1$ pH и удельная электропроводность понижаются и составляют — $\text{pH} = 10,30\text{—}12,70$, $\lambda = 0,0045\text{—}0,0069 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, в твердую фазу выделяется диборат бария. При $n \approx 1,2\text{—}2,0$, $\text{pH} = 9,20\text{—}10,85$, $\lambda = 0,0025\text{—}0,0053 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. На кривой имеется экстремум, отвечающий образованию дибарийгексабората.

При $n = 2,25\text{—}10,0$ pH и удельная электропроводность фильтрата понижаются — $\text{pH} = 6,30\text{—}9,21$, $\lambda = 0,0003\text{—}0,0023 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; на кривой имеется площадка, соответствующая образованию гексабората бария.

Плотность и вязкость фильтрата при $n = 0,25\text{—}1,1$ максимальны, а при $n = 1,0$, на кривых имеется минимум ($d = 1,008 \text{ г/см}^3$, $\eta = 0,794 \text{ спз}$), соответствующий образованию дибората бария. В области образования дибарийгексабората ($n = 1,2\text{—}2,0$) плотность и вязкость фильтрата вновь повышаются, на кривых имеется максимум ($d = 1,014 \text{ г/см}^3$, $\eta = 0,805 \text{ спз}$). При модуле $n = 2,25\text{—}10,0$ плотность и вязкость изменяются в пределах: $d = 1,009\text{—}1,013 \text{ г/см}^3$, $\eta = 0,792\text{—}0,804 \text{ спз}$, на кривых имеются площадки, отвечающие образованию гексабората бария. На кривых зависимости показателя преломления и кажущихся объемов осадков имеются экстремумы, отвечающие вышеуказанным соединениям.

При $n = 1,0$ показатель преломления $n_c = 1,33162$, кажущийся объем осадка максимальный. При $n = 1,2\text{—}2,0$ на кривой показателя преломления имеется максимум $n_c = 1,33283$, отвечающий образованию дибарийгексабората и второй небольшой максимум $n_c = 1,33104$ отвечающий образованию гексабората бария.

Проведено кристаллооптическое изучение синтезированных боратов бария. Диборат бария $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представлен крупными кристаллами без спайности. Обломки под микроскопом неправильной формы. Под биноклем видны хорошо развитые кристаллы. В поперечном разрезе кристаллы дают ромб. Цвет белый, минерал прозрачный; $N_g = 1,561$, $N_p = 1,558$, $N_g - N_p = 0,003$.

Дибарийгексаборат $\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выделен в виде аморфного порошка белого цвета, $N_c = 1,517$.

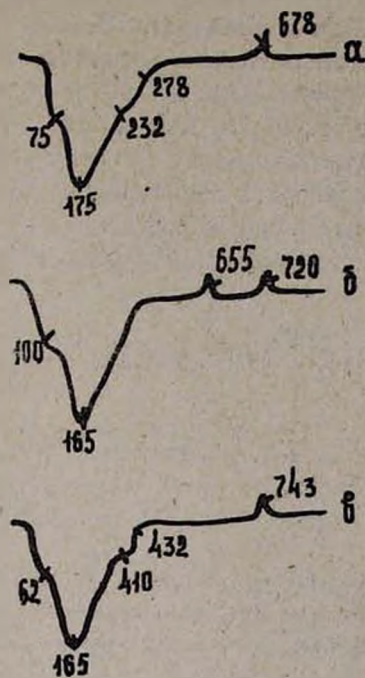


Рис. 3. Термограммы: а — тетрагидробората дибората бария; б — гексагидрата дибарийгексабората; в — тетрагидрата гексабората бария.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+549.74

**бис-(β-ХЛОРЕТИЛ)АМИНЫ С ЗАМЕЩЕННЫМ ПИРРОЛЬНЫМ
НОСИТЕЛЕМ**

Т. Р. ОВСЕПЯН, Н. А. ГРИГОРЯН и А. А. АРОЯН

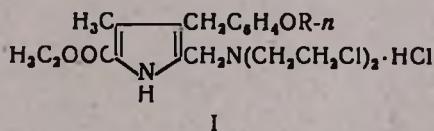
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 26 III 1970

С целью испытания противоопухолевых свойств синтезированы некоторые производные бис-(β-хлорэтил)амины, содержащие пиррольное и ароматическое кольца. Получен ряд новых замещенных пентадиенов и пирролов.

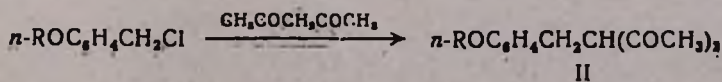
Табл. 4, библиограф. ссылок 4.

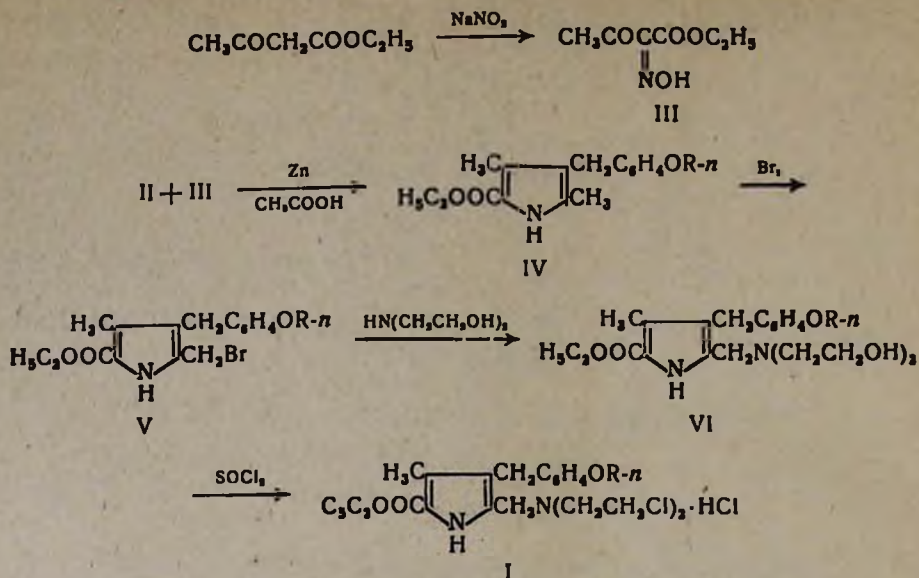
Ранее сообщалось о синтезе замещенных бис-(β-хлорэтил)аминов, содержащих в ароматическом ядре алкоксиалкильный радикал и хлор [1]. Целью настоящей работы является синтез и биологическое испытание ряда новых замещенных бис-(β-хлорэтил)аминов, в структуру которых входит пиррол. Такой выбор связан с предположением, что пиррольное кольцо, которое является составной частью многих сложных веществ, играющих важную роль в животном и растительном организме (гемоглобин, цитохромы, хлорофилл и др.), может стать удачным «носителем» для алкилирующей бис-(β-хлорэтил)аминовой группы. Синтезированные соединения имеют общую формулу I:



Сочетание пиррольного и ароматического колец основывается на ранее полученных данных относительно канцерогенной активности производных бис-(β-хлорэтил)аминов, содержащих ароматические радикалы: некоторые представители последних задерживают рост саркомы-45 на 60—80%, а аюцита Эрлиха—более чем на 95% [2].

Синтез производных бис-(β-хлорэтил)аминов осуществлялся по приведенной схеме:





Основным структурным компонентом в этих синтезах является 2,4-диметил-3-(4-алкоксибензил)-5-карбэтоксипиррол. Присутствие карбэтоксильной группы в положении 5 заметно стабилизирует пиррольное кольцо. Для создания 4-алкоксибензильной группы в положении 3 исходили из 3-(4-алкоксибензил)пентадиона-2,4. Последние были получены взаимодействием 4-алкоксибензилхлоридов с ацетилацетоном в присутствии поташа. Другим компонентом пиррольной конденсации выбран изонитрозоацетоуксусный эфир. Пиррольная конденсация проводилась по Кнорру в уксусной кислоте, в присутствии порошкового цинка [3]. Все пирролы после перекристаллизации из метанола получены в виде бесцветных кристаллов. Их индивидуальность подтверждена хроматографированием в тонком слое окиси алюминия.

Бромирование пирролов проводилось в безводном эфире при комнатной температуре [4]. Бромметильные производные получались в кристаллическом виде с хорошими выходами (60—95%). Исключение составило только изопропоксибензильное производное, которое в указанных условиях не удалось bromировать. Бромметилпирролы были введены в реакцию с диэтаноломином в среде безводного диоксана при нагревании до 100°. Получаются густые стекловидные вещества, которые не удается перегнать. Некоторые из них при стоянии закристаллизовывались и были перекристаллизованы. Остальные введены в реакцию в сыром виде. Хлорирование бис-(β-оксиэтил)аминопроизводных проводилось хлористым тионилем в среде безводного бензола.

Экспериментальная часть

3-(4-Алкоксибензил)пентадионы-2,4 (II). Смесь 0,6 моля 4-алкоксибензилхлорида, 75 г (0,75 моля) ацетилацетона, 80 г (0,6 моля) поташа

и 500 мл безводного ацетона при перемешивании нагревают при 60—65° в течение 30 часов. Осадок отделяют и после отгонки ацетона остаток перегоняют в вакууме. Некоторые из них при стоянии кристаллизуются (табл. 1).

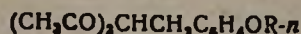


Таблица I

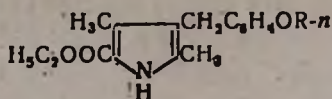
R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ, %			
							найдено	вычислено	С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	46,8	174—176/1	—	C ₁₃ H ₁₆ O ₃	1,1341	1,5450	61,41	60,30	71,10	70,86	7,11	7,32
C ₂ H ₅	56,8	180—182/1	—	C ₁₄ H ₁₈ O ₃	1,0576	1,5258	67,97	64,93	71,47	71,78	7,96	7,74
C ₃ H ₇	46,9	190—191/1	—	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	1,0675	1,5242	71,19	69,53	72,90	72,57	8,32	8,12
изо-C ₃ H ₇	48,4	192—194/1	84—85	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	—	—	—	—	72,35	72,57	8,41	8,12
C ₄ H ₉	43,2	205—207/1	60—62	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	—	—	—	—	73,30	73,19	8,48	8,45
изо-C ₄ H ₉	34,9	207—209/1	47—48	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	—	—	—	—	73,28	73,19	8,50	8,45

2,4-Диметил-3-(4-алкоксибензил)-5-карбэтоксипирролы (IV). К раствору 26 г (0,2 моля) ацетоуксусного эфира в 80 мл уксусной кислоты при перемешивании и охлаждении приливают раствор 14,4 г (0,21 моля) нитрита натрия в 50 мл воды с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 10°. Перемешивают еще 3 часа и оставляют на 12 часов. Затем добавляют 0,2 моля II и при перемешивании вносят 26 г (0,4 моля) порошкового цинка, поддерживая температуру при 70—80°. После добавления цинка нагревание и перемешивание продолжают еще час при 100° и смесь выливают в 1 л ледяной воды. Выпавший осадок отделяют, перекристаллизовывают из метанола (табл. 2).

2-Бромметил-3-(4-алкоксибензил)-4-метил-5-карбэтоксипирролы (V). К перемешиваемому раствору 0,02 моля IV в 400 мл безводного эфира при комнатной температуре медленно приливают 3,2 г (0,02 моля) брома в 50 мл эфира. Смесь оставляют стоять на час и после отгонки 2/3 объема растворителя выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из *n*-гептана (табл. 3).

2-бис-(β-Оксиэтил)аминометил-3-(4-алкоксибензил)-4-метил-5-карбэтоксипирролы (VI). Смесь 0,006 моля V в 40 мл безводного диоксана и 1,26 г (0,012 моля) диэтиламина нагревают до 100° в течение 6—8 часов. Слой диоксана отделяют и после отгонки получают пустое вещество. Соединения VI с R=C₂H₅ и C₃H₇ закристаллизовались и были перекристаллизованы из смеси этанола с петролейным эфиром (2:1). Для VI с R=C₂H₅ выход 65,7%; т. пл. 116—118°. Найдено %: С 65,40; Н 7,85; N 7,00. C₂₂H₃₂N₂O₅. Вычислено %: С 65,32; Н 7,97; N 6,92.

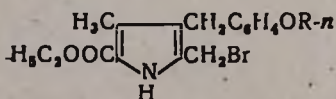
Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R _f *
				C		H		N		
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
CH ₃	41,4	118—120	C ₁₇ H ₂₁ NO ₃	71,50	71,04	7,60	7,37	4,32	4,87	0,49
C ₂ H ₅	44,6	114—116	C ₁₈ H ₂₃ NO ₃	71,42	71,73	8,00	7,68	4,13	4,66	0,53
C ₃ H ₇	30,4	131—133	C ₁₉ H ₂₅ NO ₃	72,78	72,35	8,42	7,99	4,15	4,44	0,55
изо-C ₃ H ₇	43,8	84—86	C ₁₉ H ₂₅ NO ₃	72,12	72,35	7,90	7,99	4,09	4,44	0,56
C ₄ H ₉	22,7	113—115	C ₂₀ H ₂₇ NO ₃	72,45	72,93	8,03	8,26	4,28	4,25	0,58
изо-C ₄ H ₉	19,4	118—119	C ₂₀ H ₂₇ NO ₃	72,81	72,93	8,12	8,26	4,01	4,25	0,59

* Адсорбент—окись алюминия II степени активности, эфир—петролейный эфир (3:1), проявление парами йода.

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %								R _f *
				C		H		Br		N		
				найденo	вычис- лено	найденo	вычис- лено	найденo	вычис- лено	найденo	вычис- лено	
CH ₃	69,7	146—147	C ₁₇ H ₂₀ BrNO ₃	55,44	55,74	5,62	5,50	21,71	21,81	3,91	3,82	0,24
C ₂ H ₅	78,9	144—145	C ₁₈ H ₂₂ BrNO ₃	57,00	56,84	5,32	5,83	21,32	21,01	3,83	3,68	0,28
C ₃ H ₇	59,4	128—129	C ₁₉ H ₂₄ BrNO ₃	57,52	57,88	6,50	6,14	20,12	20,27	3,30	3,55	0,31
C ₄ H ₉	97,9	154—155	C ₂₀ H ₂₆ BrNO ₃	58,53	58,82	6,66	6,41	20,08	19,57	4,08	3,43	0,34
изо-C ₄ H ₉	79,4	116—117	C ₂₀ H ₂₆ BrNO ₃	58,70	58,82	6,57	6,41	19,35	19,57	3,93	3,43	0,35

* Адсорбент—окись алюминия, эфир—метанол (80:1), проявление парами йода.

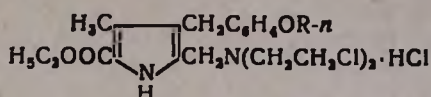
Для соединения VI с R=C₃H₇ выход 62,3%; т. пл. 128—129°. Найдено %: C 66,31; H 8,20; N 6,47. C₂₃H₃₄N₂O₅. Вычислено %: C 66,03; H 8,18; N 6,69.

Остальные представители этого ряда были применены в сыром виде.

Гидрохлориды 2-бис-(β-хлорэтил)аминометил-3-(4-алкоксибензил)-4-метил-5-карбэтоксипирролов (I). К раствору 0,007 моля соединения VI в 40 мл безводного бензола при перемешивании и охлаждении

прикапывают 2,49 г (0,021 моля) хлористого тионила. Перемешивание продолжают в течение 16 часов при кипении. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси этанола с петролевым эфиром (табл. 4).

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
				Cl		H	
				най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH ₃	47,9	213—214	C ₂₁ H ₂₉ Cl ₃ N ₂ O ₃	23,11	22,99	6,53	6,03
C ₂ H ₅	33,7	145—146	C ₂₃ H ₃₁ Cl ₃ N ₂ O ₃	22,40	22,31	5,41	5,86
C ₃ H ₇	35,3	130—131	C ₂₅ H ₃₃ Cl ₃ N ₂ O ₃	21,37	21,68	5,37	5,69
C ₄ H ₉	32,7	207—208	C ₂₇ H ₃₅ Cl ₃ N ₂ O ₃	21,22	21,08	5,73	5,53
изо-C ₄ H ₉	30,4	213—214	C ₂₇ H ₃₅ Cl ₃ N ₂ O ₃	21,51	21,08	5,75	5,53

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՊԻՐՈԼԱՅԻՆ ԿՐՈՂՈՎ ԲԻՍ-(β -ԶԼՈՐԷԹԻԼ)ԱՄԻՆՆԵՐ

Բ. Ռ. ՀՈՎՍԵԲՅԱՆ, Ն. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հակառուցքային հատկությունները փորձարկելու նպատակով սինթեզված են բիս-(β -քլորէթիլ)ամինի պիրոլային և արոմատիկ օղակներ պարունակող մի քանի ածանցյալները։ Ստացված են նաև տեղակալված մի շարք նոր պենտադիոններ և պիրոլներ։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Р. Г. Мелик-Оганджян, В. В. Ледяев, Арм. хим. ж., 22, 406 (1969).
2. А. А. Ароян, Б. Т. Гарибджанян, С. А. Саркисян, Г. М. Степанян, Арм. хим. ж., 20, 908 (1967).
3. А. Hayes, G. W. Kenner, N. R. Williams, J. Chem. Soc., 1958, 3779.
4. Т. Р. Овсепян, Канд. дисс., Москва, 1965.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА АМИНОКЕТОНОВ

VI. α -ФЕНИЛ- β -(N-ПИПЕРИДИЛ)- и α -ФЕНИЛ- β -(N-МОРФОЛИЛ)-4-АЛКОКСИПРОПИОФЕНОНЫ

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

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

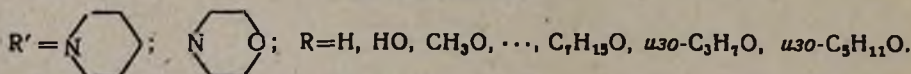
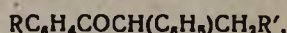
Поступило 30 IV 1970

Изучена реакция получения α -фенил- β -(N-пиперидил)- и α -фенил- β -(N-морфолил)-4-алкоксипропиофенонов в зависимости от изменения pH среды. Исследована кинетика расщепления водных растворов гидрохлоридов полученных β -аминокетонов и проведение фармакологическое испытание их анестетической и анальгезирующей активности.

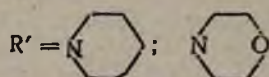
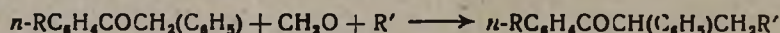
Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 2

Ранее [1] были установлены оптимальные условия получения α -фенил- β -(N-пиперидил)-4-замещенных пропиофенонов.

В настоящем сообщении приведены результаты аналогичного исследования группы β -аминокетонов (1):

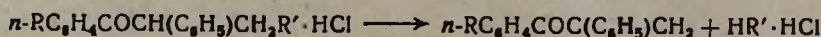


Синтез этих соединений осуществлен взаимодействием *n*-алкоксифенил-бензилкетон и параформальдегида с пиперидином или морфолином в среде абсолютного этилового спирта:



Установлено, что с увеличением pH среды выходы конечных продуктов увеличиваются. Так, например, при 7-часовом нагревании реакционной смеси и pH=1 выход составляет лишь 5,1%, а при pH=8—9—70—90%. При проведении реакции с гидрохлоридом пиперидина (pH=4) выход соответствует 29—31%.

Изучение кинетики расщепления гидрохлоридов полученных аминокетонов проводилось в зависимости от pH среды, температуры и изменения величины алкильного радикала.



Данные кинетических исследований свидетельствуют о том, что с повышением температуры, рН среды, а также с увеличением алкильного радикала скорость расщепления увеличивается. Скорость расщепления снижается последовательно при переходе от производных морфолина к пиперидинопроизводным. Пирролидинопроизводные занимают среднее положение. Кинетические исследования проводились по ранее описанному методу [1], измерения—на спектрофотометре СФ-4а. Получены окисмы некоторых аминокетонов.

Фармакологические исследования показали, что гидрохлориды α -фенил- β -пиперидил-4-пропиофенонов обладают как анестетическими, так и анальгезирующими свойствами, причем наиболее активным является гидрохлорид α -фенил- β -пиперидил-4-бутоксипропиофенона, который в 0,25 и 1%-ном растворе вызывает анестезию соответственно на 60 и 150 минут.

Гидрохлориды α -фенил- β -морфолил-4-алкоксипропиофенонов в воде не растворяются, что исключило возможность их испытаний.

Экспериментальная часть

n-Алкоксифенилбензилкетоны получены взаимодействием хлорангидрида фенилуксусной кислоты с алкоксибензолами в среде липроина (80—100°) в присутствии треххлористого алюминия [2].

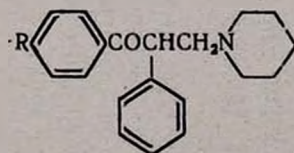
α -Фенил- β -пиперидил-4-алкоксипропиофеноны. 1). рН=8—9. Смесь 0,1 моля *n*-алкоксифенилбензилкетона, 0,15 моля параформальдегида и 0,15 моля пиперидина в среде абсолютного этилового спирта нагревалась на водяной бане 7 часов. После отгонки спирта смесь при охлаждении подкислялась соляной кислотой и промывалась эфиром. К водному слою добавлялось 100 мл 40%-ного едкого натра. Образовавшееся кристаллическое вещество отфильтровывалось и перекристаллизовывалось из смеси этилацетат—бензин (1:1). Константы аминокетонов, их гидрохлоридов, а также йодметилатов приведены в таблице 1.

2). рН=4. Смесь 0,1 моля *n*-бутоксифенилбензилкетона, 0,15 моля параформальдегида и 0,15 моля гидрохлорида пиперидина в среде абсолютного этилового спирта нагревалась на водяной бане 7 часов. После отгонки спирта добавлялось 100 мл воды и смесь промывалась эфиром. К водному слою добавлялось 100 мл 40%-ного едкого натра. Осевшие кристаллы отфильтровывались и перекристаллизовывались из смеси этилацетат—бензин (1:1); т. пл. 73—74°; выход 29,3%.

3). рН=1. К смеси 0,1 моля *n*-бутоксифенилбензилкетона, 0,15 моля параформальдегида и 0,15 моля гидрохлорида пиперидина в среде абсолютного этилового спирта по каплям добавлялась соляная кислота до рН=1. Смесь нагревалась на водяной бане 7 часов. Дальнейшая обработка проведена аналогично предыдущей, выход 5,1%.

α -Фенил- β -морфолил-4-алкоксипропиофеноны. Смесь 0,1 моля *n*-алкоксифенилбензилкетона, 0,15 моля параформальдегида и 0,15 моля морфолина в среде абсолютного этилового спирта нагревалась на водя-

Таблица

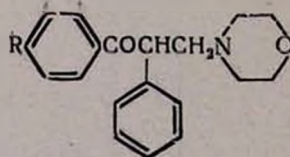


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %		Гидрохлорид			Йодметилат			R _f ^{**}	λ	E _{max}	О к с и м		
				N		Т. пл., °C	% Cl		Т. пл., °C	% J					Т. пл., °C	% N	
				найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено					найде- но	вычис- лено
H	75,0	85—86	C ₂₀ H ₂₃ NO	4,78	4,77	153—155	10,20	10,76	135—137	28,89	29,19	0,87	252	5602	—	—	—
HO	60,5	147—149	C ₂₀ H ₂₃ NO ₂	4,61	4,53	171—172	10,15	9,99	132—134	28,47	28,15	—	288	6135	—	—	—
CH ₃ O	68,1	122—125	C ₂₁ H ₂₅ NO ₂	4,47	4,32	140—142	9,54	9,87	—	26,90	27,31	0,87	290	7871	112—115	8,65	8,28
C ₂ H ₅ O	92,0	79—81	C ₂₂ H ₂₇ NO ₂	4,72	4,15	160—161	9,27	9,50	133—134	26,52	26,72	0,88	290	8300	—	—	—
C ₃ H ₇ O	92,5	87—88	C ₂₃ H ₂₉ NO ₂	3,74	3,98	145—148	9,05	9,16	107—109	25,38	25,72	0,87	290	7456	169—170	7,98	7,65
изо-C ₃ H ₇ O	45,0	54—56	C ₂₃ H ₂₉ NO ₂	3,47	3,98	149—150	8,53	9,16	183—185	25,40	25,72	0,88	—	—	—	—	—
	88,2	73—74*	C ₂₄ H ₃₁ NO ₂	3,92	3,83	150—151	8,53	8,83	155—156	25,49	25,04	0,88	290	8441	163—165	7,60	7,36
C ₅ H ₁₁ O	82,1	90—91	C ₂₅ H ₃₃ NO ₂	3,37	3,69	129—130	8,62	8,53	118—119	24,40	24,35	0,88	290	8659	—	—	—
изо-C ₅ H ₁₁ O	38,8	63—64	C ₂₅ H ₃₃ NO ₂	3,94	3,69	131—132	8,61	8,53	144—145	24,50	24,35	0,85	290	8659	155—157	6,90	7,10
	55,0	59—60	C ₂₆ H ₃₅ NO ₂	4,12	3,53	141—143	8,90	8,20	161—162	23,40	23,73	0,88	292	8527	—	—	—
C ₇ H ₁₅ O	71,1	55—57	C ₂₇ H ₃₇ NO ₂	3,95	3,43	122—125	8,10	7,99	141—142	23,20	23,10	0,86	290	7154	130—135	6,25	6,63

* По литературным данным [2], т. пл. 68—69°.

** Хроматография в тонком слое окиси алюминия, растворитель: хлороформ—спирт (30:1).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %		Гидрохлорид			Йодметилат			R _f [*]	λ	E _{max}
				N		Т. пл., °C	% Cl		Т. пл., °C	% J				
				най­дено	вычис­лено		най­дено	вычис­лено		най­дено	вычис­лено			
H	88,1	122—124	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	4,58	4,74	157—159	11,17	10,70	—	—	29,06	0,76	252	5976
HO	62,5	150—151	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	4,80	4,51	199—201	9,97	10,21	132—133	28,41	28,16	—	282	5604
CH ₃ O	46,1	118—120	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃	4,15	4,30	146—147	9,60	9,82	137—140	27,70	27,19	0,79	292	6998
C ₂ H ₅ O	62,1	84—86	C ₂₁ H ₂₅ NO ₃	4,15	4,10	158—160	9,77	9,45	176—178	25,95	26,40	0,77	292	8293
C ₃ H ₇ O	50,5	86—88	C ₂₂ H ₂₇ NO ₃	3,70	3,96	156—157	8,90	9,11	149—151	25,21	25,65	0,76	292	8096
C ₄ H ₉ O	89,5	139—140	C ₂₃ H ₂₉ NO ₃	3,60	3,84	168—169	8,91	8,79	140—142	25,43	24,95	0,74	292	7763
C ₅ H ₁₁ O	77,2	155—157	C ₂₄ H ₃₁ NO ₃	3,40	3,67	150—151	7,90	8,50	—	—	—	0,88	292	8659
<i>нзо</i> -C ₅ H ₁₁ O	76,9	143—145	C ₂₄ H ₃₁ NO ₃	3,84	3,67	167—168	8,40	8,50	187—188	24,00	24,28	0,86	292	6194

* Хроматография в тонком слое окиси алюминия, растворитель: хлороформ—спирт (30:1).

ной бане 4—5 часов. После отгонки спирта и охлаждения смесь подкислялась соляной кислотой. Образовавшиеся кристаллы α -фенил- β -морфолил-4-алкоксипропиофенона отфильтровывались, промывались эфиром и обрабатывались 40%-ным раствором едкого натра. Полученное вещество фильтровалось и перекристаллизовалось из смеси этилацетат—бензин (1:1).

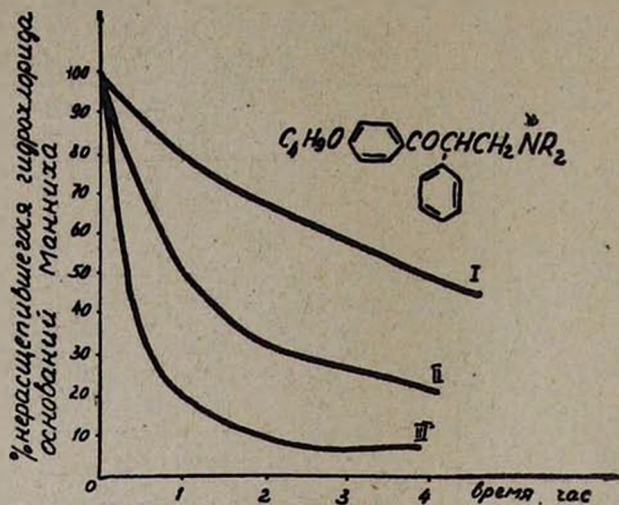


Рис. 1. Зависимость скорости расщепления α -фенил- β -амино-4-алкоксипропиофенонов от изменения амина: I — пиперидил; II — пирролидил; III — морфолил (при 100° ; $pH=4,5$).

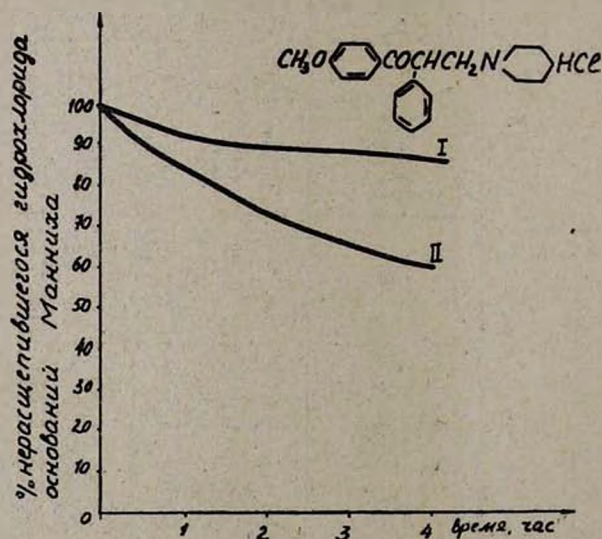


Рис. 2. Влияние pH реакционной среды на скорость расщепления гидрохлорида α -фенил- β -пиперидил-4-метоксипропиофенона при 100° : I— $pH=2,20$; II— $pH=5,01$.

Константы аминокетонов, их гидрохлоридов и йодметилатов приведены в табл. 2.

Оксимы α -фенил- β -пиперидил-4-алкоксифенилпропиофенонов. Смесь 0,0059 моля α -фенил- β -пиперидил-4-алкоксипропиофенона, 0,024 моля солянокислого гидроксилamina, 4,8 мл пиридина и 4,8 мл этилового спирта нагревалась на водяной бане 3 часа. Отгонялся растворитель до половины объема и остаток выливался на лед. Перекристаллизация из абсолютного бензола. Константы оксимов приведены в таблице 1.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

α -Ֆենիլ- β -(N-գիպերիդիլ)- և α -Ֆենիլ- β -(N-Մորֆոլիլ)-4-Ալկոքսիդրոպրոպիոններ

Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Մ. Զ. ՓԱՀԼԵՎԱՆՅԱՆ, Ս. Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ և Զ. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Շարունակելով ամինակետոնների բնագավառում կատարվող ուսումնասիրությունները պ-ալկոքսիֆենիլբենզիլկետոնների, պարաֆորմալդեհիդի և ամինի (պիպերիդին, մորֆոլին) փոխազդմամբ Մաննիխի ռեակցիայով սինթեզված են մի շարք ամինակետոններ։ Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ Մաննիխի ռեակցիան ավելի լավ է ընթանում, երբ միջավայրի $pH=8-9$ ։ Ուսումնասիրված է Մաննիխի հիմքերի հիդրոլորիդների քայքայման արագությունը։

Կինետիկական տվյալները ցույց են տվել, որ քայքայման արագությունը մեծանում է ալկոքսի խմբի ալկիլ ռադիկալի մեծացմամբ, չերմաստիճանի և միջավայրի pH -ի բարձրացմամբ։ Պիպերիդինային ածանցյալների քայքայման արագությունն ավելի ցածր է, քան պիրոլիդինային և մորֆոլինային ածանցյալներինը։

Նախնական ֆարմակոլոգիական տվյալների համաձայն ստացված α -ֆենիլ- β -պիպերիդիլ-4-տեղակալված պրոպիոֆենոնների մի քանիսի հիդրոլորիդներն ունեն ինչպես անզգայնացող, այնպես էլ թմրացնող հատկություններ։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Геворгян, М. З. Пахлеванян, С. Н. Асратян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж. (в печати).
2. О. Л. Мнджоян, Г. М. Погосян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 361 (1960).

ПРОИЗВОДНЫЕ ХИНАЛЬДИНА

XX. 3-(γ,γ -ДИХЛОРАЛЛИЛ)-4-ОКСИ(ХЛОР)-6-АМИНОХИНАЛЬДИНЫ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и Ш. А. САГАТЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 I 1970

Описан синтез 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-окси-6-ацетаминохинолина (II) и изучены некоторые превращения этого соединения.

Библ. ссылок 6.

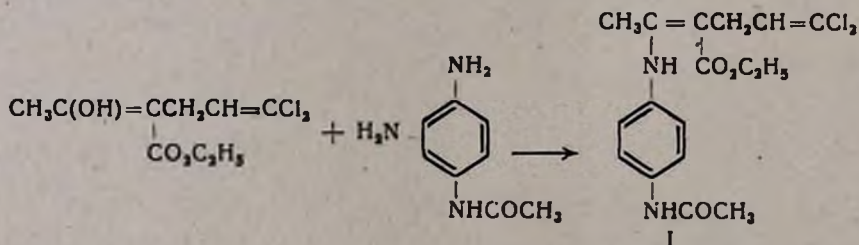
Синтез новых аминопроизводных хинолина открывает новые возможности получения биологически активных веществ этого ряда.

Ранее одним из нас были синтезированы некоторые производные 6-аминохинальдина и исследованы их превращения [1—5].

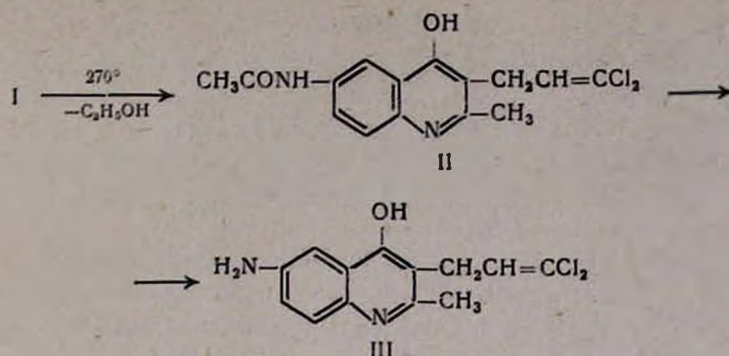
Продолжая исследования по синтезу новых производных 6-аминохинальдина, мы синтезировали 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-окси-6-аминохинолин, т. е. ввели γ,γ -дихлораллильную группу в 3-ье положение хинолинового ядра.

Для ввода аминогруппы в положение 6 хинолина существует несколько способов. Самым удобным методом является прямое введение ацетилированной аминогруппы в исходное вещество до его циклизации; этот метод и использован в настоящем синтезе.

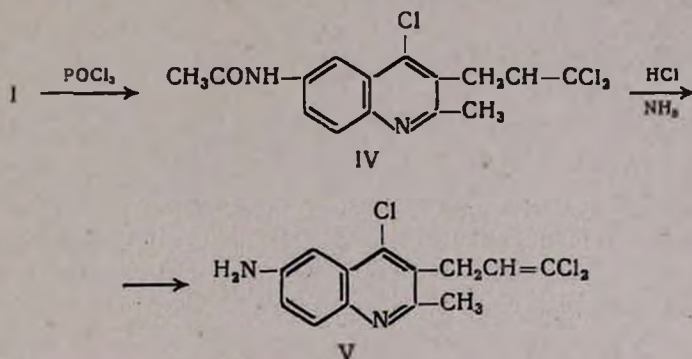
С этой целью синтезирован эфир α -(γ,γ -дихлораллил)- β -(*n*-ацетиламинофениламино)котоновой кислоты (I) взаимодействием α -(γ,γ -дихлораллил)ацетоуксусного эфира с *n*-амиоацетанилидом:



Затем кротонат I подвергнут термической циклизации. Получен 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-окси-6-ацетаминохинолин (II). Деацетилированием последнего в соляной кислоте получен хлоргидрат 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-окси-6-аминохинолина, который действием аммиака превращен в свободное основание III; растворы последнего дают фиолетово-зеленую флуоресценцию:



Взаимодействием с хлорокисью фосфора из II получен 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-хлор-6-ацетаминохинолин (IV), который при деацетилировании в соляной кислоте превращается в дихлоргидрат соответствующего 6-амино-4-хлорхинальдина; под действием аммиака из последнего получается соответствующее основание (V):



Растворы основания V флюоресцируют фиолетово-синим цветом.

Экспериментальная часть

*Этиловый эфир α -(γ,γ -дихлораллил)- β -(*p*-ацетаминифениламино)-кротоновой кислоты (I).* Смесь 23,9 г (0,1 моля) α -(γ,γ -дихлораллил)ацетоуксусного эфира, 15 г (0,1 моля) *p*-аминоацетанилида, 75 мл метилового спирта и 2—3 капель соляной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 4 часов, после чего охлаждалась. Осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из метилового спирта. Выход 32 г (86%). Белые кристаллы, т. пл. 170°. Найдено %: Cl 19,1. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: Cl 19,05.

2-Метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-окси-6-ацетаминохинолин (II). I подвергнут циклизации в вазелиновом масле при 270° по ранее описанному методу [6]. Из 11,13 г (0,03 моля) кротоната I получено 9,03 г (82,3%) II. Сероватые кристаллы, перекристаллизованные из ледяной уксусной кислоты, разлагаются при 340°. Найдено %: C 55,49; H 4,52; Cl 21,56. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: C 55,37; H 4,30; Cl 21,85.

2-Метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-окси-6-аминохинолин (III).

а) Дихлоргидрат III. 3,25 г (0,01 моля) II в 650 мл 20%-ной соляной кислоты нагревалось с обратным холодильником около 4 часов до полного растворения. Затем смесь охлаждалась и осевшие кристаллы дихлоргидрата III отфильтровывались; желтые, блестящие кристаллы, т. пл. 271°; выход 3,64 г (92,0%). Найдено %: Cl 39,4. $C_{13}H_{14}Cl_4N_2O$. Вычислено %: Cl 39,8.

б) Основание III. 1) 3,5 г дихлоргидрата III растворялось в 20 мл теплой воды, раствор отфильтровывался и подщелачивался 5%-ным NaOH до основной реакции. Образовавшийся осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из 50%-ного спирта; выход количественный, т. пл. 252°. Спиртовые, водные и этилацетатные растворы III дают синефиолетовую флюоресценцию. Найдено %: C 55,27; H 4,25; Cl 24,72. $C_{13}H_{12}Cl_2N_2O$. Вычислено %: C 55,12; H 4,34; Cl 25,10. 2) 1 г II в 30 мл 5%-ного спиртового раствора NaOH кипятился 4 часа. После удаления спирта остаток нейтрализовался разбавленной соляной кислотой. Полученная кристаллическая масса перекристаллизовывалась из 50%-ного спирта. Получено 0,78 г (94%) вещества, т. пл. 252°. Проба смеси основания III, полученного двумя путями, при определении т. пл. депрессии не дала.

2-Метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-хлор-6-ацетаминихинолин (IV).

Смесь 3,05 г (0,01 моля) II и 10 мл хлорокиси фосфора нагревалась на слабом огне до полного растворения, затем сливалась на 150 г льда. Образовавшаяся вязкая масса после тщательного перемешивания с ледяной водой выкристаллизовывалась. Осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из 50%-ного спирта. Желтоватые кристаллы; т. пл. 175—176°; выход 2,87 г (84%). Найдено %: Cl 31,24. $C_{15}H_{13}Cl_3N_2O$. Вычислено %: Cl 31,00.

2-Метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-хлор-6-аминохинолин (V). Смесь 0,5 г IV и 60 мл 20%-ной соляной кислоты нагревалась с обратным холодильником до полного растворения (3 часа). После охлаждения раствор фильтровался и нейтрализовался раствором NaOH до pH=4—5. Осаждаются мелкие хлопьевидные кристаллы желтого цвета, которые при нагревании до 200° становятся коричневыми, а выше 250° чернеют и, не плавясь, разлагаются. Анализ соответствует дихлоргидрату V. Выход 89%. Найдено %: Cl 47,29. $C_{13}H_{13}Cl_5N_2$. Вычислено %: Cl 47,40.

Водный раствор дихлоргидрата нейтрализовался аммиаком. Получено основание V. Желтые кристаллы растворяются в спиртах, разлагаются при 300°. Выход 83%. Найдено %: Cl 35,59. $C_{13}H_{11}Cl_3N$. Вычислено %: Cl 35,32.

ԽԻՆԱԼԴԻՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XX. 3-(γ,γ -ԴԻՔԼՈՐԱԼԻԼ)-4-ՕՔՍԻ(ՔԼՈՐ)-6-ԱՄԻՆԱԽԻՆԱԼԴԻՆԵՐ

Լ. Վ. ԴՅՈՒԹՈՒԴԱՂՅԱՆ Լ Շ. Ա. ՍԱՂԱԹԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

2-(γ,γ -ԴԻՔԼՈՐԱԼԻԼ)ացետաքացախաթթվի էթիլէսթերի և պ-ամինա-ացետանիլիդի փոխադրամաբ ստացվել է 2-(γ,γ -դիքլորալիլ)- β -(պ-ացետամինաֆենիլամինա)կրոտոնաթթվի էթիլէսթեր (I), որը շերմալին ցիկլիզացիալի է ենթարկվել, առաջացնելով 2-մեթիլ-3-(γ,γ -դիքլորալիլ)-4-օքսի-6-ացետամինախինոլին (II), Վերջինիս ապաացետիլմամբ ստացվել է 2-մեթիլ-3-(γ,γ -դիքլորալիլ)-4-օքսի-6-ամինախինոլին (III), II-ը ֆոսֆորի օքսիդիլորիդի հետ ունակցիալի մեջ մտցնելով ստացվել է 2-մեթիլ-3-(γ,γ -դիքլորալիլ)-4-քլոր-6-ացետամինախինոլին (IV), որը ապաացետիլմամբ փոխարկվել է 2-մեթիլ-3-(γ,γ -դիքլորալիլ)-4-քլոր-6-ամինախինոլինի (V):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, Т. З. Палоян, Арм. хим. ж., 19, 542 (1966).
2. Л. В. Гюльбудагян, Е. Е. Каплян, В. А. Григорян, Арм. хим. ж., 20, 526 (1967).
3. Л. В. Гюльбудагян, М. А. Калдрикян, Науч. тр. ЕГУ, 60, 67 (1957).
4. Л. В. Гюльбудагян, Л. М. Акоюн, С. М. Маркарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 191 (1962).
5. Л. В. Гюльбудагян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 199 (1962).
6. B. Margaret, G. Pratt, S. Archer, J. Am. Chem. Soc., 70, 4065 (1948).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XX. НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ 5-(*п*-АЛЛИЛОКСИБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИНЫ

М. А. КАЛДРИКЯН, Н. А. НЕРСЕСЯН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

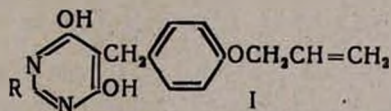
Постулило 26 III 1970

С целью изучения канцеролитических свойств циклизацней *п*-аллилоксибензилмалонового эфира с мочевиной, тиомочевиной и гидрохлоридом гуанидина получены пиримидины I (б, в, г). Взаимодействием диамида *п*-аллилоксибензилмалоновой кислоты с формамидом в присутствии этилата натрия синтезирован Ia. Нагревание I с хлоркислородом фосфора приводит к соответствующим хлорпиримидинам II. Некоторые из них переведены в моноэтиленинопириимидины.

Библ. ссылок 4.

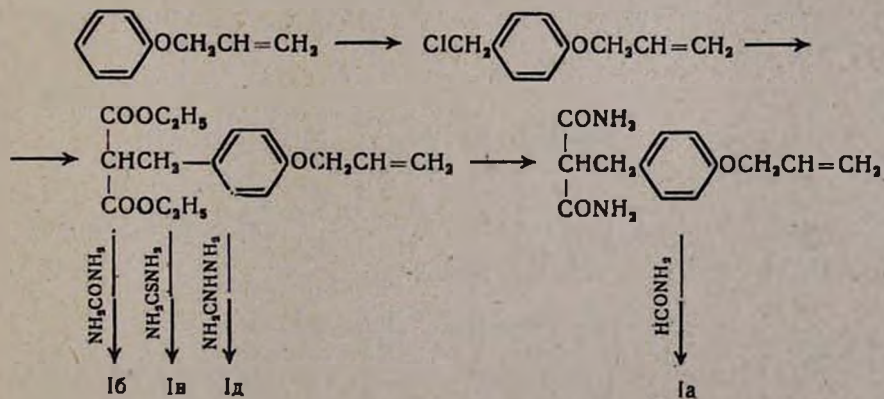
Предварительные исследования канцеролитических свойств ранее синтезированных производных пиримидина показали, что некоторые из них проявляют антибластическую активность в отношении сарком М—1, 180 и 45 [1].

В данной работе приводится синтез ряда замещенных пиримидинов с общей формулой:



а, R=H; б, R=OH; в, R=SH; г, R=SCH₃; д, R=NH₂.

Синтез I проведен по следующей схеме:

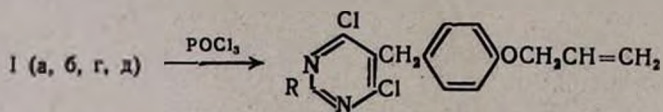


Необходимым исходным продуктом являлся аллилоксибензол, который получен по описанному в литературе способу [2]—взаимодействием фенола с бромистым аллилом в присутствии едкого натра в среде метанола. Реакция хлорметилирования аллилоксибензола проведена в условиях, описанных для пропоксибензола [3]—взаимодействием аллилоксибензола с хлористым водородом и формалином в среде бензола.

п-Аллилоксибензилмалоновый эфир синтезирован обычным способом из *п*-аллилоксибензилхлорида и малонового эфира. Циклизация последнего с мочевиной, тиомочевиной и гидрохлоридом гуанидина приводит к пиридинам I (б, в, д). Из действием йодистого метила в присутствии едкого кали переведен в метилмеркаптопроизводное Iг.

Синтез Ia осуществлен взаимодействием диамида *п*-аллилоксибензилмалоновой кислоты с формамидом в присутствии этилата натрия в среде абсолютного спирта (99,9%). Необходимый для этой реакции диамид *п*-аллилоксибензилмалоновой кислоты получен действием насыщенного метанольного раствора аммиака на *п*-аллилоксибензилмалоновый эфир с применением каталитических количеств метилата натрия.

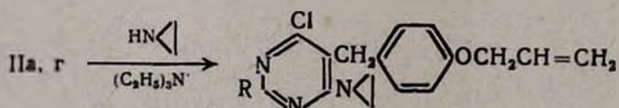
Нагревание I (а, б, г, д) со свежеперегнанной хлорокисью фосфора в присутствии пиридина (в случае а, г), диметиланилина (в случае б) или без акцептора хлористого водорода (д) приводит к получению 4,6-дихлор-, 2,4,6-трихлор-, 2-метилмеркапто-4,6-дихлор- и 2-амино-4,6-дихлор-5-(*п*-аллилоксибензил)пиридинов II:



а, R=H; б. R=Cl; г. R=CH₂S; д. R=NH₂.

Они представляют собой кристаллические вещества, чистота и индивидуальность которых проверена хроматографированием в тонком слое окиси алюминия II активности в системе диэтиловый эфир—петролейный эфир (1:5).

Введением IIа и IIг в реакцию с этиленимином в присутствии триэтиламина в абсолютном бензоле синтезированы соответствующие моноэтилениминопроизводные:



Последние получают в виде масел, кристаллизующихся при длительном стоянии в вакуум-эксихаторе.

Экспериментальная часть

п-Аллилоксибензилхлорид. В смесь 67 г (0,5 моля) аллилоксибензола, 100 мл соляной кислоты и 60 мл бензола при перемешивании и ох-

лаждении льдом до 0—2° пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Затем приливают 55 г (0,75 моля) предварительно охлажденного формалина, пропускают ток хлористого водорода еще 35—40 минут и перемешивают смесь при комнатной температуре в течение 3 часов. Отделяют водный слой от бензольного, последний 2—3 раза промывают ледяной водой и сушат безводным серноокислым натрием. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме. Выход 56 г (61,5%); т. кип. 127—128°/1 мм; d_4^{20} 1,1150; n_D^{20} 1,5461. По литературным данным [4], т. кип. 130—132°/9 мм; d_4^{20} 1,0763; n_D^{20} 1,5250.

п-Аллилоксибензилмалоновый эфир. К смеси 150 мл абсолютного спирта и 121,6 г (0,76 моля) малонового эфира при перемешивании прибавляют 8,7 г (0,38 г-ат) натрия. Смесь охлаждают до комнатной температуры и прикапывают 69,3 г (0,38 моля) *п*-аллилоксибензилхлорида. Нагревают на водяной бане в течение 10—12 часов. Отгоняют спирт, добавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат над безводным серноокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 73,2 г (63,0%); т. кип. 196—198°/1 мм; d_4^{20} 1,0828; n_D^{20} 1,4958. MR_D найдено 82,62, вычислено 81,59. Найдено %: С 66,75; Н 7,15. $C_{17}H_{22}O_5$. Вычислено %: С 66,64; Н 7,23.

Диамид п-аллилоксибензилмалоновой кислоты. 15,3 г (0,05 моля) *п*-аллилоксибензилмалонового эфира в 70 мл насыщенного аммиачного раствора метанола прибавляют к раствору метилата натрия, приготовленного из 0,11 г (0,005 г-ат) натрия и 30 мл абсолютного метанола. Смесь оставляют при комнатной температуре 96 часов. Кристаллы отфильтровывают, промывают метанолом и сушат на воздухе. Выход 8,8 г (71,0%); т. пл. 215—216°. Найдено %: С 62,59; Н 6,49; N 11,00. $C_{13}H_{16}N_2O_5$. Вычислено %: С 62,89; Н 6,49; N 11,28.

4,6-Диокси-5-(п-аллилоксибензил)пиримидин (Ia). Смесь 6,2 г (0,025 моля) диамида *п*-аллилоксибензилмалоновой кислоты, этилата натрия, приготовленного из 1,15 г (0,05 г-ат) натрия и 50 мл абсолютного этанола, и 2,5 мл свежеперегнанного формамида при перемешивании кипятят в течение 8—10 часов. Отгоняют спирт, остаток растворяют в 50 мл горячей воды. Отфильтровывают непрореагировавший диамид, фильтрат подкисляют 25—30 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты (рН 2—3). После охлаждения кристаллы отфильтровывают, промывают ледяной водой и сушат. Выход 5,1 г (82,0%); т. пл. 223—225°. Найдено %: С 65,19; Н 5,76; N 10,56. $C_{14}H_{14}N_2O_3$. Вычислено %: С 65,10; Н 5,46; N 10,84.

2,4,6-Триокси-5-(п-аллилоксибензил)пиримидин (Iб). Смесь 7,6 г (0,025 моля) *п*-аллилоксибензилмалонового эфира, 1,5 г (0,025 моля) мочевины и этилата натрия, приготовленного из 0,6 г (0,025 г-ат) натрия и 30 мл абсолютного спирта, при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 6 часов. Отгоняют спирт, приливают 50 мл воды и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. После охлаждения кристаллы отфильтровы-

вают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 4,1 г (60,3%); т. пл. 178—180° (из метанола). Найдено %: С 61,75; Н 5,31; N 10,31. $C_{14}H_{14}N_2O_4$. Вычислено %: С 61,30; Н 5,14; N 10,21.

2-Меркапто-4,6-диокси-5-(*n*-аллилоксибензил)пиримидин (Iв).

Смесь этилата натрия, приготовленного из 1,5 г (0,065 г-ат) натрия и 50 мл абсолютного этанола, 7,6 г (0,025 моля) *n*-аллилоксибензилмалонового эфира, 3 г (0,04 моля) тиомочевины при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 6—8 часов. Отгоняют спирт, добавляют 70 мл воды и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. После охлаждения кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 5,3 г (86,2%); т. пл. 142—143° (из этанола). Найдено %: N 9,85; S 10,72. $C_{14}H_{14}N_2O_3S$. Вычислено %: N 9,64; S 11,04.

2-Метилмеркапто-4,6-диокси-5-(*n*-аллилоксибензил)пиримидин (Iг).

0,56 г (0,01 моля) едкого кали при нагревании растворяют в 50 мл метанола, добавляют 2,9 г (0,01 моля) 2-меркапто-4,6-диокси-5-(*n*-аллилоксибензил)пиримидина. Затем прибавляют 2 г (0,014 моля) йодистого метила и нагревают на водяной бане в течение 1 часа. После добавления 50 мл воды выпадают кристаллы, которые отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 2,6 г (84,8%); т. пл. 233—234° (из метанола). Найдено %: N 9,06; S 10,87. $C_{15}H_{16}N_2O_3S$. Вычислено %: N 9,20; S 10,53.

2-Амино-4,6-диокси-5-(*n*-аллилоксибензил)пиримидин (Iд). Смесь 7,6 г (0,05 моля) *n*-аллилоксибензилмалонового эфира, 2,3 г (0,05 моля) гидрохлорида гуанидина и этилата натрия [из 1,7 г (0,075 г-ат) натрия и 50 мл абсолютного спирта] при перемешивании нагревают в течение 8—10 часов. Отгоняют спирт, прибавляют 50 мл воды и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют уксусной кислотой. После охлаждения кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 6,2 г (92,8%); т. пл. 241—243° (из уксусной кислоты). Найдено %: С 61,35; Н 5,97; N 15,66. $C_{14}H_{15}N_3O_3$. Вычислено %: С 61,52; Н 5,49; N 15,37.

4,6-Дихлор-5-(*n*-аллилоксибензил)пиримидин (IIа). Смесь 4,5 г (0,017 моля) Iа, 15,9 мл хлорокиси фосфора и 2,8 мл пиридина нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора в вакууме водоструйного насоса. Остаток выливают в стакан со льдом, экстрагируют эфиром и высушивают сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток кристаллизуется. Выход 3,2 г (64,0%); т. пл. 62—63° (из абсолютного спирта); R_f 0,56. Найдено %: Cl 23,87; N 9,13. $C_{14}H_{12}Cl_2N_2O$. Вычислено %: Cl 24,02; N 9,49.

2,4,6-Трихлор-5-(*n*-аллилоксибензил)пиримидин (IIб). Смесь 4,2 г (0,015 моля) Iб, 45,6 мл хлорокиси фосфора и 4,6 мл диметиламинина нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора в вакууме водоструйного насоса, остаток выливают в стакан со льдом. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход 4,4 г (89,8%); т. пл. 116—117° (из абсолютного эта-

нола); R_f 0,50. Найдено %: Cl 32,05; N 8,67. $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O$. Вычислено %: Cl 32,27; N 8,49.

2-Метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(*n*-аллилоксибензил)пиридин (IIг). Смесь 4,5 г (0,015 моля) Ig, 13 мл хлорокиси фосфора и 2,4 мл пиридина нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора в вакууме водоструйного насоса, остаток выливают в стакан со льдом, экстрагируют хлороформом. После отгонки хлороформа, остаток при прибавлении абсолютного эфира кристаллизуется. Выход 4 г (79,1%); т. пл. 85—87° (из абсолютного этанола); R_f 0,49. Найдено %: Cl 20,56; N 8,43. $C_{15}H_{14}Cl_2N_2OS$. Вычислено %: Cl 20,78; N 8,20.

2-Амино-4,6-дихлор-5-(*n*-аллилоксибензил)пиридин (IIд). Смесь 4,1 г (0,015 моля) Id и 11 мл хлорокиси фосфора кипятят в течение 6—8 часов. После отгонки избытка хлорокиси фосфора остаток выливают в стакан со льдом. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход 4,4 г (95,6%); т. пл. 145—147° (из уксусной кислоты). Найдено %: Cl 22,56; N 13,25. $C_{14}H_{13}Cl_2N_3O$. Вычислено %: Cl 22,80; N 13,50.

2-Метилмеркапто-4-хлор-6-этиленимино-5-(аллилоксибензил)пиридин. Смесь 1,7 г (0,005 моля) 2-метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(*n*-аллилоксибензил)пиридина, 0,9 мл (0,015 моля) этиленимины, 2,4 мл триэтиламина и 25 мл абсолютного бензола оставляют при комнатной температуре в течение 15 часов. Отфильтровывают осадок и отгоняют бензол. Маслообразный остаток после высушивания в вакуум-эксикаторе кристаллизуется. Кристаллы промывают петролейным эфиром. Выход 1 г (62,5%); т. пл. 46—47°. Найдено: Cl 10,30; N 12,08. $C_{17}H_{18}NClOS$. Вычислено %: Cl 10,19; N 12,07.

4-Хлор-6-этиленимино-5-(*n*-аллилоксибензил)пиридин. Получен аналогично предыдущему из 1,4 г (0,005 моля) 4,6-дихлор-5-(*n*-аллилоксибензил)пиридина, 0,9 мл (0,015 моля) этиленимины, 2,4 мл триэтиламина и 25 мл абсолютного бензола. Выход 0,9 г (60,0%); т. пл. 64—65°. Найдено %: Cl 11,52; N 13,65. $C_{16}H_{16}ClN_3O$. Вычислено %: Cl 11,75; N 13,91.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XX. ՄԻ ՔԱՆԻ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՄ 5-(պ-ԱԼԼԻԼՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐ

Մ. Հ. ԿԱԴՐԻԿՅԱՆ, Ն. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՉԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է 2,4,6-դիրքերում տարբեր ֆունկցիոնալ խմբեր պարունակող 5-(պ-ալլիլօքսիբենզիլ)պիրիմիդինների սինթեզին: Այդ նպատակով պ-ալլիլօքսիբենզիլմալոնաթթվի էսթերը միզանյութի, թիոմիզա-

նյութի և գուանիդինի հիդրոքլորիդի հետ ցիկլիզացիայի ենթարկելով սինթեզված են համապատասխան 2-տեղակալված (OH, SH, NH₂) 4,6-դիօքսի-5-(պալլիլօքսիբենզիլ)պիրիմիդիններ (I); պալլիլօքսիբենզիլմալոնաթթվի դիամիդի և ֆորմամիդի փոխադրամար ստացված է 4,6-դիօքսի-5-պալլիլօքսիբենզիլ պիրիմիդին: I-ը ֆոսֆորի օքսիդիդիդի հետ տաքացնելով փոխարկված են 4,6-դիքլորպիրիմիդինների II: Նրանցից մի քանիսն օգտագործված են մոնոէթիլենիմինապիրիմիդինների սինթեզում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Ա. Արոյան, Մ. Ա. Կալդրիկյան, Ր. Գ. Մելիկ-Օգանձյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 61 (1967); Ա. Ա. Արոյան, Մ. Տ. Կրաмер, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 218 (1967); Ա. Ա. Արոյան, Ր. Գ. Մելիկ-Օգանձյան, Բ. Դ. Գարիբձյան, Գ. Մ. Տեպանյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 21, 868 (1968); Ա. Ա. Արոյան, Ր. Գ. Մելիկ-Օգանձյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 314 (1967); Բ. Դ. Գարիբձյան, Գ. Մ. Տեպանյան, *Բիոլ. ժ. Արմենիա*, 22, 21 (1969).
2. Ա. Ա. Արոյան, *Ուսուց. տր. ԵԳՄ (քիմ. սերիա)*, 44, 58 (1954).
3. Ա. Լ. Մնձջոյան, Ա. Ա. Արոյան, *Ուսուց. տր. ԵԳՄ (քիմ. սերիա)*, 36, 21 (1952); Ա. Լ. Մնձջոյան, Ա. Ա. Արոյան, Դ. Ր. Օվսեպյան, *Իզվ. ԱՊ Արմ. ՍՍՐ, ԽՊ*, 13, 275 (1960).
4. Ա. Ա. Արոյան, *Ուսուց. տր. ԵԳՄ (քիմ. սերիա)*, 44, 55 (1954).

УДК 542.91+547.872

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ *смм*-ТРИАЗИНА

В. В. ДОВЛАТЯН и Н. Х. ХАЧАТРЯН

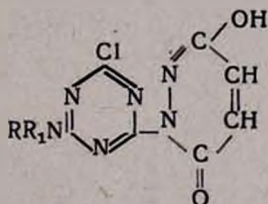
Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

Поступило 19 II 1970

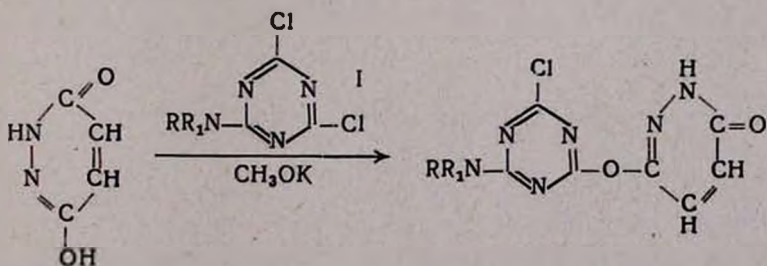
Взаимодействием 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*смм*-триазинов с гидразидом малеиновой кислоты синтезированы 2-хлор-6-алкил(диалкил)амино-4-(пиридазон-6'-ил-3)окси-*смм*-триазины; взаимодействием же 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-*смм*-триазинов с ацетилгидразином—2-хлор-4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил-(диалкил)амино-*смм*-триазины, которые переведены в соответствующие соли тирония. Расщеплением последних и последующим метилированием диметилсульфатом получены 2-метилтно-4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-*смм*-триазины.

Табл. 4, библи. ссылок 3.

В предыдущем сообщении [1] в качестве возможных гербицидов были описаны 2-хлор-4-(3-окси-пиридазон-6'-ил)-*смм*-триазины:



Синтез этих соединений был основан на конденсации 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-*смм*-триазинов с малеиновым ангидридом. Поскольку приведенные соединения являются одновременно и N-замещенными производными циклического гидразида малеиновой кислоты, было интересно получить O-замещенные производные того же гидразида. Таким образом, было намечено получить 2-хлор-6-алкил-(диалкил)амино-4-(пиридазон-6'-ил-3)окси-*смм*-триазины, синтез которых осуществлен по следующей схеме:

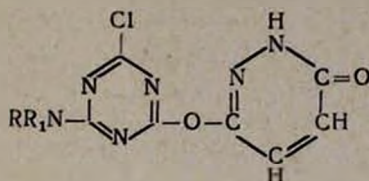


R=H, R₁=CH₃, R=H, R₁=C₂H₅, R=R₁=CH₃, R=R₁=C₂H₅

Экспериментальная часть

2-Хлор-6-алкил(диалкил)-4-(пиридазон-6'-ил-3')окси-симм-триазины. К алкоголяту, приготовленному из 0,39 г (0,01 г-ат) калия и 15 мл абсолютного метанола, прибавляют 1,12 г (0,01 моля) гидразида маленовой кислоты. Смесь при перемешивании кипятят 2 часа и по охлаждении прибавляют 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина. Затем нагревают на водяной бане в течение 6 часов. Отгоняют метанол (около 10 мл) и приливают холодной воды. Выделившийся осадок отсасывают и кипятят с бензолом (табл. 1).

Таблица 1

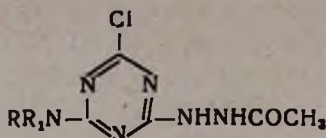


R	R ₁	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
					N		Cl	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
H	CH ₃	182—183	82	C ₈ H ₇ ClN ₆ O ₂	33,31	33,00	13,60	13,94
H	C ₂ H ₅	165—166	75	C ₉ H ₉ ClN ₆ O ₂	31,65	31,28	12,90	13,22
CH ₃	CH ₃	222—223	78	C ₈ H ₇ ClN ₆ O ₂	30,88	31,28	13,55	13,22
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	146—148	80	C ₁₁ H ₁₃ ClN ₆ O ₂	27,81	28,20	12,34	11,96

2-Хлор-4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. К смеси 0,02 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина, 5 мл диоксиана и 1,4 г (0,01 моля) углекислого калия, растворенного в 4 мл воды, при перемешивании порциями прибавляют 1,5 г (0,02 моля) ацетилгидразина. Затем нагревают при 45—47° в течение 2 часов и час при 58—60°. После охлаждения смесь выливают в 250 мл ледяной воды, выделившийся осадок отсасывают и перекристаллизовывают из 50—70%-ного этанола (табл. 2).

2-Хлор-4-(β-ацетилгидразино)-6-диметиламино-симм-триазин. Смесь 1,9 г (0,01 моля) 2-хлор-4-гидразино-6-диметиламино-симм-триазина, 1 г (0,01 моля) уксусного ангидрида и 5 мл сухого диоксиана перемешивают при 70—72° в течение 1 часа. После охлаждения приливают 20 мл ледяной воды и выпавший осадок отсасывают. Перекристаллизовывают из 60%-ного этанола. Выход 2,0 г (86,7%); т. разл. 207—208°. Найдено %: N 36,15; Cl 15,11. C₇H₁₁ClN₆O. Вычислено %: N 36,44; Cl 15,40. Т. разл. смешанной пробы вещества, полученного данным и вышеописанным способами, депрессии не дает.

Таблица 2

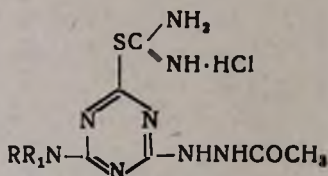


R	R ₁	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
					N		Cl	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	CH ₃	257—258	80	C ₉ H ₉ ClN ₆ O	38,50	38,79	16,65	16,39
H	C ₂ H ₅	217—218	82	C ₇ H ₁₁ ClN ₆ O	36,28	36,44	15,12	15,40
CH ₃	CH ₃	207—208	83	C ₇ H ₁₁ ClN ₆ O	36,70	36,44	15,72	15,40
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	180—181*	85	C ₉ H ₁₃ ClN ₆ O	32,25	32,49	13,40	13,73

* По литературным данным, т. пл. 172—175° [3].

Хлористые S-[4-(β-ацетилгидразино)-алкил(диалкил)амино-симм-триазилил-2]тиурунии. 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины растворяют в 10 мл абсолютного ацетона и добавляют 0,01 моля 2-хлор-4-β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и одну каплю концентрированной соляной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане в течение 3 часов. Выделившийся осадок отсасывают и промывают сухим ацетоном (табл. 3).

Таблица 3

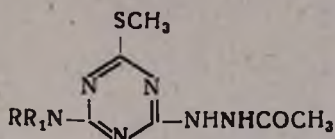


R	R ₁	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					N		Cl		S	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	CH ₃	174—175	90	C ₇ H ₁₃ ClN ₆ OS	38,00	38,28	12,45	12,20	10,94	11,28
H	C ₂ H ₅	163—164	92	C ₆ C ₁₃ ClN ₆ OS	36,35	36,54	11,65	11,58	10,68	10,44
CH ₃	CH ₃	181—182	92	C ₆ H ₁₃ ClN ₆ OS	36,45	36,54	11,45	11,58	10,10	10,44
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	158—160	93	C ₁₀ H ₁₉ ClN ₆ OS	33,15	33,48	10,15	10,61	9,65	9,26

2-Метилтио-4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. 0,01 моля хлористого S-[4-(β-ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазилил-2]тиуруния и 1,2 г (0,02 моля) 20%-ного

водного раствора едкого кали при перемешивании нагревают на водяной бане 2 часа, затем охлаждают до комнатной температуры и прикапывают 2,52 г (0,02 моля) диметилсульфата. Смесь кипятят 2 часа и по охлаждении приливают 100 мл холодной воды. Образовавшиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 50—80%-ного этанола (табл. 4).

Таблица 4



R	R ₁	Т. пл., °C	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
					S		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	182—184	70	C ₇ H ₁₂ N ₆ OS	36,52	36,84	13,86	14,03
H	C ₂ H ₅	184—186	72	C ₈ H ₁₄ N ₆ OS	35,01	34,71	13,33	13,22
CH ₃	CH ₃	190—191	75	C ₈ H ₁₄ N ₆ OS	35,19	34,71	13,58	13,22
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	140—141	75	C ₁₀ H ₁₈ N ₆ OS	30,82	31,11	12,12	11,85

ՊԵՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Լ. Ն. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կալիումի ալկոհոլատի ներկայությամբ մալեինաթթվի հիդրազիդի և 2,4-դիքլոր-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների փոխազդմամբ սինթեզված են 2-քլոր-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-4-(պիրիդազոն-6'-իլ-3')օքսի-սիմ-տրիազիններ:

2,4-Դիքլոր-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները պոտաշի ներկայությամբ ացետիլհիդրազիդի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով սինթեզված են 2-քլոր-4-β-ացետիլհիդրազինա-6-ալկիլ(դիալկիլ)-ամինա-սիմ-տրիազիններ, որոնք վեր են ածվել համապատասխան թիոլոռնիոմային աղերի վերջիններին քայքայմամբ ու հետագա մեթիլմամբ ստացված են 2-մեթիլթիո-4-(β-ացետիլհիդրազինա)-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж. (в печати).
2. Н. Н. Крашенинников, Г. В. Никитина, Химия в с/х, № 2, 32 (1968).
3. Швейц пат. 437322 (1967), [РЖ хим., 10361 (1961)]

СИНТЕЗ 3-АЛКИЛ-9,10-ДИМЕТОКСИ-11b-МЕТИЛ-1,2,3,4,6,7-ГЕКСА- ГИДРО-11bH-БЕНЗО(а)ХИНОЛИЗИНОВ

А. Г. ТЕРЗЯН, Л. В. ХАЖАКЯН, Н. А. АРУТЮНЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 26 III 1970

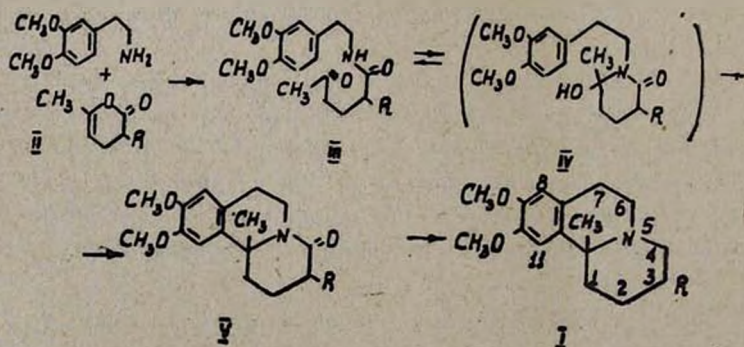
Описан синтез замещенных 9,10-диметокси-11b-метил-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бензо(а)хинолизинов, получающихся в двух стереомерных формах. Высказано предположение о пространственном строении основного стереомера.

Рис. 1, табл. 3, библи. ссылок 7.

Трициклическая система бензо(а)хинолизина является составной частью молекул эметина, берберина и других, родственных им оснований растительного происхождения. В литературе описаны также получаемые синтетически основания бензо(а)хинолизидинового строения, проявляющие анальгетическую, адrenoлитическую и психотропную активность [1].

С целью получения новых соединений этого ряда, перспективных в фармакологическом отношении, синтезированы описываемые ниже замещенные 9,10-диметокси-11b-метил-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бензо(а)хинолизины (I). Соединения I отличаются от изучавшихся ранее оснований того же строения наличием ангулярной метильной группы в положении 11b; ранее были описаны индолынные аналоги оснований I [2, 3], в ряду которых обнаружены соединения психотропного действия.

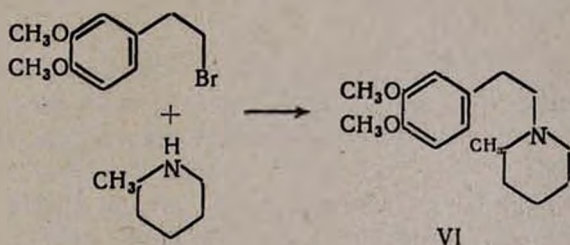
Основания I синтезированы по следующей схеме:



Конденсация гомовератрилами́на с еноллактонами α-алкил-γ-ацетилмалеиновых кислот II проводилась в эфирном растворе; гомоверат-

ритамиды III получались с выходами порядка 60—80%; все они—кристаллические вещества, за исключением соединения с $R=изо-C_4H_9$, являющегося вязким, смолообразным веществом. Циклизация амидов производилась кипячением их этанольных растворов, содержащих небольшое количество соляной кислоты; выходы продуктов, циклизации колебались в пределах 75—90%; продукты циклизации, за исключением соединения с $R=H$, являющегося кристаллическим веществом, представляли собой смолообразные вещества. Они восстанавливались алюмогидридом лития в эфирном растворе. Продукты восстановления, также являющиеся смолообразными веществами и получавшиеся с выходами в 70—80%, переводились в гигроскопические соли—гидрохлориды и йодметилаты.

Найдено, что основание, полученное восстановлением продукта циклизации с $R=H$, не поглощает водорода в присутствии платинового катализатора, что исключает строение дициклического енамина, который мог бы образоваться в результате дегидратации промежуточного карбиноламида IV и последующего восстановления амидной группы. Строение I было подтверждено на примере основания с $R=CH_3$ снятием спектра ПМР; в спектре обнаружен сигнал протонов анулярной метильной группы в виде синглета при 1,3 м. д. Единичный пик при 6,7 м. д. (сигнал протонов ароматического ядра в положениях 8 и 11) свидетельствовал об отсутствии протона при C-11a. Эти данные также исключают строение дициклического енамина и его насыщенного аналога VI. Наконец, конденсацией β -(3,4-диметоксифенил)этилбромида с α -пипеколином было синтезировано основание VI, оказавшееся отличным от основания I с $R=H$.



Тонкослойная хроматография лактамов V и оснований I с $R \neq H$ показала, что все они содержат незначительное количество примеси, по-видимому, стереомерной, имеющей во всех случаях меньшее значение R_f по сравнению с основным стереомером.

Рассмотрение ИК спектров хлороформных растворов соединений I дает основание для предварительного заключения о пространственном строении основных диастереомеров. Анулярная метильная группа и заместитель R в этих стереомерах имеют, по-видимому, *транс*-расположение. В ИК спектре основания I с $R=H$ имеются «большановские» полосы поглощения при 2745 и 2765 $см^{-1}$ (рис.), свидетельствующие о том, что это соединение имеет преимущественно более устойчивую *транс*-

конформацию хинолизидинового ядра VII, в которой ангулярная метильная группа аксиальна по отношению к обоим кольцам. Однако с появлением заместителя R (также, по-видимому, связанного аксиально) и последовательным увеличением его эффективного объема интенсивность полос поглощения в области $2700\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, в общем, постепенно уменьшается вследствие уменьшения относительной устойчивости *транс*-

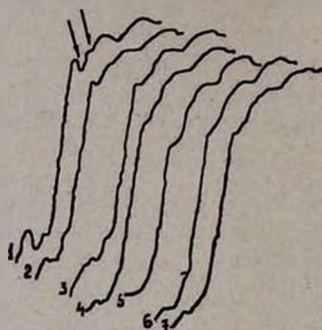
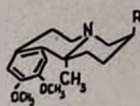
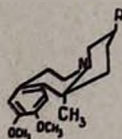


Рис.

конформации VII и увеличения доли *цис*-конформера VIII, в котором ангулярная метильная группа аксиальна только к кольцу В и оба заместителя кольца С связаны экваториально.



VII



VIII

Основания I' с $R > C_2H_5$, в спектрах которых в области $2700\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ вместо отчетливых полос поглощения имеются лишь слабые изгибы, в хлороформных растворах находятся, по-видимому, в *цис*-конформации.

Изучение пространственного строения стереомерных оснований I в настоящее время продолжается.

Экспериментальная часть

Исходный томовератриламиин получен по имеющимся в литературе прописям метилированием ванилина в вератровый альдегид, его конденсацией с нитрометаном в диметоксн-*о*-нитростирол и восстановлением последнего алюмогидридом лития. При приготовлении диметоксн-*о*-нитростирола по прописи Розенмунда [4], указывающего 69,1% выход, нам не удавалось получить продукт с выходом, превышающим 40%. Последующие опыты показали, что выход нитровинильного производного сильно повышается с понижением температуры реакции. В описываемых ниже условиях достигаются выходы, близкие к количественным.

3,4-Диметокси- ω -нитростирол. Раствор 20 г ($\sim 0,12$ моля) вератрового альдегида и 8 г ($\sim 0,13$ моля) нитрометана в 80 мл этанола охлажден до -10° и к нему при перемешивании постепенно прибавлен раствор ($\sim 0,16$ моля) едкого кали в 25 мл того же растворителя; скорость прибавления регулировалась так, чтобы температура сохранялась при $-5-0^\circ$. При той же температуре к перемешиваемой смеси добавлена охлажденная 1 н серная кислота до кислой реакции (около 400 мл). Осадок отфильтрован и промыт водой до нейтральной реакции промывных вод. Получено 24 г (96%) высушенного вещества с т. пл. 138° ; для чистого вещества в литературе указана т. пл. 140° [4].

Эноллактоны α -изопропил(изобутил)- γ -ацетилмасляных кислот [II, $R=CH(CH_3)_2$ и $CH_2CH(CH_3)_2$]. Раствор 34,2 г (0,2 моля) α -изопропил- γ -ацетилмасляной кислоты и 24 г (0,22 моля) хлористого тионила в 200 мл сухого бензола кипятился с обратным холодильником 8 часов, после чего бензол и избыток хлористого тионила отогнаны при уменьшенном давлении (водоструйный насос). Остаток перегнан в вакууме; получено 20,7 г (67,5%) бесцветной жидкости с т. кип. $74-78^\circ/1-2$ мм; d_4^{20} 1,0234; n_D^{20} 1,4649; MR_D найдено 41,65, вычислено 42,75. Найдено %: С 70,47; Н 9,30. $C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: С 70,13; Н 9,09.

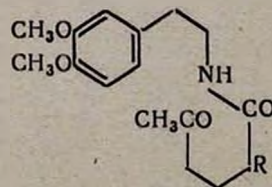
Из 27,9 г (0,15 моля) α -изобутил- γ -ацетилмасляной кислоты и 18 г (~ 17 моля) хлористого тионила в 150 мл бензола тем же путем получено 17 г (65,0%) этанол-лактона II с $R=CH_2CH(CH_3)_2$; т. кип. $99-101^\circ$ при 6 мм; d_4^{20} 0,9677; n_D^{20} 1,4586; MR_D найдено 47,91, вычислено 47,36. Найдено %: С 71,82; Н 9,87. $C_{10}O_2O_3$. Вычислено %: С 71,42; Н 9,52.

Так же получены остальные соединения II, ранее описанные в литературе [2, 5-7].

Гомовератриламиды α -алкил- γ -ацетилмасляных кислот (III). К раствору 4,52 г (0,025 моля) гомовератриламина в 100 мл сухого эфира прибавлялось 0,025 моля эноллактона II. Примерно через полчаса наблюдалось образование амида III. Смесь оставлялась на ночь, на следующий день осадок отфильтровывался, промывался небольшим количеством сухого эфира. Вещества очищались осаждением эфиром из насыщенных бензольных растворов и высушивались в вакууме. Выходы и овойства амидов III указаны в таблице 1.

3-Алкил-4-оксо-9,10-диметокси-11b-метил-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11hН-бензо(а)хинолизины (V). Раствор 0,02 моля амида III в 80 мл этанола, содержащего 2 мл концентрированной соляной кислоты, кипятился с обратным холодильником 18-20 часов. После удаления этанола маслянистый остаток растворялся в эфире, эфирный раствор промывался водой, 10%-ным раствором соды, снова водой до нейтральной реакции и высушивался. Сконцентрированный эфирный раствор фильтровался через окись алюминия, фильтр промывался эфиром и после выпаривания фильтрата оставшиеся кристаллы (V, $R=H$) или густое масло (V,

Таблица 1

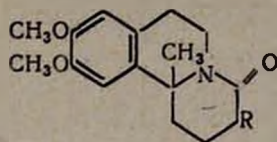


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	R _f *	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν см ⁻¹		
					C	H	N	C	H	N	C=O кетон- ная	C=O амид- ная	NH амидн.
H	85,6	76—9	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄	0,10	65,20	8,03	4,49	65,52	7,84	4,77	1710	1640	3240
CH ₃	58,5	78—81	C ₁₇ H ₂₅ NO ₄	0,30	66,88	8,60	4,30	66,44	8,14	4,56	1700	1640	3290
C ₂ H ₅	72,4	80—82	C ₁₈ H ₂₇ NO ₄	0,36	67,10	8,30	4,41	67,29	8,41	4,36	1710	1630	3290
C ₃ H ₇	85,6	113—115	C ₁₉ H ₂₉ NO ₄	0,38	68,05	8,50	4,48	68,06	8,65	4,18	1740	1670	3300
C ₄ H ₉	80,2	92—95	C ₂₀ H ₃₁ NO ₄	0,41	68,52	9,21	3,89	68,76	8,88	4,00	1705	1630	3280
изо-C ₃ H ₇	79,4	67—70	C ₁₈ H ₂₉ NO ₄	0,20	68,06	8,55	4,26	68,06	8,65	4,18	1715	1645	3250
изо-C ₄ H ₉	77,6	(смола) очень густое масло	C ₂₀ H ₃₁ NO ₄	0,66	68,93	8,57	3,71	68,76	8,88	4,00	1710	1650	3300—3350

* Окись алюминия, растворитель: хлороформ—эфир, 1:1, проявитель—пары йода.

$R \neq H$) высушивались в вакууме. Выходы и свойства лактамов V указаны в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
				C	H	N	C	H	N	
H	74,8	95—98	$C_{16}H_{21}NO_3$	70,00	7,70	4,99	69,81	7,63	5,09	0,15
CH_3	81,5		$C_{17}H_{23}NO_3$	70,72	8,12	5,00	70,58	7,95	4,84	0,31/0,48
C_2H_5	78,5		$C_{18}H_{25}NO_3$	71,56	8,01	4,98	71,28	8,25	4,61	0,52/0,64
C_3H_7	92,7		$C_{19}H_{27}NO_3$	72,30	8,72	4,64	71,93	8,51	4,41	0,44/0,53
C_4H_9	90,1		$C_{20}H_{29}NO_3$	72,40	9,00	4,49	72,50	8,76	4,23	0,48/0,60
изо- C_3H_7	77,8		$C_{19}H_{27}NO_3$	71,83	8,80	4,29	71,93	8,51	4,41	0,4/0,60
изо- C_4H_9	72,3		$C_{20}H_{29}NO_3$	72,26	8,51	4,61	72,50	8,76	4,23	0,52/0,64

* Окись алюминия, растворитель — эфир, проявитель — пары йода.

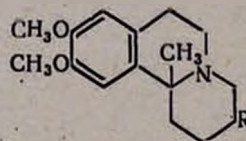
Большие значения R_f — интенсивные пятна, меньшие значения — примеси.

3-Алкил-9,10-диметокси-11b-метил-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бензо(а)хинолизины (I). Раствор 0,02 моля лактама V в 50 мл сухого эфира при перемешивании прибавлялся по каплям к раствору 3 г (0,78 моля) алюмогидрида лития в 100 мл эфира. Смесь кипятилась 12 часов и после охлаждения разлагалась разбавленным раствором едкого натра. Эфирный раствор продукта восстановления обрабатывался разбавленной соляной кислотой, кислый экстракт промывался эфиром, подщелачивался едким кали и вновь обрабатывался эфиром. От высушенного над едким кали раствора отгонялась большая часть эфира и оставшийся раствор фильтровался через окись алюминия. После полного удаления эфира оставшееся пустое масло высушивалось в вакууме над едким кали. Гидрохлориды и йодметилаты оснований I осаждались из эфирных растворов (табл. 3).

ПМР спектр основания I с $R=CH_3$ снят на приборе JNM-4H-100, эталон — тетраметилсилан*. Сигнал при 6,7 м. д. (протоны СН-групп С-8 и С-11), дуплет при 3,8—3,85 м. д. (протоны метоксильных групп при С-9 и С-10), мультиплет при 2,5—2,9 м. д. (протоны метиленовых групп С-4 и С-6), мультиплет при 1,3—1,8 м. д. (сигналы протонов при С-1, С-2 и С-7), синглет при 1,3 м. д. (протоны ангулярной метильной группы при С-11h), триплет при 0,9—1,2 м. д. (протоны метильной группы при С-3).

* Снят в ИХПС АН СССР Н. Д. Абдулаевым, которому авторы выражают благодарность.

Таблица 3



R	Выход, %	Молекулярная формула	n_D^{20}	R_f^{**}	Найдено, %			Вычислено, %			Гидрохлорид***		Йодметилат***	
					C	H	N	C	H	N	Cl, %		J, %	
											найденно	вычислено	найденно	вычислено
H*	86,1	$C_{16}H_{23}NO_2$	1,5602	0,35	73,31	8,49	5,40	73,56	8,81	5,36	12,19	11,93	31,30	31,51
CH ₃	77,6	$C_{17}H_{25}NO_2$	1,5482	0,51/0,81	74,35	9,02	5,19	74,18	9,09	5,09	11,06	11,30	30,58	30,40
C ₂ H ₅	73,0	$C_{18}H_{27}NO_2$	1,5332	0,68/0,83	74,82	8,98	4,90	74,74	9,34	4,84	11,13	10,76	29,09	29,46
C ₃ H ₇	85,7	$C_{19}H_{29}NO_2$	1,5368	0,68/0,88	75,70	10,00	5,10	75,24	9,57	4,62	10,18	10,45	27,74	28,53
C ₄ H ₉	80,4	$C_{20}H_{31}NO_2$	1,5380	0,71/0,88	76,05	10,03	4,62	75,71	9,77	4,41	10,45	10,04	28,11	27,62
изо-C ₃ H ₇	78,8	$C_{19}H_{29}NO_2$	1,5378	0,52/0,84	75,71	9,22	4,56	75,24	9,57	4,62	10,75	10,45	28,99	28,53
изо-C ₄ H ₉	78,2	$C_{20}H_{31}NO_2$	1,5342	0,68/0,9	76,05	9,80	3,99	75,71	9,77	4,41	10,62	10,04	27,99	27,62

* Пикрат, т. пл. 191—195°. Найдено %: N 10,88; $C_{16}H_{23}NO_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$. Вычислено %: N 11,42.

** Окись алюминия, растворитель—эфир, проявитель—пары йода.

Большие значения R_f — интенсивные пятна, меньшие значения — примеси.

*** Гидрохлорид и йодметилат гигроскопичны.

N-[(β -3,4-Диметоксифенил)этил]- α -пипеколин (VI). Смесь 1,22 г (0,005 моля) β -(3,4-диметоксифенил)этилбромид, 0,99 г (0,01 моля) α -пипеколина и 50 мл абсолютного эфира нагревалась в автоклаве при 120—140° в течение 6 часов. Охлажденная смесь обработана разбавленной соляной кислотой, кислый экстракт промыт эфиром, подщелочен едким натром и вновь обработан эфиром. После удаления эфира оставшееся масло нагревалось в вакууме до 110° для полного удаления примесей α -пипеколина. Получено вязкое смолообразное вещество. Найдено %: N 4,88. $C_{16}H_{25}NO_2$. Вычислено %: N 5,32. Пикрат (из спирта), т. пл. 137—141°. Найдено %: N 11,79. $C_{16}H_{25}NO_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$. Вычислено %: N 11,49.

3-ԱԼԿԻԼ-9,10-ԴԻՄԵԹՕԲՈՒՄԻ-11Ե-ՄԵԹԻԼ-1,2,3,4,6,7-ԶԵԲՍԱԶԻԴԻՐՈ-
11ԵՆ-ԲԵՆԶՈ(α)ԽԻՆՈԼԻԶԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Ա. Գ. ԲԵՐԶՅԱՆ, Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ, Ն. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության նպատակով սինթեզվել են անգույն մեթիլ խումբ ունեցող մի քանի տեղակալված հեքսահիդրոբենզո(α)-խինոլիզիններ (I):

Այդ միացություններն ստացվել են α -ալկիլ- γ -ացետիլկարազաթթուների էնոլակտոնների հետ համովերատրիլամինի կոնդենստով, գոյացող համովերատրիլամինների ցիկլացումով՝ տրիցիկլիկ լակտամների, և վերջիններիս վերականգնումով՝ լիթիումի ալյումահիդրիդով:

Հանդիպական սինթեզի և ՊՄՌ ու ԻԿ սպեկտրների միջոցով պարզաբանված է սինթեզված հիմքերի կառուցվածքը և ստացված են այդ հիմքերի հիմնական ստերեոմերների տարածական կառուցվածքի վերաբերյալ նախնական տվյալներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Gootjes, W. Th. Nauta, Rec. trav. chim., 84, 1183, 1427 (1965); 85, 491, 966 (1966).
2. Փ. Ր. Շիրոյան, Լ. Վ. Հաջաօյան, Ա. Ր. Մկրտչյան, Ա. Գ. Թերջյան, Գ. Դ. Կաթեօյան, Արմ. քիմ. ժ., 20, 649 (1967).
3. Փ. Ր. Շիրոյան, Ա. Գ. Թերջյան, Լ. Վ. Հաջաօյան, Գ. Դ. Կաթեօյան, տեղ. 21, 44 (1968).
4. K. W. Rosenmund, Ber., 43, 3415 (1910).
5. D. Vorländer, A. Kndttsch, Lieb. Ann., 294, 319 (1897).
6. Մ. Գ. Զալյան, Մ. Դ. Դանյան, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 121 (1965).
7. Մ. Գ. Զալյան, Յ. Ա. Արությունյան, Ր. Օ. Թորչյան, Օ. Ա. Տարկյան, Մ. Դ. Դանյան, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 600 (1965).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

А. П. БОЯХЧЯН, Л. Л. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

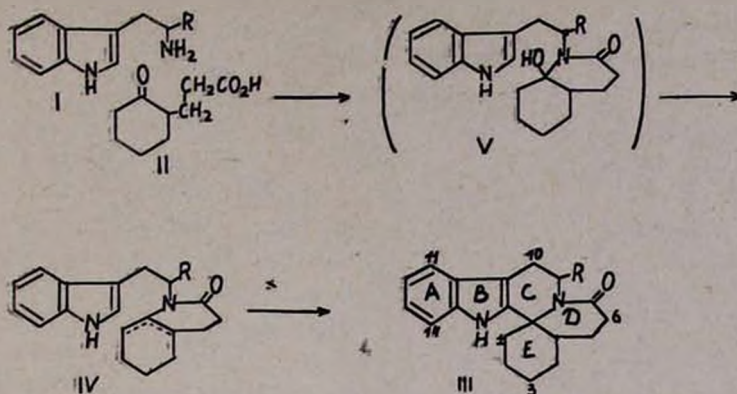
Поступило 26 III 1970

Описан синтез оснований бенз(й)индола(2,3-й)хинолизинового строения, являющихся индольными аналогами эритриновых алкалоидов.

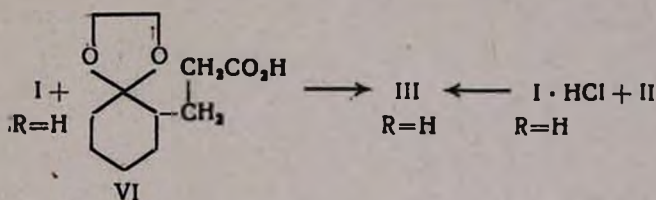
Библ. ссылок 5.

Эритроновые алкалоиды, в отличие от других природных и синтетических мышечных релаксантов, проявляют курареподобное действие не в кватернизированном состоянии, а в виде гидрохлоридов третичных оснований.

Основным структурным фрагментом эритриновых алкалоидов является трициклическая бенз(і)индолизиновая система, конденсированная в ароматических алкалоидах этой группы с бензольным кольцом. Синтетически получены индольные аналоги эритриновых алкалоидов, в которых бенз(і)индолизиновая система конденсирована не с бензольным, а индольным ядром [1—3]. По аналогии с этими синтезами следовало ожидать, что конденсация триптамина (I, R=H) с β-(2-оксоциклотексил)-пропионовой кислотой (II) приведет к образованию пентациклического лактама (III, R=H) с шестичленным кольцом D. Продукт 5-часового кипячения соединений I (R=H) и II в кислом растворе, полученный с умеренным выходом, по составу соответствовал формуле III (R=H), но с реактивом Эрлиха давал розовое окрашивание, что указывало на наличие свободного α-положения индольного ядра. Кроме того, в ИК спектре этого соединения наряду с полосами поглощения амидного карбонила и индольной иминогруппы была найдена полоса поглощения изолированной двойной связи. Эти данные указывают на то, что продукт конденсации является ненасыщенным лактамом IV (R=H) с незамкнутым кольцом C, образовавшимся в результате дегидратации промежуточного карбиноламида V (R=H). Замыкание кольца C было осуществлено кипячением солянокислого метанольного раствора соединения IV (R=H). В ИК спектре лактама III (R=H), полученного с хорошим выходом, имелись полосы поглощения индольной иминогруппы и амидного карбонила.

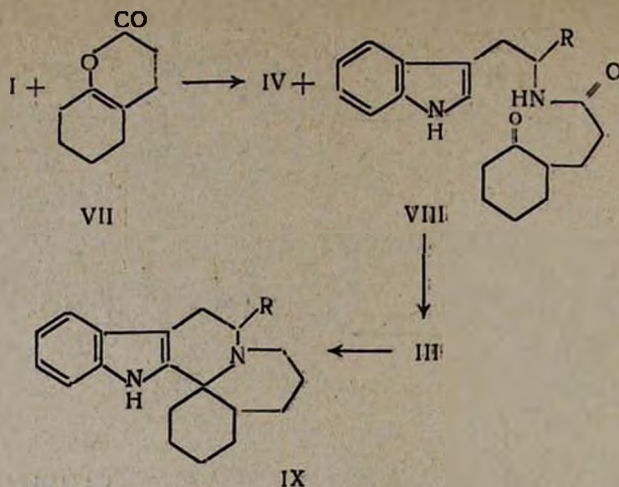


Тот же лактам III ($R=H$) получен высокотемпературной конденсацией кетокислоты II с гидрохлоридом триптамина в отсутствии растворителя, а также конденсацией свободного основания триптамина с этиленкеталем VI той же кетокислоты, полученным катализированием этилового эфира кетокислоты с последующим щелочным гидролизом эфира; однако выходы лактама III ($R=H$) и в этих случаях были малы.



Значительно более высоких выходов этого соединения удалось достигнуть конденсацией триптамина с эноллактоном VII кислоты II в более умеренных условиях—в кипящем бензоле. В этих условиях было выделено два продукта, один из которых (образовавшийся с небольшим выходом) оказался ненасыщенным лактамом IV ($R=H$). Второй продукт, полученный с выходом в 69%, представлял собой относительно низкоплавкое вещество, в ИК спектре которого были обнаружены полосы поглощения кетонной и амидной карбонильных групп, а также индольной иминогруппы. Строение этого соединения—триптамида β -(2-оксоциклогексил)пропионовой кислоты VIII ($R=H$), было подтверждено щелочным гидролизом в исходные амин и кислоту. Кипячением солянокислого метанольного раствора триптамида VIII ($R=H$) с 90% выходом получен лактам III ($R=H$):

Во восстановление лактама III ($R=H$) алюмогидридом лития с высоким выходом получен 1,2,3,4,4а,5,6,7,9,10-декагидробенз(j)индоло-(2,3-н)хинолизин IX ($R=H$), охарактеризованный в виде гидрохлорида и йодметилата.



По той же схеме, конденсацией α -метилтриптамина I ($R=CH_3$) с эноллактоном VII с последующей циклизацией и восстановлением продуктов конденсации получено основание IX ($R=CH_3$).

Экспериментальная часть

7-Оксо-1,2,3,4,4a,5,6,7,9,10-декагидробенз(j) индоло(2,3-h)хинолизин III ($R=H$). а) Смесь 9 г (0,056 моля) триптамина, 9,5 г (0,056 моля) β -(2-оксоциклогексил)пропионовой кислоты [4] и 120 мл сухого ксилола кипятилась в атмосфере азота 5 часов. Ксилол частично удален, остаток растворен в хлороформе, раствор промыт разбавленным раствором соды, водой, разбавленной соляной кислотой, вновь водой и высушен. Масло, оставшееся после отгонки растворителя, закристаллизовалось при растирании с петролевым эфиром. Перекристаллизацией из метанола получено 7,8 г (47%) светло-желтых кристаллов неопределенного лактама IV с т. пл. 198° ; R_f 0,67 (окись алюминия, хлороформ—этанол, 9:1). Найдено %: С 77,64; Н 7,80; N 9,54. $C_{19}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 77,55; Н 7,48; N 9,52. ИК спектр: ν 1600—1620 cm^{-1} (C=C изолир.), 1635 cm^{-1} (CO амидн.), 3230 cm^{-1} (NH индольн.).

Раствор 10 г (0,034 моля) лактама IV ($R=H$) в 500 мл метанола, содержащего 10 мл концентрированной соляной кислоты, кипятился 5 часов. После удаления большей части метанола получено 9,1 г (91%) кремового цвета кристаллов лактама III ($R=H$) с т. пл. 287° ; R_f 0,74 (окись алюминия, хлороформ—этанол, 9:1). Найдено %: С 78,01; Н 7,70; N 9,42. $C_{19}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 77,55; Н 7,48; N 9,52. ИК спектр: ν 1665—1670 cm^{-1} (CO амидн.), 3360 cm^{-1} (NH индольн.).

б) Смесь 4,1 г (0,02 моля) гидрохлорида триптамина и 3,5 г (0,02 моля) кетокислоты II нагревалась в токе азота при 180° 5 часов.

Реакционная смесь обработана хлороформом, значительное количество продукта не растворилось в хлороформе. После обработки хлороформного раствора (см. выше) и удаления растворителя получено 1,3 г (21,6%) вещества с т. пл. 287°, смешанная проба которого с соединением III ($R=H$), описанным выше, плавилась без депрессии.

в) Этиловый эфир β -(2-оксоциклогексил)пропионовой кислоты получен с выходом 17,3 г (75%) кипячением 20 г (0,11 моля) кетокислоты II с 60 мл безводного спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты; т. кип. 148—150°/8 мм.

Этиленкеталь β -(2-оксоциклогексил)пропионовой кислоты приготовлен кипячением с водоотделителем смеси 17,3 г эфира кетокислоты II, 17,3 мл этиленгликоля, 0,6 г *p*-толуолсульфокислоты и 170 мл бензола до полного прекращения выделения воды. После обычной обработки реакционной смеси получено 11,5 г (54,5%) кетальэфира, перегоняющегося при 157—160°/8 мм; d_4^{20} 1,0800; n_D^{20} 1,4681; M_{R_D} найдено 62,38, вычислено 62,77. Найдено %: C 64,40; H 9,05. $C_{12}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 64,46; H 9,09.

Омылением 13 г (0,053 моля) кетальэфира, 150 мл 4%-ного метанольного раствора едкого кали получено 4,7 г (40,8%) кетала VI кислоты II с т. кип. 185—187°/5 мм; d_4^{20} 1,1380; n_D^{20} 1,4850; M_{R_D} найдено 53,95, вычислено 53,42. Найдено %: C 61,78; H 8,40; $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 61,68; H 8,41.

Смесь 7 г (0,028 моля) кетала VI и 4,6 г (0,028 моля) триптамина нагревалась в токе азота при 180° 5 часов. Продукт растворен в хлороформе и хлороформный раствор обработан, как в предыдущих опытах. Получено 3,95 г (46,7%) соединения с т. пл. 287°, идентичного с образцами лактама III ($R=H$), описанными выше.

Эноллактон β -(2-оксоциклогексил)пропионовой кислоты (VII) получен с выходом в 85% по прописи Шушериной с сотрудниками [5], кипячением кетокислоты II с уксусным ангидридом.

Триптамид β -(2-оксоциклогексил)пропионовой кислоты VIII ($R=H$). Смесь 7 г (0,046 моля) эноллактона VII, 7,35 г (0,046 моля) триптамина и 100 мл сухого бензола кипятилась в токе азота 4 часа, после чего оставлена на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтрованы, промыты на фильтре разбавленным раствором соды, затем водой, разбавленной соляной кислотой и снова водой. Получено 2 г (14,8%) вещества с т. пл. 198°, не дающего депрессии температуры плавления с описанным выше ненасыщенным лактамом IV ($R=H$).

Бензольный раствор промыт раствором соды, соляной кислотой, водой и высушен. Масло, оставшееся после удаления бензола, закристаллизовалось. Вещество очищено пропусканием его хлороформного раствора через колонку с окисью алюминия. После удаления хлороформа получено 10 г (69,8%) кристаллов триптамида VIII ($R=H$) с т. пл. 107°; R_f 0,45 (окись алюминия, хлороформ—этанол, 9:1). Найдено %: C 72,95; H 7,55; N 8,82. $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Вычислено %: C 73,07;

Н 7,69; N 8,97. ИК спектр: ν 1640 см^{-1} (СО амидн.), 1685—1700 см^{-1} (СО кетонн.), 3270—3280 см^{-1} (NH индольн.).

Смесь 1 г (0,0032 моля) триптамида VIII ($R=H$), растворенного в 5 мл спирта, и раствора 1 г едкого натра в 5 мл воды кипятится 3 часа. После отгонки спирта щелочной раствор подкислен и экстрагирован этилацетатом. Масло, оставшееся после отгонки растворителя (0,3 г), при растирании с петролевым эфиром закристаллизовалось; т. пл. 59°. Семикарбазон кетокислоты II плавился при 176° и не давал депрессии температуры плавления с заведомым образцом.

Лактам III ($R=H$). г) Раствор 10 г триптамида VIII ($R=H$) в смеси 500 мл метанола и 10 мл концентрированной соляной кислоты кипятится 5 часов. После удаления метанола остаток отфильтрован. Получено 8,5 г (90%) лактама III ($R=H$) с т. пл. 287°, идентичного с описанными выше образцами.

7-Оксо-9-метил-1, 2, 3, 4, 4а, 5, 6, 7, 9, 10-декагидробенз (j) индоло-(2,3-н)хинолизин III ($R=CH_3$). Описанным выше способом из 11 г (0,06 моля) α -метилтриптамина и 9,6 г (0,06 моля) эноллактона VII в 150 мл сухого бензола получено 6,8 г (33%) α -метилтриптамида VIII ($R=CH_3$) с т. пл. 80°. [Найдено %: С 73,40; Н 8,04; N 8,43. $C_{30}H_{28}N_2O_2$. Вычислено %: С 73,61; Н 7,97; N 8,58. ИК спектр: ν 1640—1650 см^{-1} (СО амидн.), 1700—1720 см^{-1} (СО кетонн.), 3200 см^{-1} (NH индольн.)] и 3,8 (19,5%) непредельного лактама IV ($R=CH_3$) с т. пл. 165° [Найдено %: С 78,38; Н 7,91; N 9,07. $C_{30}H_{24}N_2O$. Вычислено %: С 77,92; Н 7,79; N 9,09. ИК спектр: ν 1615 см^{-1} (C=C изолир.), 1635 см^{-1} (СО амидн.), 3320 см^{-1} (NH индольн.)].

Кипячением солянокислого метанольного раствора соединений VIII ($R=CH_3$) и IV ($R=CH_3$) получен лактам III ($R=CH_3$) с т. пл. 218°; R_f 0,72 (окись алюминия, хлороформ—этанол, 9:1); Найдено %: С 77,35; Н 7,54; N 9,03. $C_{30}H_{24}N_2O$. Вычислено %: С 77,92; Н 7,79; N 9,09. ИК спектр: ν 1650 см^{-1} (СО амидн.), 3230 см^{-1} (NH индольн.).

1,2,3,4,4а,5,6,7,9,10-Декагидробенз (j) индоло-(2,3-н)хинолизин IX ($R=H$). К раствору 4,56 г (0,12 моля) алюмогидрида лития в 200 мл эфира при перемешивании прибавлен раствор 8,82 г (0,03 моля) лактама III ($R=H$) в 50 мл диоксана, 80 мл анизол и 150 мл сухого эфира. Смесь кипятится с обратным холодильником 16 часов, после чего разложена 30 мл воды. Раствор отфильтрован, фильтр промыт эфиром, присоединенным к основному раствору. После частичного удаления растворителей прибавлением эфирного раствора хлористого водорода осаждено 9,3 г (97,7%) гидрохлорида продукта восстановления. Гидрохлорид переведен в основание, очищенное возгонкой в вакууме; чистое основание—светло-желтые кристаллы с т. пл. 69—70°. Молекулярный вес (определен масс-спектрометрически) 280. Найдено %: С 80,95; Н 8,48; N 9,49. $C_{19}H_{24}N_2$. Вычислено %: С 81,42; Н 8,57; N 10,00. ИК спектр: ν 3400—3420 см^{-1} (NH индольн.). **Гидрохлорид** (из эфира), т. пл. 223°. Найдено %: Cl 11,20, $C_{19}H_{24}N_2 \cdot HCl$. Вычис-

лено %: Cl 11,28. *Йодметилат* (из эфира), т. пл. 189—190°. Найдено %: J 30,67. $C_{19}H_{24}N_2 \cdot CH_3J$. Вычислено %: J 30,09.

9-Метил-1,2,3,4,4а,5,6,7,9,10-декагидробенз(j)индол(2,3-h)хинолизин, IX ($R=CH_3$). Описанным выше способом, восстановлением 3,8 г (0,012 моля) лактама III ($R=CH_3$), 1,8 г (0,048 моля) алюмогидрида лития, получено 3,6 г (90,9%) гидрохлорида основания. Свободное основание, очищенное возгонкой в вакууме, плавится при 51—52°. Найдено %: C 81,13; H 8,75; N 9,48. $C_{20}H_{26}N_2$. Вычислено %: C 81,63; H 8,84; N 9,52. ИК спектр: ν 3200 $см^{-1}$ (NH индольн.). *Гидрохлорид* (из эфира), т. пл. 198°. Найдено %: Cl 10,57. $C_{20}H_{26}N_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 10,74.

ԻՆԴՈՒԼ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXXI. ԷՐԻՏՐԻՆԱՅԻՆ ԱԼԿԱԼՈՒԴՆԵՐԻ ԻՆԴՈՒԱՅԻՆ ՀԱՄԱՆՄԱՆՆԵՐ ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ D ՕՂԱԿՈՎ

Ա. Փ. ԲՈՑԱԽՉՅԱՆ, Լ. Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Գ. Յ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Էրիտրինային ալկալոիդները, ի տարբերություն մյուս բնական և սինթետիկ մկանային ռեկաքսանտների, ցուցաբերում են կուրարենման ազդեցություն ոչ թե կվատերացրած վիճակում, այլ երրորդային հիմքերի հիդրոքլորիդների հեղուկ և դրա շնորհիվ օգտագործվում են բերանով:

Էրիտրինային ալկալոիդների կառուցվածքի հիմքում ընկած է բենզոլի կամ չհագեցած լակտոնային օղակի հետ կոնդենսված տրիցիկլիկ բենզ(і)-ինդոլիզինային սիստեմը: Էրիտրինային ալկալոիդների ինդոլային համանմաններում, որոնք ի դեպ, չեն գտնված բնության մեջ, այլ ստացված են սինթետիկ ճանապարհով, տրիցիկլիկ բենզ(і)ինդոլիզինային սիստեմը կոնդենսված է ինդոլի կորիզի հետ:

Ներկա հոդվածում նկարագրված են էրիտրինային ալկալոիդների այնպիսի ինդոլային համանմաններ, որոնց D օղակը վեցանդամանի է, այսինքն ինդոլի կորիզը կոնդենսված է տրիցիկլիկ բենզ(і) խինուլիզինային սիստեմի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Mondon, G. Hasselmayer, Chem. Ber., 92, 2552 (1959).
2. А. П. Бояхчян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 23, 65 (1970).
3. А. П. Бояхчян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 22, 1099 (1969).
4. H. E. Baumgarten, R. L. Elfert, J. Am. Chem. Soc., 75, 3015 (1953).
5. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, М. Ю. Лурье, ЖОХ, 28, 750 (1956).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.973.8+678.744.422

СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ
СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

V. РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА

В. К. БОЯДЖЯН, В. К. ЕРИЦЯН, А. Е. АКОПЯН,
В. А. ДАДОЯН и Л. Р. МУСАЕЛЯНЕреванский отдел научно-исследовательского и проектного института
полимеризационных пластмасс

Поступило 2 X 1969

Изучен процесс регенерации отработанного угольного цинкацетатного катализатора в интервале температур 600—900° в токе водяного пара в условиях кипящего слоя. Определены оптимальные технологические параметры процесса. Показано, что активность и срок службы регенерированного катализатора практически не отличаются от активности и срока службы свежего катализатора.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 7.

При синтезе винилацетата из ацетиленов и уксусной кислоты в паровой фазе катализатор—ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь, постепенно теряет свою активность.

Потеря активности катализатора происходит в основном вследствие: 1) закупорки пор катализатора высококипящими и смолистыми продуктами, образующимися в процессе синтеза винилацетата, значительно уменьшающей удельную поверхность катализатора; 2) снижения содержания ацетата цинка в катализаторе за счет уноса его с поверхности катализатора контактными газами и отравления катализатора каталитическими ядами, незначительные количества которых содержатся в исходных компонентах и возникают при синтезе.

Вопрос регенерации цинкацетатного отработанного катализатора в литературе мало освещен; имеются в основном патентные данные. Так, например, предлагается регенерацию осуществлять механическим удалением внешнего слоя катализатора при помощи вращающегося барабана или виброгрохота [1], в псевдоожигенном слое в токе водяного пара или инертного газа при 800—900° [2—4] с последующей обработкой катализатора уксусной кислотой для перевода образующихся при этом окиси или гидроксиды цинка в ацетат цинка, обработкой катализатора винилацетатом при 60° и давлении 82 мм рт. ст. с последующим охлаждением и продувкой азотом [5], продувкой азотом и пропиткой катализатора дополнительным количеством раствора ацетата цинка [6].

Однако, по нашим данным, регенерацию отработанного катализатора целесообразно осуществлять в две стадии. Сначала необходимо восстановить удельную поверхность катализатора, что достигается обра-

боткой отработанного катализатора водяным паром при высоких температурах. При этом происходит разложение смолистых продуктов с образованием летучих веществ, которые удаляются водяным паром. Одновременно разлагаются и улетучиваются адсорбированные каталитические яды.

После освобождения поверхности катализатора следует восстановить содержание ацетата цинка в нем до первоначального обработкой катализатора уксусной кислотой для перевода образующейся окиси цинка в ацетат цинка и затем пропиткой водным раствором ацетата цинка с последующей сушкой, как это делается при изготовлении свежего катализатора.

Об эффективности регенерации отработанного катализатора судили по результатам измерения удельной поверхности, а также по активности и сроку службы регенерированного катализатора.

Экспериментальная часть

Регенерации подвергались образцы отработанных катализаторов синтеза винилацетата с промышленной установки. Первая серия опытов посвящалась изучению возможности регенерации поверхности отработанного катализатора от смолистых образований и зависимости восстановления поверхности от температуры и продолжительности процесса. Опыты проводились на укрупненной лабораторной установке в «кипящем» слое отработанного катализатора.

В качестве ожижающего и регенерирующего агента был использован водяной пар с температурой 500—900°.

Регенерация катализатора водяным паром проводилась при следующих параметрах: скорость подачи воды 0,25—0,3 л/час, температура 600—900°, продолжительность регенерации 1—4 часа. Схема укрупненной лабораторной установки регенерации поверхности отработанного катализатора показана на рисунке 1. Испаритель, подогреватель и реактор представляют единую изогнутую кварцевую трубку с диаметром 50 мм. Реактор отделен от остальной части трубки пористой стеклянной пластинкой, на которую засыпался отработанный катализатор в количестве 0,5 л. Испаритель нагревался электронагревательной спиралью 8, намотанной на наружную стенку, а температура в испарителе регулировалась при помощи автотрансформатора 9. Вода подавалась с таким расчетом, чтобы образующийся пар мог привести катализатор в псевдокипящее состояние (скорость пара в реакторе составляла 15—20 см/сек).

Реактор нагревался электронагревательной спиралью, намотанной на наружную стенку реактора, а температура в реакторе регулировалась автотрансформатором 10. Замер температуры в испарителе, подогревателе и в средней зоне катализатора производился при помощи термомпар 5,7, показания которых регистрировались на потенциометре.

Выхлопные газы через верх реактора выбрасывались в атмосферу. После окончания процесса регенерации катализатор выгружался из реактора при помощи азота. Результаты изображены в виде графика (рис. 2) Повышение температуры пара до 800° приводит к увеличению удельной поверхности катализатора. Дальнейшее повышение температуры до 900° , наоборот, несколько снижает поверхность катализатора. Из данных рисунка видно также, что увеличение продолжительности обработки катализатора паром до 3 часов увеличивает удельную поверхность отработанного катализатора, а дальнейшее увеличение времени обработки на поверхность катализатора практически влияния не оказывает.

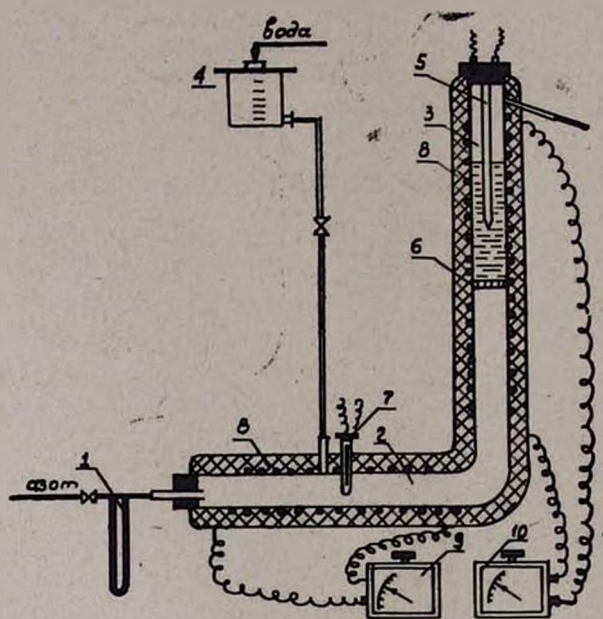


Рис. 1. Принципиальная схема установки регенерации отработанного катализатора в кипящем слое. 1 — реометр; 2 — испаритель-подогреватель; 3 — реактор; 4 — мерник воды; 5 — термопара реактора; 6 — сетка; 7 — термопара испарителя; 8 — нагревательные спирали; 9, 10 — автотрансформаторы.

Удельная поверхность определялась в динамических условиях по изотерме адсорбции паров бензола по формуле

$$S = V_m N_A \cdot S_m,$$

где S_m — площадь, занимаемая молекулой адсорбата в плотном монослое, м^2 ; V_m — объем адсорбированного газа в плотном монослое, моль/г ; N_A — число Авогадро.

Величина V_m определялась по уравнению БЭТ [7]:

$$\frac{P}{P_s V \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_s},$$

где V — объем адсорбированного пара при нормальных условиях; V_m — значение, отвечающее образованию мономолекулярного слоя; P — давление пара в равновесии с адсорбированным слоем; P_s — давление насыщенного пара при температуре, к которой относится изотерма; C — постоянная.

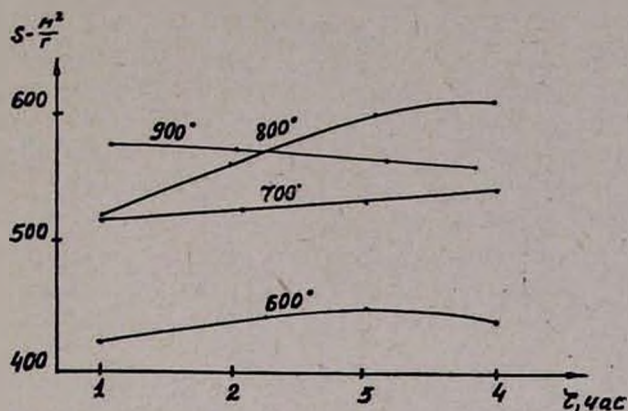


Рис. 2. Зависимость поверхности отработанного катализатора от продолжительности обработки водяным паром.

Вторая серия опытов посвящалась изучению возможности восстановления содержания ацетата цинка в катализаторе до оптимальной концентрации, принятой для свежего цинкацетатного катализатора.

При этих опытах отработанный катализатор после обработки водяным паром охлаждался до комнатной температуры и обрабатывался уксусной кислотой для превращения образовавшейся окиси цинка в ацетат цинка. Результаты показали, что содержание ацетата цинка в образцах катализатора, высушенных до постоянного веса, составляет 12—18%. Восстановление его содержания в катализаторе примерно до первоначальной концентрации осуществлялось путем пропитки катализатора водным раствором ацетата цинка с последующей сушкой, как это делается при изготовлении свежего цинкацетатного катализатора.

Третья серия опытов посвящалась изучению технологических показателей регенерированного вышеуказанным образом катализатора; осуществлялись синтезы винилацетата на свежем и регенерированном катализаторах и сопоставлялись полученные результаты, характеризующие активность и срок службы испытываемых катализаторов.

С целью исключения влияния других факторов на результаты испытания и оценки качества регенерированного катализатора регенерации подвергался катализатор, проработавший на пилотной установке в определенных условиях. После регенерации указанного катализатора он испытывался в тех же условиях на той же установке. С этой целью были проведены два синтеза с применением цинкацетатного катализатора при следующих технологических параметрах: скорость подачи ацетилен 1000 мл/л·час, скорость подачи уксусной кислоты 600 мл/час.

соотношение ацетилен к уксусной кислоте 4,2:1; объемная скорость парогазовой смеси 217 н.л/л кат. час.

Таблица 1

Характеристика свежего, отработанного и регенерированного катализатора (цинкацетатного на угле АР-3д)

Наименование показателей	Синтез 1		Синтез 2		Синтез на ре- генерированном катализаторе	
	катализатор					
	свежий	отра- бот.	свежий	отра- бот.		
Содержание ацетата цинка, вес. %	28	20,4	29,7	14,0	26,4	19,8
Поверхность катализатора, м ² /г	306	40,8	284,0	22,1	290,0	32,8
Гранулометрический состав, вес. % более 0,5 мм	—	—	—	0,5	—	0,5
0,25—0,5 мм	60	64,0	73,0	69,2	71,0	62,0
0,14—0,25 мм	32	32,0	21,0	25,2	25,9	35,0
менее 0,14 мм	8	4,0	6,0	5,1	3,1	2,5

Примечание: 1. На пилотной установке испытывались промышленные образцы катализаторов.

2. Поверхность регенерированного катализатора до пропитки—665 м²/г.

Таблица 2

Среднесуточные технологические показатели синтеза винилацетата на пилотной установке на различных катализаторах

Температура синтеза, °С			Съем винилацетата, г/л кат. час.			Примечание
катализатор			катализатор			
свежий		регенериро- ванный	свежий		регене- рирован- ный	
синтез 1	синтез 2		синтез 1	синтез 2		
175—185	176—182	175—182	—	—	—	остановка синтеза в течение 8 часов
185—188	182—186	182—186	29,0	29,0	27,3	
188—195	186—188	186—188	35,0	39,5	38,7	
195—198	188—190	188—190	47,3	47,0	42,0	
198—202	190—192	190—192	41,3	47,3	44,3	
202—204	192—194	192—194	42,0	44,5	44,0	
204—208	194—196	194—196	43,6	51,0	48,0	
208—210	197—200	196—198	61,6	62,0	60,7	
210—212	200—202	198—200	64,3	61,0	67,0	
212—214	202—204	200—202	69,0	66,3	69,6	
217—217	204—206	202—204	58,6	68,3	68,6	
216—218	206—208	204—206	61,6	73,5	81,3	
218—221	208—210	206—208	62,6	73,0	79,8	
220—222	210—210	208—210	57,6	74,6	81,1	
222—222	210—212	210—210	46,0	77,3	80,3	
	212—212	210—212	51,4	85,0	66,0	
	212—214	212—212		83,6	56,5	
	214—214	212—214		83,0	60,0	
	214—216	214—214		82,3	50,3	
	216—218	214—216		73,5	47,3	
			64,5 ср.	58,5 ср.		

Регенерации подвергалась смесь 1,1 л катализатора синтеза № 1 и 4,3 л катализатора синтеза № 2; при этом потери составили примерно 0,4 л или 8% об. Регенерация осуществлялась вышеописанным образом при 700° в течение 4 часов. Регенерированный катализатор испытывался на пилотной установке в течение 20 суток в тех же условиях, что и свежие катализаторы. В таблице 1 приводится характеристика свежих и регенерированных катализаторов, применявшихся в этих синтезах. Характерные показатели регенерированного и свежего катализаторов почти не отличаются. Таблица 2 показывает температурный режим ведения процессов и среднесуточные съемы винилацетата в г/л кат. час. Активность регенерированного катализатора примерно на 9% ниже активности катализатора синтеза № 2 и на 14% выше активности катализатора синтеза № 1. Если учесть, что для регенерации применялась смесь, состоящая из 20% катализатора № 1 и 80% катализатора синтеза № 2, то можно считать, что активность регенерированного катализатора практически не отличается от активности свежего катализатора.

ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՆԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ «ԵՌԱՅՈՂ» ՇԵՐՏՈՒՄ

V. ԱՇԽԱՏՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿՈՐԵՐԱԾ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ

Վ. Կ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ, Վ. Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Հ. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Վ. Ա. ԴԱԴՈՅԱՆ և Լ. Բ. ՄՈՒՍԱԵԼՅԱՆ.

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է քաջախաթթվից և ացետիլենից վինիլացետատի ստացման պրոցեսում աշխատունակությունը կորցրած ցինկացետատային կատալիզատորի վերականգնումը 600—900° միջակայքում:

Որոշված են տեխնոլոգիական պրոցեսի օպտիմալ պարամետրերը: Ցույց է տրված, որ վերականգնված կատալիզատորն իր ակտիվությամբ և աշխատունակության տևողությամբ չի տարբերվում թարմ կատալիզատորից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. ФРГ, 1,088,956; [С. А. 58 10976e (1962)].
2. Tagikawa, С. А. 48, 7547e (1954).
3. Пат. США, 2,715,140 [С. А. 49, 14234a (1955)].
4. Пат. США, 2, 849, 407; [С. А. 52, 20777 в (1958)].
Пат. ФРГ, 1,122,527; [С. А. 56, 15674d (1962)].
5. Пат. ФРГ, 1,198330; [С. А. 64, 16699 (1966)].
6. Яп. пат. 1.893; [С. А. 60 9155с (1964)].
7. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, Изд. «Химия», Москва, 1965.
8. S. Brunaer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.26+547.631.7

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БРОМГИДРАТА
 γ-ДИЭТИЛАМИНОПРОПИЛОВОГО ЭФИРА
 α-ЭТОКСИДИФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Р. Л. АВОЯН, А. А. АВЕТИСЯН, О. Л. МНДЖОЯН, Э. Р. БАГДАСАРЯН и
 Э. Г. АРУТЮНЯН

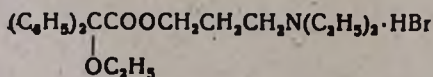
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 3 VI 1970

Определена трехмерная кристаллическая структура гидробромида γ-диэтиламинопропилового эфира α-этоксидифенилуксусной кислоты, путем рентгеноструктурного анализа.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 2.

В продолжение работ по изучению физиологически активных четвертичных аммониевых соединений [1] нами проведено трехмерное рентгеноструктурное исследование гидробромида γ-диэтиламинопропилового эфира α-этоксидифенилуксусной кислоты,



аналога применяемого в медицинской практике препарата этпенала [2].

Из водного ацетона препарат выделяется в виде тонких прозрачных пластинок, вытянутых вдоль кристаллографической оси *b* моноклинной сингонии. По систематическим погасаниям отражений типа *hkl*, *hol* и око установлено, что пространственная группа является *P2₁/c*. Параметры элементарной ячейки (методы Лауэ, качания и фотографирования обратной решетки, λCu) следующие: *a* = 19,87 ± 0,06 Å; *b* = 7,71 ± 0,02 Å; *c* = 16,78 ± 0,05 Å; β = 114°30' ± 15'; *d*_{изм.} = 1,15 г/см³; *d*_{выч.} = 1,166 г/см³, *N* = 4.

Объемный эксперимент для рентгеноструктурного анализа (развертки слоевых линий *hol* + *h3l*, приведение к общему масштабу по отражениям типа *hko*) проводился на камере РГНС, на неотфильтрованном медном излучении. Интенсивности пятен оценивались визуально, сравнением со стандартной шкалой почернения. Число независимых ненулевых отражений равно ~640. При пересчете интенсивностей отражений в структурные факторы учтены факторы Лоренца и поляризации.

Структура расшифрована методом тяжелого атома. Уточнение проведено последовательными синтетами Фурье и отчасти методом наименьших квадратов до $R=20,5\%$ ($V=6,5\text{\AA}^2$).

Таблица

Атом	X	Y	Z	Атом	X	Y	Z
Br	0,445	0,200	0,105	C ₁₀	0,142	0,333	0,217
O ₁	0,303	0,233	0,268	C ₁₁	0,177	0,517	0,267
O ₂	0,243	0,023	0,272	C ₁₂	0,163	0,633	0,300
O ₃	0,112	0,070	0,137	C ₁₃	0,100	0,567	0,333
N ₁	0,433	0,799	0,083	C ₁₄	0,062	0,433	0,295
C ₁	0,075	0,817	0,058	C ₁₅	0,092	0,300	0,243
C ₂	0,132	0,947	0,083	C ₁₆	0,239	0,150	0,237
C ₃	0,170	0,203	0,168	C ₁₇	0,382	0,183	0,350
C ₄	0,168	0,313	0,085	C ₁₈	0,438	0,267	0,325
C ₅	0,245	0,267	0,082	C ₁₉	0,503	0,683	0,083
C ₆	0,228	0,133	0,492	C ₂₀	0,418	0,717	0,160
C ₇	0,183	0,050	0,433	C ₂₁	0,350	0,783	0,175
C ₈	0,102	0,067	0,433	C ₂₂	0,357	0,747	0
C ₉	0,108	0,427	0,017	C ₂₃	0,365	0,647	0,442

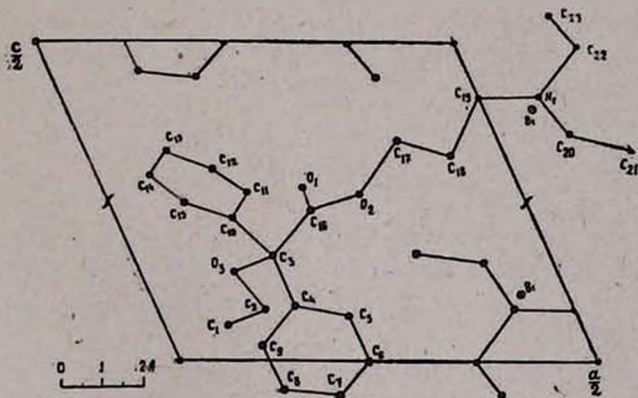


Рис.

Координаты атомов приведены в таблице, проекция катиона и положение иона брома изображены на рисунке.

Структура бромидрата γ -диэтиламинопропилового эфира α -этоксидифенилуксусной кислоты подлежит дальнейшему уточнению.

Л И Т Е Р А Т У Р А

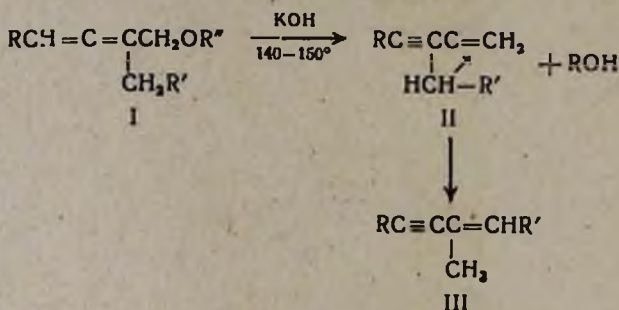
1. А. Л. Мнджоян, Р. Л. Авоян, Э. Г. Арутюнян, Арм. хим. ж., 23, (1970).
2. О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, Арм. хим. ж., 19, 176 (1966).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.373+547.316.4

ПРОТОТРОПНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ
 УГЛЕВОДОРОДОВ

При изучении реакции 1,4-расщепления 1-алкокси-2-алкилалкадиенов-2,3 (I) действием едкого кали при 140—150° нами впервые наблюдается прототропная изомеризация винилацетиленовых углеводородов II, вследствие которой происходит перемещение концевой двойной связи в основную цепь с образованием более замещенных ениновых углеводородов III:



R', R''=алкил, R=H или алкил

Согласно принятому механизму [1, 2], при 1,4-расщеплении эфиров I должен был образоваться только II. Однако вследствие изомеризации II в условиях реакции большей частью превращается в смесь *цис*- и *транс*-изомеров III.

Так, например, расщепление 1-этоксипентадиена-2,3 приводит к образованию смеси изомерных углеводородов общей формулы C₇H₁₂, с. т. кип. 105—110° при 680 мм. Согласно ГЖХ, смесь состоит из 18,1% 2-этилпентен-1-ина-3, 15,5% *цис*- и 61,5% *транс*-3-метилгексен-2-инов-4.

В ИК спектре смеси найдены полосы поглощения при 3060, 3022, 1670, (—HC=C<), 3096, 900, 814 (>C=CH₂), 2222 см⁻¹ (—C≡C—). Строение углеводородов, находящихся в смеси, доказано также сравнением с эталонными образцами.

Аналогичные результаты получены и при расщеплении этил-2-пропилгексадиен-2,3-илового, метил- и пропил-2-бутилгептадиен-2,3-иловых эфиров.

При расщеплении 4-метокси-3-этилбутадиена-1,2 нагреванием с едким кали при 120° (с отгонкой продуктов реакции из реакционной среды) получен только 2-этилбутен-1-ин-3 с выходом 70%. По-видимому, из-за сравнительно низкой температуры реакции в данном случае изомеризация 2-этилбутен-1-ина-3 не происходила. Нам удалось нагреванием с едким кали в дибутиловом эфире в запаянной ампуле при 140° в течение 4 часов 2-этилбутен-1-ин-3 частично (35%) изомеризовать в смесь *цис*- и *транс*- изомеров 3-метилпентен-2-ина-4. Строение углеводородов смеси доказано данными ИК спектров и сравнением с известными образцами [3] методом ГЖХ.

Получение 2-этилбутен-1-ина-3 в индивидуальном виде и его изомеризация при более высокой температуре еще раз подтверждает образование ениновых углеводородов III в результате изомеризации II в условиях реакции расщепления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Мкрян, Э. Е. Капелян, Ш. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 20, 701 (1967).
2. Г. М. Мкрян, Э. Е. Капелян, А. В. Арутюнян, ЖОрХ (в печати).
3. J. C. Traynard, Bull. soc. chim. France, 1962, 19.

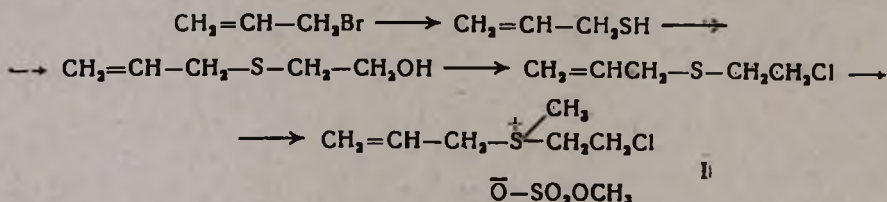
Э. Е. КАПЕЛЯН,
Э. С. ВОСКАНЯН,
Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов
(Ереван)

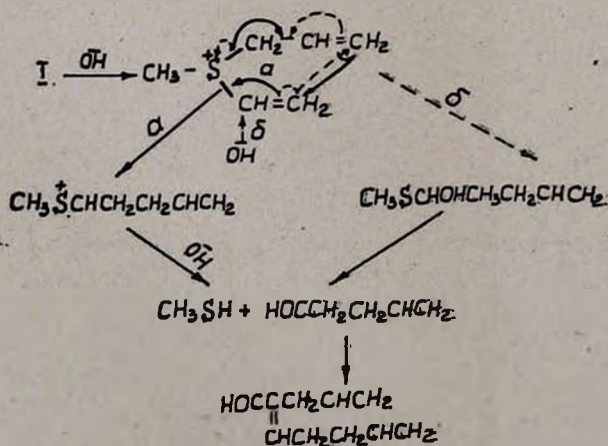
О РЕАКЦИИ ПЕРЕГРУППИРОВКИ-РАСПЩЕПЛЕНИЯ В СУЛЬФОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Ранее одним из нас совместно с А. Т. Бабаян и Г. Б. Багдасаряном было установлено, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с β, γ -непредельной группой потенциальную винильную, под действием водной щелочи перегруппировываются с образованием вторичного амина и карбонильного соединения за счет обеих названных групп [1].

Интересно было выяснить, нельзя ли осуществить аналогичную реакцию для сульфониевых соединений. С этой целью нами был синтезирован метилсульфат метилаллил- β -хлорэтилсульфония и подвергнут действию водной щелочи. Синтез осуществлен по схеме:



Расщепление I под действием тройного мольного количества 25%-ного едкого кали привело к образованию продукта кротоновой конденсации пентен-4-аля с выходом 42%, выделенного в виде 2,4-динитрофенилгидразона [2]. Реакция идет по одной из двух следующих альтернативных схем:



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН Арм. ССР, 34, 75 (1962).
2. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, Н. М. Давтян, ЖОХ, 34, 416 (1964).

М. Г. ИНДЖИКЯН,
А. А. ГРИГОРЯН

Институт органической химии
АН АрмССР (Ереван)

Поступило 30 X 1970.

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 542.941.73+546.97

ИССЛЕДОВАНИЕ ОМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ
 КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

XVIII. КИНЕТИКА И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ МАКСИМУМ СКОРОСТИ
 ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА Rh/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРЕ

А. А. АЛЧУДЖАН, В. А. АРУТЮНЯН, Н. З. ЕДИГАРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Ереванский политехнический институт

Исследована зависимость скорости гидрирования бензола от температуры на Rh/Al_2O_3 адсорбционном и родиевом металлическом катализаторах. Родий является активным низкотемпературным катализатором для гидрирования углеводородов в паровой или газовой фазе, что представляет практический интерес, так как при низких температурах резко ослабевают побочные реакции (разложение и т. п.).

При изменении температуры скорость гетерогенно-каталитических реакций проходит через максимум. Положение этого максимума характеризует активность катализатора для данной реакции. При изучении нами реакции гидрирования бензола на Rh/SiO_2 катализаторе (содержащем 1% Rh при условной степени заполнения поверхности SiO_2 родием, равной 0,0087) температура максимальной скорости гидрирования бензола оказалась в области 100° .

В настоящей работе такому же изучению подвергался Rh/Al_2O_3 катализатор, содержащий 0,16% Rh при той же степени заполнения поверхности Al_2O_3 родием. В этом случае температура максимальной скорости гидрирования лежит в области 120° . Такой же результат получен при изучении температурной зависимости активности металлического родиевого катализатора без носителя. Отметим, что Rh/Al_2O_3 катализаторы очень активны. Применение носителей SiO_2 и Al_2O_3 существенно не изменило температуру максимальной активности.

Изучена также кинетика гидрирования бензола на Rh/Al_2O_3 катализаторе при температурном интервале $60-90^\circ$. Объемное соотношение $H_2:C_6H_6$ менялось в пределах 8:1 до 2:1, а скорость струн водорода в пределах от 1,08 до 3,22 л/час.

При постоянном объемном соотношении $H_2:C_6H_6=4:1$ изменение времени контактации V_H (1,08; 1,50; 1,86; 2,58; 3,22) при данной температуре не влияет на величину константы скорости реакции, ко-

торая остается в удовлетворительной мере постоянной. Температура менялась в пределах 60—90°. В указанных пределах соотношения $H_2:C_6H_6$ константа скорости гидрирования бензола также практически постоянна. Из всего этого вытекает, что реакция гидрирования бензола на Rh/Al_2O_3 катализаторе протекает по нулевому порядку как по бензолу, так и по водороду. В изученных нами условиях скорость реакции подчиняется уравнению Аррениуса. Кажущаяся энергия активации реакции равна 3 ккал/моль.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ
Регистрационный номер 2329—70. Деп.
от 1 декабря 1970 г.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки Б.

Поступило 17 X 1969 г.

БРОМКУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИМЕФУРМИДА И ФУБРОМЕГАНА

А. Л. МНДЖОЯН и Р. А. КРОПИВНИЦКАЯ

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Разработана методика кулонометрического титрования лечебных препаратов, содержащих йодид-ион, димефурмида и фубромегана. В качестве титранта применен электрогенерированный бром. Сила тока на генераторном аноде составляет 10 *ма*.

Индикация конечной точки титрования осуществляется биамперометрическим способом.

Одна молекула фубромегана реагирует с двумя атомами брома, а одна молекула димефурмида вступает в реакцию с четырьмя атомами брома. Результаты определений обработаны методом математической статистики.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Регистрационный номер 2258—70 Деп.
от 16 ноября 1970 г.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Поступило 25 VI 1970.

УДК 542.952.6+678.744.423+678.744.422

ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ ВИНИЛАЦЕТАТА С ВИНИЛПРОПИОНАТОМ

М. А. ЭНФИАДЖЯН, З. К. ГУБИЕВА и А. Е. АКОПЯН

Ереванский отдел НПО «Пластполимер»

С целью повышения качества поливинилацетатных дисперсий исследована возможность замены внешней пластификации полимера внутренней пластификацией при помощи сополимеризации винилацетата с винилпропионатом.

Исследованы различные варианты получения стабильных полимерных дисперсий с применением эмульгаторов—поливинилового спирта и смесей поливинилового спирта с ОП—7 и ОП—10, натриевыми солями сульфожирных спиртов и проксанолом в окислительно-восстановительной системе $\text{FeSO}_4\text{—H}_2\text{O}_2$ при соотношении мономеров 60:40.

Изучена кинетика процесса сополимеризации и изменение поверхностного натяжения системы в зависимости от конверсии.

Показано, что продолжительность процесса сополимеризации (с конверсией до 99%) при применении исследуемых эмульгаторов составляет: в случае ПВС 11, смеси ПВС—проксанол 9,5, ПВС—натриевые соли сульфожирных спиртов 9, ПВС—ОП 7 и ПВС—ОП—10 7 часов.

Изучены рост и распределение частиц в дисперсии на различных стадиях процесса сополимеризации.

Получены и исследованы пленки из сополимерных дисперсий, содержащих различные эмульгаторы. Установлено, что пленки, полученные в присутствии смеси эмульгаторов, обладают лучшими прочностными свойствами и меньшей набухаемостью в воде, по сравнению с таковыми, полученными на основе поливинилового спирта.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Регистрационный номер 2330—70 Деп.
от 1 декабря 1970 г.

Рис. 6, табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Поступило 9 VI 1969

УДК 542.952.6+678.744.424+678.744.422

ЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА С ВИНИЛБУТИРАТОМ

М. А. ЭНФИАДЖЯН, З. К. ГУБИЕВА и А. Е. АКОПЯН

Ереванский отдел НПО «Пластполимер»

Исследована эмульсионная сополимеризация винилацетата с винилбутиратом в окислительно-восстановительной системе $\text{FeSO}_4\text{—H}_2\text{O}_2$ в присутствии смеси эмульгаторов—поливинилового спирта и натриевых солей сульфожирных спиртов (в виде моющего средства «Новость») в кислой среде.

Изучено влияние концентрации эмульгаторов на процесс сополимеризации и показано, что при содержании поливинилового спирта 4 и натриевых солей 0,1 в. ч. на 100 в. ч. смеси мономеров обеспечивается получение стабильных сополимерных дисперсий.

Исследовано изменение поверхностного натяжения системы в зависимости от концентрации эмульгаторов.

Установлено, что оптимальными условиями процесса являются: концентрация перекиси водорода 1,2 в. ч. на 100 в. ч. смеси мономеров и температура 60—65°.

Изучено влияние соотношения мономеров на процесс сополимеризации винилацетата с винилбутиратом. Показано, что с увеличением содержания винилбутирата в исходной смеси мономеров уменьшается предел прочности и увеличивается относительное удлинение пленок при растяжении.

Полный текст статьи депонирован

в ВИНТИ

Регистрационный номер 2331—70 Деп.

от 1 декабря 1970 г.

Рис. 6, табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Поступило 9 VI 1969

СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Агрохимия	Агрохим.
Азербайджанский химический журнал	Азерб. хим. ж.
Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохимия
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобрет.
Высокомолекулярные соединения	Высокомол. соедин.
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева	
Журнал неорганической химии	ЖВХО
Журнал общей химии	ЖНХ
Журнал органической химии	ЖОХ
Журнал прикладной химии	ЖОрХ
Журнал Русского физико-химического общества	ЖПХ
Журнал Русского химического общества	ЖРФХО
Журнал структурной химии	ЖРХО
Журнал физической химии	ЖСХ
Журнал химической промышленности	ЖФХ
Заводская лаборатория	Ж. хим. пром.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, серия химических наук	
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия высшей школы	Изв. АН СССР, ХН
Кинетика и катализ	
Коллоидный журнал	Изв. АН АрмССР, ХН
Нефтехимия	Изв. ВШ
Промышленность неорганической химии	Кин. и кат.
Промышленность органической химии	Колл. ж.
Реферативный журнал „Химия“	Нефтехим.
Сборник „Органические реакции“	Пром. неорг. хим.
Синтезы гетероциклических соединений	Пром. орг. хим.
Синтезы органических препаратов	РЖХ
Словарь органических соединений	Орг. реакции
Синтетический каучук	Синт. гетер. соедин.
Теоретическая и экспериментальная химия	Синт. орг. преп.
Узбекский химический журнал	Словарь орг. соедин.
Украинский химический журнал	Синт. кауч.
Успехи химии	ТЭХ
Ученые записки государственных университетов, например, Московского	Узб. хим. ж.
Химико-фармацевтический журнал	Укр. хим. ж.
Химическая наука и промышленность	Усп. хим.
Химическая промышленность	
Химия гетероциклических соединений	Уч. зап. МГУ
Химия природных соединений	Хим.-фарм. ж.
	Хим. наука и пром.
	Хим. пром.
	ХГС
	ХПС

- Acta Chemica Scandinavica
 Acta Chimica Sinica
 American Chemical Journal
 Analytical Chemistry
 Angewandte Chemie
 Annales de chimie (Paris)
 Annali di chimica (Rome)
 Australian Journal of Chemistry
 Beilstein's Handbuch der organischen Chemie
 Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
 Biochemical Journal
 Biochemische Zeitschrift
 Bulletin des la sociétés chimiques Belges
 Bulletin de la société chimique de France
 Bulletin of the Chemical Society of Japan
 Canadian Journal of Chemistry
 Chemical Abstracts
 Chemical Reviews
 Chemische Listy
 Chemické Zvesti
 Chemischer Zeitung
 Chemisch Weekblad
 Chemische Berichte
 Chemisches Zentralblatt
 Collection of the Czechoslovak Chemical Communications
 Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Académie des Sciences
 Gazzetta chimica italiana
 Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie
 Helvetica Chimica Acta
 Indian Journal of Chemistry
 Industrial and Engineering Chemistry
 Journal of the American Chemical Society
 Journal of Biological Chemistry
 Journal of Chemical Education
 Journal of Chemical Physics
 Journal de chimie physique
 Journal of the Chemical Society (London)
 Journal of the Electrochemical Society
 Journal of the Heterocyclic Chemistry
 Journal of the Indian Chemical Society
 Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry
 Journal of Medicinal Chemistry
 Journal of Molecular Biology
 Journal of Organic Chemistry
 Journal of Organometallic Chemistry
 Journal of Physical Chemistry
 Journal of Polymer Science
 Journal für praktische Chemie
 Justus Liebig's Annalen der Chemie
 Kogyo Kagaku Zasshi (Journal of the Chemical Society of Japan, Industrial Chemistry Section)
 Landolt-Börnstein Tabellen
 Makromolekulare Chemie
- Acta Chem. Scand.
 Acta Chim. Sin.
 Am. Chem. J.
 Anal. Chem.
 Angew. Chem.
 Ann. chim.
 Ann. chim. (Rome)
 Austral. J. Chem.
 Beilst.
 Ber.
 Biochem. J.
 Biochem. Z.
 Bull. soc. chim. Belg.
 Bull. soc. chim. France
 Bull. Chem. Soc. Japan
 Can. J. Chem.
 C. A.
 Chem. Rev.
 Chem. Listy
 Chem. Zvesti
 Chem. Ztg.
 Chem. Weekbl.
 Chem. Ber.
 C.
 Coll.
 C. r.
 Gazz. chim. Ital.
 Gm. Handb.
 Helv. Chim. Acta
 Indian J. Chem.
 Ind. Eng. Chem.
 J. Am. Chem. Soc.
 J. Biol. Chem.
 J. Chem. Educ.
 J. Chem. Phys.
 J. chim. phys.
 J. Chem. Soc.
 J. Electrochem. Soc.
 J. Heterocycl. Chem.
 J. Indian Chem. Soc.
 J. Inorg. Nucl. Chem.
 J. Med. Chem.
 J. Mol. Biol.
 J. Org. Chem.
 J. Organomet. Chem.
 J. Phys. Chem.
 J. Pol. Sci.
 J. pr. Chem.
 Lieb. Ann.
 Kogyo Kagaku Zasshi
 L.-B. T.
 Makromol. Chem.

Monatshefte für Chemie	Monatsh.
Nature (London)	Nature
Naturwissenschaften	Naturwiss.
Nippon Kagaku Zasshi (Journal of the Chemical Society of Japan, Pure Chemistry Section)	Nippon Kagaku Zasshi
Proceedings of Chemical Society	Proc. Chem. Soc.
Proceedings of the Royal Society (London)	Proc. Roy. Soc.
Quarterly Reviews (London)	Quart. Rev.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	Rec. trav. chim.
Revista de Chimie (Bucharest)	Rev. Chim.
Roczniki Chemii	Roczn. chem.
Tetrahedron	Tetrah.
Tetrahedron Letters	Tetrah. Let.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Faraday Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie „Fresenius“	Z. anal. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturf.
Zeitschrift für physikalische Chemie (Frankfurt)	Z. phys. Chem. (Frankfurt)
Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig)	Z. phys. Chem. (Leipzig)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.
Jakugaku Zasshi (Journal of the Pharmaceutical Society of Japan)	Jakugaku Zasshi

ԸՆԾԻԱՆՈՒՐ և ՖԻԳՒՐԱԿԱՆ ԲԻՄԻՏ

2. Կ. Դավթյան — Համաշխարհային ֆուտբոլիստների մեթոդը, նրա կերպարումը մոլորակու-
լային և բյուրեղային սխեմաներում: IV. Կոստանադոր սխեմաների էներգետիկ
դասիները որոշման մասին 3
- Թ. Ա. Ղարիբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, Ա. Ս. Սահակյան — Գա-
ղաֆաղ առաքյալների ուսումնասիրություն՝ ապոկալիպտիկ սառեցման մեթո-
դով: Ալկախոլային ապոկալիպտիկ գոյացման հանգեցնող միացությունների
ֆուռուլիզ 13
2. Հ. Զալիբյան, Մ. Գ. Գևորգյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Լ. Հ. Ղազարյան — Զբաղին-
օրգանական միջավայրում NO-ի միջնորդառում դեֆենսիվային և կալիումի
պերօսուլֆատի առաքյալի կինետիկայի ուսումնասիրություն 18

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

4. Ն. Ղարիբյան, Ա. Ս. Բուճևուզյան, Հ. Գ. Բաբայան, Ի. Մ. Սիմանյան — 30°C-ում
 $\text{Ba}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ սխեմեի *ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրություն* 23

Օրգանական բժշկություն

- | | |
|---|----|
| Ք. Ռ. Հովսեփյան, Ն. Ա. Գրիգորյան, Հ. Ա. Հարոյան — Տեղակալված պրորային կրողով բիս-(β-բլորբլին)ամիններ | 27 |
| Գ. Ա. Գեորգյան, Մ. Զ. Փանկանյան, Ս. Ն. Հասարայան, Հ. Լ. Մնջոյան — Հետադառու թյուրմաններ ամինազինտոնների սինթեզի բնագավառում VI. α-Ֆենիլ-γ-(N-պրոպիլիդիլ)- և α-ֆենիլ-β-(N-մոթիլիլ)-4-ալկոբուրգոլիտֆենոններ . . . | 32 |
| Լ. Վ. Գյուլբուրդյան, Շ. Ա. Սաղարբյան — Խինալդինի ածանցյալներ, XX. 3-γ,γ-Դիբուրալին-4-օքսի(բուր)-6-ամինաթինալդիններ | 38 |
| Վ. Վ. Դավթարյան, Է. Ն. Համբարձումյան — Պետտիդինների սինթեզ, Օքսալիլբուրգոլիտ և ալդինիդների ու կետոնների ցիանհիդրիդների փոխադրման հարցի շարժը | 42 |
| Մ. Հ. Կալդրիկյան, Ն. Ա. Ներսիսյան, Հ. Ա. Հարոյան — Պրիմիդինի ածանցյալներ, XX. Մի բանի տեղակալված 5-(պ-ալկիլօքսիբենզիլ)պրիմիդիններ | 46 |
| Վ. Վ. Դավթարյան, Ն. Խ. Խաչատրյան — Պետտիդինների սինթեզ, սիմ-Տբիազինների ածանցյալների սինթեզ և նրանց մի բանի փոխարկումները | 51 |
| Ա. Գ. Թերզյան, Լ. Վ. Խաժակյան, Ն. Ա. Հարաբյուրյան, Գ. Տ. Թադևոսյան — 3-Ալկիլ-9,10-դիմեթօքսի-11b-մեթիլ-1,2,3,4,6,7-հեքսահիդրո-11bH-բենզո(ա)խինոլինիդներ սինթեզ | 56 |
| Ա. Փ. Բոյախյան, Լ. Լ. Հովհաննիսյան, Գ. Տ. Թադևոսյան — Ինզոլի ածանցյալներ, XXXI. Էթիաբինային ալկալոիդների ինզոլային համաձուլմաններ վեցանգամանի D օդադոմ | 64 |

Քիմիական ռեկոնստրուկցիա

- Վ. Կ. Բոյաջյան, Վ. Կ. Երիցյան, Հ. Ե. Հակոբյան, Վ. Ա. Դադոյան, Լ. Ռ. Մուսախյան — Վեճիկացեալատի ստացում կատարելագործի շնորհով շնորհակալ
V. Աշխատանքակազմի շնորհով կատարելագործի վերականգնումը . . . 70

Կարճ Խաղաղություններ

- Ռ. Լ. Ավոյան, Ղ. Ա. Ավետիսյան, Ղ. Լ. Մնջոյան, Է. Ռ. Բաղդասարյան, Է. Հ. Հա-
րությունյան — ա-էթօքսիդիֆենիլըացախաթթվի γ-դիէթիլամինապրոպիլային
էսթերի հիդրոբրոմիդի ստացում և նոր բյուրեղային կառուցվածք 76

Նամակներ խմբագրությանը

- | | |
|--|----|
| Է. Ե. Ղափուանյան, Է. Ս. Ոսկանյան, Գ. Մ. Մկրյան — Վենիլացեաի ինչային տնտես-
քանականութիւնը պահպանողային իզմեղացում | 78 |
| Մ. Հ. Ինկիլյան, Ա. Ա. Գրիգորյան — Սուլֆոնիլամիդային միացութիւններում վերա-
խմբադրման-հեղման հետեցիայի մասին | 80 |

Ա. Ա. Ալշուրյան, Վ. Ա. Հարությունյան, Ն. Զ. Նդիգարյան, Մ. Հ. Մանուկյան — Հեղրման ազոթաթթվի խառը կատալիզատորների հետազոտություն, XVIII. Rh/Al ₂ O ₃ կատալիզատորի վրա բենզոլի հեղրման կինետիկան և արագության չեղման մեքանիզմը	82
Ա. Լ. Մեղոյան, Ռ. Ա. Կրոպիվնիցկայա — Դիմեթիլբութիլ և ֆուրոմեթանի բրոմ- կոլոնոմետրիկ որոշում	84
Մ. Ա. Էնֆիայան, Զ. Կ. Գուրիևա, Հ. Ն. Հակոբյան — Վինիլպրոպիլոնատի հետ վի- նիլացետատի համաանգ պոլիմերային դիսպրոպիլոնների ստացում	85
Մ. Ա. Էնֆիայան, Զ. Կ. Գուրիևա, Հ. Ն. Հակոբյան — Վինիլբուտադիենի հետ վի- նիլացետատի էմուլսիոն համաանգ պոլիմերացում	86
Քիմիական հանդեսների և տեղեկատվության տնօրենների համառոտագրություն- ները	87

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Օ. Կ. Դաշյան — Метод симметризованных функций: его применение к моле- кулярным и кристаллическим системам. IV. Об определении энергетиче- ских зон регулярных систем	3
Դ. Ա. Գարիբյան, Ա. Ա. Մանուկյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, Ա. Ս. Տառյան — Исследо- вание газофазных реакций методом вымораживания радикалов. Фотолиз соединений, приводящих к образованию спиртовых радикалов	13
Օ. Ա. Շախմատյան, Մ. Գ. Գեորգիան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Լ. Յ. Կառյան — Изучение кинетики реакции дифениламина с персульфатом калия в водно-органи- ческих средах в атмосфере NO	18

Неорганическая и аналитическая химия

Ա. Ն. Կարիբյան, Ա. Ս. Բուրնазյան, Գ. Գ. Բաբայան, Ս. Մ. Տառյան — Физико-хими- ческое изучение системы Ba(OH) ₂ —H ₃ BO ₃ —H ₂ O при 30°C	22
--	----

Органическая химия

Դ. Ր. Օսեպյան, Ն. Ա. Գրիգորյան, Ա. Ա. Արոյան — бис-(β-Хлорэтил)амины с заме- щенным пиррольным носителем	27
Գ. Ա. Գեորգիան, Մ. Յ. Սախաբյան, Ս. Ն. Ասրատյան, Օ. Լ. Մանուկյան — Иссле- дование в области синтеза аминокетонов. VI. α-Фенил-β-(N-пиперидил)- и α-фенил-β-(N-морфолил)-4-алкоксипропиофеноны	32
Լ. Ն. Գյուլբудагյան, Ս. Ա. Տառյան — Производные хинальдина. XX. 3-(γ,γ- Дихлораллил)-4-окси(хлор)-6-аминохинальдины	38
Վ. Վ. Դովաթյան, Յ. Ն. Ամբարյան — Синтез пестицидов. О взаимодействии хлористого оксалила с циангидринами альдегидов и кетонов	42
Մ. Ա. Կալդրիկյան, Ն. Ա. Ներսեսյան, Ա. Ա. Արոյան — Производные пиримидина. XX. Некоторые замещенные 5-(п-аллилоксибензил)пиримидины	45
Վ. Վ. Դովաթյան, Ն. Մ. Խաչատրյան — Синтез пестицидов. Синтез и некоторые превращения производных сим-триазина	51
Ա. Գ. Թերչյան, Լ. Ն. Խաչատրյան, Ն. Ա. Արտյունյան, Գ. Դ. Թաթևոսյան — Синтез 3-алкил-9,10-диметокси-11β-метил-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11 βН-бензо(а)хи- нолизинов	56
Ա. Ս. Բոյաճյան, Լ. Ս. Օսեպյան, Գ. Դ. Թաթևոսյան — Производные индола. XX-XI. Индольные аналоги эритроновых алкалоидов с шестичленным кольцом D	64

- В. К. Бояджян, В. К. Ерицян, А. Е. Акопян, В. А. Дадоян, Л. Р. Мусаелян* — Синтез винилацетата в псевдооживленном слое катализатора. V. Регенерация отработанного катализатора 70

Краткие сообщения

- Р. Л. Авоян, А. А. Аветисян, О. Л. Миджоян, Э. Р. Багдасарян, Э. Г. Арутюнян* — Получение и кристаллическая структура бромгидрата γ-диэтиламинопропилового эфира α-этоксидифенилуксусной кислоты 76

Письма в редакцию

- Э. Е. Капланян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян* — Прототропная изомеризация винилацетиленовых углеводородов 78
М. Г. Инджикян, А. А. Григорян — О реакции перегруппировки-расщепления в сульфониевых соединениях 80

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- А. А. Алчуджан, В. А. Арутюнян, Н. З. Едигарян, М. А. Мантикян* — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. XVIII. Кинетика и температурный максимум скорости гидрирования бензола на Rh/Al_2O_3 катализаторе 82
А. Л. Миджоян, *Р. А. Кропивницкая* — Бромкулонометрическое определение димефурмида и фубромегана 84
М. А. Энфиаджян, З. К. Губиева, А. Е. Акопян — Получение сополимерных дисперсий винилацетата с винилпропионатом 85
М. А. Энфиаджян, З. К. Губиева, А. Е. Акопян — Эмульсионная сополимеризация винилацетата с винилбутиратом 86
 Сокращения названий химических журналов и справочников 87

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- H. K. Davtian* — Symmetrized Function Method and its Application to Molecular and Crystall Systems. IV. Determination of Energetic Zones of Regular Systems 3
T. A. Gharibian, A. H. Mantashian, A. B. Nalbandian, A. S. Sahakian — Study of Gas Phase Reactions by Radical Freezing Method. Photolysis of Compounds Forming Alcohol Radicals 13
H. H. Chaltikian, M. G. Gevorkian, N. M. Bellerian, L. A. Gazarian — Kinetics of Diphenylamine Reaction with Potassium Persulphate in Aqueous—Organic Solutions and NO Medium 18

Inorganic and Analytical Chemistry

- A. N. Gharibian, A. S. Burnazian, H. G. Babayan, I. M. Sihanian* — Physico-Chemical Study of $Ba(OH)_2-H_3BO_3-H_2O$ System at 30°C 22

Organic Chemistry

- T. R. Houseplan, N. A. Grigorlan, H. A. Haroyan* — bis-(β-Chloroethyl)-amines with a Substituted Pyrrole Carrier 27
G. A. Gevorkian, M. Z. Pakhlevanian, S. N. Hasratian, H. L. Mnjoyan — Studies on Amino Ketone Synthesis. VI. α-Phenyl-β-(N-piperidyl)- and α-Phenyl-β-(N-morpholinyl)-4-alkoxypropiophenones 32

<i>L. V. Gyulbudaghian, Sh. A. Saghatellian</i> — Quinaldine Derivatives. XX. 3-(γ , γ -Dichloroallyl)-4-oxy(chloro)-6-aminoquinaldines	38
<i>V. V. Dovlatian, E. N. Hambartsumian</i> — Pesticide Synthesis. Interaction of Oxalyl Chloride with Cyanohydrins	42
<i>M. A. Kaldrikian, N. A. Nersessian, H. A. Haroyan</i> — Pyrimidine Derivatives. XX. Substituted 5-(<i>p</i> -Allyloxybenzyl)pyrimidines	45
<i>V. V. Dovlatian, N. Kh. Khachatryan</i> — Pesticide Synthesis. Synthesis and some Transformations of <i>symm</i> -Triazine Derivatives	51
<i>A. G. Terzian, L. V. Khazhakian, N. A. Harutyunian, G. T. Tatevosian</i> — Synthesis of 3-Alkyl-9,10-dimethoxy-11b-methyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-11bH-benzo(a)quinolizines	56
<i>A. P. Boyakhchian, L. L. Hovanesian, G. T. Tatevosian</i> — Indole Derivatives. XXXI. Indole Analogues of Erythrina Alkaloids Containing a Sixmembered D Ring	64

Chemical Technology

<i>V. K. Boyajian, V. K. Yeritsian, H. Ye. Hakopian, V. A. Dadoyan, E. R. Mus-saellian</i> — Vinyl Acetate Synthesis in Pseudoliquid Layer of Catalyst. V. Regeneration of Waste Catalyst	70
---	----

Short Communications

<i>R. L. Avoyan, A. A. Avelissian, H. L. Mnjoyan, E. R. Baghdassarian, E. G. Ha-rutyunian</i> — Synthesis and Crystal Structure of Hydrobromide of γ -Di-ethylaminopropyl α -Ethoxydiphenylacetate	76
--	----

Letters to the Editor

<i>E. Ye. Kaplantian, E. S. Voskanian, G. M. Mkrian</i> — Prototropic Isomerization of Vinylacetylene Hydrocarbons	78
<i>M. G. Indjikian, A. A. Grigorian</i> — Rearrangement-Splitting Reaction of Sulpho-nium Compounds	80

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

<i>A. H. Alchudjian, V. A. Harutyunian, N. Z. Yedigarian, M. A. Mantikian</i> — Studies on Mixed Adsorption Catalysts for Hydrogenation. XVIII. Kinetics of Benzene Hydrogenation on Rh/Al ₂ O ₃ Catalyst	82
A. L. Mnjoyan , <i>R. A. Kroplivitskaya</i> — Bromocoulometric Determination of Dimefuramide and Fubromegane	84
<i>M. A. Enfiatjan, Z. K. Gubleva, H. Ye. Hakopian</i> — Obtaining of Vinyl Acetate and Vinyl Propionate Copolymeric Dispersions	85
<i>M. A. Enfiatjan, Z. K. Gubleva, H. Ye. Hakopian</i> — Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate with Vinyl Butyrate	86
Abbreviations of Chemical Periodicals and Reference Books	87