

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՊՐԱՆՈՒՄ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Չ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Չ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Ս. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Չալիբեկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանդխանյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ս. Գ. Ազատյան, Վ. Դ. Աղբալյան (զամ. գլխագրի տեղակալ), Ա. Մ. Առաքելյան, Ա. Ա. Արայան, Գ. Գ. Բաբայան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Ս. Ա. Չարտանյան, Կ. Վ. Կրմոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Մանթաշյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Վ. Մ. Կարայան, Գ. Կ. Կաղևոսյան (գլխ. քարտուղար), Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (տես. սեկրետար), Օ. Ա. Չալիբեկյան

Խմբագրություն հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамютян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+542.941.73+546.11

МИГРАЦИЯ ВОДОРОДА, ХЕМОСОРБИРОВАННОГО НА НИКЕЛЬ-
 АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗНОГО СОСТАВА,
 В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Э. Г. МИСЮК, Н. Ф. СЕМИЗОРОВА и Л. К. ЯГУНОВА

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

Поступило 10 IV 1969

Исследован процесс миграции хемосорбированного водорода на активные центры никель-алюминиевых катализаторов разного состава (0,5—10,0 ат. % Al) в процессе снятия водорода с этих центров малиновоокислым калием при жидкофазном его гидрировании. На основе потенциометрических и кинетических кривых гидрирования в интервале температур 22—60° вычислено количество водорода, поступающее на активные центры путем миграции, и определена энергия активации этого процесса. Установлено, что она зависит от состава катализаторов и изменяется в пределах 2,4—5,5 ккал/моль; минимальное значение соответствует катализатору с 1 ат. % Al. Изменение энергии активации миграции хемосорбированного водорода с составом катализаторов объясняется различной прочностью связи его с поверхностью катализаторов, обусловленной различной величиной их поверхностной *d*-характеристики.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 13.

Согласно работам [1—4], значительную роль в токообразующих процессах на электродах топливных элементов должен играть процесс миграции хемосорбированного вещества от участков его адсорбции к зоне, где протекает электрохимическая реакция. Большая величина энергии активации адсорбции водорода на никеле (22,9 ккал/моль), не согласующаяся с величинами энергии активации электроокисления его на пористом никеле (равными 4,1—6,9 ккал/моль), на наш взгляд, не противоречит [5], а, наоборот, подтверждает это положение.

Миграция хемосорбированных газов учитывается в кинетике токообразующего процесса на электродах топливных элементов [6,7].

Исследование процесса миграции хемосорбированных газов представляет значительные трудности, вследствие чего имеются единичные работы в этой области, несмотря на большой интерес к ней. Проведенные нами исследования процесса жидкофазного гидрирования потенциометрическим методом на никелевых катализаторах показали, что этот метод может быть использован для изучения процесса миграции водорода.

Возможность определения скорости миграции хемосорбированного водорода и энергии активации ее посредством изучения кинетики жидкофазного гидрирования мо-

жет быть объяснена следующим образом. Если хемосорбированный водород на поверхности катализатора был бы неподвижным, то в результате гидрирования расход водорода, находящегося на каталитически активных центрах, не компенсировался бы (частично или полностью) таковым из других (неактивных) центров. В этом случае потенциал катализатора, обусловленный хемосорбированным водородом на активных центрах, резко упал бы согласно закономерности, выраженной формулой (см. [1]):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'}{\lg 2} \lg \frac{2Q_0}{Q_0 + Q}, \quad (1)$$

где ε_0 — потенциал до начала гидрирования, ε' — потенциал при нулевом заполнении поверхности водородом, Q — количество кулонов, соответствующее падению потенциала $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon$, Q_0 — количество кулонов, соответствующее потенциалу ε_0 . Такая зависимость изменения потенциала в рассматриваемом случае объясняется тем, что полный или, во всяком случае, главный вклад в образование потенциала вносит водород, хемосорбированный на каталитически активных центрах.

Если же мы имеем дело с подвижной хемосорбцией, то расход водорода из активных центров частично компенсируется таковым из других центров через миграцию. В этом случае падение потенциала не подчинялось бы приведенной формуле. Кривая падения была бы более пологой.

Таким образом, для данного времени гидрирования по разнице значений потенциалов (при наличии и отсутствии миграции) мы можем определить скорость миграции водорода, если, конечно, известна цена деления изменения потенциала, выраженная количеством водорода, хемосорбированного на активных центрах. А последнюю мы можем определить из кривой изменения потенциала при отсутствии миграции. Эта кривая может быть определена либо по приведенной формуле, либо же из первоначального участка кривой изменения потенциала при гидрировании при низких температурах.

Следует отметить, что систематическая ошибка, неизбежная при таком методе определения скорости миграции, не может влиять (во всяком случае, будет мало влиять) на точность определения энергии активации.

Если в каталитическом процессе гидрирования, а также в процессе электроокисления водорода на водородном электроде скорость реакции лимитируется миграцией, то энергии активации обоих этих процессов должны быть одинаковы. Для выяснения роли миграции хемосорбированного водорода в процессе его электроокисления мы поставили перед собой задачу изучить на одних и тех же катализаторах процессы электроокисления на водородном электроде [8] и, независимо от этого, миграции водорода посредством изучения кинетики жидкофазного гидрирования для сопоставления их энергии активации. Попутно ставилась также задача выяснить возможность влияния структуры и состава катализатора на процесс миграции хемосорбированного на нем водорода. В этом отношении очень удобным оказались синтезированные нами прежде никель-алюминиевые катализаторы с содержанием 0,5—10,0 ат. % Al [9]. Полученная зависимость между их каталитической активностью и поверхностной d -характеристикой [9,10,11] позволяет заключить, что прочность связи хемосорбированного водорода зависит от состава указанных катализаторов, а поэтому скорость миграции его должна быть разной на катализаторах разного состава. В настоящей работе приводятся результаты исследования миграции водорода в процессе жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты.

Методика исследования и полученные результаты

Условия приготовления никель-алюминиевых катализаторов с содержанием 0,5—10,0 ат. % Al описаны в [9]. До начала реакции определенные навески образцов катализаторов помещались в пробирках в автоклав и выдерживались в атмосфере водорода при давлении 1 атм и температуре 100° в течение 10 часов. Охлаждение до комнатной температуры проводилось с пропуском водорода через автоклав. После вскрытия автоклава образцы заливались 0,1 *n* раствором КОН. Гидрирование малеиновой кислоты (малеиновокислого калия) проводилось только за счет предварительно хемосорбированного водорода. Оно проводилось в каталитической утке, необходимая температура в которой поддерживалась за счет циркуляции воды в водяной рубашке с помощью ультратермостата. Залитая раствором щелочи навеска катализатора переносилась в утку. Объем этого раствора доводился до 60 мл. После достижения при встряхивании стационарного потенциала, составляющего для всех образцов катализатора 0,12 в по отношению к нормальному водородному электроду (н. в. э.) и оставшегося неизменным в интервале температур 20—60°, в утку вводился раствор малеиновой кислоты. Через каждые 15 секунд измерялся потенциал находящегося во взвешенном состоянии катализатора. Во всех случаях навеска катализатора составляла 0,7 г, а малеиновой кислоты—0,34 г. Потенциометрические кривые, полученные на образцах разного состава, приведены на рисунке 1. Для каждого образца проводилось по 3—4 параллельных опыта, отклонение потенциала катализатора в них составляло 0,001—0,002 в.

Гидрирование малеиновой кислоты с контролем процесса йодометрическим методом проводилось при сохранении условий, соблюдавшихся в потенциометрическом методе. Для одного образца катализатора проводилось несколько опытов, в которых процесс гидрирования прерывался через разные промежутки времени от его начала. Встряхивание прекращалось, содержимое каталитической утки переносилось в воронку Бюхнера, раствор мгновенно фильтровался с помощью вакуума. В фильтрат добавлялось определенное количество раствора йода, избыток которого оттитровывался раствором тиосульфата. Полученные при этом результаты приведены на рисунке 2 в виде кривых, выражающих уменьшение количества малеиновой кислоты ($Q, г$) в растворе со временем гидрирования.

В таблице 1 приведены количество водорода Δv (мл), которое снимается за время $\Delta \tau$ (сек) с катализаторов разного состава при смещении их потенциала $\Delta \epsilon$, на 0,17 в в процессе гидрирования, а также скорости снятия водорода V (мл/мин) и миграции W (мл/мин) при разных температурах, отнесенные к 1 г катализатора. Скорости миграции были рассчитаны также при других значениях смещения потенциала, а именно, 0,12 и 0,22 в. Поскольку они не отличаются от таковых при $\Delta \epsilon = 0,17$ в, в таблице они не приводятся.

На основе изменения скорости миграции с температурой рассчитана энергия активации миграции E_m на катализаторах, содержащих 0; 1,0; 2,5 и 10,0 ат. % Al, а с помощью кинетических данных — энергия активации гидрирования на них малеиновой кислоты (E_r). Полученные значения приведены в таблице 2.

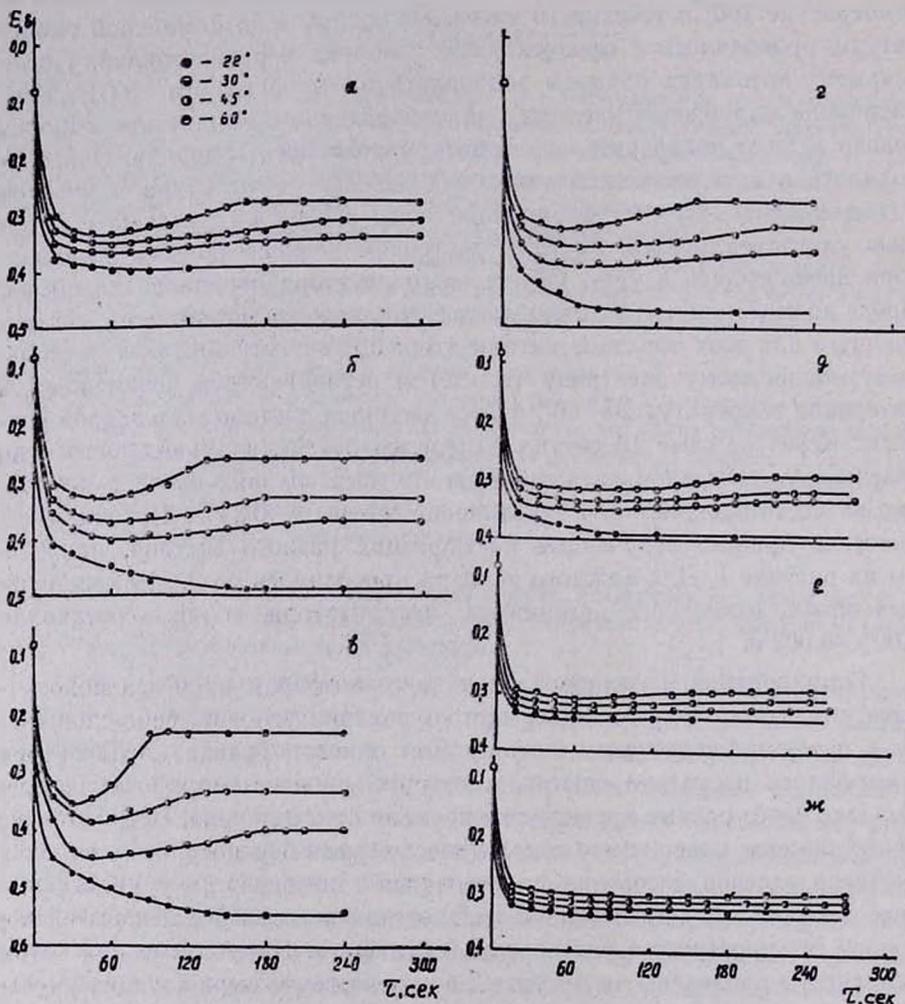


Рис. 1. Потенциметрические кривые гидрирования малеиновой кислоты в 0,1 н растворе КОН при 22, 30, 45 и 60° на никель-алюминиевых катализаторах разного состава: а — 0; б — 0,5; в — 1,0; г — 2,5; д — 5,0; е — 7,5; ж — 10 ат. % Al.

Обсуждение результатов

1. Все образцы никель-алюминиевого катализатора, независимо от состава, имеют очень низкий потенциал—0,12 в по отношению к н. в. э. Это обусловлено содержанием в них значительного количества кислорода [9], растворенного в решетке катализатора. Несмотря на низкий потен-

циал, образцы катализатора содержат много хемосорбированного водорода. При гидрировании малеиновой кислоты извлекается 40—90 мл/г, водорода в интервале температур 22—60°. Снятие хемосорбированного водорода сопровождается возрастанием положительных значений потенциала катализатора.

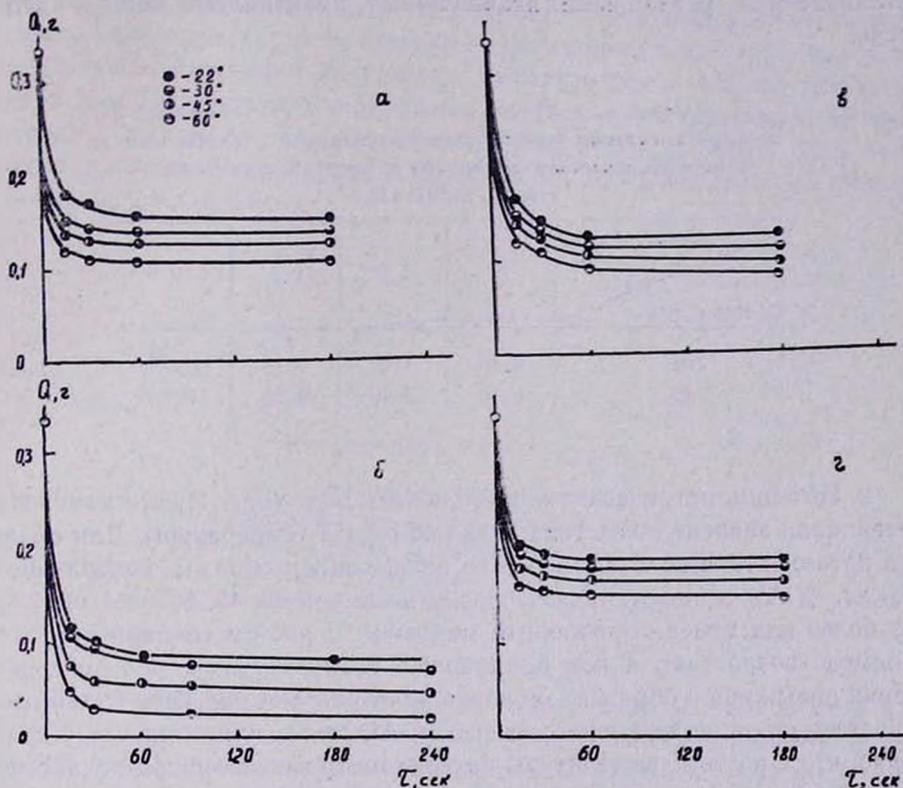


Рис. 2. Кинетические кривые гидрирования малеиновой кислоты в 0,1 *n* растворе КОН при 22, 30, 45 и 60° на никель-алюминиевых катализаторах разного состава а — 0; б — 1,0; в — 2,5; г — 10,0 ат. % Al.

Таблица 1

Скорости снятия хемосорбированного водорода V (мл/мин) и миграции его W (мл/мин), отнесенные к 1 г катализатора

$t, ^\circ\text{C}$	Al, ат. %				0				1,0				2,5				10,0			
	$\Delta\tau$	Δv	V	W	$\Delta\tau$	Δv	V	W	$\Delta\tau$	Δv	V	W	$\Delta\tau$	Δv	V	W	$\Delta\tau$	Δv	V	W
22	5,4	12,5	192	0	0,8	2,3	246	0	3,8	8,8	197	0	4,0	7,9	169	0				
30	7,7	22,2	247	55	1,6	8,9	477	231	5,4	19,3	307	110	6,0	15,4	218	49				
45	9,3	29,9	277	85	3,2	18,9	507	261	7,7	33,6	373	176	7,5	22,2	257	88				
60	10,8	38,3	302	110	8,0	52,0	557	311	10,8	41,5	420	223	9,0	32,8	311	142				

Низкие потенциалы катализаторов вблизи потенциала окисления никеля могли бы привести к некоторому искажению действительной картины изменения потенциалов катализаторов в результате гидрирования на них малеиновой кислоты. Однако оказалось, что скорость окисления никеля в пределах изменения потенциалов настолько мала, по сравнению со скоростью гидрирования, что за время изменения потенциала катализаторов, указанными искажениями практически можно пренебречь.

Таблица 2

Энергия активации гидрирования малеиновой кислоты (E_{Γ})
хемосорбированным водородом и энергия активации
его миграции (E_{μ})

Al, ат. %	0	1,0	2,5	10,0
E_{Γ} , ккал./моль	1,13	1,50	1,13	1,15
E_{μ}	5,10	2,40	4,80	5,50

2. Потенциометрические кривые показывают (рис. 1), что изменение потенциала зависит от состава катализатора и температуры. Для образцов катализатора всех составов (за исключением образца, содержащего 10,0 ат. % Al) потенциометрические кривые при 30, 45, 60° проходят через более или менее выраженный минимум. С ростом температуры этот минимум возрастает, а при одинаковых температурах с ростом содержания алюминия в образцах он вначале возрастает, достигая максимума у катализатора, содержащего 1,0 ат. % Al, затем уменьшается. Характерно, что с ростом температуры потенциометрические кривые сдвигаются в область более отрицательных значений потенциала, в то время как кинетические кривые свидетельствуют о возрастании скорости гидрирования с температурой. Обнаруженные особенности потенциометрических кривых обусловлены тем, что в процессе гидрирования снятие хемосорбированного водорода с активных центров (потенциалоопределяющего) сопровождается процессом миграции его к этим центрам. Поскольку со временем скорость гидрирования уменьшается, а миграция продолжается, потенциометрические кривые проходят через минимум. Подобного рода кривые были получены в работе [12].

3. Значения энергии активации гидрирования малеиновой кислоты, как видно из таблицы 2, почти одинаковы для всех катализаторов. Они близки к полученным при гидрировании этой кислоты в 0,1 н растворе NaOH на скелетном никелевом катализаторе ([13], стр. 204). Энергия же активации миграции водорода зависит от состава катализатора и изменяется в пределах 2,4—5,5 ккал./моль. Несоответствие между энергиями активации гидрирования и миграции водорода объясняется тем, что доля водорода, снятого непосредственно с активных центров, значи-

тельно больше доли водорода, поставляемого миграцией. Так, например, для катализаторов, не содержащих алюминия или содержащих 10 ат. % его, эти доли соответственно составляют при 30° 192 и 55 или 169 и 49 мл/мин·г. В случае, когда, благодаря изменению состава катализатора, скорость миграции и доля мигрирующего водорода увеличиваются, разница между энергиями активации гидрирования и миграции водорода уменьшается. Это видно на примере катализатора с 1% Al, где количества водорода, снятого с активных центров и поступающего за счет миграции, составляют соответственно 246 и 231 мл/мин·г. При этом энергия активации гидрирования повышается до 1,5 ккал/моль, стремясь к значению 2,4 ккал/моль.

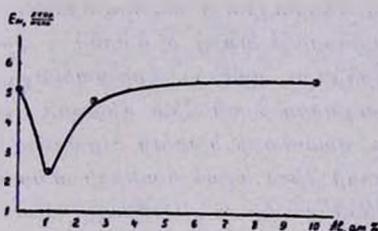


Рис. 3. Изменение энергии активации миграции хемосорбированного водорода с менее активных на более активные центры катализаторов в зависимости от содержания в них алюминия.

Зависимость энергии активации миграции водорода от состава катализатора приведена на рисунке 3. Она аналогична зависимости изменения параметра кристаллической решетки катализаторов от их состава [9]. Такая связь не случайна; она показывает, что энергия активации миграции водорода на катализаторах разного состава определяется прочностью связи атомов водорода с активными центрами катализатора. Чем меньше постоянная кристаллической решетки, тем больше поверхностная d -характеристика [9,10,11], а значит, меньше прочность связи хемосорбированного слоя с поверхностью катализатора и поэтому меньше энергия активации миграции.

4. Полученные значения энергии активации миграции водорода соответствуют значениям энергии активации электроокисления водорода на этих же катализаторах [8]. Это говорит о том, что процесс миграции водорода действительно должен играть определяющую роль при электроокислении его на водородных электродах.

5. Значительное изменение энергии активации миграции водорода с составом катализатора показывает возможность влияния на величину энергии активации. Этот факт имеет большое практическое значение, так как указывает путь подбора катализаторов для водородного электрода топливных элементов.

Ni—Al ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ ՔԻՄԻԱՍՈՐԲՎԱԾ ԶՐԱԾՆԻ ՄԻԳՐԱՑԻԱ

է. Գ. ՄԻՍՅՈՒԿ, Ն. Փ. ՏԵՄԻԶՈՐՈՎԱ և Լ. Կ. ԿՅՈՒՆՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ջրածնի միգրացիան Ni—Al կատալիզատորների վրա մալեինաթթվի կալիումի աղի հիդրման դեպքում:

Հիդրման ուսումնասիրության ստացված տվյալների հիման վրա հաշված է ջրածնի քանակը, որն անցնում է դեպի ակտիվ կենտրոններն որոշ ակտիվացման էներգիայով:

Հստատեսված է, որ միգրացիայի ակտիվացման էներգիան կախում ունի կատալիզատորների բաղադրությունից և կարող է փոխվել 2,4—5,5 կկալ/մոլ սահմաններում: Նրա մինիմալ արժեքը համապատասխանում է 1 ատ. % Al:

Կատալիզատորի բաղադրության հետ միասին վերոհիշյալ ակտիվացման էներգիայի փոփոխվելու պատճառը կարելի է բացատրել ջրածնի ատոմների և կատալիզատորի մակերեսի միջև եղած կապերի տարբեր ամրությունով, որն իր հերթին կախված է մակերեսային d-բնութագրի մեծությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Կ. Դավթյան, *ЖФХ*, 35, 2582 (1961).
2. Յ. Ա. Կաչ, Օ. Կ. Դավթյան, *ЖФХ*, 35, 2727 (1961).
3. Օ. Կ. Դավթյան, Յ. Գ. Միսյուկ, *ЖФХ*, 36, 673 (1962).
4. Յ. Ա. Կաչ, Օ. Կ. Դավթյան, *ЖФХ*, 36, 2374 (1962).
5. Օ. Ս. Կսենժեկ, *Топливные элементы*. Изд. «Наука», Москва, 1964, стр. 7.
6. Յ. Յուստի, Մ. Քիլկուն, Վ. Շայբե, Ա. Վինզель, *Высокоактивный водородный диффузионный электрод*, ИЛ, Москва, 1962.
7. Օ. Կ. Դավթյան, *ЖФХ*, 41, 529 (1967); 41, 1457 (1967).
8. Ն. Փ. Տեմիզորովա, Յ. Գ. Միսյուկ, Օ. Կ. Դավթյան, Գ. Ի. Զուլավսկայա, *Арм. хим. ж.*, 23, 314 (1970).
9. Օ. Կ. Դավթյան, Յ. Գ. Միսյուկ, Ն. Փ. Տեմիզորովա, Ա. Ն. Տոֆրոնկով, *Арм. хим. ж.*, 23, 881 (1970).
10. Օ. Կ. Դավթյան, *ЖФХ* (в печати).
11. Օ. Կ. Դավթյան, Ե. Գ. Միսյուկ, *Metalloberfläche*, 24, 430 (1970).
12. Դ. Վ. Տոկոլսկի, *Сб. «Каталитическое гидрирование и окисление»*, Алма-Ата, 1965, стр. 5.
13. Դ. Վ. Տոկոլսկի, *Гидрирование в растворах*. Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1962.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И
 НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
 СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $PbO-Al_2O_3-GeO_2$

О. К. ГЕОКЧЯН и К. А. КОСТАНЯН

Поступило 1 VII 1970

Приведены результаты исследования области стеклообразования, электропроводности и плотности стекол системы $PbO-Al_2O_3-GeO_2$. Найдены закономерности изменения отмеченных свойств в зависимости от состава и температуры. Исследовано влияние частичной кристаллизации на электропроводность исследованных стекол.

Рис. 6, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Настоящая работа посвящена совместному изучению области стеклообразования, электропроводности, вязкости и плотности стекол системы $PbO-Al_2O_3-GeO_2$. Эти стекла легко получаются в достаточно широком интервале составов и представляют интерес с точки зрения роли алюминия в проявлении влияния координационного изменения германия на физико-химические свойства исследованных стекол.

Варка стекол и методы исследования физико-химических свойств приведены в работе [1]. Область стеклообразования определялась методом, описанным в работе [2].

Составы, значения логарифмов удельных сопротивлений, вязкостей и плотностей для расплавленных стекол приведены в таблице.

На рисунке 1 сопоставлены области стеклообразования стекол системы $PbO-Al_2O_3-GeO_2$ и $PbO-Al_2O_3-B_2O_3$ [3]. Как видим, обе системы имеют близкие области стеклообразования, причем у боратной системы несколько большая.

Зависимость $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для исследованных стекол в широком температурном интервале имеет вид вытянутой S-образной кривой. Прямолинейные участки, соответствующие высоковязкому и расплавленному состояниям, выражены не так четко, как в силикатных стеклах [4], и с этой точки зрения германатные стекла скорее всего похожи на боратные.

На рисунке 2 приведены изотермы $\lg \rho$ в зависимости от содержания окиси свинца для твердого (при 300°) и расплавленного (при 1000°) состояний. Как и для бинарных стекол системы $PbO-GeO_2$, в исследованных стеклах характер изменения электропроводности от содержания окиси свинца в твердых и расплавленных стеклах различен [1].

Интересно отметить, что зависимость энергии активации электропроводности от содержания окиси свинца показывает аналогичную с рисунком 2 картину для твердого и расплавленного состояний. Для твердых стекол значения E_a менялись в пределах 30—100, в зависимости от состава стекла, для расплавленного состояния—20—70 ккал/моль.

Таблица

Обозначение стекла	Окислы, мол. %		Температура, °C				
	PbO	GeO ₂	300	1000	1100		20
			lg ρ	lg ρ	lg τ	d, г/см ³	d, г/см ³
1A	5	90	10,8	3,13	—	—	3,86
2A	15	80	11,0	1,50	1,90	4,38	4,55
3A	25	70	10,9	0,82	0,80	4,63	5,15
3C	30	65	10,7	0,70	—	—	5,45
4A	35	60	10,3	0,68	0,70	5,34	5,73
4B	40	55	9,5	0,60	0,80	5,28	5,94
5A	45	50	9,0	0,46	—	—	6,20
6A	55	40	8,6	0,18	0,51	6,34	6,85
7A	65	30	8,4	—	—	—	7,18
8A	75	20	—	0,03	—	—	7,54
10	80	10	—	0,03	—	—	—
11	70	20	—	0,04	—	—	7,55
11A	60	30	8,6	0,42	—	—	7,14
12	50	40	8,8	0,52	0,70	6,03	6,37
12A	40	50	9,5	0,60	0,82	5,67	5,82
16C	35	55	10,5	0,77	0,90	5,47	6,60
13	30	60	10,8	1,31	0,97	—	5,28
13A	20	70	10,7	1,55	1,20	—	4,78
14	10	80	10,7	2,03	—	—	4,15
13B	25	60	10,8	1,22	—	—	4,96
16B	35	50	10,5	0,86	—	—	5,63
12B	45	40	9,2	0,68	—	—	6,08
17B	55	30	8,7	0,46	—	—	—

* Третий компонент — Al₂O₃.

На изотермах проводимости твердых стекол вблизи составов, соответствующих 34 мол. % PbO, наблюдается скачкообразное изменение электропроводности для разрезов 5 и 10 мол. % Al₂O₃.

При исследовании влияния кристаллизации на электропроводность свинцово-германатных стекол нами показано, что при кристаллизации ряда составов с содержанием PbO до 15 мол. % в температурном интервале 950—980° происходит возрастание проводимости (см. также

рис. 3). Введение же до 5 мол. % Al_2O_3 приводит к устранению этой кристаллизации.

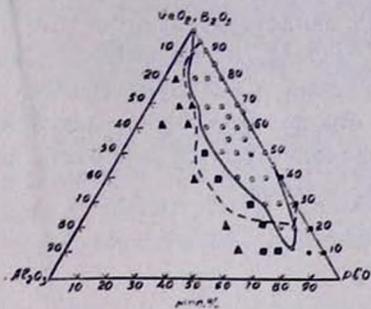


Рис. 1. Области стеклообразования систем $PbO-Al_2O_3-GeO_2$ (сплошная линия) и $PbO-Al_2O_3-V_2O_5, B_2O_3$ (пунктирная линия): \circ — стекло; \blacksquare — стекло + кристалл; \blacktriangle — спекшаяся масса; \bullet — сплошная кристаллизация.

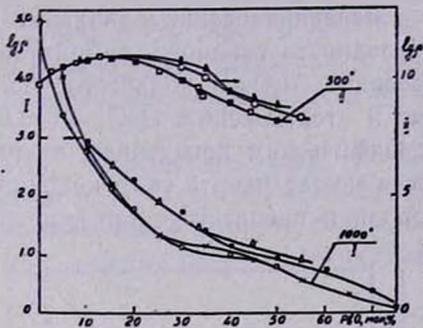


Рис. 2. Зависимость $lg \rho$ от содержания окиси свинца в твердом и расплавленном состояниях. При 300° Al_2O_3 (°/а): \blacktriangle — 10; \circ — 5; \square — 0; \blacksquare — 0 [6]; при 1000° — \triangle — 15; \bullet — 10; x — 5; \circ — 0.

На рисунке 4 приведены изотермы вязкости исследованных стекол трех разрезов, содержащих 0,5 и 10 мол. % Al_2O_3 . Приведенные данные показывают, что прибавление Al_2O_3 не только приводит в общем к увеличению вязкости, но и устраняет существующий излом вязкости, наблюдаемый при 40 мол. % PbO в бинарных свинцово-германатных стеклах [1].

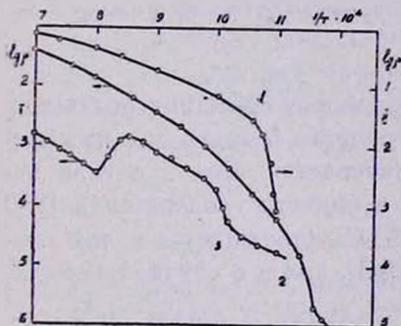


Рис. 3. Изменение $lg \rho$ в зависимости от частичной кристаллизации. 1 — стекло 11; 2 — стекло 2А; 3 — стекло 1А.

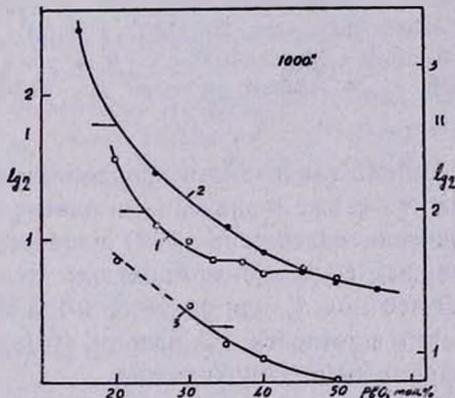


Рис. 4. Зависимость вязкости от содержания PbO . Al_2O_3 (°/а): 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10.

Для всей исследованной системы стекол температурная зависимость вязкости выражается уравнением Евстропьева [5]:

$$\lg \eta = a + \frac{b}{T^2} \quad (1)$$

Вышеприведенные данные о влиянии Al_2O_3 на вязкость и электропроводность свинцово-германатных стекол свидетельствуют о том, что введение Al_2O_3 в количестве больше 10 мол. %, по-видимому, приводит к торможению $\text{GeO}_4 \rightarrow \text{GeO}_6$ превращения. Сказанное связано со специфическим поведением алюминия в стекле. Возможно, алюминий тоже может менять свою координацию, расходуя тем самым часть кислорода и препятствуя превращению $\text{GeO}_4 \rightarrow \text{GeO}_6$.

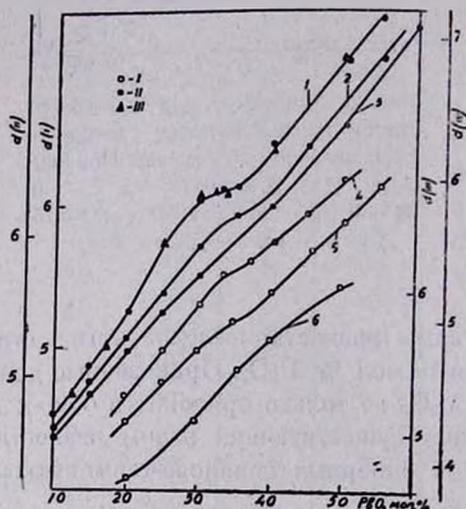


Рис. 5. Зависимость плотности от содержания PbO . При 20° Al_2O_3 (мол. %): 1—0; 2—5; 3—10; при 1000° —4—0; 5—5; 6—10. ○, ◻—данные авторов; ▲—данные работы [7].

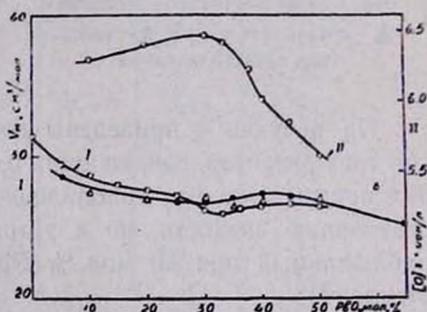


Рис. 6. Зависимость концентрации кислородных ионов и молярных объемов от содержания PbO при 1000° . Al_2O_3 (мол. %): ○—0; ◻—5; ▲—10.

Роль глинозема в координационном изменении германия подтверждается также и значениями плотности. Из рисунка 5 видно, что при увеличении содержания PbO плотность увеличивается. Как в случае бинарных свинцово-германатных стекол [1], в области содержания PbO 30—40 мол. % для разрезов 0 и 5 мол. % Al_2O_3 наблюдается излом изотермы плотности. На разрезе 10 мол. % Al_2O_3 , как и в случае вязкости, изломы не обнаруживались.

На рисунке 6 изображены изотермы молярного объема и концентрации кислородных анионов в зависимости от содержания PbO в стекле при 1000° [1]. Добавка PbO до 35 мол. % в стеклах разреза 0 и 5 мол. % Al_2O_3 приводит к уменьшению молярного объема и увеличению концентрации кислородных анионов. При введении 10 мол. % Al_2O_3 скачкообразного изменения молярного объема стекла вблизи составов с содержанием 30—40 мол. % PbO не происходит.

Обобщая все данные, можно сказать, что в случае свинцовых стекол, судя по характеру изменения объемной концентрации кислорода, мольного объема, электропроводности, вязкости и плотности с составом, переход германия в октаэдрическую форму происходит в областях до 33—35 мол. % PbO при разрезах 0 и 5 мол. % Al_2O_3 ; дальнейшее увеличение содержания PbO приводит к разрушению большей части октаэдров.

Таким образом, можно утверждать, что введение окиси алюминия в свинцово-германатные стекла приводит к торможению координационного перехода $GeO_4 \rightarrow GeO_6$, что существенным образом сказывается на физико-химических свойствах стекол системы $PbO-Al_2O_3-GeO_2$.

**$PbO-Al_2O_3-GeO_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆՆԵՐԻ ԱՊԱԿԵԴՈՅԱՑՄԱՆ
ՏԻՐՈՒՅԹՆԵՐԻ ԵՎ ՈՐՈՇ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Օ. Ղ. ԳՅՈԿՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են $PbO-Al_2O_3-GeO_2$ սիստեմի ապակեգոյացման արևույթը, ստացված ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը, մածուցիկությունը և խտությունը: Յուրյց է տրված նշված ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների փոփոխվելը՝ կախված շրմաստիճանից և բաղադրությունից: 0 և 5 մոլ. % Al_2O_3 -ի հաստատուն քանակի դեպքում նկատվել է հատկություն-բաղադրություն կորրերի ընթացքի շեղում մոտ 30—40 մոլ. % PbO -ի պարունարկության դեպքում, իսկ Al_2O_3 -ի հետագա ավելացումը հանգեցնում է այդ շեղումների վերացման: Նշված հանգամանքը բացատրվում է Al_2O_3 -ի առանձնահատուկ հատկությամբ: Նկատվել է, որ Al_2O_3 -ի 5%-ից բարձր քանակների ավելացումը $PbO-GeO_2$ սիստեմի ապակիներում արգելակում է $GeO_4 \rightarrow GeO_6$ կարգի կոորդինացիոն փոփոխությունը: Ուսումնասիրված է մասնակի բյուրեղացման ազդեցությունը էլեկտրահաղորդականության վրա՝ կախված ապակու բաղադրությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян, О. К. Геокчян, Арм. хим. ж., 21, 3 (1968).
2. М. К. Murthy, В. Scroggie, Phys. and Chem. of Glasses, 6, 5 (1965).
3. М. А. Безбородов, И. М. Бобкова, С. М. Бреховских, Н. Н. Ермоленко, Э. Э. Мазо, Е. А. Порай-Кошиц, Диаграммы стеклообразных систем. Изд. БПИ, Минск, 1959, стр. 202.
4. К. А. Костанян, Докт. дисс., Ереван, 1968.
5. А. С. Коновалов, К. С. Евстропьев, ЖФХ, 15, 109 (1941).
6. К. С. Евстропьев, А. О. Иванов, Оптико-механическая промышленность, 9, 1 (1959).
7. А. О. Иванов, К. С. Евстропьев, ДАН СССР, 145, 797 (1962).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.34+546.284

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ПРИ 20,40 и 80°C

О. А. АДЖЕМЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VII 1970

Исследованы диаграммы растворимости в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 20, 40 и 80°. Изотермы при 20 и 40° имеют три поля кристаллизации, отвечающие выделению: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов, а при 80° — также три поля кристаллизации: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, безводного метасиликата лития и твердых растворов.

Рис. 6, библиограф. ссылок 7.

В настоящее время в литературе описано несколько способов получения метасиликата лития.

И. В. Гусевой [1] было показано, что из водных растворов, содержащих гидроокись лития и кремнезем, при мольных отношениях $\text{Li}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ от 10:1 до 1:1 выделяется $\text{Li}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, а при отношениях от 1:2 до 1:5 — силикаты лития переменного состава, соответствующего исходной смеси.

Метасиликат лития является относительно малорастворимым соединением и содержание кремнезема в холодных растворах гидроокиси лития несколько выше, чем в горячих. Это согласуется с указанием Верстерберга [2] о лучшей растворимости кремнезема в гидроокиси лития при комнатной температуре, чем при нагревании. Растворимость аморфного кремнезема в воде изменяется линейно в зависимости от температуры и приближается к нулю при температуре немного ниже 0° [3,4].

Система $\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$ изучена Здановским [5] в широком интервале температур. Установлено существование только моногидрата лития состава $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ образуются следующие твердые фазы: $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ [6].

Экспериментальная часть

Изучение диаграммы растворимости системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ производилось методом установления равновесия исходного раствора в термостате при 20, 40 и 80°.

Исходными веществами были $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и аморфный $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Было приготовлено для каждой изотермы 35—40 растворов. Время установления равновесия определялось путем систематического аналитического контроля за составом жидкой фазы: растворы выдерживались в среднем 20—25 дней, контрольные образцы — более одного месяца.

Состав твердой фазы устанавливался методом «остатков» Шрейнемакера. При помощи полученных данных были построены диаграммы растворимости системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 20, 40 и 80°, в которых для наглядности количество SiO_2 в жидкой фазе увеличено в 100 раз. Диаграмма растворимости при 20° (рис. 1) содержит три ветви кристаллизации. Первая ветвь *ab* отвечает кристаллизации моногидрата гидроокиси лития. Поле выделения одноводной гидроокиси лития ограничивается содержанием SiO_2 от 0,0317 до 0,141% и Li_2O от 7,17 до 7,595%. Вторая *bc* отвечает кристаллизации гидротетрасиликата лития в пределах концентраций 0,11—0,19% SiO_2 и 6,31—0,41% Li_2O . Третья *cd* — кристаллизации твердых растворов. Твердые растворы выделяются в пределах концентраций: 0,25—1,92% SiO_2 и 0,47—1,4% Li_2O . Эвтонической точке совместной кристаллизации $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + твердого раствора отвечает примерно следующий состав: 0,19% SiO_2 и 0,41% Li_2O .

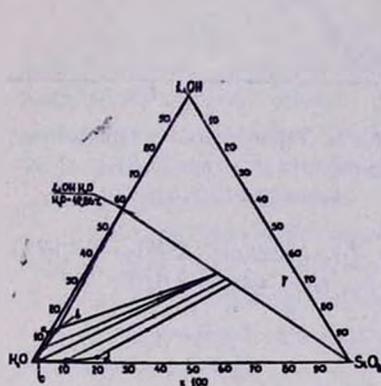


Рис. 1. Изотерма растворимости при 20°.

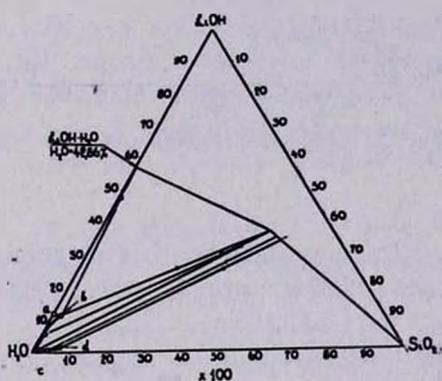


Рис. 2. Изотерма растворимости при 40°.

Изотерма растворимости при 40° (рис. 2) имеет также три ветви кристаллизации с составами фаз, аналогичными изотерме при 20°. Поле выделения одноводной гидроокиси лития ограничивается содержанием (%): SiO_2 0,053—0,20 и Li_2O 7,04—7,11, гидротетрасиликата лития состава $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 0,076—0,16, $\text{Li}_2\text{O}-0,494-6,64$ и твердого раствора — SiO_2 0,18—0,65 и Li_2O 0,57—0,91.

Изотерма растворимости при 80° (рис. 3) имеет три ветви кристаллизации. Первая кривая *ab* отвечает кристаллизации моногидрата гидроокиси лития, вторая *bc* — выделению безводного метасиликата лития в пределах концентраций 0,042—0,107% SiO_2 и 0,401—7,03% Li_2O , третья *cd* — кристаллизации твердых растворов, выделяющихся в пределах концентраций: 0,107—0,230% SiO_2 и 0,62—1,10% Li_2O .

Для подтверждения составов твердых фаз, определенных методом «остатков» Шрейнемакера, сняты термограммы осадков из всех трех полей кристаллизации при 20, 40 и 80°. Термограмма осадка из области

кристаллизации моногидрата гидроокиси лития совпадает с литературными данными [7].

Термограмма метасиликата лития, полученного при 20° (рис. 4), имеет три эффекта—при 106 , 637 и 1201° . Первый эффект отвечает выделению адсорбционной и частично кристаллизационной воды, 637° —полному обезвоживанию, а 1201° —температуре плавления метасиликата лития.

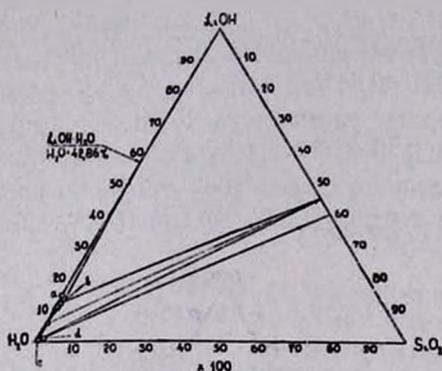


Рис. 3. Изотерма растворимости при 80° .

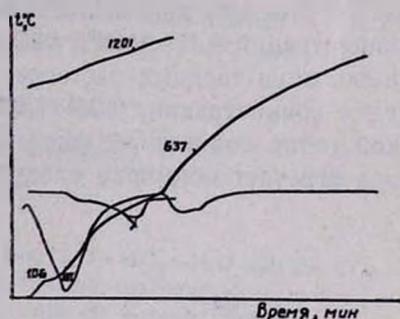


Рис. 4. Термограмма гидротметасиликата лития состава $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного при 20° .

Термограмма твердого раствора (рис. 5) состава SiO_2 — $28,12\%$, Li_2O — $12,62\%$ имеет четыре эффекта—при 88 , 618 , 848 и 1040° .

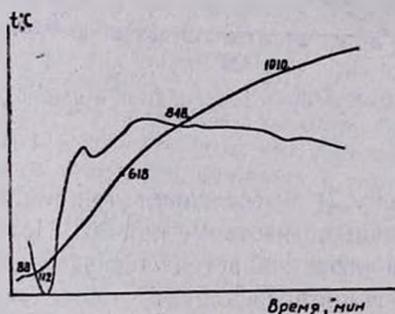


Рис. 5. Термограмма твердого раствора, полученного при 20° .

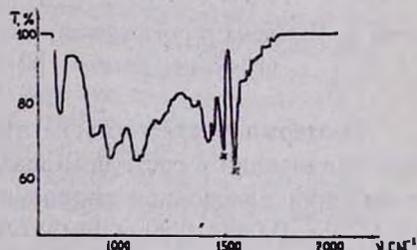


Рис. 6. Кривая ИК спектра метасиликата лития состава $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Термограмма метасиликата лития, полученного при 80° , имеет эндотермический эффект до 100° , отвечающий удалению адсорбционной воды, и экзотермический эффект при 1201° —температуре плавления метасиликата лития.

ИК спектр метасиликата лития (рис. 6) состава $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет полосы поглощения в области 907 — 976 (тетраэдрический ион SiO_4^{4-}), 1183 (связь типа $\text{Si}-\text{OH}$), а также 778 см^{-1} (связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$).

Рентгенографическое исследование показало, что твердые фазы, полученные при 20° из растворов, содержащих 0,11—0,19% SiO_2 , в основном представлены метасиликатом лития с характерными линиями межплоскостных расстояний, хорошо совпадающими с литературными данными [1]. Осадки, полученные из растворов, содержащих SiO_2 выше 0,19%, имеют переменный состав и рентгеноаморфны. Нагревание таких силикатов выше 600° приводит к их агрегации.

20, 40 և 80°-ՈՒՎ $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ՄԻՍԵՄԻ
 ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ո. Չ. ԱՃԵՄՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ սիստեմի լուծելիությունն ուսումնասիրվել է սկզբնական հազեցած լուծույթը թերմոստատում $20, 40$ և 80°C -ում հավասարակշռության վիճակի քերկու եղանակով, Միստեմի հավասարակշռության հաստատվելու ժամանակը որոշվել է հեղուկ ֆազի բաղադրությունը պարբերաբար ստուգելով: Պինդ ֆազի բաղադրությունն որոշվել է Շրեյնմակերսի «մնացորդների» մեթոդով:

Լուծելիության կորագրերը 20 և 40° -ում պարունակում են չորս հիմնական դաշտեր՝ 1 — չհազեցած լուծույթների, 2 — $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ով հազեցած, 3 — $\text{Li}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ով հազեցած, 4 — պինդ լուծույթի:

Լուծելիության կորագրերը 80° -ում նույնպես պարունակում են չորս հիմնական դաշտեր՝ 1 — չհազեցած լուծույթների, 2 — $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ով հազեցած, 3 — ջրազուրկ լիթիումի մեթասիլիկատի, 4 — պինդ լուծույթների:

Բոլոր դաշտերի նստվածքները գրանցվել են կուռնակովի ինքնադրող ապարատի վրա: Ցուլց է տված, որ պինդ լուծույթների թերմոգրամը տարբերվում է $\text{Li}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ թերմոգրամից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. В. Гусева, Н. Е. Приходько, И. С. Лилуев, ЖНХ, 6, 1029 (1961).
2. К. А. Versterberg, Z. anorg. Chem., 110, 48 (1920).
3. C. Struckman, Lieb. Ann., 94, 341 (1855).
4. J. Axelson, E. Puret, Ind. Eng. Chem., 42, 665 (1850).
5. А. Б. Здановский, Справочник по растворимости солевых систем, Москва, 1961.
7. В. И. Перельман. Краткий справочник химика, Москва, 1954 стр. 72.

К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ ОКСАЛАТНОГО И ТАРТРАТНОГО КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА (VI)

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

Ереванский государственный университет

Поступило 23 VII 1970

Методами спектрофотометрии и ионообменной хроматографии исследованы составы щавелевокислого и виннокислого комплексных анионов молибдена (VI) (при кислотности $\text{pH}=2,1$). Установлено, что молярное отношение молибденил-иона к оксалат-иону равно 1:2, а к тартрат-иону 1:1. Методом миграции ионов при электрофорезе на бумаге подтвержден отрицательный заряд исследуемых комплексных анионов и предложены формулы, выражающие их состав: для щавелевокислого — $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, а виннокислого — $[\text{MoO}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6]^-$.

Рис. 4, библиографические ссылки 16.

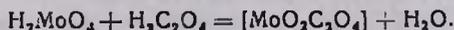
Для вымывания некоторых ионов, поглощенных на колонке с ионообменником, широко применяются растворы различных лигандов.

В практике хроматографического разделения широкое применение нашли щавелевая и винная кислоты, образующие с различными катионами, главным образом, анионные комплексы различного состава и устойчивости.

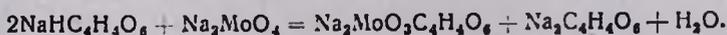
О способности ионов молибдена (VI) образовывать комплексные соединения с щавелевой и винной кислотами, особенно о составе образующихся комплексных соединений, имеются следующие литературные данные.

Спектрофотометрическим методом при длине волны 350 мкм и суммарной концентрации компонентов 0,05 М найдено отношение молибденил-иона к оксалат- и тартрат-ионам, равное 7:6 и 2:1, соответственно [1]. Чакрян и Вардапетян [2], исследовав тем же методом щавелевокислый комплекс молибдена (V), пришли к заключению, что в растворе образуется комплексный анион состава $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$. Методами кондуктометрического [3, 4, 5] и потенциометрического титрования [4] изучено комплексообразование в системах: $\text{Na}_2\text{MoO}_4-x-\text{H}_2\text{O}$ (где $x=\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) и $\text{H}_2\text{MoO}_4-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$.

Щавелевокислому комплексному иону молибдена (VI) авторы приписывают состав $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ [3] и $[\text{MoO}_2\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ [4, 5]. Кинетические исследования [6] показали, что H_2MoO_4 реагирует со щавелевой кислотой по уравнению



Аналогично для тартратного комплекса молибдена (VI) спектрофотометрическим методом был определен его состав [7] с отношением MoO_3 : тартр.=1:1. Ричардсон [8] кондуктометрическим методом установил, что молибденовая кислота с винной образует бесцветный комплекс с отношением компонентов 1:2. На основании поляриметрического исследования взаимодействия кислого виннокислого натрия или калия с растворами Na_2MoO_4 и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ [9, 10] реакция комплексообразования представлена следующим уравнением:



Поляриметрические исследования растворов комплексов описаны также в ряде других работ [11—14]. Согласно [11], винная кислота взаимодействует с молибденовой в отношении 2:1. В работе [12] установлено существование в растворах комплексов с молибденими отношениями компонентов: $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 : 2\text{MoO}_3$ и $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 : 3\text{MoO}_3$, а Бриттон и Джаксон [13] пришли к выводу, что в растворах образуется комплекс с молибденим отношением молибдена(VI) к тартрату 1:1, для которого принимается формула: $\text{Na}_2\text{MoO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Бейли и Броу [14] поляриметрическим и кондуктометрическим методом потенциометрического pH титрования, а также препаративным путем и посредством измерения ИК спектров изучали комплексообразование молибдат-ионов с винной кислотой и нашли, что соотношение молибдата к тартрату равно 1:1.

Методом экстракции исследовано [15] комплексообразование молибдена (VI) с винной кислотой. Найденное отношение компонентов 1:1.

Савченко [16] считает, что при взаимодействии Na_2MoO_4 с щавелевой и винной кислотами имеет место не комплексообразование, а реакция обмена.

Из приведенных литературных данных видно, что вопрос о составе щавелевокислого и виннокислого комплексов молибдена (VI) нельзя считать окончательно решенным.

Большое разнообразие в полученных данных объясняется, по-видимому, различием в условиях процесса комплексообразования. Поскольку щавелевая и винная кислоты—двухосновные, очевидно, что кислотность исследуемых растворов сильно влияет на состав образующихся комплексов молибдена (VI).

Нижеописанное исследование составов оксалатного и тартратного комплексов молибдена (VI) проведено спектрофотометрическим методом. Для большей надежности параллельно с последним был применен и ионообменно-хроматографический метод, а заряд образующихся комплексных ионов установлен методом миграции ионов при электрофорезе на бумаге. Во избежание наложения кислотно-основного равновесия, концентрацию водородных ионов испытуемых растворов поддерживали постоянной.

Экспериментальная часть

Раствор молибдата аммония готовили растворением перекристаллизованной соли в соответствующем объеме дистиллированной воды. Концентрацию запасных 10^{-3} М растворов молибдата аммония устанавливали титриметрически. Поскольку полимерные формы образуются при концентрации элементов выше 10^{-5} — 10^{-4} г-ат/л, в дальнейшем при спектрофотометрических исследованиях эти растворы добавочно разбавляли.

Растворы щавелевой и винной кислот готовили эквимольными раствором молибдата. Концентрацию водородных ионов исследуемых растворов доводили раствором соляной кислоты до pH 2,1.

Все измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-4А.

Спектрофотометрическое исследование взаимодействия молибденил-иона с щавелевой и винной кислотами в водном растворе. Для определения мольного отношения молибденил-иона к оксалат- и тартрат-ионам были использованы два различных спектрофотометрических метода: мольных отношений и логарифмический Бента и Френча. Возможность применения этих методов к исследуемым системам: молибденил-ион—оксалат, молибденил-ион—тартрат, была подтверждена снятием спектров поглощения в ультрафиолетовой области в интервале длин волн 220—305 нм (рис. 1).

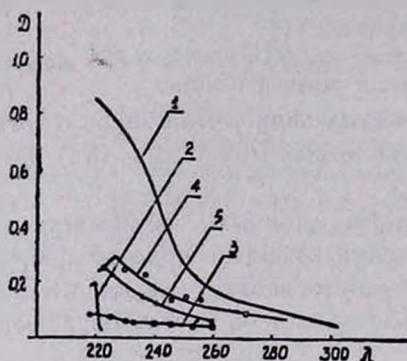


Рис. 1. Спектры поглощения растворов: 1 — 10^{-4} М раствора молибдена (VI); 2 — 10^{-4} М раствора щавелевой кислоты; 3 — 10^{-4} М раствора винной кислоты; 4 — эквимольной смеси растворов молибдена (VI) и щавелевой кислоты; 5 — эквимольной смеси растворов молибдена (VI) и винной кислоты.

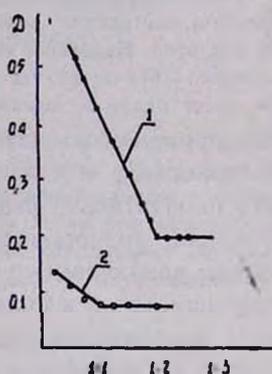


Рис. 2. Определение состава оксалатного и тартратного комплексов молибдена (VI) методом мольных отношений: 1 — система молибден (VI) — щавелевая кислота, $[\text{Mo(VI)}] = [\text{щавел. к-та}] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — система молибден (VI) — винная кислота, $[\text{Mo(VI)}] = [\text{винная кислота}] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М.

Из приведенных на рисунке 1 данных следует, что растворы щавелевой и винной кислот, в отличие от раствора, содержащего Mo (VI), почти не проявляют светопоглощения в указанной области спектра (рис. 1, кр. 1 и кр. 2,3). Эквимольные смеси растворов молибдена (VI) со щавелевой или винной кислотами, т. е. растворы образующихся комплексных соединений (рис. 1, кр. 4 и 5), обладают заметно меньшим по сравнению с раствором молибдена (VI) светопоглощением и тем самым указывают на отклонение от аддитивности. На этом основании к исследуемым системам был применен метод мольных отношений (рис. 2, кр. 1 и 2).

Перегиб кривой для системы молибденил-ион—щавелевая кислота с достаточной четкостью отмечается при отношении компонентов 1:2, а для системы молибденил-ион—винная кислота при отношении 1:1.

Результаты, полученные методом Бента и Френча, представлены на рисунках 3 и 4.

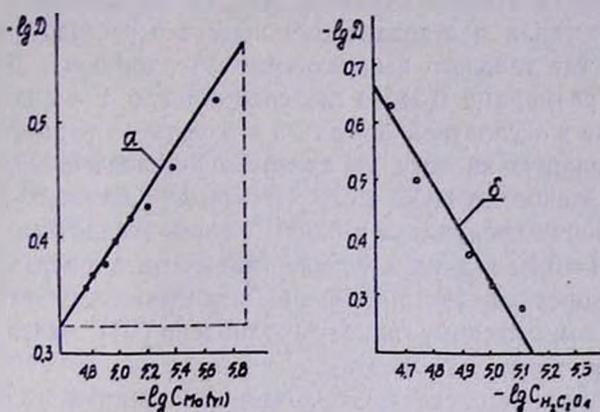


Рис. 3. Определение состава щавелевокислого комплекса молибдена логарифмическим методом Бента и Френча: а — система щавелевая кислота—молибден(VI) [щавелевая кислота] = const = $1,2 \cdot 10^{-5}$ М; б — система молибден—щавелевая кислота [Mo(VI) = const = $1,2 \cdot 10^{-5}$ М.

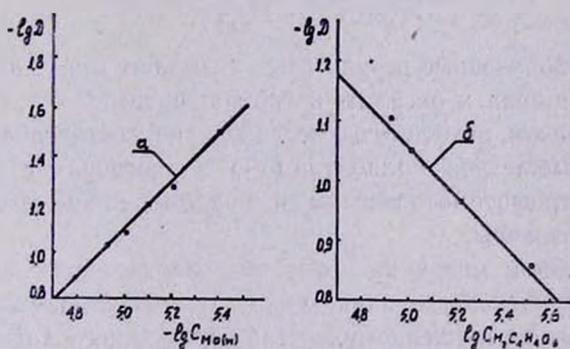


Рис. 4. Определение состава тартратного комплекса молибдена логарифмическим методом Бента и Френча: а — система винная кислота—молибден(VI), [винная кислота] = const = $1,2 \cdot 10^{-5}$ М; б — система молибден(VI)—винная кислота, [Mo(VI) = const = $1,2 \cdot 10^{-5}$ М.

На основании данных, полученных двумя различными спектрофотометрическими методами, можно принять, что при избранной кислотности (рН 2,1) молибденил- и оксалат-ионы взаимодействуют друг с другом при отношении 1,2, а молибденил- и тартрат-ионы—1:1.

Исследование взаимодействия молибденил-иона с щавелевой и винной кислотами ионообменно-хроматографическим методом. Составы и величины зарядов комплексных ионов, образующихся в солянокислых

растворах, определяли динамическим методом, путем изучения полной обменной емкости (ПОЕ) анионита АВ—17 по исследуемому иону в присутствии лиганда и стандартному иону с известной величиной заряда (в качестве такового был использован хлор-ион). Для этого через колонку, размерами $0,5 \times 10$ см, содержащую 1 г анионита АВ-17, в одном случае в оксалатной форме*, а в другом—в тартратной, пропускали 0,1 н соляную кислоту до прекращения поглощения Cl^- . При этом было найдено, что ПОЕ по Cl^- равна 2,95 мг-экв/г. Затем через такую же колонку пропускали в одном случае оксалатный раствор молибдена с $\text{pH}=2,1$, в другом случае—тартратный раствор молибдена с $\text{pH}=2,1$, до прекращения поглощения молибдена анионитом. ПОЕ по оксалатному комплексному аниону молибдена (VI) оказалось равной 1,4, а по тартратному—2,93 мг-экв/г.

Величина заряда оксалатного комплексного иона молибдена (VI) определялась по отношению:

$$Z = \frac{\text{ПОЕ}_{\text{Cl}^-}}{\text{ПОЕ}_{\text{Mo}}} = \frac{2,93}{1,4} = 2,1,$$

а тартратного —

$$Z = \frac{\text{ПОЕ}_{\text{Cl}^-}}{\text{ПОЕ}_{\text{Mo}}} = \frac{2,95}{2,93} = 1,007.$$

Одновременно полученные результаты указывают и на молярное отношение молибден-иона к оксалат- и тартрат-ионам.

Таким образом, результаты исследования составов оксалатного и тартратного комплексов молибдена (VI) в растворах с $\text{pH}=2,1$, проведенные спектрофотометрическим и ионообменно-хроматографическим методами, однозначны.

Далее, методом миграции ионов при электрофорезе на бумаге были доказаны отрицательные заряды исследуемых комплексных ионов.

Согласно вышеизложенному, состав образующегося при $\text{pH}=2,1$ молибден-оксалатного комплексного иона можно выразить формулой $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, а тартратного комплексного иона молибдена — $[\text{MoO}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6]^-$.

* Для приведения смолы в оксалатную и тартратную формы ее промывали 0,1М растворами винной и щавелевой кислот до отрицательной реакции на хлор-ион.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ(VI) ԹՐԹՆՋԿԱԹԹՎԱՅԻՆ ԵՎ ԳԻՆԵԹԹՎԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ
ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Զ. Զ. ՏԵՐՄԵՆՋՅԱՆ և Դ. Ս. ԴԱՅԲԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ոլեկտրաֆոտոմետրիկ և իոնափոխանակային թրոմատագրաֆիայի և ռադիոլուսոմանսիրված է մոլիբդենի (VI) թրթնջկաթթվային և գինեթթվային կոմպլեքսային անիոնների բաղադրությունը (рН 2,1 թթվունթյան սլայմաններում): Հաստատված է, որ մոլիբդենիլ- և օքսալատ-իոնների մոլային հարաբերությունը հավասար է 1:2, իսկ մոլիբդենիլ- և տարտրատ-իոնների հարաբերությունը 1:1:

Խղթի էլեկտրաֆորեզի ժամանակ իոնների տեղաշարժի և ռադիոլուսոմանսիրված է հետադրովուղ կոմպլեքսային անիոնների բացասական լիցքը և առաջարկված են նրանց բաղադրությունն արտահայտող բանաձևեր $[MoO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ և $[MoO_2C_4H_3O_6]^-$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. A. Chalmers, A. G. Sinclair, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2065 (1967).
2. A. Tchakirian, O. Vartapetian, C. r., 234, 213 (1952).
3. D. V. Ramana Rao, S. Panl, J. Sci. Ind. Res., B 13 (2), 94 (1954).
4. U. V. Seshayya, G. S. Rao, S. N. Banerjee, J. Sci. Ind. Res., BC 18 (10), B 437—B 438 (1959).
5. И. В. Таманев, А. А. Воронцова, ЖНХ, 4, (2), 445 (1959).
6. К. Б. Яцимирский, И. И. Алексеева, ЖНХ, 1, (5), 952 (1956).
7. З. П. Шахова, Ку Тхань Лонг, Ф. Г. Судаков, Вест. МГУ, Химия, 2, 68 (1966).
8. E. Richardson, J. Inorg. Nucl. Chem., 13 (1—2), 84 (1960).
9. H. Itzig, Ber., 34, 2, 1372 (1901).
10. P. Klasson, J. Kohler, Ber., 34, 3, 3916 (1901).
11. Vec-Kl-Peng, J. Phys. Chem., 33, 356 (1936).
12. A. Mazzuchelli, C. Ramici, A. Sabatini, Gazz. chim. Ital., 43, 1126 (1912).
13. H. Britton, P. Jackson, J. Chem. Soc., 1934, 1055.
14. M. J. Baillie, D. H. Brown, J. Chem. Soc., 1961, 3619.
15. М. В. Пятницкий, Л. Ф. Кравцова, Укр. хим. ж., 34, (3), 231 (1968).
16. Г. С. Савченко, Химия редких элементов, № 2, 68 (1955).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.333+547.564.4

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
 ЕНАМИНОВ

IV. КОНДЕНСАЦИЯ *n*-АНИЗИДИНА И *n*-ТОЛУИДИНА
 С АЛИФАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ

Л. М. ГЕВОРГЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН и В. О. БАБЯН

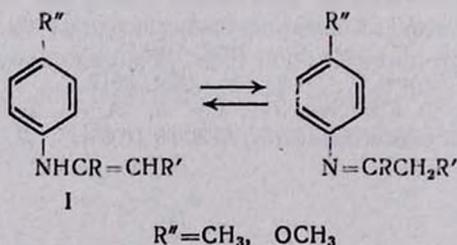
Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 26 V 1970

Изучена возможность получения енаминов конденсацией *n*-замещенных первичных ароматических аминов с кетонами алифатического ряда. Изучена способность *N*-алкенил-*n*-анизидинов и *n*-толуидинов, ранее не описанных в литературе, к различным превращениям.

Табл. 7, библиографических ссылок 7.

В данной работе изучалась реакция конденсации *n*-анизидина с диметил-, метилэтил-, метилизобутил-, этиламил- и диизобутилкетонами и *n*-толуидина с диметил-, метилэтил-, метил-*n*-пропил-, метил-*n*-бутил- и диизобутилкетонами. Конденсация проводилась ранее описанным методом [1]; получен ряд *N*-алкенил-*n*-анизидинов и *N*-алкенил-*n*-толуидинов (I).

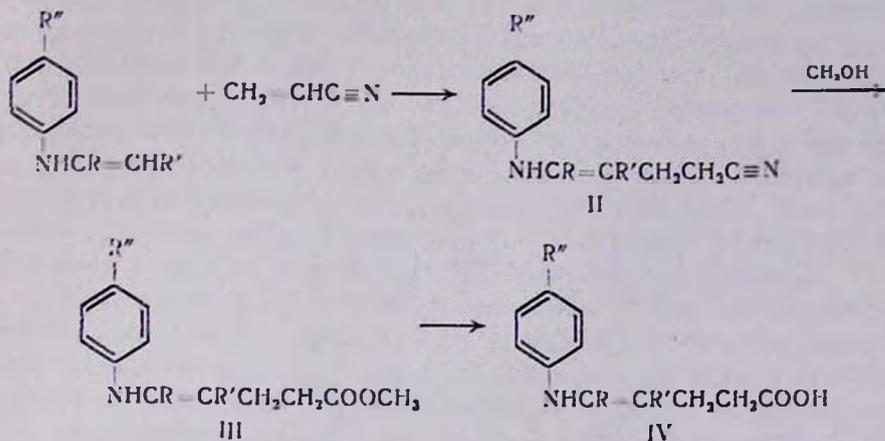


Окислением *N*-изопропенил-*n*-анизидина и *N*-изопропенил-*n*-толуидина получены соответственно *n*-ацетанизидид и *n*-ацетотолуидид, образование которых подтверждает наличие енамина I, в ИК спектре которого ($R = \text{CH}_3$; $R' = \text{H}$; $R'' = \text{OCH}_3$) имеются поглощения при частотах: 3320 (NH), 3080, 880 см^{-1} (одномещенная винильная группа).

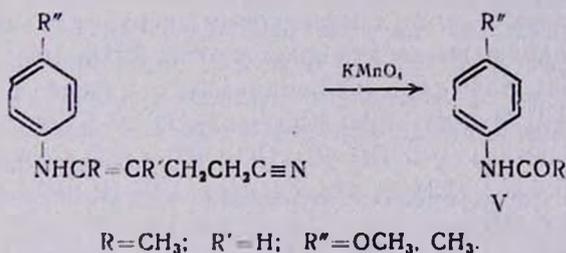
В случае I ($R = R'' = \text{CH}_3$; $R' = \text{H}$) имеются поглощения 3332 (NH), 3070, 885 см^{-1} (винильная группа).

Конденсацией полученных енаминов с акрилонитрилом получены нитрилы II. Цианэтирование идет по β -углеродному атому енамина [2,3].

Кислоты IV получены путем щелочного гидролиза соответствующих эфиров III.



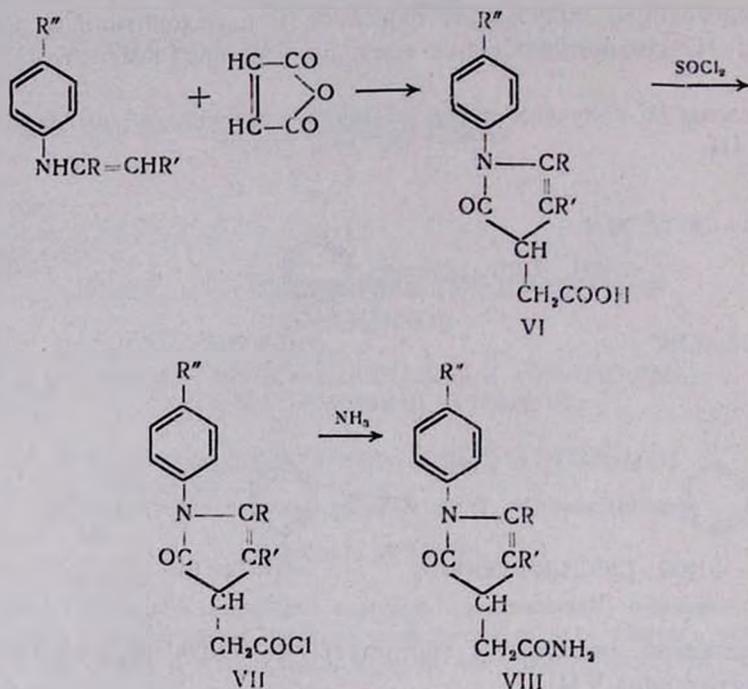
Окислением нитрилов II соответственно получены *n*-ацетанизид и *n*-ацетотолуид V [4].



В ИК спектре нитрила II ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}''=\text{OCH}_3$) имеются поглощения 2250–2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1625 cm^{-1} (двузамещенная винильная группа; в случае II ($\text{R}=\text{R}''=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$)—2255–2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1625 cm^{-1} (двузамещенная винильная группа); в спектре же эфира III ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}''=\text{OCH}_3$)—1220–1175 (сложноэфирная группа), 1225–1175 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

В спектре кислоты IV ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}''=\text{OCH}_3$) найдены поглощения 3125 (OH) и 1710 cm^{-1} (CO в CO_2H); в случае IV ($\text{R}=\text{R}''=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$) 3120 (OH) и 1715 cm^{-1} (CO в CO_2H).

Взаимодействием енаминов I с малеиновым ангидридом получены соответствующие *N*-*n*-анизил- и *N*-*n*-толил- Δ^2 -пирролин-5-он-4-уксусные кислоты VI [5]. Действием на последние хлористым тионилем выделены соответствующие хлорангидриды VII, взаимодействием которых с аммиаком получены амиды VIII.



В ИК спектре аддукта с малеиновым ангидридом VI ($R=R'=\text{CH}_3$; $R''=\text{OCH}_3$) обнаружены следующие частоты: 1700—1690 (CO в CO_2H); 3200—3100 (OH), 1645 см^{-1} (CO амидный); в случае VI ($R=R''=\text{CH}_3$, $R'=\text{H}$)— 3290—3120 (OH) 1695 (CO в CO_2H), 1635 см^{-1} (CO амидный).

В спектре амида VIII ($R=R'=\text{CH}_3$; $R''=\text{OCH}_3$) имеется поглощение 3194—3125 см^{-1} (NH_2), а в спектре VIII ($R=R''=\text{CH}_3$; $R'=\text{H}$)— 3190—3122 см^{-1} (NH_2).

На основании данных ИК спектроскопии, элементарного анализа и литературных данных [6] следует полагать, что у нас получается не малеаниловая кислота, а *N*-*n*-анизил- и *N*-*n*-толил- Δ^2 -пирролин-5-он-4-уксусные кислоты.

Чистоту полученных веществ определяли методом хроматографии. Анализы проведены на хроматографе ЛХМ-8М. Твердым носителем служил целит-545, размер зерен 80—100 меш. В качестве жидкой фазы использованы Tween-80 и Apison-Z. Обработка твердого носителя проводилась согласно методике, описанной в [7]. Анализы проводились при температуре колонки от 200 до 240°. Газ-носителем служил He, скорость 100 мл/мин. Длина колонки 2 м, ток моста 150 ма. Чистота основных продуктов составила 90—95%.

Экспериментальная часть

N-Изооктенил-*n*-анизидин (I, $R=\text{C}_2\text{H}_5$; $R'=\text{C}_4\text{H}_9$; $R''=\text{OCH}_3$). К смеси 12,3 г (0,1 моля) *n*-анизидина в 20—25 мл сухого толуола добавляли 1 мл муравьиной кислоты и в течение 10—15 минут по каплям добавляли 12,8 г (0,1 моля) этиламилкетона. Реакционную смесь кипятили при перемешивании 6—7 часов. Образовавшуюся воду удаляли в насад-

ку Дина-Старка, после чего в небольшом вакууме—толуол. Получено 17,4 г (74,7%) кристаллического вещества белого цвета.

Аналогичным образом получены остальные *N*-алкенил-*n*-анизидины и *n*-толуидины, константы которых приведены в таблице 1.

Нитрил n-анизидил-N-α-этил-β-бутилвинилпропионовой кислоты (II, R=C₂H₅; R'=C₄H₉; R''=OCH₃). К смеси 4 г (0,017 моля) *N*-изооктенил-*n*-анизидина и 4 мл уксусной кислоты при перемешивании по каплям добавляли 0,9 г (0,017 моля) свежеперегнанного акрилонитрила. Смесь нагревали в течение 20—25 часов. После охлаждения продукт экстрагировали эфиром, эфирный экстракт высушивали хлористым кальцием и после удаления эфира перегоняли в вакууме. Получено 3,3 г (72%) кристаллического вещества бледно-розового цвета. Этим же методом получены нитрилы *n*-анизидил- и *n*-толил-*N*-α,β-алкилвинилпропионовых кислот, константы которых приведены в таблице 2.

Метилловый эфир n-анизидил-N-α-этил-β-бутилвинилпропионовой кислоты (III, R=C₂H₅; R'=C₄H₉; R''=OCH₃). В 10 г сухого метанола при охлаждении льдом в течение 20—30 минут пропускали сухой хлористый водород. Затем при перемешивании в течение 10 минут по каплям прибавляли 3 г (0,014 моля) нитрила *n*-анизидил-*N*-α-этил-β-бутилвинилпропионовой кислоты. Перемешивание продолжали при нагревании на водяной бане 10—12 часов. После охлаждения смесь отфильтровывали, метанол удаляли в небольшом вакууме, прибавляли 50 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт высушивали хлористым кальцием и удаляли эфир. Получено 2,51 г (76,1%) кристаллического вещества белого цвета. Константы аналогично полученных метиловых эфиров *n*-анизидил- и *n*-толил-*N*-α,β-алкилвинилпропионовых кислот приведены в таблице 3.

n-Анизидил-*N*-α-этил-β-бутилвинилпропиононовая кислота (IV, R=C₂H₅; R'=C₄H₉; R''=OCH₃). Смесь 1,3 г (0,009 моля) эфира *n*-анизидил-*N*-α-этил-β-бутилвинилпропионовой кислоты и 10 г 10%-ного водного раствора NaOH нагревали на водяной бане 8—10 часов. Нагревание продолжали до полного удаления воды, остаток обрабатывали водой и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт высушивали сернокислым магнием. После удаления эфира получено 0,98 г (82,2%) кристаллического вещества белого цвета. Аналогичным методом были получены *n*-анизидил- и *n*-толил-*N*-α,β-алкилвинилпропионовые кислоты, константы которых приведены в таблице 4.

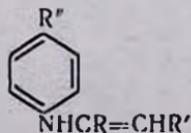
N-Ацетил-*n*-анизидин (V, R=CH₃; R''=OCH₃). 10 г (0,046 моля) нитрила *n*-анизидил-*N*-α-метилвинилпропионовой кислоты и 900 мл H₂O нагревали на кипящей водяной бане; затем в течение 5 часов по порциям прибавляли 40 г мелкорастертого перманганата калия. После окончания реакции раствор охладили, отфильтровали выпавшую двуокись марганца и дважды промыли теплой водой. Фильтрат упарили до объема 100—150 мл и подкислили концентрированной соляной кислотой до кислой реакции (на конго). При этом выпали кристаллы, которые отфильтровали и высушили. Получено 5,33 г (70,2%) кристаллического

R	R'	R''	Молекулярная формула
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₀ H ₁₃ ON ¹⁾
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₁ H ₁₅ ON
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	C ₁₅ H ₂₃ ON
CH ₃	<i>н</i> изо-C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₃ H ₂₁ ON
<i>н</i> изо-C ₄ H ₉	<i>н</i> изо-C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₆ H ₂₅ ON ²⁾
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₀ H ₁₃ N
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₁ H ₁₅ N
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₃ H ₁₇ N
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₃ H ₁₉ N
<i>н</i> изо-C ₄ H ₉	<i>н</i> изо-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₆ H ₂₅ N

1) Перекристаллизованы из метанола.

2) Перекристаллизованы из ацетона.

Таблица 1

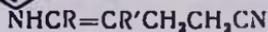
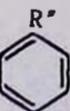


Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з. %					
		найде но			вычислено		
		С	Н	N	С	Н	N
72,68	50-51	73,06	8,16	8,04	73,60	7,90	8,50
69,80	58	74,81	8,10	7,25	74,52	8,41	7,94
74,93	60-61	77,63	9,34	6,21	77,28	9,82	6,09
70,55	73	76,13	8,41	7,01	76,40	8,82	6,83
66,00	76-77	77,20	10,71	5,40	77,73	10,12	5,61
70,00	64-65	80,30	9,00	9,09	81,63	8,85	9,52
65,20	68	82,07	9,13	9,00	82,00	9,31	8,69
81,10	71-72	81,71	9,07	7,85	82,29	9,71	8,00
55,00	80-81	81,92	9,31	7,62	82,55	10,05	7,40
66,13	83	82,87	11,07	6,03	83,12	10,82	6,06

R	R'	R''	Молекулярная формула
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₃ H ₁₆ ON ₂
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₈ ON ₂
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₆ H ₂₂ ON ₂
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	C ₁₈ H ₂₆ ON ₂
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₈ ON ₂
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₃ H ₁₆ N ₂
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₁₈ N ₂
CH ₃	C ₃ H ₅	CH ₃	C ₁₅ H ₂₀ N ₂
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₆ H ₂₂ N ₂
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₉ H ₂₈ N ₂

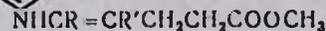
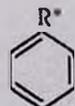
¹ Перекристаллизация из эфира.

Таблица 2



Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %					
		найдепо			вычислено		
		С	Н	N	С	Н	N
83,10	110—111	72,00	7,19	12,38	72,22	7,40	12,96
89,28	128—129	72,89	7,38	12,00	73,04	7,82	12,17
81,65	131—132	74,14	8,09	10,29	74,41	8,52	10,85
72,00	151—152	75,21	8,94	9,29	75,52	9,09	9,79
79,00	163—164	76,01	9,11	9,18	76,00	9,33	9,33
82,35	139—140	77,44	7,85	13,41	78,00	8,08	14,07
81,59	150—151	78,28	8,00	12,90	78,50	8,41	13,09
76,37	162	78,42	8,62	12,13	78,94	8,70	12,36
78,90	168—169	79,01	8,94	11,13	79,31	9,09	11,58
80,62	174—175	80,08	9,18	9,45	80,30	9,85	9,85

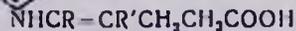
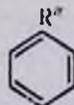
Таблица 3



R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C ¹	А н а л и з, %					
						п а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
						C	H	N	C	H	N
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₃ N	84,26	103	67,06	7,36	5,50	67,46	7,63	5,61
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₅ H ₂₁ O ₃ N	82,00	115—116	68,14	7,52	5,11	68,44	7,98	5,32
CH ₃	<i>н.зо.</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₇ H ₂₃ O ₃ N	80,80	123—124	69,95	8,19	4,38	70,10	8,55	4,81
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₉ O ₃ N	76,14	142—143	71,10	8,92	4,11	71,47	9,09	4,38
<i>н.зо.</i> -C ₄ H ₉	<i>н.зо.</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₂₀ H ₃₁ O ₃ N	79,22	158	71,89	9,13	3,93	72,07	9,30	4,29
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	84,77	121—122	71,98	8,00	5,78	72,10	8,105	6,00
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₅ H ₂₁ O ₂ N	80,73	128—129	72,48	8,16	5,57	72,87	8,50	5,66
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₆ H ₂₃ O ₂ N	79,28	135—136	73,18	7,96	5,08	73,56	8,19	5,36
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₇ H ₂₅ O ₂ N	83,15	141	73,85	8,93	4,62	74,18	9,09	5,09
<i>н.зо.</i> -C ₄ H ₉	<i>н.зо.</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂₀ H ₃₁ O ₂ N	78,90	161—162	75,29	9,31	3,96	75,70	9,70	4,41

¹ Перекристаллизация из ацетона.

Таблица 4



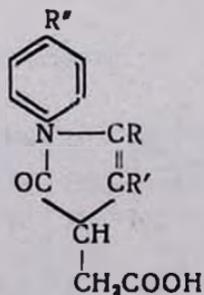
R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
						найде но			вы чис ле но		
						C	H	N	C	H	N
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₃ H ₁₇ O ₃ N ¹	76,55	121-122	66,08	7,08	5,39	66,38	7,23	5,95
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₃ N	80,26	127-128	67,18	6,39	5,28	67,46	6,82	6,62
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₆ H ₂₃ O ₃ N	78,83	132	68,99	8,13	4,87	69,31	8,30	5,05
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	C ₁₈ H ₂₇ O ₃ N	82,20	138-139	70,36	8,39	4,18	70,81	8,85	4,59
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₉ O ₃ N	80,84	152-153	71,09	8,89	3,98	71,49	9,09	4,38
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N ²	83,13	141-142	71,00	7,39	6,16	71,23	7,76	6,39
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	75,00	148	71,97	7,96	5,85	72,10	8,15	6,01
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₅ H ₂₁ O ₂ N	78,93	161-162	72,33	8,26	5,31	72,87	8,50	5,66
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₆ H ₂₃ O ₂ N	83,15	173	73,19	8,45	5,08	73,56	8,81	5,36
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₉ H ₂₉ O ₂ N	80,00	179-180	74,99	9,47	4,36	75,24	9,83	4,62

¹ Перекристаллизованы из четыреххлористого углерода.

² Перекристаллизованы из метанола.

R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₅ O ₄ N	74,18
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₅ H ₁₇ O ₄ N	80,00
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₇ H ₂₁ O ₄ N	73,47
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₅ O ₄ N	71,26
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ N	79,63
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₄ H ₁₅ O ₃ N	85,00
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₅ H ₁₇ O ₃ N	73,35
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₆ H ₁₉ O ₃ N	70,00
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₇ H ₂₁ O ₃ N	76,20
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂₀ H ₂₇ O ₃ N	79,51

Таблица 5

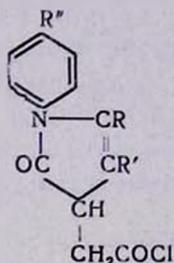


Т. пл., °C	А н а л и з, %					
	н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
	С	Н	Н	С	Н	Н
168—169 из эфира	63,98	5,26	5,81	64,36	5,74	5,38
176—177 из эфира	61,00	6,01	4,95	60,41	6,18	5,09
203 из ацетона	67,00	6,30	4,92	67,32	6,99	4,62
180 из ацетона	60,96	7,50	4,11	61,19	7,55	4,22
219—220 из гексана	69,09	7,55	4,00	69,56	7,82	4,08
224—225 из эфира	68,01	5,89	5,39	68,57	6,12	5,70
199—200 из ацетона	69,11	6,13	5,22	69,49	6,56	5,41
236—237 из эфира	70,08	6,36	5,40	70,32	6,95	5,13
228—229 из метанола	68,27	6,85	4,23	68,68	7,07	4,80
241 из ацетона	72,34	7,93	4,13	72,94	8,20	4,24

вещества белого цвета, т. пл. 137—138°. Найдено %: С 65,18; Н 6,41; N 8,00. $C_9H_{11}O_2N$. Вычислено %: С 65,45; Н 6,66; N 8,48.

N-Ацетил-*n*-толуидин (V, $R=R'=CH_3$). Аналогично предыдущему опыту из 10 г (0,05 моля) нитрила *n*-толуидил-*N*- α -метилвинилпропионовой кислоты, 900 мл H_2O и 40 г мелко растертого перманганата калия получено 5,44 г (73,6%) кристаллического вещества, т. пл. 146—147°. Найдено %: С 72,00; Н 6,98; N 9,10. $C_9H_{11}ON$. Вычислено %: С 72,48; Н 7,38; N 9,39.

Таблица 6



R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %	
						найденно	вычислено
						Cl	Cl
CH ₃	H	OCH ₃	$C_{14}H_{14}O_3NCI^{1)}$	80,18	123	11,98	12,52
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	$C_{15}H_{16}O_3NCI$	84,35	131—132	11,79	12,09
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	$C_{17}H_{20}O_3NCI$	81,30	144	10,99	11,04
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	$C_{19}H_{24}O_3NCI$	78,84	158—159	10,15	10,80
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	$C_{20}H_{26}O_3NCI$	78,16	171—172	9,48	9,76
CH ₃	H	CH ₃	$C_{14}H_{14}O_2NCI^{2)}$	82,18	149	12,96	13,41
CH ₃	CH ₃	CH ₃	$C_{15}H_{16}O_2NCI$	79,58	162—163	12,28	12,70
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	$C_{16}H_{18}O_2NCI$	82,15	168—169	11,92	12,10
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	$C_{17}H_{20}O_2NCI$	81,66	183—184	11,81	11,65
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	$C_{20}H_{26}O_2NCI$	75,91	199—200	10,48	10,25

1) Перекристаллизованы из гексана.

2) Перекристаллизованы из гептана.

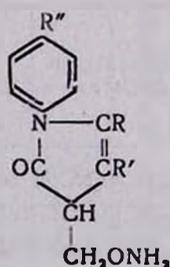
N-*n*-Анизил- Δ^2 -2-этил-3-бутилпирролин-5-он-4-уксусная кислота ($R=C_2H_5$; $R'=C_4H_9$; $R''=OCH_3$). К 10 г (0,04 моля) *N*-изооктенил-*n*-анизидина в 30 мл сухого бензола постепенно присыпали 3,93 г (0,04 моля) малеинового ангидрида. Реакция экзотермична. Образовавшуюся густую массу оставляли стоять на ночь, отделяли соответствующую кислоту. Получено 10,11 г (71,2%) кристаллического вещества желтого цвета. Константы аналогично полученных *N*-*n*-анизил- и *N*-*n*-толил- Δ^2 -пирролин-5-он-4-уксусных кислот приведены в таблице 5.

Хлорангидрид *N*-*n*-анизил- Δ^2 -2-этил-3-бутилпирролин-5-он-4-уксусной кислоты (VII, $R=C_2H_5$; $R'=C_4H_9$; $R''=OCH_3$). Смесь 5 г

(0,015 моля) *N*-*n*-анизил- Δ^2 -2-этил-3-бутилпирролин-5-он-4-уксусной кислоты и 50 мл хлористого тионила в 20–30 мл сухого бензола нагревали с обратным холодильником в течение часа. Смесь оставляли 5 часов, после чего бензол удаляли. Получено 3,9 г (78,8%) кристаллического вещества желтого цвета. Аналогично получены все хлорангидриды *N*-*n*-анизил- и *N*-*n*-толил- Δ^2 -пирролин-5-он-4-уксусных кислот, константы которых приведены в таблице 6.

Амид *N*-анизил- Δ^2 -2-этил-3-бутилпирролин-5-он-4-уксусной кислоты (VIII, R=C₂H₅; R'=C₄H₉; R''=OCH₃). В раствор 3,4 г (0,01 моля) хлорангидрида *N*-*n*-анизил- Δ^2 -этил-3-бутилпирролин-5-он-4-уксусной кислоты в течение 30 минут пропускали сухой аммиак. После удаления избытка аммиака слабым нагреванием на водяной бане и отгонкой бензола получено 2,5 г (80,8%) кристаллического вещества белого цвета. Константы аналогично полученных амидов *N*-*n*-анизил- и *N*-*n*-толил- Δ^2 -пирролин-5-он-4-уксусных кислот приведены в таблице 7.

Таблица 7



R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %	
						найдено	вычислено
						N	N
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ N ₂	79,94	101–102 из метанола	10,22	10,76
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₅ H ₁₈ O ₃ N ₂	81,40	119–120 из метанола	9,87	10,22
CH ₃	<i>нзо</i> -C ₂ H ₇	OCH ₃	C ₁₇ H ₂₂ O ₃ N ₂	77,51	129–130 из метанола	8,98	9,27
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₆ O ₃ N ₂	80,82	148 из эфира	8,41	8,83
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₂₀ H ₂₈ O ₃ N ₂	83,19	163–164 из эфира	8,02	8,14
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ N ₂ ¹⁾	80,83	125–126 ¹⁾	11,06	11,40
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₅ H ₁₆ O ₂ N ₂	81,11	150–151	11,04	10,62
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₆ H ₂₀ O ₂ N ₂	79,84	171–172	10,00	10,29
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₇ H ₂₂ O ₂ N ₂	78,97	177	10,01	9,81
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂₀ H ₂₈ O ₂ N ₂	80,16	188–189	8,13	8,53

¹ Перекристаллизованы из ацетона.

ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

IV. պ-ԱՆԻՉԻՊԻՆԻ և պ-ՏՈՒՈՒԻԻՆԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄՆ ԱՄԻՆԱՏԻԿ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

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

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ալիֆատիկ շարքի կետոնների հետ պ-անիզիդինի և պ-տուլուիդինի փոխներգործության ռեակցիան: Ուսումնասիրված են ստացված N-ալկենիլ-պ-անիզիդինների և N-ալկենիլ-պ-տուլուիդինների մի շարք փոխարկումները և ստացված են մի շարք ածանցյալներ՝ թթուներ, քլորանհիդրիդներ, ամիդներ, նիտրիլներ և էսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабалян, Л. Г. Григорян, Л. М. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 702 (1969).
2. С. Г. Азбалаян, Л. А. Нерсисян, Ж. А. Ханамирян, Арм. хим. ж., 20, 45 (1967).
3. R. W. Layer, Chem. Rev., 63, 489 (1963).
4. A. S. Dehn, J. Am. Chem. Soc., 34, 1465 (1912).
5. С. Г. Азбалаян, Л. А. Нерсисян, А. О. Ншанян, Арм. хим. ж., 20, 447 (1967).
6. J. Anschütz, Ber., 20, 3215 (1887).
7. Э. Байер, Хроматография газов, Изд. ИЛ, Москва, 1961, стр.104.

СИНТЕЗ α -БРОМ- β , β -ДИАРИЛПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

С. А. ВАРДАНЯН, С. П. БАРСАМЯН и М. М. ТАРВЕРДЯН

Ереванский физический институт

Поступило 19 VIII 1970

Описывается метод синтеза α -бром- β , β -диарилпропионовых кислот избирательным введением ароматических радикалов и новый вид 1,2-миграции ароматических радикалов, происходящей в результате синхронного α -элиминирования бромистого натрия и углекислого газа, с промежуточным образованием неустойчивого карбена.

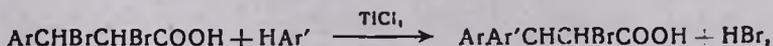
Табл. 4, библиографических ссылок 11.

В одной из наших работ [1] было показано, что при синтезе 1,1-диарил-2-галоидэтанов в условиях реакции Фриделя-Крафтса в присутствии четыреххлористого титана первичный атом галоида не вступает в реакцию с ароматическими углеводородами при комнатной температуре.

В литературе имеются указания [2, 3, 4] на то, что вторичные и третичные алкилгалогениды, а также первичные, вторичные и третичные спирты при кипячении с $TiCl_4$ алкилируют ароматические углеводороды. Мы не встретили в литературе работ по исследованию взаимодействия дигалоидалканов с ароматическими углеводородами в присутствии слабых катализаторов, в частности $TiCl_4$.

Желая расширить пределы применимости открытого нами превращения 1,2-дигалоид-1-арилэтанов [1], мы исследовали аналогичные превращения α , β -дибром- β -фенилпропионовой кислоты, представляющей собой 1,2-дибром-1-фенилэтан, в котором один из атомов водорода замещен карбоксильной группой.

В качестве ароматических углеводородов нами были взяты бензол и его некоторые гомологи, содержащие электронодонорные группы. В этом случае селективность протекания реакции объясняется пассивностью галоида, стоящего у α -углеродного атома по отношению к карбоксильной группе. Скорость реакции при этом определяется полярностью атома водорода ароматического кольца. С помощью реакции, проведенной согласно схеме

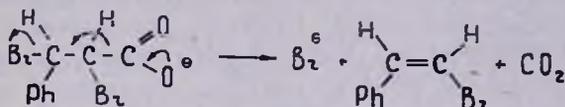


нами синтезированы α -бром- β , β -диарилпропионовые кислоты, представленные в таблице 2. Строение кислот доказано дегидробромированием,

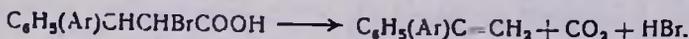
приводящим к образованию известных β-арилкоричных кислот [5] (табл. 3).

Из α-бром-β,β-диарилпропионовых кислот в литературе описана только α-бром-β,β-дифенилпропионовая кислота [6], полученная путем сложного многостадийного синтеза.

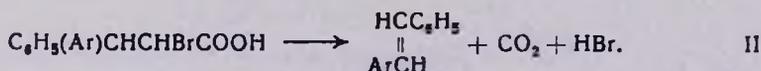
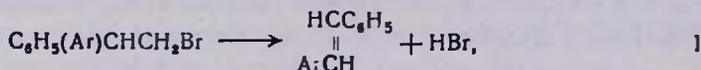
На примере получения β-бромстирола [7].



следовало ожидать образования несимметричных диарилэтиленов согласно уравнению

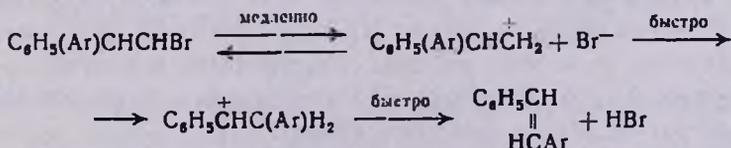


Однако при кипячении α-бром-β,β-диарилпропионовых кислот в 20%-ном растворе углекислого натрия получены не содержащие галогена кристаллические вещества, оказавшиеся соответствующими стильбенами (табл. 4). Строение последних было доказано определением температур плавления смешанных проб образцов, полученных согласно схемам

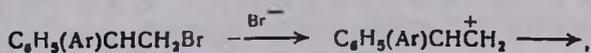


Идентичность образцов стильбенов, полученных различными путями, устанавливалась, кроме обычных методов, определением оцинтилляции активности, однозначно указывающей на наличие *транс*-стильбеновой системы сопряженных связей.

Реакция по схеме I протекает при кипячении 1,1-диарил-2-галогидэтанов в высококипящих протонных растворителях (этиленгликоль, диэтиленгликоль). При кипячении же в апротонных растворителях, в частности в фенилциклогексане, стильбены не образуются. Поэтому мы предполагаем, что в данном случае реакция протекает согласно механизму Меервейна-Вагнера:



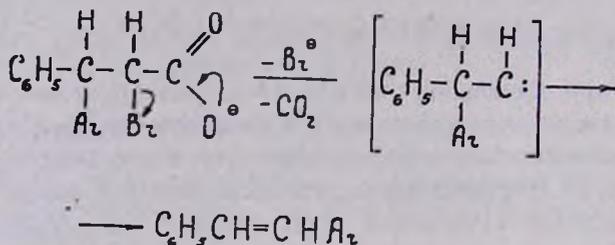
Реакцию по схеме II, на первый взгляд казалось, можно объяснить следующим образом:



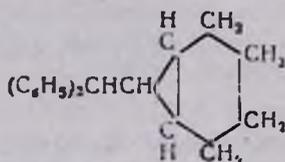
далее по приведенной выше схеме.

Однако кипячение α -бром- β,β -диарилпропионовых кислот в протонных и апротонных высококипящих растворителях не привело к образованию даже следов стильбенов. Понятно, что механизм образования стильбенов из α -бром- β,β -диарилпропионовых кислот иной.

В нашем сообщении [1] было высказано следующее предположение о механизме образования стильбенов из соответствующих диарилгалогидпропионовых кислот:



В пользу такого механизма реакции говорит образование предполагаемого неустойчивого, не выделенного в чистом виде соединения



(обладающего приятным запахом терпена) из натриевой соли α -бром- β,β -дифенилпропионовой кислоты и циклогексена в этиловом спирте (1:1). Косвенным доказательством образования этого соединения является то обстоятельство, что при кипячении спиртового раствора натриевой соли α -бром- β,β -дифенилпропионовой кислоты, в присутствии циклогексена стильбен не образуется, между тем как в отсутствие циклогексена образуется с хорошим выходом *транс*-стильбен.

Следовало проверить, не происходит ли по этому механизму и образование β -бромстирола при кипячении α,β -дибромгидрокориичной кислоты в 20%-ном растворе поташа [7]. При кипячении спиртового раствора натриевой соли этой кислоты, содержащего циклогексен, наряду с β -бромстиролом, образуется еще более неустойчивое соединение, быстро осмоляющееся даже в запаянной ампуле.

Описываемый метод синтеза α -бром- β,β -диарилпропионовых кислот и их изученные превращения могут представить интерес в области тонкого органического синтеза.

Экспериментальная часть

1,2-Дибромгидрокоричная кислота. При бромировании коричной кислоты существующими способами [8—11] нам не удалось получить дибромид гидрокоричной кислоты с указанной в литературе температурой плавления (195, 203—204°). Бромированием же в четыреххлористом углероде при комнатной температуре получается дибромид с т. п. 198°, что свидетельствует о максимальном бромировании исходного вещества.

К 74 г (0,5 моля) коричной кислоты и 500 мл четыреххлористого углерода при интенсивном перемешивании по каплям прибавляется 80 г (0,5 моля) брома, растворенного в 50 мл четыреххлористого углерода. Перемешивание продолжается еще в течение часа, смесь оставляется на ночь и отфильтровывается. Полученный дибромид нагревается в бензоле при 50° около часа для удаления не вступившей в реакцию коричной кислоты. Очищенный таким способом дибромид плавится при 198°.

α-Бром-β,β-диарилпропионовые кислоты. Получаются при взаимодействии дибромиды гидрокоричной кислоты с ароматическими углеводородами в присутствии четыреххлористого титана при комнатной температуре. Во всех случаях в качестве растворителя служит соответствующий ароматический углеводород. Только в случае дифенила в качестве растворителя применяется четыреххлористый углерод. Продолжительность реакции и соотношения реагентов даны в таблице 1.

Таблица 1

Ароматический углеводород	Дибромид гидрокоричной кислоты, моли	TiCl ₄ , моли	Продолжительность реакции, часы
Бензол	0,1	0,15	144
Толуол	0,1	0,20	72
o-Ксилол	0,1	0,20	144
m-Ксилол	0,1	0,20	144
p-Ксилол	0,1	0,20	144
Мезитилен	0,1	0,15	17
Дифенил	0,1	0,20	96
Фенилциклогексан	0,1	0,20	144

Реакционная смесь разлагается ледяной водой, подкисляется соляной кислотой, экстрагируется эфиром. Эфирный раствор промывается несколько раз водой, затем обрабатывается 4%-ным раствором едкого натра. Водный раствор подкисляется соляной кислотой и осажденная α-бром-β,β-диарилпропионовая кислота отфильтровывается и перекристаллизовывается.

После подкисления не все кислоты осаждаются в кристаллическом виде. В случае мезитилена, дифенила и фенилциклогексана образовавшиеся кислоты осаждаются в виде масел, затвердевающих через 1—2 дня. Выходы и физические константы даны в таблице 2.

C₆H₅C(R)HCHBrCOOH

Таблица 2

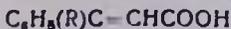
R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₆ H ₅	98,0	163 ¹	C ₁₃ H ₁₃ BrO ₂	58,38 58,10	59,00	3,80 3,56	4,26	—	—
CH ₃ C ₆ H ₄	90,3	220 ²	C ₁₆ H ₁₅ BrO ₂	60,34 60,52	60,18	5,26 5,02	4,70	25,59 25,19	25,00
<i>o</i> -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	88,0	193 ³	C ₁₇ H ₁₇ BrO ₂	61,63	61,23	5,20	5,10	24,61	24,16
<i>m</i> -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	58,2	196 ³	C ₁₇ H ₁₇ BrO ₂	60,70 61,00	61,23	5,52 5,53	5,10	—	—
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	96,0	189 ³	C ₁₇ H ₁₇ BrO ₂	—	—	—	—	24,02 24,39	24,05
(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	20,0	180 ⁴	C ₁₈ H ₁₈ BrO ₂	61,77	62,24	5,62	5,47	—	—
C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	34,1	183 ³	C ₂₁ H ₁₇ BrO ₂	65,96 65,67	66,19	5,03 5,06	4,46	—	—
 C ₆ H ₄	95,5	220 ²	C ₂₁ H ₂₃ BrO ₂	65,43	65,11	6,13	5,94	—	—

¹ Из 50%-ной CH₃COOH; ² из C₂H₅OH; ³ из CH₃COOH; ⁴ из CCl₄.

β-Арилкоричные кислоты. К 0,03 моля α-бром-β,β-диарилпропионовой кислоты прибавляется спиртовой раствор 0,09 моля едкого кали, смесь кипятится в течение 4—5 часов. После охлаждения содержимое колбы разбавляется водой, подкисляется соляной кислотой. Выпавшая β-арилкоричная кислота отфильтровывается и перекристаллизовывается. Выходы и температуры плавления кислот даны в таблице 3.

1,2-Диарил-транс-этилены. К 100 мл 20%-ного раствора углекислого натрия прибавляется 0,01 моля α-бром-β,β-диарилпропионовой кислоты. Смесь нагревается в течение 4 часов, разбавляется водой, фильтруется. Полученные 1,2-диарил-транс-стильбены перекристаллизовываются из этилового спирта. Полученные транс-стильбены идентифицированы определением температур плавления смешанных проб с заведомыми образцами. Выходы даны в таблице 4.

Таблица 3

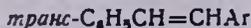


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула
C_6H_5	82,0	162 ¹	$C_{15}H_{12}O_2$
$CH_3C_6H_4$	63,4	160 ²	$C_{16}H_{14}O_2$
$C_6H_5C_6H_4$	37,2	241 ³	$C_{21}H_{16}O_2$
 C_6H_4	43,2	188 ⁴	$C_{21}H_{22}O_4$

- ¹ Из CH_3COOH , т. пл. 162° [5];
- ² из CH_3COOH , т. пл. 159° [5];
- ³ из *мзо*- $C_5H_{11}OOCCH_3$ [5];
- ⁴ из C_6H_5OH — петрол. эф. т. пл. 190°

[5].

Таблица 4



Ar	Выход, %	Т. пл., °C
C_6H_5	60,6	124 ¹
$CH_3C_6H_4$	66,1	119 ²
<i>о</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	69,5	78 ³
<i>м</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	54,1	42 ⁴
<i>п</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	49,5	44 ⁵
$(CH_3)_3C_6H_2$	54,6	55 ⁶
$C_6H_5C_6H_4$	44,7	218 ⁷
 C_6H_4	68,6	134 ⁸

По лит. данным: ¹ 124°; ² 119°; ³ 78°, ⁴ 42°, ⁵ 45°, ⁶ 55°, ⁷ 224°, ⁸ 134°.

**α-բրոմ-β,β-դիւրիւղրոդիոնւթթուների սինթեզ
եւ նրանց սի քանի ֆոնսարչոմները**

Ա. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ս. Պ. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ Լ Մ. Մ. ԹԱՐՎԵՐԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ա լ մ

Նկարագրվում են մի շարք α-բրոմ-β,β-դիարիլպրոպիոնաթթուներ, որոնք ստացված են սենյակի ջերմաստիճանում $TiCl_4$ ընտրողական կատալիզատորի ներկալուծված արոմատիկ ածխաջրածինների և α,β-դիբրոմ-β-ֆենիլպրոպիոնաթթվի փոխազդմամբ Ֆրիդել-Կրաֆտսի սինթեզի ընթացքում: Արիլ ռադիկալի դիրքն այդ թթուներում ապացուցված է KOH -ի սպիրտային լուծույթում համապատասխան β-արիլդարչնաթթուների ստացմամբ: Սինթեզված α-բրոմ-β,β-դիարիլպրոպիոնաթթուները Na_2CO_3 -ի 20%⁰-անոց ջրային լուծույթում կոագուլելիս փոխարկվում են համապատասխան ստիբենների:

Վերջինների առաջացումն արոմատիկ ռադիկալների նոր ձևի 1,2-տեղաշարժի հետևանք է և հիմք է տալիս ենթադրելու, որ ածխաթթվական գազի և բրոմի արտազատումը կատարվում է միաժամանակ միևնույն ածխածնից, որի հետևանքով առաջանում է համապատասխան միջանկյալ կարբենը:

Լ И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варданян, А. Г. Варданян, М. М. Тарвердян, С. П. Хрлякян, Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры, Вып. 5, ч. 1 (материалы V Всесоюз. конф. по синтезу, производству и использованию сцинтилляторов), Харьков, 1969, стр. 127.
2. P. Mastagli, F. Lambert, Ch. Herigoyen, C. r., 249, 1764 (1959); [C. A., 54, 9711c (1960)].

3. *N. M. Cullinane, D. M. Leyshow*, J. Chem. Soc., 1954, 2942.
4. *Г. Л. Стадников, Л. И. Каштанова* ЖРФХО, 80, 1117 (1928).
5. *F. Bergmann, M. Weizmann, E. Dimant, J. Patul, J. Szmuskowlchz*, J. Am. Chem. Soc., 70, 1612 (1948).
6. *F. P. Kohler, G. Heritage*, Am. Chem. Journal, 33, 21 (1911).
7. *E. Grovenstein, D. E. Lee*, J. Am. Chem. Soc., 75, 2639 (1953).
8. *J. Sudborough, J. Thomas*, J. Chem. Soc., 97, 715, 2450 (1910).
9. *M. Relmer*, J. Am. Chem. Soc., 64, 2510 (1942).
10. *R. Herlemont, G. Stern*, J. Pharm. Chim., 29, 447 (1939); [C. A., 34, 3167 (1940)].
11. *A. Michael*, Ber. 34, 3664 (1901).

ХЛОРАРИЛИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

III. СИНТЕЗ 4-АРИЛ-1,2,3-ТРИХЛОРБУТЕНОВ-1 И ИХ АРИЛИРОВАНИЕ

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

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 21 V 1970

Изучена реакция хлорарилирования 1,2-дихлорбутадиена-1,3 ароматическими солями диазония. Получены не описанные в литературе замещенные 4-арил-1,2,3-трихлорбутены-1. Используя атом хлора в положении 3 молекулы арилтрихлорбутенов, получены соответствующие 3,4-диарил-1,2-дихлорбутены-1.

Табл. 2, библиографические ссылки 2.

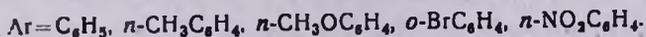
В ранее опубликованной работе [1] нами было изучено хлорарилирование 2,3-дихлорбутадиена-1,3 ароматическими солями диазония.

В настоящей статье сообщаются результаты исследования реакций ароматических солей диазония с 1,2-дихлорбутадиеном-1,3. В качестве исходных для синтеза диазониевых солей были использованы анилин, *п*-толуидин, *п*-анилидин, *о*-броманилин и *п*-нитроанилин. Во всех случаях были получены с удовлетворительными выходами соответствующие замещенные в бензольном ядре 4-арил-1,2,3-трихлорбутены-1, строение которых было установлено ИК спектрами.

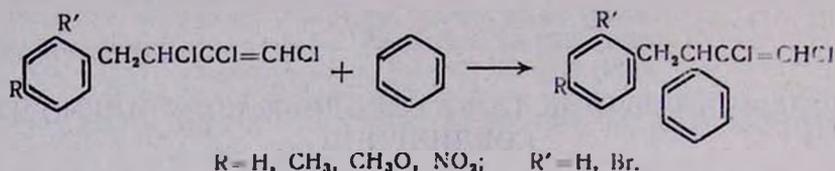
В ИК спектрах продуктов конденсации солей диазония с 1,2-дихлорбутадиеном-1,3 наблюдаются характерные полосы поглощения концевых замещенных винильных групп в области 1648—1650 и ароматического кольца—1950, 1880, 1810 см^{-1} .

Метоксильной группе соответствует полоса поглощения в области 1270—1230 см^{-1} . Орто-замещенному бензолу отвечают полосы поглощения 1950, 1920, 1885, 1840, 1800, 1700, пара-замещенному—1900, 1790 см^{-1} .

В ИК спектрах всех продуктов конденсации наблюдается характерная полоса поглощения валентных колебаний концевой замещенной винильной группы (1648—1650 см^{-1}) и отсутствует полоса, характерная для центральной двойной связи (1600—1620 см^{-1}). Следовательно, соли арилдиазония присоединяются к 1,2-дихлорбутадиену-1,3 в положении-3,4.



Взаимодействием 4-арил-1,2,3-трихлорбутена-1 с бензолом аналогично ранее полученным 1,4-диарил-2,3-дихлорбутенам-2 [2] получены соответствующие 3,4-диарил-1,2-дихлорбутены-1.



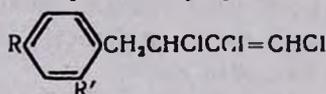
Экспериментальная часть

4-Фенил-1,2,3-трихлорбутен-1. К раствору 40 мл ацетона и 20 мл воды прибавлено 7 г CuCl₂ и 0,5 г CaO, затем из капельной воронки прибавлен раствор 15 г 1,2-дихлорбутадиена-1,3 в 60 мл ацетона, содержащего 0,1 г гидрохинона. При интенсивном перемешивании по каплям прибавлен водный раствор хлористого фенилдиазония, приготовленный из 18 г анилина, 60 мл концентрированной соляной кислоты, 17,5 г азотистокислого натрия, 40 мл воды и 25 г льда. Интенсивное выделение азота наблюдается примерно через 10—15 минут после прибавления 40—45 мл раствора соли диазония. Температура реакции повысилась до 30°. После прибавления раствора соли диазония реакционная смесь перемешивалась до прекращения выделения азота, затем прибавлено 200 мл эфира. Эфирный раствор промыт разбавленным раствором щелочи, несколько раз водой и высушен хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. При 103—104°/1,5 мм перегонялся 4-фенил-,3,3-трихлорбутен-1.

Аналогично получены соответствующие 4-арил-1,2,3-трихлорбутены-1, константы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Константы полученных продуктов конденсации



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		% Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	55,73	103—104/1	C ₁₀ H ₉ Cl ₃	1,2840	1,5680	59,96	58,91	45,09	45,22
CH ₃	H	52,58	121—122/1	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₃	1,2470	1,5591	64,62	63,53	42,56	42,68
CH ₃ O	H	40,16	143/2	C ₁₁ H ₁₁ OCl ₃	1,3110	1,5650	65,94	65,17	40,00	40,11
H	Br	41,72	139—140/1	C ₁₀ H ₈ Br ₂ Cl ₂	1,5859	1,5900	66,91	66,67	59,37*	59,30*
NO ₂	H	38,01	Т. пл. 84—85	C ₁₀ H ₈ NOCl ₃	—	—	—	—	36,20	36,00

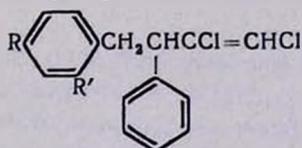
* Анализ на Br + Cl.

Взаимодействие 4-фенил-1,2,3-трихлорбутена-1 с бензолом. К смеси, приготовленной из 40 мл бензола и 0,3 г безводного хлористого алюминия при перемешивании постепенно из капельной воронки прибавлено 10 г 4-фенил-1,2,3-трихлорбутена-1. Перемешивание при комнатной температуре продолжалось 5—6 часов до полного прекращения выделения хлористого водорода, после чего к смеси прибавлено 30 мл разбавленной (8%) соляной кислоты. Бензольный раствор тщательно промыт водой и высушен сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. При 157—158°/1,5 мм перегнается 3,4-диарил-1,2-дихлорбутен-1.

Аналогичным образом получены остальные замещенные в ядре 3,4-диарил-1,2-дихлорбутены-1, константы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

Константы продуктов арирования 4-арил-1,2,3-трихлорбутенов-1



R	R'	Выход, %	Т. кип. °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		% Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	59,52	157—158/1,5	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂	1,2110	1,5894	78,15	77,18	25,94	25,63
CH ₃	H	60,03	164—165/1,5	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂	1,1830	1,5838	82,26	82,77	24,24	24,39
H	Br	66,37	183—184/1,5	C ₁₆ H ₁₃ BrCl ₂	1,4330	1,6074	85,69	85,91	41,38*	41,90*
NO ₂	H	65,36	Т. пл. 81—82	C ₁₆ H ₁₃ NO ₂ Cl ₂	—	—	—	—	22,36	22,05

* Анализ на Br + 2Cl.

ՀԱՆՈՒՅՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԳԻՆԵԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔՂՈՐԱՐԻՂՈՒՄ

III. 4-ԱՐԻԼ-1, 2, 3-ՏՐԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆՆԵՐ-1-Ի ՄԻԹԵՋ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՐԻՂՈՒՄԸ

Ս. Վ. ՏՈՂԱՆՅԱՆ, Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 1,2-դիքլորբուտադիեն-1,3-ի քլորարիլման ռեակցիան արոմատիկ շարքի դիազոնիումի աղերով: Ստացված են գրականության մեջ չնկարագրված մի շարք 4-արիլ-1, 2, 3-տրիքլորբուտեններ-1: Օգտագործելով արիլքլորբուտենների մոլեկուլներում երկրորդային ածխածնի ատոմի մոտ գտնվող քլորի ատոմը, ստացվել են 3,4-դիարիլ-1,2-դիքլորբուտեններ-1:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ. 5, 317 (1969).
2. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О., Бабаян, Сб. науч. тр., Химия 1. Армпединститут им. Х. Абовяна, 1970, стр. 17.

УДК 542.91+547.8+547.824

ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ШЕСТИЧЛЕННЫХ
 ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ 4-АЛЬДЕГИДОВ

С. А. ВАРТАНЯН, А. С. НОРАВЯН, Л. О. АВЕТЯН и В. Н. ЖАМАГОРЦЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

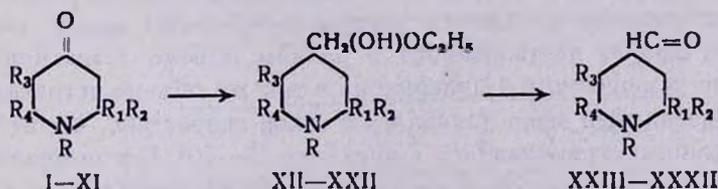
Поступило 3 VI 1970

На основе 4-пиперидонов разработан новый метод синтеза пиперидин-4-альдегидов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

В течение последних лет пиперидиновые соединения нашли широкое применение в синтезе биологически активных соединений и лекарственных препаратов [1]. Настоящая работа посвящена разработке общего метода синтеза ранее неизвестных пиперидин-4-альдегидов. Последние являются хорошими исходными соединениями для получения новых лекарственных препаратов. Синтез этих альдегидов нами осуществлен на базе доступных исходных продуктов—4-пиперидонов.

При действии этилхлорметилового эфира на замещенные 4-пиперидоны I—XI в присутствии металлического магния в растворе тетрагидрофурана с хорошими выходами получают ожидаемые спирты XII—XXII. Установлено, что эти спирты, аналогично другим α -алкокси-спиртам [2], при нагревании в растворе муравьиной кислоты при 100—101° с последующим перемешиванием с серной кислотой при 0° дают соответствующие альдегиды XXIII—XXXII.



- I, XII, XXIII, R=R₁=R₂=CH₃, R₃=R₄=H; II, XIII, XXIV, R=R₁=R₃=CH₃, R₂=R₄=H; III, XIV, XXV, R=R₂=H, R₁=R₃=R₄=CH₃; IV, XV, XXVI, R=R₁=R₂=R₃=R₄=CH₃, R₂=H; V, XVI, XXVII, R=R₁=CH₃, R₂=C₂H₅, R₃=R₄=H; VI, XVII, R=CH₃, R₁=R₃=R₄=H, R₂=*iso*-C₃H₇; VII, XVIII, XXVIII, R=R₁=R₃=CH₃, R₂=C₂H₅, R₄=H; VIII, XIX, XXIX, R=R₁=CH₃, R₂=C₃H₇, R₃=R₄=H; IX, XX, XXX, R=C₆H₅, R₁=R₃=CH₃, R₂=C₂H₅, R₄=H; X, XXI, XXXI, R=C₆H₅CH₂, R₁=CH₃, R₂=C₂H₅, R₃=R₄=H; XI, XXII, XXXII, R=R₁=CH₃, R₂=H, R₃ и R₄=тетраметилен

ИК спектры спиртов XII—XXII указывают на наличие сильно выраженной межмолекулярной водородной связи.

Экспериментальная часть

Исходные 4-пиперидоны синтезированы известным способом [3].
1-Метил-2-изопропил-4-пиперидон (VI). Из 100 г 1-метокси-6-метил-4-гептен-3-она, 100 мл 25%-ного водного раствора метиламина нагреванием в течение 4 часов при 80° получено 58,5 г (58,9%) пиперидона VI; т. кип. 70—71°/3 мм; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,9300; M_{RD} найдено 45,96, вычислено 45,51. Найдено %: N 9,36. $C_9H_{17}NO$. Вычислено %: N 9,02. Т. пл. пикрата 156—158°. Найдено %: N 14,76. $C_{15}H_{20}N_4O_8$. Вычислено %: N 14,58. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 89,5—91°. Найдено %: N 21,14. $C_{15}H_{21}N_5O_4$. Вычислено %: N 20,84.

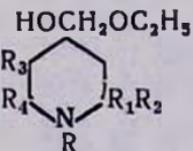
1-Бензил-2-метил-2-этил-4-пиперидон (X). Смесь 27 г (0,19 моля) 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-она, 19,33 г (0,19 моля) свежеперегнанного бензиламина, 70 мл диоксана и 20 мл воды кипятилась с обратным холодильником 6 часов, затем подкислялась соляной кислотой до кислой реакции. Вода и диоксан отогнаны в небольшом вакууме. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Водный раствор органических оснований нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 18,7 г (42,0%) пиперидона X; т. кип. 149—151°/5 мм; n_D^{20} 1,5290; d_4^{20} 1,0047; M_{RD} найдено 66,15, вычислено 65,00. Найдено %: N 6,11. $C_{15}H_{21}NO$. Вычислено %: N 6,45. Т. пл. пикрата 169—171°. Найдено %: N 12,72. $C_{21}H_{24}N_4O_8$. Вычислено %: N 12,17. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 198—200°. Найдено %: N 17,44. $C_{21}H_{25}N_5O_4$. Вычислено %: N 17,12.

Замещенные 4-этоксиметил-4-пиперидолы (XII—XXII). 4,8 г (0,2 г-ат) металлического магния к 0,02 г $HgCl_2$ омачивалось сухим тетрагидрофураном и добавлялось 4 мл хлорметилэтилового эфира. Одновременно с началом реакции по каплям вносилось 9,5 г (0,1 моля) хлорметилэтилового эфира, растворенного в равном объеме тетрагидрофурана, и 0,1 моля замещенного 4-пиперидона в том же объеме тетрагидрофурана. Хлорметиловый эфир подавался с такой скоростью, чтобы температура реакции поддерживалась в пределах 55—60°. После окончания реакции смесь при комнатной температуре перемешивалась в течение 6 часов и оставлялась на ночь, затем перемешивалась еще 4 часа и гидролизывалась насыщенным раствором хлористого аммония. Верхний слой отделялся, водный экстрагировался (2 раза) эфиром по 30 мл, эфирный экстракт соединялся с верхним слоем, высушивался сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

Замещенные 4-пиперидинальдегиды (XXIII—XXXII). К 0,064 моля замещенного 4-этоксиметил-4-пиперидола (XII—XXII) добавлялось 35 мл муравьиной кислоты; смесь нагревалась до 100—101° в течение

Соединение	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Молекулярная формула
XII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	71,90	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂
XIII	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	27,30	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂
XIV	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	46,20	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂
XV	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	36,90	C ₁₂ H ₂₅ NO ₂
XVI	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	25,70	C ₁₃ H ₂₅ NO ₂
XVII	CH ₃	C ₃ H ₇	H	H	H	27,60	C ₁₃ H ₂₅ NO ₂
XVIII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	20,60	C ₁₃ H ₂₇ NO ₂
XIX	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	H	H	25,50	C ₁₃ H ₂₇ NO ₂
XX	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	36,10	C ₁₆ H ₃₃ NO ₂
XXI	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	42,10	C ₁₆ H ₂₉ NO ₂
X XII	CH ₃	CH ₃	H	тетраметилен		42,06	C ₁₄ H ₂₇ NO ₂

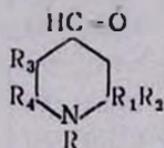
Таблица 1



Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		$\%N$		Т. пл. пикрата, °С	$\% N$	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено
123—125/10	1,4490	0,9288	58,13	57,90	6,69	6,96	134	13,42	13,02
85—89/3	1,4630	0,9720	57,04	57,90	6,80	6,96	160—62	13,24	13,02
110—113/5	1,4680	0,9445	59,25	57,90	7,23	6,96	124—24,5	12,95	13,02
117—120/5	1,4620	0,9975	59,34	62,52	6,10	6,51	149,5—50	12,24	12,60
104—106/2	1,4560	0,9784	59,82	62,52	6,90	6,51	CH_3J 69—70	3,86	3,93
122—124/5	1,4450	0,9290	61,68	62,52	6,19	6,51	142—43	12,86	12,60
100—0,2/3	1,4750	0,9770	66,11	67,14	5,95	6,11	148—50	12,58	12,22
106—108/6	1,4650	0,9786	64,86	67,14	5,72	6,11	—	—	—
103—104/4	1,4680	0,9357	80,63	80,99	5,01	5,16	122—24	11,80	11,66
165—167/4	1,5310	1,0318	88,36	86,63	4,58	4,81	138—39	10,76	10,97
110—113/4	1,5050	1,0083	71,03	69,56	5,85	5,81	136—37	11,80	11,91

Соединение	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Молекулярная формула
XXIII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	62,85	C ₉ H ₁₇ NO
XXIV	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	86,47	C ₉ H ₁₇ NO
XXV	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	83,51	C ₉ H ₁₇ NO
XXVI	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	64,88	C ₁₀ H ₁₉ NO
XXVII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	97,80	C ₁₀ H ₁₉ NO
XXVIII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	69,20	C ₁₁ H ₂₀ NO
XXIX	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	H	H	53,93	C ₁₁ H ₂₀ NO
XXX	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	72,60	C ₁₄ H ₂₈ NO
XXXI	CH ₃ C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	61,75	C ₁₆ H ₃₃ NO
XXXII	CH ₃	CH ₃	H	тетраметилен		86,52	C ₁₂ H ₂₁ NO

Таблица 2



Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	% N		Т. пл. пикрата, °С	% N		Т. пл. 2,4-ди- нитрофенил- гидразона, °С	% N	
			найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено
90-92,5	1,4660	0,9899	8,60	9,04	—	—	—	163-64	21,08	20,88
110-12,7	1,4780	1,0037	9,05	9,04	153-54	14,22	14,58	234-35	21,12	20,88
95-96,5	1,4760	0,9722	8,69	9,04	102-03	15,00	14,58	152-53,5	20,82	20,88
114-16,4	1,4710	1,0112	8,02	8,29	—	—	—	159-60,5	19,46	19,17
92-93/2	1,4615	0,9696	8,46	8,29	100-01	14,49	14,07	159-60	19,04	19,17
103-05/9	1,4760	1,0104	7,49	7,69	139-40	13,45	13,62	118-20	19,56	19,33
99,5	1,4620	0,9754	7,36	7,69	—	—	—	143-144	19,22	18,81
110-12,5	1,4700	0,9896	6,40	6,25	97-98	13,00	12,63	199-200	17,09	17,30
135-38,4	1,5150	1,0503	5,64	5,71	146-46,5	11,64	11,78	192,5-94	16,57	16,46
104-06,5	1,5080	1,0178	7,44	7,18	134-35	13,21	13,20	205-206	18,33	18,66

3,5 часов, затем охлаждалась до 0° , к ней добавлялось 30 мл 0,5 н раствора серной кислоты и смесь перемешивалась в течение 3 часов. Верхний слой отделялся, водный несколько раз экстрагировался эфиром, экстракт присоединялся к основному раствору, который нейтрализовывался раствором бикарбоната натрия и высушивался сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы полученных альдегидов приведены в таблице 2.

ԱՂՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ 4-ԱԼԴԵԶԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Լ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ և Վ. Ն. ԺԱՄԱԿՈՐՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Տևարահիդրոֆորանի միջալալրում $HgCl_2$ -ի ներկայութիամբ էթօքսի-մեթիլըլորեթերի, մազնեղիումի և տեղակալված 4-պիպերիդոնի փոխադամ ստացված են 4-պիպերիդոններ (ΣI — ΣXII):

Ցույց է տրված, որ այս պիպերիդոնները մրջնաթթվի լուծույթում 100 — 101° տաքացնելիս և ապա 0° -ում ծծմբական թթվի հետ խառնելիս ենթարկվում են զեհիդրատացման. որին հաջորդում է ստացված միջանկյալ վինիլային էթերի հիդրոլիզը, այդ կերպ ստացվում են տեղակալված պիպերիդինային 4-ալդեհիդներ ($\Sigma XIII$ — $\Sigma XXII$):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Ziering, L. Berger, S. Helneman, J. Lec, J. Org. Chem., 12, 894 (1947); L. Berger, A. Ziering, J. Lec, J. Org. Chem., 12, 904 (1947); A. Ziering, J. Lee, J. Org. Chem., 12, 911 (1947); И. Н. Назаров, И. С. Простяков, И. И. Михеева, Мел. пром. СССР, 6, 26 (1960).
2. H. Normant, C. Crisan, Bull. soc. chim. Fr., 1959, 459.
3. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 610; С. А. Вартамян В. Н. Жамагорян, А. С. Нораян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 391 (1963).

ПРОИЗВОДНЫЕ ХИНАЛЬДИНА

XXIII. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР β-(2-МЕТИЛ-4-ОКСИ-3-ХИНОЛИЛ)ПРОПИОНОВОЙ
 КИСЛОТЫ И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, В. Г. ДУРГАРЯН, Ш. А. САГАТЕЛЯН и К. А. АКОПЯН

Ереванский государственный университет

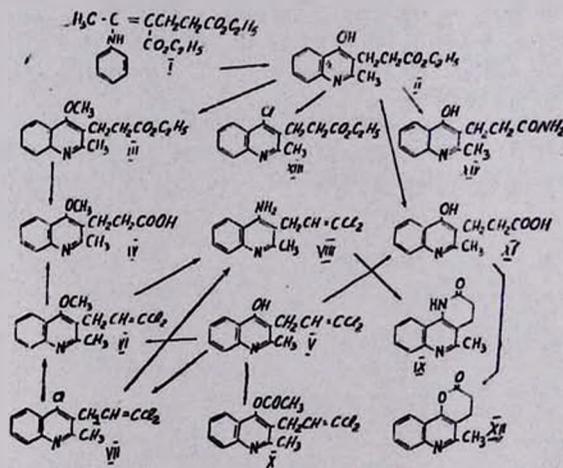
Поступило 8 VII 1970

Термической циклизацией этилового эфира α-(карбэтоксипропил)-β-(фениламино)кратоновой кислоты (I) синтезирован эфир β-(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовой кислоты (II) и изучены его некоторые превращения.

Библ. ссылок 3.

Ранее был описан синтез β-(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовой кислоты сернокислотным гидролизом 2-метил-3-(γ,γ-дихлораллил)-4-оксихинолина, а также синтез их 4-хлорпроизводных [1].

В данной статье описан новый синтез этилового эфира β-(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовой кислоты (II) термической циклизацией эфира α-(β-карбэтоксипропил)-β-(фениламино)кратоновой кислоты (I) и изучен ряд превращений указанного эфира II и соответствующей кислоты (см. схему).



Взаимодействием эфира II с диметилсульфатом получен эфир β-(2-метил-4-метокси-3-хинолил)пропионовой кислоты (III), гидролизом которого синтезирована β-(2-метил-4-метокси-3-хинолил)пропионовая кислота (IV). Последняя образуется также сернокислотным гидролизом

2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-метоксихинолина (VI) при комнатной температуре, причем длительное нагревание приводит к гидролизу и метоксильной группы. VI синтезировано взаимодействием 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-хлорхинолина (VII) с метилатом натрия.

Нагреванием VI с ацетатом аммония и VII с аммиаком в среде фенола синтезирован 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-аминохинолин (VIII). Во втором случае, как показано в предыдущей работе [2], получается 4-феноксипроизводное, которое затем подвергается аммонолизу. С целью получения соответствующей аминокислоты VIII подвергнуто сернокислотному гидролизу. Но при разбавлении сернокислого раствора осаждается кристаллическое вещество, которое при комнатной температуре в щелочах не растворяется, но растворяется при нагревании. По физико-химическим данным полученное вещество охарактеризовано как лактам β -(2-метил-4-амино-3-хинолил)пропионовой кислоты (IX).

Наши попытки получить аминокислоту в свободном состоянии не увенчались успехом. При подкислении щелочного раствора всегда образуется лактам.

Интересно, что в условиях сернокислотного гидролиза из 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-оксихинолина получается на лактон, а свободная оксикислота XI; лактон XII образуется нагреванием β -(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовой кислоты с уксусным ангидридом. После растворения в теплом растворе щелочи и подкисления осаждается опять оксикислота. В ИК спектре лактона имеется характерное поглощение 1778 см^{-1} .

То обстоятельство, что в сернокислой среде сохраняется оксикислотная форма, по-видимому, объясняется тем, что 4-хинальдинол существует в таутомерных лактам-лактимных формах. Вследствие солеобразования с серной кислотой свободная электронная пара кислорода смещается в сторону четвертичного атома азота (+M эффект). Таким образом, у кислорода уменьшается электронная плотность и равновесие таутомерных форм смещается в сторону образования винилога лактамной формы, которая и в обычных условиях превалирует [3] в 4-хинальдиноле. Таким образом, в сернокислой среде таутомерный и мезомерный эффекты в 4-хинальдиноле направлены против лактонообразования. И не случайно, ожидаемый лактон образуется в среде ангидрида уксусной кислоты, где не происходит образования четвертичного азота.

Так как 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-оксихинолин при нагревании с уксусным ангидридом подвергается O-ацилированию, то надо предполагать, что β -(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовая кислота тоже при нагревании с уксусным ангидридом промежуточно ацилируется, а затем происходит внутримолекулярное деацелирование с образованием лактонного кольца.

Из сложного эфира II амид XIV получается при нагревании с ацетатом аммония до 140° . Попытки синтезировать XIV взаимодействием II с аммиаком не увенчались успехом.

Экспериментальная часть

Этиловый эфир β -(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовой кислоты

а) Смесь 11,5 г (0,05 моля) диэтилового эфира α -ацетилглутаровой кислоты и 4,5 г (0,05 моля) анилина в 100 мл бензола кипятилась с обратным холодильником до прекращения выделения воды. Бензол отогнан

под уменьшенным давлением, остаток (анил) подвергнут циклизации в вазелиновом масле при 260° по ранее описанному способу [1]. Получено 9,55 г (65,2% по анилину) II; белые кристаллы, т. пл. 190° (из спирта). Найдено %: С 69,38; Н 6,43; N 5,25. $C_{15}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 69,52; Н 6,56; N 5,40.

б) Смесь 0,5 г (2 моля) β -(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовой кислоты XI и 10 мл хлористого тионила нагревалась на водяной бане около 2 часов. Под уменьшенным давлением отогнан излишек хлористого тионила, прибавлено и снова отогнано 20 мл сухого бензола. К остатку прибавлено 5 мл абсолютного спирта, смесь нагревалась на водяной бане около 1 часа. Спирт отогнан, к холодному остатку прибавлено 10 мл 5%-ного раствора NaOH, отфильтровано и фильтр перекристаллизован из спирта. Выход 0,42 г (60%); т. пл. 190—191°.

Этиловый эфир β -(2-метил-4-метокси-3-хинолил)пропионовой кислоты (III). Смесь 2,59 г (0,01 моля) этилового эфира β -(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовой кислоты (II), 60 мл сухого толуола и 5 мл диметилсульфата при перемешивании кипятилась 5 часов. Слой толуола отделен декантированием. После охлаждения из толуола осаждается этиловый эфир β -(2-метил-4-метокси-3-хинолил)пропионовой кислоты. Выход 1,8 г (57%); белые кристаллы, т. пл. 154° (из спирта). Найдено %: С 70,36; Н 6,96; N 5,11. $C_{16}H_{19}NO_3$. Вычислено %: С 70,12; Н 7,05; N 4,95.

β -(2-Метил-4-метокси-3-хинолил)пропионовая кислота (IV). а) Смесь 2,73 г (0,01 моля) III, 0,8 г едкого натра и 50 мл 50%-ного спирта нагревалась на водяной бане около часа, спирт отогнан. К остатку прибавлено 50 мл воды и отфильтровано. При нейтрализации фильтрата осели белые кристаллы IV. Выход 2,08 г (85%), т. пл. 176° (из спирта).

б) К 1,4 г (5 ммоль) 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-метоксихинолина при охлаждении водой прибавлено 10 мл 85%-ной серной кислоты. Смесь оставлена при комнатной температуре 2—3 часа, затем слита на 50 г льда, отфильтрована и раствор нейтрализован. Выпало белое кристаллическое вещество. Выход 0,73 г (73%), т. пл. 176°. Найдено %: С 69,2; Н 5,93; N 15,80. $C_{14}H_{15}NO_3$. Вычислено %: С 69,00; Н 6,11; N 5,71.

2-Метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-метоксихинолин (VI). К кипящей смеси 6,1 г (0,023 моля) V и 50 мл толуола постепенно из капельной воронки прибавляют 8 мл диметилсульфата, растворенного в 10 мл толуола. Смесь кипятят около 4 часов, затем декантируют толуол. После охлаждения из толуола осаждаются белые кристаллы, которые обрабатываются раствором соды. Выход 5,5 г (86,5%), т. пл. 102° (из спирта). Найдено %: N 4,94; Cl 25,8. $C_{14}H_{13}Cl_2NO$. Вычислено %: N 4,96; Cl 26,16.

2-Метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-аминохинолин (VIII). а) 1 г (0,005 моля) 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-хлорхинолина VII [1] и 10 г (0,11 моля) фенола нагревали до 170°, в течение 10 часов в смесь

пропускался ток аммиака [2]. После охлаждения и выщелачивания осадок отфильтрован, растворен в 20%-ной соляной кислоте и отфильтрован. Фильтр нейтрализован едким натром, осадок перекристаллизован из 30%-ного спирта. Выход 0,6 г (65%), белые кристаллы, т. пл. 145°. Найдено %: N 10,50; Cl 26,62. $C_{13}H_{12}Cl_2N_2$. Вычислено %: N 10,48; Cl 26,69.

б) Смесь 1,4 г (5 ммоль) VI и 10 г (0,2 моля) ацетата аммония нагревалась на масляной бане до 135° ($\pm 5^\circ$), затем она обработана водой и перекристаллизована из спирта. Выход 0,88 г (68%), т. пл. 145—146°.

Лактам β -(2-метил-4-амино-3-хинолил)пропионовой кислоты (IX). Смесь 2,67 г (0,01 моля) VIII и 20 мл 85%-ной серной кислоты нагревается на водяной бане при 40° в течение 3 часов. Затем смесь выливают на 100 г толченого льда. Выпали серо-желтые кристаллы, которые перекристаллизованы из спирта. Выход 1,58 г (72%), при 300° разлагаются, не плавясь. ИК спектр: ν 1634 cm^{-1} (шестичленное лактамное кольцо). Найдено %: N 13,28. $C_{13}H_{12}N_2O$. Вычислено %: N 13,17.

2-Метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-ацетоксихиолин (X). Смесь 1,34 г (5 ммоль) V и 70 мл уксусного ангидрида кипятилась около 3 часов. Под уменьшенным давлением отогнано $3/4$ количества уксусного ангидрида. Образовавшиеся желтые кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из спирта. Выход 1,2 г (80%), т. пл. 125°. Найдено %: C 61,28; H 4,23; Cl 23,12. $C_{13}H_{13}Cl_2NO$. Вычислено %: C 61,23; H 4,19; Cl 22,9.

Лактон β -(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовой кислоты (XII). Смесь 2,3 г (0,01 моля) XI и 50 мл уксусного ангидрида кипятят с обратным холодильником около 3 часов. Под уменьшенным давлением отгоняют уксусный ангидрид, осадок промывают 5%-ной NaOH и перекристаллизовывают из этилацетата. Выход 1,57 г (74%), т. пл. 163°. Найдено %: C 72,48; H 4,31; N 6,72. $C_{13}H_{11}NO_2$. Вычислено %: C 72,22; H 4,34; N 6,52.

Этиловый эфир β -(2-метил-4-хлор-3-хинолил)пропионовой кислоты XIII. а) Получен по ранее описанному методу [1]. Введено в реакцию 2,31 г (0,01 моля) II с 10 мл хлорокиси фосфора. Получено белое кристаллическое вещество. Выход 2,6 г (85%), т. пл. 161°.

б) 0,5 г (0,002 моля) β -(2-метил-4-хлор-3-хинолил)пропионовой кислоты нагревают с 10 мл хлористого тионила. После окончания реакции избыток хлористого тионила отогнан, 2 раза прибавлено и отогнано по 10 мл сухого бензола. К остатку при охлаждении прибавлена смесь 6 мл этилового спирта и 10 мл сухого бензола и нагрето на водяной бане 30 минут. Осадок отфильтрован, промыт 5%-ным водным раствором NaOH и перекристаллизован из спирта. Выход 0,33 г (66%), т. пл. 161°. Найдено %: N 5,53; Cl 13,3. $C_{15}H_{16}NO_2Cl$. Вычислено %: N 5,23; Cl 13,27.

Ами́д β-(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовой кислоты (XIV). Смесь 0,23 г (1 ммоль) II и 5 г ацетата аммония нагревалась на масляной бане при 140° около 3 часов, после охлаждения обработана водой. Осадок отфильтрован, промыт 5%-ным раствором NaOH и перекристаллизован из спирта. Выход 0,16 г (68%). Найдено %: N 11,85. C₁₃H₁₄N₂O. Вычислено %: N 12,17.

ԻՆՏԵՆՍԻՎ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXIII. β-(2-Մեթիլ-4-օքսի-3-խինոլիլ)պրոպիոնաթթվի էթիլէսթերը եվ նրա ֆոսբորատները

1. Վ. ԳՅՈՒՐՈՒԴԱՂՅԱՆ, Վ. Զ. ԴՌԻՐԴԱՐՅԱՆ, Շ. Ա. ՍԱՂԱԹԵՆԿՅԱՆ և Գ. Ա. ՀԱՅՈՒՑՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու ռ

Որպես նախորդ աշխատանքների շարունակությունը այս հոդվածում նկարագրված է β-(2-մեթիլ-4-օքսի-3-խինոլիլ)պրոպիոնաթթվի էթիլէսթերի (II) սինթեզը α-(β-կարբէթօքսիէթիլ)-β-(ֆենիլամինա)կրոտոնաթթվի էթիլէսթերի (I) շերտալին ցիկլիզացիայով, ինչպես և էթիլալկոհոլի հետ այդ թթվի քլորանհիդրիդի փոխազդմամբ: II-ի մեթիլմամբ ստացվել է նրա 4-OCH₃ ածանցյալը (III), սրանից էլ՝ համապատասխան թթուն (IV): Վերջինս ստացվել է նաև 2-մեթիլ-4-(γ,γ-դիքլորալիլ)-4-մեթօքսիխինոլինը (VI) ծծմբաթթվական հիդրոլիզի ենթարկելով: VI-ի ինչպես և 2-մեթիլ-3-(γ,γ-դիքլորալիլ)-4-քլորխինոլինի ամինամբ ստացվել է 2-մեթիլ-3-(γ,γ-դիքլորալիլ)-4-ամինախինոլին (VIII), որի ծծմբաթթվական հիդրոլիզով ստացվում է համապատասխան β-(2-մեթիլ-4-ամինա-3-խինոլիլ)պրոպիոնաթթվի լակտամը (IX): β-(2-Մեթիլ-4-օքսի-3-խինոլիլ)պրոպիոնաթթուն քացալաթթվի անհիդրիդի մեջ հոսացնելիս վեր է ածվում համապատասխան լակտոնի (XII): Ստացված է այդ օքսիթթվի ամիլը (XIV):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 968, 845.
 2. Л. В. Гюльбудагян, Ш. А. Сагателян, Арм. хим. ж., 24, 157 (1971).
 3. R. A. Morton, E. Rogers, J. Chem. Soc., 1925, 127, 2695.

УДК 542.91+547.831.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-ХИНАЛЬДИНОЛА С γ -ЗАМЕЩЕННЫМИ АЛЛИЛХЛОРИДАМИ

В. Г. ДУРГАРЯН и Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VI 1970

Взаимодействием 4-хинальдинола с 1,1,3-трихлорпропеном-1, 1,3-дихлорбутеном-2 и 1,3-дихлорпропеном получены: 4-(γ , γ -дихлораллилокси)-, 4-(γ -хлоркротилокси)- и 4-(γ -хлораллилокси)хинальдины, при окислении перманганатом калия превращающиеся в 4-хинальдилоксиуксусную кислоту.

Библ. ссылок 9.

Алкилирование 4-оксихинолина и его производных, в частности 4-оксихинальдина, представляет практический и теоретический интерес.

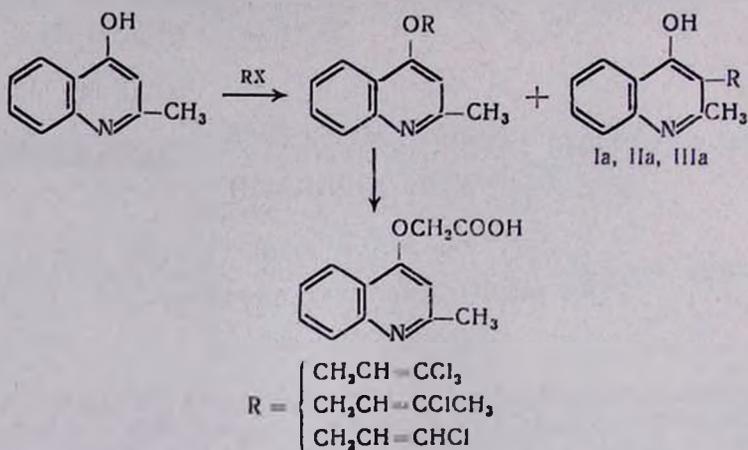
Известно, что карбостирил—классический пример лактам-лактимной таутомерии [1]. 4-Хинальдинол, являющийся винилом карбостирила, тоже существует в двух таутомерных формах. Хотя физические методы исследования говорят больше в пользу кетонной формы [2], химические реакции идут за счет М—О-связи, т. е. с фенольным таутомером [3,4,5]. Это согласуется с теорией, где δ -заряд сосредоточен у кислорода в большей степени, чем у азота, и электрофильная атака скорее направляется к кислороду.

Этим объясняется, что в наших опытах при взаимодействии таких сравнительно сильных электрофильных реагентов, как 1,1,3-трихлорпропен-1, 1,3-дихлорбутен-2 и 1,3-дихлорпропен, с 4-хинальдином в присутствии алкоголята натрия или в среде абсолютного ацетона в присутствии поташа получены: 4-(γ , γ -дихлораллилокси)-, 4-(γ -хлоркротилокси)- и 4-(γ -хлораллилокси)хинальдины. Таковы же результаты алкилирования 4-оксихинальдина бромистым аллилом [6]. При окислении 4-аллилоксихинальдина перманганатом калия в среде ацетона в присутствии поташа получается 4-хинальдилоксиуксусная кислота (IV).

Окисление синтезированных нами 4-(γ -замещенных аллилокси)хинальдинов (I, II, III) тоже приводит к IV. А при кислотном гидролизе I, II и III, в отличие от N-алкилпроизводных, как ожидалось, происходит расщепление эфирной связи с получением исходного 4-хинальдинола.

4-(γ -Хлоркротилокси)хинальдин нами получен также реакцией 4-хлорхинальдина с натриевым алкогольатом 3-хлорбутен-2-ола-1.

Кроме *O*-алкильных продуктов, в наших опытах получены также некоторые количества C_3 -алкильных производных 4-хинальдинола.



Факт *C*-алкилирования 4-хинальдинола тоже является доказательством его фенольного характера. Как известно, при алкилировании фенолов, особенно, когда реагентом является сильный электрофил, идет также и *C*-алкилирование.

Так, при алкилировании в среде алкоголята натрия получается продукт C_3 -алкилирования 4-хинальдинола: 1,3-дихлорпропен-2—1%, 1,3-дихлорбутен-2—4% и 1,1,3-трихлорпропен-2—5%. Продукты C_3 -алкилирования легко отделяются от 4-алкоксихинальдинов. Они плохо растворяются в эфире, юпирте и быстро осаждаются из эфирного раствора. С другой стороны, их температуры плавления примерно на 200° выше, чем у соответствующих алкоксипроизводных.

Экспериментальная часть

4-(γ -Замещенные аллилокси)хинальдины (I, II, III). А) К раствору алкоголята натрия, приготовленному из 4,6 г (0,2 г-ат) натрия и 100 мл безводного спирта, прибавлялось сначала 31,8 г (0,2 моля) 4-хинальдинола, а затем при температуре смеси 35—40° в течение часа — 0,2 моля γ -замещенного хлористого аллила. Смесь кипятилась 6 часов, спирт отгонялся, к остатку прибавлялось 100 мл воды и продукт экстрагировался эфиром. Через 1—1,5 часа из эфирного раствора осаждалось некоторое количество кристаллического вещества (C_3 -алкилированный продукт). Получены: Ia 2,7 г (5%), т. пл. 261—262° [7]; IIa 2 г (4%), т. пл. 272—273° [8]; IIIa 0,5 г (1%), т. пл. 262° [9]. После удаления эфира остаток перекристаллизовывался из петролейного эфира. Получены: I 36,2 г (67,2%); т. пл. 85—86°; $R_f = 0,5$ (бензол—хлороформ, 3:1, Al_2O_3). Найдено %: Cl 26,27; N 5,14. $C_{13}H_{11}Cl_2NO$. Вычислено %: Cl 26,49; N 5,22. II 32,9 г (66,4%); т. кип. 180—181°/2 мм; т. пл. 61—62°; $R_f = 0,61$ (бензол—метилацетат, 10:1, Al_2O_3). Найдено %: Cl 14,56; N 5,80. $C_{13}H_{12}NOCl$. Вычислено %: C 14,34; N 5,69. III 29,4 г (63%); т. пл. 97—98°; $R_f = 0,90$ (хлоро-

форм—ацетон, 1:1, Al_2O_3). Найдено %: Cl 15,43; N 5,80. $C_{13}H_{12}NOCl$. Вычислено %: Cl 15,24; N 5,69. Выпариванием водного слоя получалось 25—30% исходного продукта—4-хинальдина.

Б) К смеси 100 мл сухого ацетона, 15,9 г (0,1 моля) 4-хинальдинола и 15 г (0,11 моля) безводного поташа постепенно при перемешивании прибавлялось 0,1 моля γ -замещенного хлористого аллила. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 18—20 часов. После охлаждения осадок отфильтровывался, ацетон отгонялся. К остатку прибавлялось 50 мл 5%-ного водного раствора едкого натра и экстрагировалось эфиром. После удаления эфира продукт реакции перекристаллизовывался из петролейного эфира. Получены: I 16,2 г (61%), II 14 г (57%) III 13,2 г (56%). Из водного слоя выделялось 30—35% не вошедшего в реакцию 4-хинальдинола.

Получение 4-(хлоркритилокси)хинальдина (II) из 4-хлорхинальдина. К алкоголяту, полученному из 50 мл 3-хлорбутен-2-ола-1 и 0,46 г (0,02 г-ат) натрия, прибавлено 3,5 г (0,02 моля) 4-хлорхинальдина. Смесь нагревалась на масляной бане при 100° в течение 10 часов. После охлаждения осадок отфильтрован, спирт отогнан. Остаток подвергнут хроматографическому анализу параллельно с ранее полученными (по методу А и Б) продуктами. Получено ярко выраженное пятно с $R_f=0,61$ (бензол—метилацетат, 10:1).

Гидролиз 4-(γ,γ -дихлораллилокси)хинальдина. К 2,7 г (0,01 моля 4-(γ,γ -дихлораллилокси)хинальдина прибавлено 10 мл 80%-ной серной кислоты, смесь нагревалась 30 минут при $35-40^\circ$. После охлаждения смесь слита на 20 г льда, нейтрализована аммиаком и раствор выпарен до 1/3 его объема. Осадок отфильтрован и перекристаллизован из воды. Получено 1,2 г (75%) 4-хинальдинола, т. пл. $229-231^\circ$.

Окисление 4-(γ -замещенных аллилокси)хинальдинов. К смеси 100 мл ацетона, 0,02 моля 4-(γ -замещенного аллилокси) хинальдина (I, II, III) и 1 г поташа при охлаждении малыми порциями прибавлено 7 г (0,044 моля) перманганата калия. Смесь перемешивалась 2 часа, оставлена на ночь и отфильтрована. Осадок обработан 100 мл 2%-ного водного раствора NaOH и отфильтрован. Водный слой выпарен до 1/3 первоначального объема и подкислен соляной кислотой.

Полученные кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из воды. Выход IV 3,3—3,9 г (70—82%); т. пл. $168-169^\circ$. Полученная кислота идентифицирована определением молекулярного веса, титрованием (навеска кислоты 0,1025 г, израсходовано 0,1 н раствора щелочи 5 мл), наличием характерного поглощения в ИК спектре в области 1725 см^{-1} и аналитическими данными. Найдено %: C 66,51; H 5,10; N 6,52. $C_{12}H_{11}NO_3$. Вычислено %: C 66,36; H 5,07; N 6,45.

4-ԽԻՆԱԼԴԻՆՈՒԹՅԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԴՆԵՂԱԿԱԿԱՆՎԱԾ ԱԼԼԻՔԼՈՐԻԳՆԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ Լ Լ. Վ. ԴՅՈՒՐՈՒԴԱՂՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

4-Խինալդինոլը 1,1,3-հոքլորպրոպեն-1-ի, 1,3-երկքլորբուտեն-2-ի և 1,3-երկքլորպրոպենի հետ նատրիումի ալյուհոլատի ներկայութիամբ կամ ացետոնի մեջ պոտաշի ներկայութիամբ լավ ելքերով գոլացրեց համապատասխանաբար 4-(γ , γ -երկքլորալլիլօքսի)խինալդին (I), 4-(γ -քլորկրոտիլօքսի)խինալդին (II) և 4-(γ -քլորալլիլօքսի)խինալդին (III): Այս առակցիայի ընթացքում միաժամանակ $1-5^0/0$ ելքերով ստացվել են նաև C_3 -ալկիլլած 4-խինալդինոլներ: Կալիումի պիրմանզանատով օքսիդացնելիս ստացված բոլոր 4-ալկիլօքսիխինալդինները փոխարկվում են միևնույն նյութին՝ 4-խինալդիլօքսիքացալսաթթվի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Bueyer, Ber., 15, 2102 (1862).
2. R. A. Morton, E. Rogers, J. Chem. Soc., 127, 2698 (1925).
3. Л. В. Гюльбудагян, В. Г. Дургарян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 125 (1969).
4. D. Lockurt, E. E. Turker, J. Chem. Soc., 1937, 424.
5. A. Mayer, H. Drutler, Comp. rend., 204, 1824 (1937).
6. W. Solzer, H. Timler, H. Andersaq, Ber., 81, 12 (1948).
7. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС 1968, 845.
8. Л. В. Гюльбудагян, Науч. Тр. ЕГУ, 53, 57 (1956).
9. Л. В. Гюльбудагян, Р. В. Аветисян, Т. Ш. Мигранян, В. А. Григорян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 65 (1967).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XXXII. СИНТЕЗ ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ИНДОЛОВ

Г. Л. ПАПАЯН, Г. Е. ГАБРИЕЛЯН и М. С. ЗАХАРЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 6 VI 1969

Из этилового эфира 5-метоксиндол-2-карбоновой кислоты (I) синтезирован ряд новых производных индола, полученных с целью изучения их фармакологических свойств.

Библ. ссылок 2.

Продолжены ранее начатые работы по синтезу новых производных индола [1].

В настоящей статье описываются синтезы замещенных в положениях 1 и 3 производных I и ряда соединений на основе последних с целью изучения их фармакологических свойств.

При взаимодействии I с хлористым бензилом в среде диметилформамида получено 1-бензильное производное II, которое легко превращается в соответствующий гидразид III.

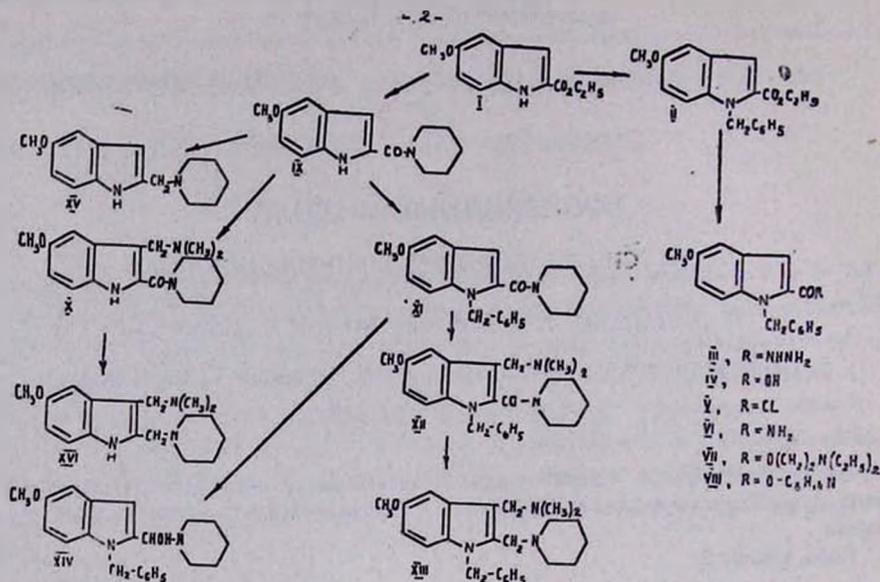
Из эфира II получена кислота IV, бензольный раствор которой с хлористым тиоилом образовал хлорангидрид V.

С водным раствором аммиака V дает амид VI, с диэтиламиноэтанолом и тропином—соответствующие аминоэфиры VII, VIII, с пиперидином амид IX.

Пиперидиламид IX, синтезированный из I, диметиламинометилирован в положении 3 X и бензилирован в положении 1 XI, а диметиламинометилированием XI получен XII.

При восстановлении амида XII карбонильная группа превращается в метиленовую XIII, а в амиде XI, по данным ИК спектра, амидная группа превращена в оксиметиленовую XIV, так как имеется широкое и сильное поглощение в области 3360 см^{-1} , характерное для гидроксильной группы. При взаимодействии эфирного раствора соединения XIV с металлическим натрием наблюдается выделение водорода и образование осадка.

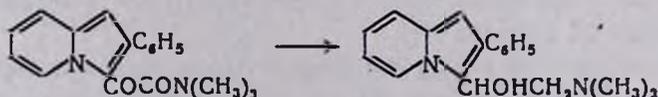
Амиды IX и X восстанавливались с трудом и низкими выходами



Данные по восстановлению амидов позволяют предполагать, что степень восстановления, вероятно, зависит от количества и положения заместителей в пиррольном кольце, так как наличие заместителей одновременно в положениях 1 и 3 приводит к полному восстановлению, а присутствие заместителя только в положении 1—к частичному восстановлению амидной группы.

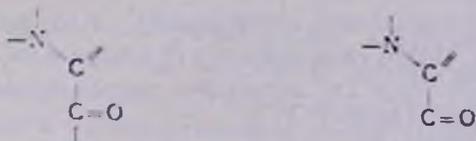
Заместитель же в положении 3 мало влияет на степень восстановления и по аналогии с амидом III продукт восстановления получен с низким выходом.

По литературным данным, в диметиламиде 2-фенилпирроколинил-3-глиоксалевоы кислоты, вследствие электронодонорного свойства атома азота, облепчающего отрыв кислорода от промежуточного комплекса, соседняя с азотом карбонильная группа восстанавливается до метиленовой, а вторая—до оксиметиленовой [2].



Вероятно, так же идет восстановление карбонильной группы и в амиде XII, но, вследствие различия в электронодонорных свойствах между алифатическим и входящим в цикл азотом, отрыва кислорода от комплекса при восстановлении не происходит.

Что касается влияния пиррольного азота в XII на отрыв кислорода от комплекса, то оно должно быть аналогично влиянию азота в цикле диметиламида 2-фенилпирроколинил-3-глиоксалевоы кислоты [2], так как в обоих случаях азот, углеродный атом и карбонильная группа имеют сходную структуру,



и, следовательно, образование оксиметильной группы вполне возможно.

Экспериментальная часть

Этиловый эфир 1-бензил-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (II). Смесь 6,6 г (0,03 моля) I, 10 мл диметилформамида, 3,8 г (0,03 моля) свежесперегнанного хлористого бензила и 4,1 г (0,03 моля) прокаленного порошкообразного поташа кипятили в течение 12 часов. По охлаждении содержимое колбы перенесли в стакан со льдом и помешали палочкой. Выделившиеся кристаллы отфильтровали и промыли водой. Перекристаллизованное из спирта и очищенное окисью алюминия вещество плавится при 149—150°, $R_f=0,3$ (окись алюминия, подвижная фаза—хлороформ). Выход продукта 2,5 г (92,0%). Найдено %: С 74,02; Н 6,39; N 4,83. $C_{19}H_{19}NO_3$. Вычислено %: С 73,78; Н 6,14; N 4,53.

Пиперидиламид 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (IX). Смесь 11 г (0,05 моля) I, 50 мл пиперидина и 5 мл ледяной уксусной кислоты кипятили 5 часов. По охлаждении прилили 100 мл абсолютного эфира. Выделившийся амид отфильтрован, промыт эфиром. Перекристаллизованный из смеси ацетон—эфир амид плавится при 197—198°. Выход 9,5 г (73,6%). Найдено %: С 69,41; Н 6,66; N 10,81. $C_{12}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: С 69,76; Н 6,97; N 10,85.

Пиперидиламид 3-диметиламинометил-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (X). Смесь 12,9 г (0,05 моля) IX, 4 г (0,05 моля) солянокислого диметиламина, 1,5 г (0,05 моля) параформальдегида и 100 мл сухого метанола кипятили 6 часов. После охлаждения в колбу добавили 100 мл абсолютного эфира. Выделившееся масло—гидрохлорид вещества—кристаллизуют при растирании. Выход гидрохлорида 11,4 г (78,5%), т. пл. 62—63° (гигроскопичен). Выход свободного основания 76,0%, т. пл. 126—127°. Найдено %: С 68,54; Н 7,72; N 12,80. $C_{18}H_{25}N_3O_2$. Вычислено %: С 68,57; Н 7,93; N 13,13. Йодметилат плавится при 252—253° (спирт—эфир). Найдено %: J 27,47. $C_{19}H_{28}N_3JO_2$. Вычислено %: J 27,78.

Пиперидиламид 1-бензил-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XI). Смесь 3,3 г (0,01 моля) IX, 1,3 г (0,01 моля) хлористого бензила, 1,4 г (0,01 моля) прокаленного порошкообразного поташа и 5 мл диметилформамида кипятили 4 часа. Дальнейшая обработка вещества, как при получении II. Перекристаллизованное из смеси спирт—вода вещество плавится при 90—91°. Выход 3,5 г (76,1%). Найдено %: С 76,27; Н 7,20; N 8,70. $C_{22}H_{24}N_2O_2$. Вычислено %: С 75,86; Н 6,89; N 8,04.

Пиперидиламид 1-бензил-3-диметиламинометил-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XII). Смесь 3,5 г (0,01 моля) XI, 0,32 г параформ-

альдегида, 1 г солянокислого диметиламина в 50 мл сухого метанола кипятят 6 часов. После охлаждения отфильтровывают, к фильтрату добавляют абсолютный эфир для осаждения гидрохлорида. Выход свободное основание 2,4 г (60,5%), т. пл. 129—130°. Найдено %: С 74,13; Н 8,03; N 10,54. $C_{25}H_{31}N_3O_3$. Вычислено %: С 74,07; Н 7,65; N 10,37. Гидрохлорид, т. пл. 113—114°. Найдено %: Cl 8,44. $C_{25}H_{32}ClN_3O_3$. Вычислено %: Cl 8,04. Пикрат, т. пл. 184—185°. Найдено %: N 13,36. $C_{31}H_{34}N_6O_3$. Вычислено %: N 13,24. Йодметилат, т. пл. 208—10°. Найдено %: J 23,25; N 7,85. $C_{25}H_{34}JN_3O_3$. Вычислено %: J 23,21; N 7,67.

Гидразид 1-бензил-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (III). Раствор 3,1 г (0,01 моля) II в 20 мл абсолютного спирта и 15 г гидразингидрата кипятят 4 часа. По охлаждении отфильтровывают, фильтрат выпарили досуха. Перекристаллизованное из смеси спирт-эфир вещество плавится при 169—171°. При оставлении спиртового раствора гидразида выделяется небольшое количество игольчатых кристаллов с т. пл. 177—178°. Выход 1,7 г (58,8%). Найдено %: С 69,60; Н 6,10; N 14,69. $C_{17}H_{17}N_3O_2$. Вычислено %: С 69,15; Н 5,76; N 14,23.

1-Бензил-5-метоксииндол-2-карбоновая кислота (IV). Полученная из 3,1 г (0,01 моля) II и 0,7 г спиртового раствора едкого натра кислота VI перекристаллизована из смеси спирт-вода. Выход 0,5 г (88,9%), т. пл. 182—183°. Найдено %: С 72,21; Н 5,00; N 5,25. $C_{17}H_{15}NO_2$. Вычислено %: С 72,59; Н 5,33; N 4,98.

Хлорангидрид 1-бензил-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (V). 2,8 г (0,01 моля) IV и избыток хлористого тионила в абсолютном бензоле нагревали на водяной бане 5 часов. После отгонки избытка хлористого тионила и бензола хлорангидрид кристаллизуется при растирании с петролейным эфиром. Выход 2,7 г (89,8%), т. пл. 113—115°. Найдено %: С 68,09; Н 5,00; N 4,94; Cl 12,30. $C_{17}H_{14}ClNO_2$. Вычислено %: С 68,11; Н 4,67; Cl 11,58.

Амид 1-бензил-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (VI) получен встряхиванием эфирного раствора хлорангидрида с концентрированным водным раствором аммиака (амид не растворим в воде и эфире). Отфильтрованные, высушенные и перекристаллизованные из спирта кристаллы плавятся при 222—223°. Найдено %: N 9,79. $C_{17}H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: N 10,0.

β-Диэтиламиноэтиловый эфир 1-бензил-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (VII). Раствор 3,1 г (0,01 моля) хлорангидрида V и 1,2 г (0,01 моля) β-диэтиламиноэтанола в 25 мл абсолютного бензола нагревали 6 часов. После обычной обработки аминоэфир выделен в виде гидрохлорида. Т. пл. 131—132°. Найдено %: N 6,81. $C_{23}H_{29}ClN_2O_3$. Вычислено %: N 6,46.

Тропиновый эфир (VIII) получен аналогично. Гидрохлорид аминоэфира не плавится выше 300°. Найдено %: N 6,00. $C_{25}H_{29}ClN_2O_3$. Вычислено %: N 6,35.

1-Бензил-2-N-пиперидилметил-3-диметиламинометил-5-метоксииндол (XIII). Раствор 2 г (0,005 моля) XII в смеси абсолютного эфира

и бензола медленно прикапали к 0,5 г (0,15 моля) литийалюминийгидрида в эфире. После 4-часового нагревания разложили 10 мл 10%-ного раствора едкого натра. Эфирные экстракты промыли водой и высушили над Na_2SO_4 . Вещество охарактеризовано в виде дигидрохлорида—т. пл. 130—31°, и дипикрата—т. пл. 114—15°.

Выход 2 г (54,7%, считая на гидрохлорид).

Найдено %: Cl 15,63; N 9,04. $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$. Вычислено %: Cl 15,30; N 9,05.

В аналогичных условиях из 1,9 г (0,005 моля) XI с 58,7% выходом (2 г), считая на гидрохлорид, получен 1-бензил-2-N-пиперидин-оксиметил-5-метоксииндол. Т. пл. гидрохлорида 214—215°. Найдено %: C 68,40; H 6,70; Cl 9,46; N 6,91. $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_2$. Вычислено %: C 68,30; H 6,98; Cl 9,18; N 7,24.

Йодметилат: т. пл. 76—77°. Найдено %: J 25,90. $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{JO}_2$. Вычислено %: J 25,81.

2-(N-Пиперидилметил)-5-метоксииндол (XV). Охарактеризован в виде йодметилата, не плавится выше 300°. Найдено %: N 7,38. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{JO}$. Вычислено %: N 7,25. Оксалат: т. пл. 144—145°.

2-(N-Пиперидилметил)-3-диметиламинометил-5-метоксииндол (XVI). Охарактеризован в виде дийодметилата; т. пл. 160—161°. Найдено %: N 7,61. $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{J}_2\text{O}$. Вычислено %: N 7,17.

ԻՆՌՈՒԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXXII. ԲԱԶՄԱՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ԻՆՌՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ, Գ. Ե. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ և Մ. Ս. ԶԱՔԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

5-Մեթօքսսինդոլ-2-կարբոնաթթվի էթիլեսթերից սինթեզվել են 1-բենզիլ ածանցյալը, համապատասխան թթուն և քլորանհիդրիդը: Վերջինից ստացվել է ամիդը, ինչպես նաև դիէթիլամինաէթիլ ու տրոպինային եսթերները:

5-Մեթօքսսինդոլ-2-կարբոնաթթվի պիպերիդիլամիդը բենզիլացվել է առաջին և դիմեթիլամինամեթիլվել է երրորդ դիրքում:

Նրանցից առաջինի դիմեթիլամինամեթիլումը տվել է նրա երրորդ դիրքի մեջ տեղակալված ածանցյալ:

Լիթիումալյումահիդրիդով նշված ամիդների վերականգնումը հանգեցրել է տարբեր սստիճանի վերականգնված պրոդուկտների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миндзоян, Г. Л. Папаян, Г. Е. Габриелян, Арм. хим. ж., 22, 51 (1969).
 2. D. E. Apes, T. F. Grey, W. A. Jones, J. Chem. Soc., 1959, 51.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОСНОВНОГО ПЛАГИОКЛАЗА ПРИ ОБРАБОТКЕ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫМИ РАСТВОРАМИ

М. Г. МАНВЕЛЯН, А. К. НАДЖАРЯН, Р. Б. НИКОГОСЯН,
 Л. С. ВАРДАНЯН и К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 26 V 1970

Исследовано преобразование основного плагиоклаза при автоклавной обработке щелочно-кремнеземистыми растворами составов 233—235 г/л Na_2O , 10—90 г/л SiO_2 при 240° в течение 60 минут и весовом отношении Ж:Т=3. Показано, что в зависимости от содержания SiO_2 в растворе образуются следующие соединения: гидроалюмосиликаты натрия $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ и $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$, натрий-кальциевый гидроалюмосиликат $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,67\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, натрий-кальциевый гидросиликат $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и натрий-кальциевый силикат $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 10.

В технологической схеме комплексной переработки нефелиновых сиенитов способом Манвеляна [1] предусмотрена предварительная автоклавная щелочная обработка породы.

При этом вследствие преобразований породообразующих минералов происходит переход значительного количества кремнезема в раствор. Для выяснения природы взаимодействий, протекающих при щелочной обработке породы, весьма важно исследование поведения породообразующих минералов при их отдельной щелочной обработке в условиях указанного способа. В работе [2] нами были приведены результаты исследования преобразований одного из главных породообразующих минералов нефелиновых пород [3,4] (основного плагиоклаза) при обработке раствором едкого натра. Поскольку в процессе автоклавной щелочной обработки породы раствор постепенно обогащается кремнеземом и непрореагировавшая к данному времени часть породы подвергается воздействию уже этого раствора, то представляет интерес также исследование поведения минералов при обработке щелочно-кремнеземистым раствором.

В настоящей работе приводятся результаты исследования преобразований основного плагиоклаза, характеристика которого приведена в работе [2], при автоклавной обработке щелочно-кремнеземистыми растворами составов 233—235 г/л Na_2O и 10—90 г/л SiO_2 при 240° в течение 60 минут и весовом отношении Ж:Т=3. Опыты проводились по методике, описанной нами в [2].

Предварительное микроскопическое изучение полученных твердых продуктов реакции показало, что они состоят из мельчайших зерен новообразований и сравнительно более крупных зерен в различной степени измененного плагиоклаза. Для исследования природы новообразованных фаз последние в виде мелкой фракции величиной примерно 3—

30 мк выделялись из твердых продуктов реакции методом отмучивания [5].

Из данных по изменению состава раствора и количества твердой фазы (табл. 1) видно, что во всех опытах в результате обработки минерала происходит уменьшение содержания кремнезема и щелочи в растворе и увеличение количества твердой фазы. При этом, чем больше содержание SiO_2 в исходном растворе, тем больше вес полученной твердой фазы и меньше концентрация щелочи в растворе после обработки. Это свидетельствует о преобразовании плагиоклаза при обработке в новые фазы, в состав которых, кроме других компонентов, входят Na_2O и SiO_2 .

Таблица 1

Изменение состава раствора и количества твердой фазы при автоклавной обработке основного плагиоклаза щелочно-кремнеземистыми растворами

№ опыта	Содержание SiO_2 в исходном растворе, г/л	Количество полученной твердой фазы, % от исходного веса минерала	Состав раствора после опыта, г/л			
			Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	CaO
1	10	122,26	175,30	6,45	2,10	0,08
2	30	126,31	173,41	15,22	1,25	сл.
3	50	127,12	173,00	18,34	0,72	сл.
4	70	127,93	170,72	32,32	0,30	сл.
5	90	128,74	168,95	50,02	0,72	сл.

Кристаллооптическое исследование показало, что твердая фаза, полученная при обработке плагиоклаза щелочно-кремнеземистым раствором, содержащим 10 г/л SiO_2 (опыт 1), состоит из измененных зерен плагиоклаза и трех новообразованных фаз, составляющих примерно 20—30% твердого продукта. Одно из новообразований представлено изотропными округлыми кристаллами величиной до 10—15 мк с показателем преломления $n=1,485$. Эта фаза представляет собой описанный нами ранее [6] гидроалюмосиликат натрия $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ (фаза В). Другая фаза кристаллизуется в виде однородных и равномернoзернистых кристаллов тетраэдрической формы величиной 15—20 мк. Кристаллы изотропны и имеют показатель преломления $n=1,532$. Согласно физико-химической характеристике, рассматриваемая фаза представляет собой натрий-кальциевый гидроалюмосиликат $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,67\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (фаза D) [2]. Третья фаза представлена анизотропными кристаллами различных форм, имеет средний показатель преломления $n=1,600$ и является натрий-кальциевым гидросиликатом $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7, 8]. Наряду с описанными фазами, в твердом продукте обнаруживается также незначительное количество игольчато-призматических кристаллов второго гидроалюмосиликата

натрия—фазы А [6]—со средним показателем преломления $n=1,500$ и слабым двупреломлением.

При обработке основного плагиоклаза щелочно-кремнеземистым раствором концентрации 30 г/л SiO_2 (опыт 2) фазы В и D не образуются. В составе полученного твердого продукта обнаруживается значительное количество кристаллов фазы А и гораздо меньше натрий-кальциевого гидросиликата. Новообразования составляют примерно 30—40% твердой фазы, остальные 70—60% приходятся на долю в различной степени измененных зерен плагиоклаза.

Иной фазовый состав имеет твердый продукт, полученный в результате обработки основного плагиоклаза щелочно-кремнеземистым раствором концентрации 50 г/л SiO_2 (опыт 3). Здесь, наряду с призматическими кристаллами фазы А, наблюдаются также сферические кристаллы новой фазы, названной нами условно фазой С [9]. Кристаллы фазы С однородны и бесцветны. Они равномернозернисты, диаметром около 15 мк , изотропны и имеют показатель преломления $n=1,580$. Относительные количества кристаллов новообразований и измененных зерен плагиоклаза в твердой фазе примерно такие же, как и в опыте 2.

Дальнейшее увеличение концентрации SiO_2 в исходном растворе до 90 г/л (опыты 4 и 5) не приводит к существенному изменению фазового состава твердого продукта.

Данные рентгенометрического исследования полученных твердых фаз (табл. 2) находятся в согласии с результатами кристаллооптического анализа. На порошковой рентгенограмме мелкой фракции опыта 1 отчетливо видны довольно интенсивные линии фазы В ($d/n=3,620; 2,801; 2,556; 2,088 \text{ \AA}$ и др.) и линии натрий-кальциевого гидроалюмосиликата фазы D ($d/n=4,789; 4,147; 3,121; 2,942; 2,625; 2,501; 2,393 \text{ \AA}$ и др.). Натрий-кальциевый гидросиликат и фаза А, присутствующие в небольших количествах в мелкой фракции этого опыта, рентгенографически не обнаруживаются.

Иную дифракционную картину мы имеем на рентгенограмме мелкой фракции опыта 2. На ней проявляются линии фазы А и две линии ($d/n=2,8450; 2,7480 \text{ \AA}$) натрий-кальциевого гидросиликата $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

На рентгенограмме мелкой фракции опыта 3, наряду с линиями фазы А, обнаруживаются новые линии с $d/n=3,334; 2,637; 1,867$ и $1,533 \text{ \AA}$. Эти четыре линии являются сильными линиями фазы С и свидетельствуют о наличии в препарате небольшого количества кристаллов указанного соединения.

Сопоставление порошковых рентгенограмм мелких фракций твердых фаз опытов 4 и 5 с рентгенограммой мелкой фракции опыта 3 выявило их почти полное сходство, что указывает на примерно одинаковый фазовый состав этих фракций.

В таблице 3 приводятся результаты химического анализа мелких фракций опытов 2—4. Анализ мелкой фракции опыта 2 дает состав фазы А с небольшой примесью натрий-кальциевого гидросиликата. Как ви-

Таблица 2

Данные расчета рентгенограмм фаз В, С и мелких фракций
(размер частиц ~3-30 мк) твердых фаз опытов 1, 2 и 3

№	Фаза В			Мелкая фракция опыта 1		Мелкая фракция опыта 2			Мелкая фракция опыта 3		Фаза С		
	l	d/n	hkl	l	d/n	l	d/n	hkl	l	d/n	l	d/n	hkl
1	8	6,303	110	8	6,260								
2				3	4,789	8	6,303	1120	7	6,375	2	7,500	110
3	2	4,430	002	2	4,425	3	5,478	2020	3	5,520			
4				2	4,147						2	5,285	200
5	10	3,630	112	10	3,620	10	4,680	1011	9	4,700			
6				2	3,1212						3	4,335	211
7	2	3,0964	220	2	3,0789	5	4,125	1230	5	4,164			
8				2	2,9425	9	3,655	3030	9	3,680	6	3,710	220
9	7	2,5085	310	7	2,5012				1	3,334	6	3,320	310
10				4	2,6259	10	3,241	1231	10	3,250			
11	6	2,5622	222	6	2,5568	2	3,0320	3140	3	3,0432	1	3,030	222
12						1	2,8450						
13				1	2,5010	7	2,7480	4040	8	2,7622	2	2,911	321
14				2	2,3930	2	2,6269	2241	6	2,6370	10	2,636	400
15	2	2,3712	321	4	2,3615	6	2,5855	3141	7	2,5945			
16				1	2,3015	2	2,5195	1012	2	2,5310	1	2,496	411
17				2	2,1440	6	2,4275	1122	7	2,4370			
18	7	2,0910	411 330	8	2,0880						2	2,3505	420
19	1	1,9893	420	1	1,9845	2	2,2675	2351	3	2,2760	1	2,257	332
20				1	1,9144	2	2,1805	5050	3	2,1850	1	2,1705	422
21	1	1,8970	332	1	1,8930	5	2,1174	3032	5	2,1245	2	2,1370	510
22	3	1,8122	422	4	1,8110	1	2,0361	4260	1	2,0340			
23	4	1,7412	510 431	5	1,7388	1	1,9715	5051	1	1,9830	2	1,9850	521
24				1	1,6778	4	1,8865	4042	4	1,8915			
25	1	1,6300	521	2	1,6319				2	1,8670	8	1,8640	440
26				1	1,6024	3	1,8488	4151	2	1,8519			
27				1	1,5820	4	1,8129		4	1,8160	2	1,7960	530
28	4	1,5697	440	5	1,5688	5	1,7639		5	1,7675	1	1,7580	600
29	4	1,5230	530 433	5	1,5214	3	1,7070	6170	2	1,7136	1	1,723	611
30	3	1,4797	600 442	4	1,4790	3	1,6710	5052	2	1,6747	1	1,6695	620
31	3	1,4415	611 532	4	1,4401	2	1,6441	5271	1	1,6490	2	1,6340	541
32	1	1,4020	620	2	1,4020	6	1,5949	1233	5 III	1,5979			
33	1	1,3690	541	4	1,3700				1	1,5330	6	1,5330	631
34	4	1,3385	622	4	1,3389	5	1,5080	6171	4	1,5110	6	1,5150	444
35	2	1,3090	631	2	1,3090	4	1,4999	6280	2	1,5028	1	1,4930	550 710
36	2	1,2820	444	3	1,2820						1	1,4800	640
37				1	1,2690	5	1,4630	4043	5 III	1,4660	1	1,4560	721 633
38	1	1,2540	710 550 543	2	1,2550	1	1,4270	3253	1	1,4290			
39				1	1,2420	1	1,4020	4153			1	1,3960	642
40	4	1,2090	721 633 552	5	1,2090	1	1,3790	7181	1	1,3812	2	1,3860	730
41	1	1,1870	642	2	1,1872	4	1,3562	5053	3	1,3591			
42	3	1,1660	730	3	1,1665	5	1,3335	3363	4	1,3352	1	1,3340	732 651
43				1	1,1561						3	1,3200	800
44	3	1,1290	732 651	3 α_1	1,1280	3	1,3055	6063	2	1,3070	2	1,3090	811 741
45				1 α_1	1,1090	3	1,2725	46103	2	1,2745	1 III	1,2760	820 644
46	4	1,0940	811 741 554	5 α_1	1,0940	3	1,2531	55100	2	1,2540			
47	1	1,0780	820 644	2 α_1	1,0770	4	1,2255	5273	2	1,2262			
48	1	1,0480	822 660	1 α_1	1,0470	2	1,2088	64101	1	1,2095	1	1,214	662
49	1	1,0320	831 750 743	1 α_1	1,0340						1	1,189	752
50	4 α_1	1,0195	662	5 α_1	1,0194	3	1,1740	4044	1	1,1755	3	1,182	840
51	1 α_1	1,0060	752	2 α_1	1,0060	2	1,1650	4483	1	1,1660			
52	4 α_1	0,9940	840	5 α_1	0,9940	2	1,1560	4154	1	1,1570	1	1,149	842
53	2 α_1	0,9820	910 833	3 α_1	0,9815	1	1,1291	5383	1	1,1300	2	1,125	664

дм, состав изученной пробы практически совпадает с составом фазы А, полученной при обработке альбита раствором едкого натра [6]. Анализы мелких фракций опытов 3 и 4 представляют составы смесей, состоящих в основном из фазы А и небольшого количества фазы С.

Таблица 3

Химический состав мелких фракций (размер частиц $\sim 3-30$ мк) некоторых твердых продуктов обработки основного плагиоклаза щелочно-кремнеземистыми растворами

№ опыта	Х и м и ч е с к и й с о с т а в, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	п. п. п.
2	41,54	28,40	0,21	0,51	не обн.	22,47	6,74
3	41,90	27,60	0,11	1,61	не обн.	22,50	6,50
4	42,20	27,50	0,11	2,15	не обн.	22,48	6,10

Исследование специально полученной нами мономинеральной фракции фазы С* (см. рис.) показало, что она представляет собой натрий-кальциевый силикат состава, близкого к $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, с показателем преломления $n=1,580$ и имеет объемноцентрированную кубическую решетку с параметром элементарной ячейки $a=10,527\pm 0,008$ Å. При нагревании до 1000° фаза С не претерпевает заметных изменений. Удельный вес фазы С, определенный пикнометрическим методом [10], равен 2,97.

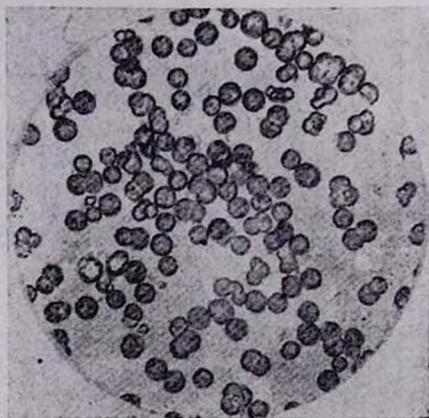


Рис. Кристаллы натрий-кальциевого силиката (фазы С). При одном николе.
Увел. в 300 раз.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при автоклавной обработке основного плагиоклаза щелочно-кремнеземистыми

* Сведений о природе указанного соединения в литературе не найдено.

растворами при 240° в течение 60 минут образуется ряд фаз, природа которых зависит от состава исходного раствора.

При содержании 10 г/л SiO_2 в растворе образуются гидроалюмосиликаты натрия $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,0\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ (фаза В) и $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ (фаза А), натрий-кальциевый гидроалюмосиликат $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,67\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (фаза D) и натрий-кальциевый гидросиликат $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При обработке основного плагиоклаза щелочно-кремнеземистым раствором, содержащим 30 г/л SiO_2 , новообразования представлены гидроалюмосиликатом натрия $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ и натрий-кальциевым гидросиликатом $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При содержании в исходном растворе 50 г/л SiO_2 образуется гидроалюмосиликат натрия $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ и натрий-кальциевый силикат $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (фаза С). С увеличением содержания SiO_2 в исходном растворе до 90 г/л фазовый состав твердого продукта существенно не изменяется.

ՀԻՄՔԱ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՎ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՊԼԱԳԻՈՎԼԱՋԻ ՎԵՐԱՓՈՈՒԹՅԱՆ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Ա. Կ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Բ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ,
Լ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են հիմքային սիլիկատ պարունակող հիմնային լուծույթներով պլագիոկլազը ավտոկլավում մշակելու ընթացքում տեղի ունեցող վերափոխությունները: Օգտագործված լուծույթի բաղադրությունն է 233—235 Վ/լ Na_2O և 10—90 գ/լ SiO_2 : Փորձերը կատարված են 240°-ում, 60 րոպե տևողությամբ: Հեղուկ և պինդ ֆազաների կշռային հարաբերությունն ընդունված է 3:

Ժամանակակից ֆիզիկա-քիմիական մեթոդներով կատարած պինդ նյութերի անալիտիկ արդյունքների հիման վրա ցույց է տրված, որ լուծույթում հղած SiO_2 -ի քանակից կախված հիմնային պլագիոկլազի վերափոխության հետևանքով գոյանում են հետևյալ ֆազերը. նատրիումի հիդրոալյումասիլիկատներ՝ $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ և $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$, նատրիումի-կալցիումի հիդրոսիլիկատ՝ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, նատրիում-կալցիումի հիդրոալյումասիլիկատ՝ $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,67\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ և նատրիումի-կալցիումի սիլիկատ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, *Химия и технология глинозема*, Тр. Всесоюз. совещ. Ереван, 1964, стр. 31.
2. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Р. Б. Никогосян, К. Г. Григорян, Л. С. Варданян, *Арм. хим. ж.*, 21, 51 (1968).

3. Г. П. Багдасарян, Б. М. Меликсетян, Изв. АН СССР (серия геол.), № 11, 82 (1966).
4. В. Мурхауз, Практическая петрография. Изд. ИЛ Москва, 1963, стр. 302.
5. И. А. Преображенский, С. Г. Саркисян, Минералы осадочных пород. Гостехиздат, Москва, 1954, стр. 37.
6. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Арм. хим. ж., 20, 883 (1967).
7. Л. П. Ниц, Л. Б. Бунчук, О. Б. Халяпина, В. Д. Поломарев, ЖПХ, 32, 288 (1965).
8. В. С. Сажин, О. И. Шор, О. И. Аракелян, А. И. Волковская, А. И. Колесникова, Укр. хим. ж., 23, 1123, (1963).
9. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Тезисы докл. на IV Всесоюз. совещ. по химии и технологии глинозема, Новосибирск, 1965.
10. Э. М. Бонштедт-Куплетская, Определение удельного веса минералов. Изд. АН СССР, Москва, 1951, стр. 13.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+547.538.141

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXI. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 4-АМИНОМЕТИЛСТИРОЛОВ

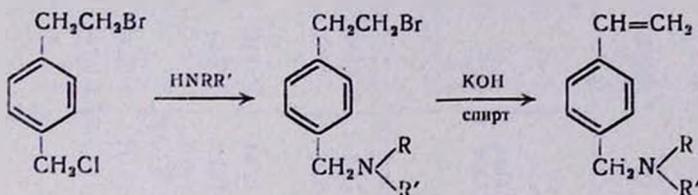
Г. М. ПОГОСЯН, А. Т. МКРТЧЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 20 V 1970

Как известно, анионообменные смолы ароматического ряда обычно получают полимераналогичными превращениями сополимеров стирола с дивинилбензолом путем хлорметилирования и последующего аминирования [1—4]. В связи с этим представляло интерес создание исходных мономерных аминометилпроизводных стирола и изучение их полимеризации и сополимеризации.

В настоящей работе описаны и охарактеризованы некоторые 4-аминометилстиролы, синтез которых осуществляли по следующей схеме:



Аминирование 4-β-бромэтилбензилхлорида проводили с помощью избытка диметил-, диэтил-, дибутил- и бутил-β-оксиэтиламинов, а также анилина, пиперидина и морфолина в растворе сухого бензола или толуола. Образующиеся β-бромэтил-4-диалкиламинометилбензолы весьма склонны к межмолекулярному солеобразованию в особенности при перегонке, вследствие чего дальнейшую стадию синтеза после удаления растворителя проводили с сырыми продуктами. Реакцию дегидробромирования последних осуществляли в присутствии метанольного раствора едкого кали при 70°. В случае первичных алифатических аминов из-за осмоления продуктов реакции нам не удалось выделить ожидаемые 4-алкиламиностиролы, по-видимому, вследствие поликонденсации за счет свободного аминного водорода. Синтезированные 4-аминометилстиролы, строение которых полностью подтверждено методом ИК спектроскопии, способны полимеризоваться и сополимеризоваться с помощью радикальных инициаторов.

Таблица



R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ, %						Гидрохлорид		
							найдено	вычислено	C		H		N		Т. пл., °С	анализ, %	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	C ₁₁ H ₁₅ N	77,2	72—74/1	0,9134	1,5349	54,64	52,87	81,82	81,93	9,50	9,36	8,94	8,68	160—161	7,00	7,08
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₉ N	72,0	85—86/1	0,9165	1,5258	63,37	62,11	82,24	82,47	10,10	10,11	7,63	7,39	159—160	6,28	6,21
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₂₁ N	73,4	132—133/1	0,8949	1,5105	82,03	80,58	83,35	83,20	11,01	11,09	6,01	5,71	99—100	4,03	3,77
C ₄ H ₉	HOCH ₂ CH ₂	C ₁₅ H ₂₃ NO	83,1	142—143/1	0,9749	1,5307	74,01	72,87	76,91	77,20	9,78	9,93	6,35	6,00	93—94	4,12	3,89
C ₆ H ₅	H	C ₁₅ H ₁₅ N	51,0	135—140/1 Т. пл. 38—39°	—	—	—	—	86,02	86,10	7,19	7,22	6,88	6,68	173—174	5,71	5,69
(CH ₂) ₅		C ₁₄ H ₁₉ N	73,2	120—121/2	0,9656	1,5499	64,52	66,40	83,55	83,52	9,71	9,51	7,05	6,95	186—187	6,45	5,99
O(CH ₂) ₄		C ₁₃ H ₁₇ NO	81,8	116—117/0,5	1,0295	1,5518	63,04	61,55	76,99	76,81	78,60	8,43	7,15	6,89	210—211	5,75	5,8

о к с а л а т

Экспериментальная часть

4-Аминометилстиролы. Смесь 11,7 г (0,05 моля) 4-β-бромэтилбензилхлорида в 15 мл сухого бензола (толуола) и 0,1 моля амина нагревали с обратным холодильником при 60—70° в течение 3—5 часов. В случае диметил- и диэтиламинов смесь нагревали в запаянной ампуле. После охлаждения реакционной смеси выпавший гидрохлорид амина отфильтровывали и промывали сухим эфиром. Фильтрат промывали водой и сушили сульфатом магния. После удаления растворителя полученный сырой β-бромэтил-4-аминометилстирол растворяли в 50 мл метилового спирта, содержащего 0,1 г гидрохинона, к смеси при перемешивании добавляли по каплям раствор 6,72 г (0,12 моля) едкого кали в 20 мл метанола и затем нагревали на водяной бане при 70° в течение 3 часов.

Большую часть метанола отгоняли при работающей мешалке, остаток обрабатывали водой, тщательно экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния.

Выходы, физико-химические свойства и данные анализа полученных 4-аминометилстиролов и их солей (гидрохлоридов и оксалатов) приведены в таблице.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Adams, E. L. Holmes, J. Soc. Chem. Ind., 54, 1 (1935).
2. H. Cassidy, J. Am. Chem. Soc., 71, 402 (1919).
3. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолекулярные соединения, 1, 1643 (1959).
4. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 541.123.3+546.28+546.36

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 20°C

О. А. АДЖЕМЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Исследована диаграмма растворимости системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 20° методом установления равновесия исходного раствора в термостате при постоянной температуре (20°). Исходными веществами были гидроксид цезия ($\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) и аморфный кремнезем (кремневая кислота $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$). Время установления равновесия определялось путем систематического аналитического контроля за составом жидкой фазы. Состав твердой фазы определялся методом «остатков» Шрейнемакера. При помощи полученных данных была построена диаграмма растворимости системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 20°.

Показано, что изотерма имеет три поля, отвечающие выделению: а) $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0—6,25% SiO_2), б) $\text{Cs}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (11,20—16,80% SiO_2 , 64,49—66,90% Cs_2O), и в) фаз переменного состава (18,72—20,44% SiO_2 ; 54,83—60,30% Cs_2O).

Однако следует указать на значительные трудности, связанные с получением в донной фазе $\text{Cs}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, который не удалось осадить в виде кристаллов. Исходные растворы с донной фазой Cs_2SiO_3 приготовлены в виде жидкости с большой вязкостью и плотностью.

После установления равновесия указанные растворы подвергались центрифугированию. Таким образом получились 2 жидких слоя: верхний—отвечал фильтрату, а нижний—«остатку».

Полученные твердые фазы подвергались термографическому анализу.

Полный текст статьи депонирован
 в ВИНТИ
 Регистрационный номер —2666—71 Деп.
 от 9 марта 1971 г.

Рис. 2, библиограф. ссылок 4

Поступило 1 VII 1970

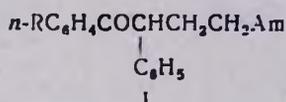
ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОКЕТОНОВ

VII. α -ФЕНИЛ- γ -ДИЭТИЛАМИНО- И α -ФЕНИЛ- γ -ПИПЕРИДИЛ-4-ЗАМЕЩЕННЫЕ БУТИРОФЕНОНЫ

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

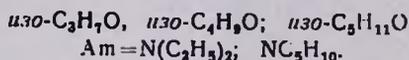
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

С целью исследования влияния удлинения расстояния между карбонильной и аминогруппами на биологическую активность было интересно синтезировать γ -аминокетоны общей формулы:

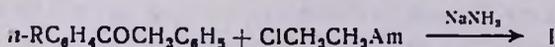


R = H; CH₃O, ..., C₅H₁₁O; C₇H₁₅O; C₉H₁₉O.

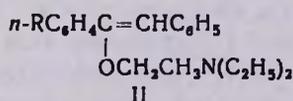
для пиперидинопроизводных —



Синтез I осуществлен алкилированием *n*-алкоксифенилбензилкетон-ов аминоэтилхлоридами в присутствии амида натрия в среде абсолютного толуола.



Показано, что во время этой реакции, помимо основного продукта I (С-алкилированный продукт), за счет энольной формы бензилфенилкетона образуется также II (О-алкилированный продукт).



При гидролизе смеси продуктов алкилирования 25%-ной серной кислотой продукты О-алкилирования подвергаются гидролизу, в результате чего получают исходные *n*-алкоксифенилбензилкетоны III.

10-часовым кипячением смеси 0,1 моля алкоксифенилбензилкетона, 0,1 моля диэтиламино- и пиперидиноэтилхлорида в присутствии 0,15 моля амида натрия в 100 мл абсолютного толуола получены γ -аминокетоны I.

Приведены: Am = пиперидил; R; выход, %; т. кип., °С/мм; т. пл. гидрохлорида; т. пл. оксима; Н 45,5; 202—205/0,5; 184—185; 214—216;

CH_3O ; 45,1; т. пл. 187—189; 193—194; 192—194; $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}$; 35,6; 190—195/0,4; 151—153; 184—186; $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$; 36,3; 223—225/0,5; 144—145; 190—191; $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$; 48,8; 248—250/0,6; 138—139; 206—208; $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{O}$; 57,3; 258—260/0,6; 140—141; 186—188; *изо*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$; 36,1; 255—260/0,6; 124—127; 209—210; $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}$; 33,8; 228—230/0,4; 131—135; 157—160; $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}$; 49,5; 250—255/0,4; 120—121; —;

Ап = диэтиламино; R; выход, %; т. кип., °C/мм; т. пл. гидрохлорида; H; 40,1; 190—165/2; 181—183; CH_3O ; 41,5; 210—215/2; 150—151; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; 38,2; 223—225/1; 156—158; $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$; 40,5; 228—330/2; 113—114; $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$; 45,4; 250—255/4; 153—155; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$; 36,5; 235—237/1; 131—132.

Фармакологические исследования публикуются отдельно.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Регистрационный номер—2687—71 Деп.
от 9 марта 1971 г.

Табл. 2, библиограф. ссылок 10

Поступило 15 VII 1970

УДК 547.752+547.757

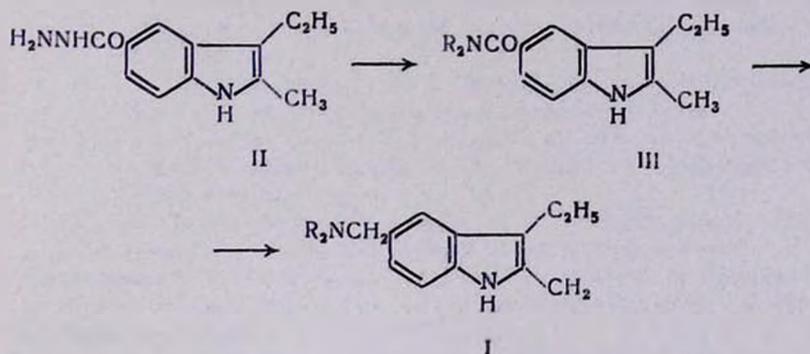
ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XXIX. 2-МЕТИЛ-3-ЭТИЛ-5-АМИНОМЕТИЛИНДОЛЫ

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

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

2-Метил-3-этил-5-аминометилиндолы (I) синтезированы по схеме:



К охлаждаемому льдом солянокислому раствору 10 г гидразида 2-метил-3-этилиндол-5-карбоновой кислоты прибавлялся раствор 4 г азотистокислого натрия. Смесь при 0° перемешивалась 1,5 часа, экстрагировалась эфиром, экстракт промывался раствором поташа, водой, высушивался над серноокислым натрием в течение получаса, к нему прибавлялся избыток вторичного амина (в случае диметиламина прибавлен его бензольный раствор) и смесь оставлялась на ночь. Большая часть растворителей удалялась в вакууме, снова прибавлялся тот же избыток вторичного амина и смесь кипятилась 1 час. После охлаждения (кристаллический осадок отфильтровывался. Получены следующие III (указаны группа NR₂, молекулярная формула, выход в %, т. пл.) диметиламид, C₁₄H₁₈N₂O, 56,6, 187—189; диэтиламид, C₁₆H₂₂N₂O, 51,2, 135—136; пиперидид, C₁₇H₂₂N₂O, 63, густое масло; морфолид, C₁₆H₂₀N₂O₂, 63, густое масло,

К 2 г алюмогидрида лития в 155 мл эфира прибавлялось 0,02 моля III. Смесь кипятилась 18 часов, разлагалась водой, амин I извлекался эфиром. Получены следующие I (указаны NR₂ группа, молекулярная формула, выход в %, т. кип. °С/мм, т. пл. гидрохлорида): диметил-

амино, $C_{14}H_{20}N_2$, 83,7, 170—173/3, 183—184; диэтиламино, $C_{16}H_{22}N_2$, 82, 195—197/5, 169; пиперидино, $C_{17}H_{24}N_2$, 64,2, 188—190,3 гигроскопичен; морфолино, $C_{18}H_{22}N_2O$, 50,8, — гигроскопичен.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Табл. 2, библи. ссылок 3

Регистрационный номер—2665—71 Дел.
от 9 марта 1971 г.

Поступило 6 VI 1969

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Է. Գ. Բիսյուդկ, Ն. Ֆ. Սիմիզոբովա, Լ. Կ. Յազուցովա — Ni—Al կատալիզատորների վրա բիմիսորված չրածնի միզրացյա	379
Ս. Վ. Գյուլյան, Կ. Ա. Կոստանյան — PbO—Al ₂ O ₃ —GeO ₂ սխտեմի ապակիների ապակեզոյայման տիրույթների և որոշ ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների ուսումնասիրություն	387

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Ս. Ն. Անեմյան, Ն. Գ. Բաբայան — 30, 40 և 80°-ում Li ₂ O—SiO ₂ —H ₂ O սխտեմի լուծելիություն ուսումնասիրություն	392
Վ. Մ. Թառայան, Զ. Զ. Տերմենջյան, Գ. Ս. Գայրալյան — Ատիբրդենի (VI) թրթնջկա-թթվային և դինեթթվային կոմպլեքսների բազազրուծյան հարցի մասին	396

Օրգանական բիմիա

Լ. Մ. Գևորգյան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Վ. Ն. Բաբայան — Ենամինների սինթեզ և մի բանի փոխարկումները IV. պ-Անիդրիդի և պ-առլուբիդի կոնդենսումն ալի-ֆատիկ կետոնների հետ	402
Ս. Ա. Վարդանյան, Ս. Պ. Բարսեմյան, Մ. Մ. Թալիբյան — α-Բրոմ-3,5-դիբրիլ-պրոպիոնաթթուների սինթեզ և նրանց մի բանի փոխարկումները	414
Ս. Վ. Տողանյան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Վ. Ն. Բաբայան — Հալոգեն պարունակող դին-նային մեացուծությունների բրոբարիլում I. 4-Արիլ-1,2,3-տրիբրոբուտեն-ներ-1-ի սինթեզ և նրանց արիլումը	421
Ս. Ն. Վարդանյան, Ա. Ս. Նորայան, Լ. Ն. Ավետյան, Վ. Ն. Ժամբազորձյան — Ազոտ պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ 4-ալգինիդների ստացում	425
Լ. Վ. Գյուլբուղաղյան, Վ. Գ. Գուրգարյան, Շ. Ա. Սնդաքիյան, Ք. Ա. Հակոբյան — Խինալդինի ածանցյալները XXIII. 9-(2-Անիլիդ-2-օքսի-3-սինտիլ)-պրոպիո-նաթթվի էթիլ էսթերը և նրա փոխարկումները	43 0
Վ. Ն. Գուրգարյան, Լ. Վ. Գյուլբուղաղյան — 4-Խինալդինիլի սեակցիան Դ-տեղակալ-ված ալիլբրոբիդների հետ	433
Ն. Լ. Պապայան, Գ. Ն. Գարբիլյան, Մ. Ս. Զաքարյան — Ինդոլի ածանցյալները XXXII. Բազմատեղակալված ինդոլների սինթեզ	439

Քիմիական սեխնուդիա

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Կ. Նաջարյան, Ռ. Բ. Նիկողոսյան, Լ. Ս. Վարդանյան, Կ. Գ. Գրիգորյան — Հիմքա-սլիլիկատային լուծույթներով հիմնային պլազիոկլազի վերափոխության ուսումնասիրություն	444
--	-----

Կարն հազորգումներ

Գ. Մ. Պողոսյան, Ա. Տ. Մկրտչյան, Ս. Գ. Մադոյան — Ստիբուլի ածանցյալները XXI. Մի բանի 4-ամինամեթիլատիրոլների սինթեզ	451
--	-----

ԳԵՏԻՆԻ-ՍԱՄ զեպոնացված հոզվածների անուսացիաներ և ռեֆերաներ

Ս. Ն. Անեմյան, Ն. Գ. Բաբայան — 20°C-ում Cs ₂ O—SiO ₂ —H ₂ O սխտեմում լուծե-լիություն հետազոտություն	454
Գ. Ա. Գևորգյան, Լ. Մ. Պետրոսյան, Ս. Ն. Հասարյան, Ն. Լ. Մնջոյան — Ամինակե-տոնների ածանցյալները VII. α-Յենիլ-Դ-դիէթիլամինա- և α-Ֆենիլ-Դ-պիպե-րիդիլ-4-տեղակալված բուտիրաֆենոններ	455
Ա. Գ. Թիրգյան, Ժ. Գ. Հակոբյան, Գ. Տ. Թադևոսյան — Ինդոլի ածանցյալները XXIX. 2-Անիլի-3-էթիլ-5-ամինամեթիլ ինդոլներ	457

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Э. Г. Мисюк, Н. Ф. Семизорова, Л. К. Ягукова</i> —Миграция водорода, хемосорбированного на никель-алюминиевых катализаторах разного состава, в процессе жидкофазного гидрирования	379
<i>О. К. Геокчян, К. А. Костяни</i> — Исследование в области стеклообразования и некоторых физико-химических свойств стекол системы $PbO-Al_2O_3-CeO_2$	387

Неорганическая и аналитическая химия

<i>О. А. Аджемян, Г. Г. Бабян</i> — Исследование растворимости в системе $Li_2O-SiO_2-H_2O$ при 20, 40, 80°C	392
<i>В. М. Тараян, Э. Э. Терленджян, Д. С. Гайбакян</i> — К вопросу о составе оксалатного и тартратного комплексов молибдена(VI)	396

Органическая химия

<i>Л. М. Геворгян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабян</i> — Синтез и некоторые превращения енаминов. IV. Конденсация <i>n</i> -анизидина и <i>n</i> -толуидина с алифатическими кетонами	402
<i>С. А. Варданян, С. П. Барсамян, М. М. Тарвердян</i> — Синтез α -бром- β,β -диарилпропионовых кислот и их некоторые превращения	414
<i>С. В. Тогалян, Л. Г. Григорян, В. О. Бибян</i> — Хлорилирование галогенсодержащих диеновых соединений. III. Синтез 4-арил-1,2,3-трихлорбутенов-1 и их ариллирование	421
<i>С. А. Вартамян, А. С. Нораян, Л. О. Аветян, В. Н. Жамигорцян</i> — Получение азотсодержащих шестичленных гетероциклических 4-альдегидов	425
<i>Л. В. Гюльбудагян, В. Г. Дургарян, Ш. А. Сагателян, К. А. Акопян</i> — Производные хинаялина. XXIII. Этиловый эфир β -(2-метил-4-окси-3-хинолил)-пропионовой кислоты и его превращения	430
<i>В. Г. Дургарян, Л. В. Гюльбудагян</i> — Взаимодействие 4-хинаялинола с γ -замещенными аллилхлоридами	435
<i>Г. Л. Папаян, Г. Е. Габриелян, М. С. Захарян</i> — Производные индола. XXXII. Синтез полизамещенных инполов	439

Химическая технология

<i>М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Р. Б. Никогосян, Л. С. Вардинян, К. Г. Григорян</i> — Исследование преобразований основного плагиоклаза при обработке щелочно-кремнеземистыми растворами	444
---	-----

Краткие сообщения

<i>Г. М. Погосян, А. Т. Мкртчян, С. Г. Мацоян</i> — Производные стирола. XXI. Синтез некоторых 4-аминометилстиролов	451
---	-----

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>О. А. Аджемян, Г. Г. Бабян</i> — Исследование растворимости в системе $Cs_2O-SiO_2-H_2O$ при 20°C	454
<i>Г. А. Геворгян, Л. М. Петросян, С. Н. Асратян, О. Л. Минджоян</i> — Производные аминокетонов. VII. α -Фенил- γ -диэтиламино- и α -фенил- γ -пиперидил-4-замещенные бутирофеноны	455
<i>А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные индола. XXIX. 2-Метил-3-этил-5-аминометиллидолы	457

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- E. G. Missyuk, N. F. Semzorova, L. K. Yagunova* — Migration of Hydrogen Chemisorbed on Nickel-Aluminum Catalysts of Different Composition in Liquid Phase Hydrogenation 379
- H. K. Geokchian, K. A. Kostanlan* — Study on Glass Formation and some Physicochemical Properties of $PbO-Al_2O_3-GeO_2$ System 387

Inorganic and Analytical Chemistry

- H. A. Ajemian, H. G. Babayan* — Studies on Solubility in $Li_2O-SiO_2-H_2O$ System at 20, 40 and 80°C 392
- V. M. Tarayan, Z. Z. Termenjian, D. S. Galbaktan* — Composition of Oxalic and Tartaric Complexes of Mollibdenum(VI) 396

Organic Chemistry

- L. M. Gevorklan, L. G. Grigorian, V. H. Babayan* — Synthesis and Transformations of Enamines. IV. Condensation of *p*-Anisidine and *p*-Toluidine with Aliphatic Ketones 402
- S. A. Vardanian, S. P. Barsamian, M. M. Tarverdian* — Synthesis of α -Bromo- β,β -diarylpropionic Acids and Their Transformations 414
- S. V. Togunian, L. G. Grigorian, V. H. Babayan* — Chloroarylation of Halogen-Containing Dienes. III. Synthesis of 4-Aryl-1,2,3-trichloro-2-butenes and Their Arylation 421
- S. A. Vurtanian, A. S. Noravian, L. H. Avetian, V. N. Zhamugortsian* — Preparation of Nitrogen-Containing Sixmembered Aldehydes 425
- L. V. Gyulbudaghian, V. G. Durgarian, Sh. A. Saghatellan, K. A. Hakopian* — Quinaldine Derivatives. XXIII. Ethyl β -(2-methyl-4-oxy-3-quinolyl)propionate and Its Transformations 430
- V. G. Durgarian, L. V. Gyulbudaghian* — Interaction of 4-Quinaldinol with γ -Substituted Allyl Chlorides 435
- H. L. Pupayan, G. Ye. Gabriellan, M. S. Zakharian* — Indole Derivatives. XXXII. Synthesis of Polysubstituted Indoles 439

Chemical Technology

- M. G. Manvellan, A. K. Najarian, R. B. Nikoghossian, L. S. Vardanian, K. G. Grigorian* — Transformation of Basic Plagioclase during Its Treatment by Alkali-Silicate Solutions 444

Short Communications

- G. M. Poghosian, A. T. Mkrtchian, S. G. Matsoyan* — Styrene Derivatives. XXI. Synthesis of some 4-Aminomethylstyrenes 451

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

- H. A. Ajemian, H. G. Babayan* — Studies on Solubility in $Cs_2O-SiO_2-H_2O$ System at 20°C 454
- G. A. Gevorklan, L. M. Petrossian, S. N. Hasratian, H. L. Mnjoyan* — Amino-ketone Derivatives. VII. α -Phenyl- γ -diethylamino- and α -Phenyl- γ -piperidino-4-substituted Butyrophenones 455
- A. G. Terzian, Zh. G. Hakopian, G. T. Tatevossian* — Indole Derivatives. XXIX. 2-Methyl-3-ethyl-5-aminomethylindoles 457