

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղեոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվիլյան, Լ. Գ. Մելրոնյան, Հ. Հ. Չալիբիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանգիսյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.435

МАСС-СПЕКТРЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

V. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 γ -ДИАЛКИЛАМИНОПРОПАНОЛОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и В. Е. БАДАЛЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

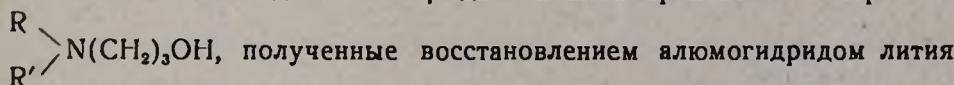
Поступило 15 VII 1970

Сняты масс-спектры и рассмотрены пути фрагментации N,N-симметричных (пропил, изопропил, бутил)- и несимметричных (метилбутил, изопропил)- γ -диалкиламинопропанолов.

Рис. 1, библиографические ссылки 3.

Ранее нами [1] были сняты масс-спектры аминоспиртов с третичной аминогруппой, содержащих одинаковые радикалы при азоте (метил, этил) или же с аминогруппой, входящей в состав гетероциклов (пирролидин, пиперидин, морфолин). Было интересно исследовать фрагментацию диалкиламиноспиртов, содержащих различные радикалы при азоте, а также одинаковые радикалы длиннее этильного.

Были исследованы γ -диалкиламинопропанола строения



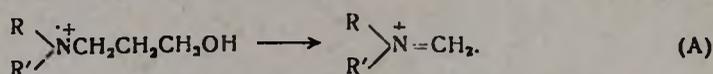
метилловых эфиров соответствующих β -диалкиламинопропионовых кислот, полученных, в свою очередь, взаимодействием симметричных и несимметричных вторичных аминов с метилакрилатом [2]. Чистоту аминоспиртов проверяли бумажной хроматографией в системе бутиловый спирт—уксусная кислота—вода (1:2:3:5) и газожидкостной хроматографией на хроматографе марки «Цвет». Масс-спектры сняты на переделанном масс-спектрометре МХ-1303 [3] при 30—35° и энергии ионизирующих электронов 60—65 эв.

Все диалкиламиноспирты при электронном ударе образуют достаточно интенсивный пик молекулярного иона. У изопропилсодержащих аминоспиртов интенсивность M^+ больше, чем у изомерных *n*-пропилсодержащих. В отличие от ранее изученных аминоспиртов (максимальный пик всюду был вызван ионом $\text{>N}^+=\text{CH}_2$), γ -диалкиламинопро-

паволы, исследованные в настоящем сообщении, по характеру наиболее интенсивного пика подразделяются на следующие группы:

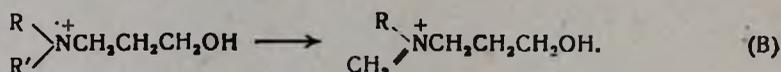
1. Максимальным по интенсивности пиком является пик иона

$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \text{N}^+ = \text{CH}_2$, образовавшегося разрывом $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ -связи гидроксилсодержащей цепи молекулярного иона:



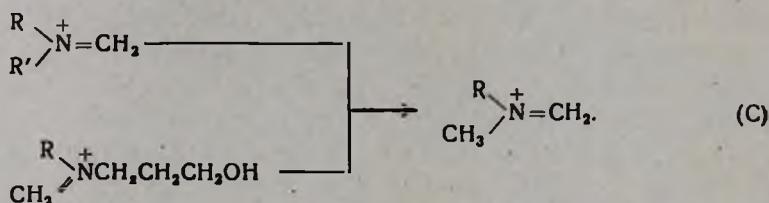
По этому пути фрагментируются γ -метилэтил-, γ -этилпропил-, γ -этил-изопропил-, γ -пропилбутил-, γ -пропилизопропиламинопропанола.

2. Наиболее интенсивный пик вызван ионом, образовавшимся разрывом $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ -связи алкильного радикала молекулярного иона:



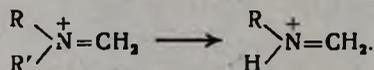
Так фрагментируются γ -дибутил-, γ -диизопропил-, γ -дипропил-, γ -изо-пропилбутиламинопропанола.

3. Максимальный пик обусловлен перегруппированным ионом, образовавшимся разрывом $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ -связи либо боковой цепи алкильного радикала фрагмента А, либо гидроксилсодержащей цепи фрагмента В с переходом одного атома водорода к α -углероду:



По пути 3 фрагментируются γ -метилпропил-, γ -метилбутил-, γ -этил-бутиламинопропанола.

4. Наиболее интенсивный пик вызван перегруппированным ионом, образовавшимся разрывом $\text{N} - \text{C}$ -связи фрагмента А с переходом одного атома водорода к азоту:



По этому пути фрагментируется γ -метилизопропиламинопропанол.

Многие аминоспирты при электронном ударе фрагментируются одновременно несколькими путями, образуя в масс-спектре достаточно интенсивные пики фрагментов А, В и др. Так, в масс-спектрах γ -изопропилбутил- и γ -диизопропиламинопропанола (фрагментирующихся по пути 2) присутствуют пики фрагментов А (соответственно 75 и 78%) и, наоборот, в масс-спектре γ -изопропилпропиламинопропанола (путь

1) присутствует пик фрагмента В (83%). В масс-спектре же γ -этилпропиламинопропанола (луть 1) присутствует пик фрагмента С (98%).

Общая тенденция фрагментации такова, что по мере удлинения радикалов при азоте интенсивность пиков ионов А падает, а ионов В увеличивается. Во всех случаях C_2-C_3 -связь разрывается легче в более длинном радикале, чем в коротком (в изопропильном радикале разрыв протекает труднее, чем в *n*-пропильном). Дальнейшая судьба вышеуказанных ионов следующая: к перегруппированному иону $\text{CH}_3 \text{N}^+ = \text{CH}_2$ (D) приводят разрыв C_2-C_3 -связи фрагмента С и последующий разрыв C_2-C_3 -связи алкильного радикала фрагмента В и гидроксилсодержащей цепи промежуточного иона $\text{CH}_3 \text{N}^+ (\text{CH}_2)_3 \text{OH}$.

Ион D далее фрагментируется в перегруппированный ион $\text{CH}_2 = \text{NH}^+ - \text{CH}_3$; к нему же приводит и разрыв N-R-связи фрагмента С.

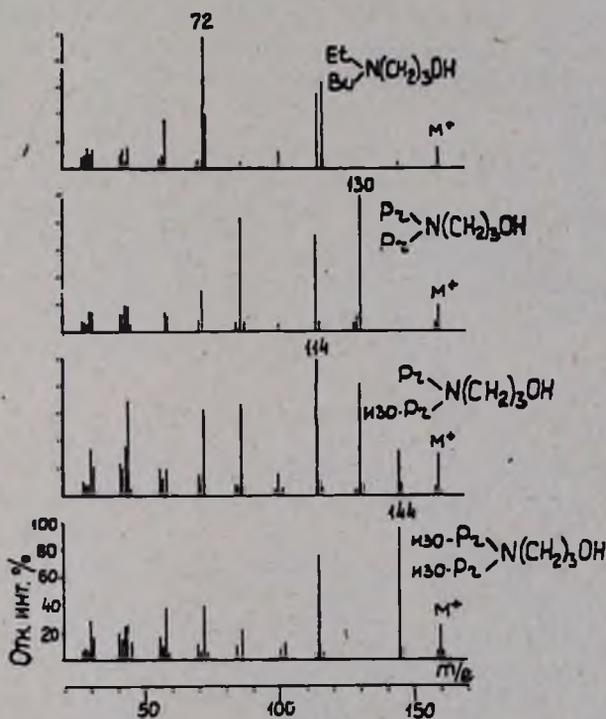


Рис.

Все указанные пути фрагментации молекулярных и осколочных ионов подтверждены наличием в масс-спектрах соответствующих пиков метастабильных ионов.

В заключение приводим масс-спектры изомерных аминоспиртов с молекулярным весом, равным 159 (см. рис.). Как видно из рисунка, их можно легко отличить и идентифицировать (аналогично можно отличить и идентифицировать остальные изомерные аминоспирты).

ԿԵՆՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԵՐԸ

V. γ -ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈՊՐՈՊԱՆՈՂՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱԶԱՎԱԿՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Վ. Ե. ԲԱԿԱԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարահանված են N,N-սիմետրիկ (պրոպիլ, իզոպրոպիլ, բուտիլ) և ոչ սիմետրիկ (մեթիլբուտիլ, իզոպրոպիլ) γ -դիալկիլամինապրոպանոլների մասս-սպեկտրները: Մասս-սպեկտրներն ստացված են MX-1303 մասս-սպեկտրաչափի օգնությամբ, միացություններն անմիջականորեն իոնական աղբյուր մտցնելու միջոցով, 30—35° և 60—65 էվ պայմաններում:

γ -Դիալկիլամինապրոպանոլների ֆրագմենտավորման մեր հայտնաբերված օրինաչափությունները հնարավորություն են տալիս տարբերելու և նույնականացնելու իզոմեր ամինասպիրտները:

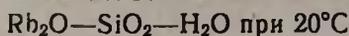
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Լ. Մնձջոյան, Ս. Է. Ագաձյան, Բ. Գ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 22, 779 (1969).
2. Ա. Լ. Մնձջոյան, Վ. Է. Բաձալյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 23, 258 (1970).
3. Ս. Է. Ագաձյան, Բ. Գ. Գրիգորյան, Ե. Բ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 24, 213 (1971).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.35+546.284

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ



О. А. АДЖЕМЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VII 1970

Исследована диаграмма растворимости в системе $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 20°. Показано, что при этой температуре изотерма имеет три поля, отвечающие выделению $\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и фаз переменного состава.

Рис. 2, библиографические ссылки 5.

В литературе отсутствуют данные о синтезе метасиликата рубидия в водной среде. Политерма растворимости системы $\text{RbOH}-\text{H}_2\text{O}$ была впервые изучена Полле [1]. Установлено существование $\text{RbOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RbOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а при 95—104° — небольшой ветви кристаллизации $3\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Безводная гидроокись рубидия плавится при 380° и имеет полиморфное превращение при 235° [1, 2]. Система $\text{Rb}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$ изучена Алексеевой [3] в интервале от 50 до 100 мол. % SiO_2 . В этой системе обнаружены следующие три соединения: $\text{Rb}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{RbO}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Rb}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$.

Экспериментальная часть

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

Исходными веществами были гидроокись рубидия ($\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 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 устанавливался методом «остатков» Шрейнемакера. При помощи полученных данных была построена диаграмма растворимости системы $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 20° (рис. 1), которая содержит четыре основных поля кристаллизации:

1. $\text{H}_2\text{O}-a-b-c-d-e-f$ — ненасыщенных растворов;
2. $a-b-\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ — растворов, насыщенных гидроокисью рубидия с твердой фазой $\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0—10,85% SiO_2);

3. $c-d-k$ — растворов, насыщенных Rb_2SiO_3 с лонной фазой $Rb_2SiO_3 \cdot nH_2O$ (13,67—20,15% SiO_2 , 56,88—62,69% Rb_2O):

4. $e-f$ — растворов, насыщенных фазами переменного состава (22,40—25,44% SiO_2 и 55,63, 56—89% Rb_2O).

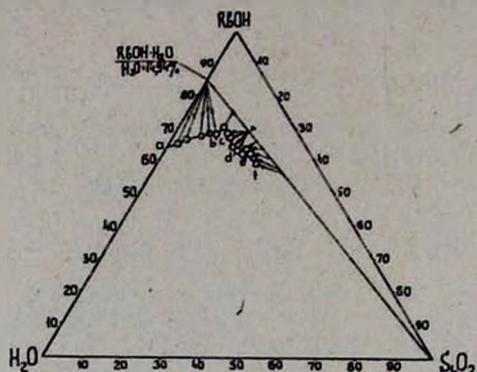


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $Rb_2O-SiO_2-H_2O$ при 20° .

При содержании 11,54% SiO_2 и 64,25% Rb_2O прекращается кристаллизация $RbOH \cdot H_2O$; в донной фазе совместно с гидроокисью присутствует силикат рубидия.

Точке совместного выделения $Rb_2SiO_3 \cdot nH_2O$ и фаз переменного состава отвечают примерно следующие концентрации: 20,79% SiO_2 и 58,36% Rb_2O .

В точке k гидрометасиликат рубидия имеет следующий состав: $Rb_2SiO_3 \cdot 2H_2O$.

Несмотря на принятые меры (охлаждение, выпаривание, затравка и т. д.), силикат рубидия не удалось осадить в виде твердой фазы. Для получения ветвей cd и ef мы приготовили исходные растворы с донной фазой Rb_2SiO_3 в виде жидкости с большой вязкостью и плотностью. После установления равновесия указанные растворы подвергли центрифугированию (500 об/мин), в результате чего получили два жидких слоя: верхний отвечал фильтрату, а нижний — «остатку». Аналогичная методика была применена Блединым [4] в системе $BeCl_2-ZnCl_2-H_2O$, а также одним из нас [5] для определения донной фазы в системе $Na_2SiO_3-K_2SiO_3-H_2O$. Нам не удалось продолжить ветвь ef , так как после последней точки методика, которой мы пользовались, уже не применима.

Для подтверждения составов твердых фаз, определенных методом «остатков» Шрейнемакерса, были сняты термограммы осадков на пирометре Курнакова. Термические эффекты осадка из области кристаллизации моногидрата рубидия совпадают с литературными данными [1]. Термограмма донной фазы $Rb_2SiO_3 \cdot nH_2O$ (рис. 2) содержит три термических эффекта. Первый эндотермический эффект при $32,8^\circ$, по всей вероятности, связан с окончательным плавлением кристаллогидрата си-

ликата рубидия, второй начинается при 100 и кончается при 311°. В этом интервале температур удаляется основное количество воды с бурным кипением всей массы. При дальнейшем повышении температуры жидкость превращается в белую тестообразную массу, затвердевающую при 375°; на термограмме наблюдается экзотермический эффект.

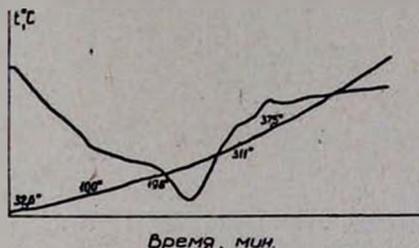


Рис. 2. Термограмма гидрометасиликата рубидия состава $Rb_2SiO_3 \cdot nH_2O$.

Трудность выделения силиката рубидия из растворов в виде твердой фазы при этих условиях ($t=20^\circ$) объясняется тем, что силикат рубидия вероятно находится в состоянии, аналогичном состоянию силиката калия при 0° и силиката натрия выше 40° , т. е. является жидкостью с большой вязкостью. К сказанному надо добавить имеющиеся в литературе [3] указания на сильную гигроскопичность безводного метасиликата рубидия, который расплывается при соприкосновении с воздухом.

20°C-ՈՒՄ $Rb_2O-SiO_2-H_2O$ ՄԻՍՏԵՄԻ
 ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ո. Չ. ԱՃԵՄՅԱՆ և Չ. Դ. ՔԱՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

$Rb_2O-SiO_2-H_2O$ սիստեմի ուսումնասիրության նպատակն է շրջափակում ստանալ ուրբիդիումի մեթասիլիկատի

Դրականության մեջ $Rb_2O-SiO_2-H_2O$ սիստեմի ուսումնասիրության վերաբերյալ տեղեկություններ չկան: Այս սիստեմի լուծելիությունն ուսումնասիրվել է սկզբնական հազեցած լուծույթը թերմոստատում 20° -ում հավասարակշռության վիճակի բերելու եղանակով: Սիստեմի հավասարակշռության հաստատվելու ժամանակը որոշվել է հեղուկ ֆազի բաղադրությունը պարբերաբար ստուգելով: Պինդ ֆազի բաղադրությունը որոշվել է Շրեյնեմակերսի «մնացորդներ» եղանակով:

Լուծելիության կորագրերը պարունակում են շորս հիմնական դաշտ՝

1. Չհազեցած լուծույթների ($H_2O-a-b-c-d-e-f$).
2. $RbOH \cdot H_2O$ -ով հազեցած ($a-b-RbOH \cdot H_2O$).
3. $Rb_2SiO_3 \cdot nH_2O$ -ով հազեցած ($c-d-k$).
4. փոփոխվող բաղադրության ֆազերի ($e-f$);

Ինչպես $a-b$ — $\text{RbOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ դաշտում ստացված նստվածքը, այնպես էլ ուռիդիումի մեթասիլիկատով հագեցվածը, գրանցվել են Կուռնակովի ինքնագրող ապարատի վրա: $\text{RbOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ փոխակերպման ջերմաստիճանները լրիվ համընկնում են գրականության մեջ եղած տվյալներին: $\text{Rb}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ թերմոգրամը պարունակում է երեք հիմնական թերմիկ էֆեկտներ՝ տաշին էնթերմիկ էֆեկտը $32,8^\circ$ -ում, երկրորդն սկսվում է 100° -ում, իսկ երրորդն— 375° -ում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. P. Rollet, R. Cohen Adad, Compt. rend., 246, 3249 (1958).
2. R de Forcrand, Comt. rend., 149, 1341 (1909).
3. З. Д. Алексеева, ЖНХ, 8, 1426 (1963).
4. В. П. Блудин, ЖНХ, 2, 1151 (1957).
5. Գ. Գ. Բաբայան, Ջ. Ա. Տայան, Ս. Ս. Վոսկանյան, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 95 (1959).

СИНТЕЗ И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ НИОБАТОВ НИКЕЛЯ

Р. Т. МКРТЧЯН, С. А. БАБАЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VII 1970

Синтезированы образцы мета-, орто-, диорто- и оксиортониобата никеля. Изучены кинетика их образования, некоторые физико-химические свойства ниобатов и рассчитаны энергии активации и константы скорости реакции.

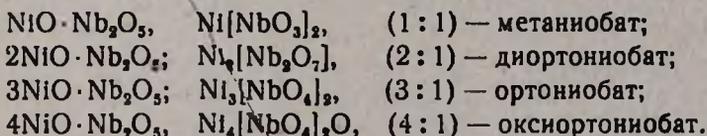
Рис. 3, табл. 1, библиоц. ссылок. 8.

Тугоплавкие металлы в большинстве случаев обладают переменной валентностью, что обуславливает некоторые ценные свойства их соединений. В этом отношении очень перспективны ниобаты и танталаты, уже нашедшие применение в новой технике: радиокерамике, квантовой оптике и т. д.

В настоящей работе нами изучались кинетика образования ниобатов никеля и их некоторые физико-химические свойства.

Согласно литературным данным [1—6], в системе $\text{NiO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ образуются несколько соединений. В приведенных работах нет диаграммы состояния системы, не приводятся пути синтеза чистых соединений и их физико-химические свойства.

Мы исходили из предположения, что в системе $\text{NiO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ могут образовываться метаниобаты с радикалом $[\text{NbO}_3]$; оргониобаты— $[\text{NbO}_4]$, диортониобаты— $[\text{Nb}_2\text{O}_7]$, оксиортониобаты— $[\text{NbO}_4]\text{O}$, а остальные структуры—ленты, слои и каркасы, образуются сочленениями вышеуказанных радикалов. При расчете оказалось, что соединения с указанными радикалами образуются при различной стехиометрии исходных окислов. Принимая во внимание устойчивость кристаллической решетки при наименьшей энергии, мы остановились на четырех стехиометрических составах, образующих вышеназванные соединения никеля:



Исходные составы приготавливались из закиси никеля марки «Ч.» и пятиоксида ниобия, полученной прокаливанием металлического ниобия при 1100° в течение 3 часов. Смесь окислов для гомогенизации перемешивалась в агатовой ступке в течение 1,5 часов в среде спирта. После химического анализа смесь корректировалась и снова перемешивалась. Из смеси прессовались таблетки в прессформах из оргстекла.

Обжиг образцов производился в печи с силитовыми нагревателями при 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300°, регулировка печи при заданной температуре проводилась визуально при помощи автотрансформатора РНО—250/10 с точностью $\pm 10^\circ$. Образцы выдерживались при каждой температуре в течение 1, 2, 3 и 4 часов. Количество свободной закиси никеля определялось растворением ее в 10%-ной HCl с последующим титрованием раствором трилона «Б»; в качестве индикатора использовался мурексид [7]. При кристаллооптическом анализе применялся иммерсионный метод, рентгенограммы снимались методом порошка в камерах РКД на рентгеновском аппарате УРС—70.

Химический анализ образцов проводился методом сплавления навески с Na_2CO_3 с последующим растворением сплава в 10%-ной HCl. Количество NiO определялось титрованием трилоном «Б», Nb_2O_5 — по разности.

На основании экспериментальных данных рассчитаны эффективные энергии активации каждой реакции по уравнению Яндера [8].

Спек состава NiO:Nb₂O₅ (1:1) макроскопически представляет собой образование лимонно-желтого цвета, под микроскопом зеленоватого цвета, интерференционная окраска желто-фиолетовая. Погасание косое, с углом 51°. Показатели преломления высокие, порядка 1,9—2,0. Оптически отрицательный.

Таблица

Формула спека	Содержание NiO, %	
	найдено	вычислено
NiO·Nb ₂ O ₅	20,77	20,71
2NiO·Nb ₂ O ₅	35,98	36,01
3NiO·Nb ₂ O ₅	45,95	45,88
4NiO·Nb ₂ O ₅	52,93	52,89

Как видно из таблицы, состав образца соответствует стехиометрическому. Рентгенографические данные образца (рис. 1) подтверждают индивидуальность спека. Кинетические кривые образования ниобата состава 1:1 (рис. 2а) показывают, что в зависимости от времени выдержки содержание NiO в спеке меняется незначительно; при 1300° реакция идет до конца. Энергия активации реакции (рис. 3) в интервале 700—1300° равна 16,5 ккал/г. Это соединение идентифицировано нами как метаниобат никеля—Ni[NbO₃]₂.

Спек состава 4NiO:Nb₂O₅ (4:1) макроскопически представляет образование коричневого цвета, под микроскопом зеленовато-желтого цвета. Интерференционная окраска желто-оранжевая. Погасание косое, с углом 54°. Показатели преломления высокие, порядка 2,0—2,1. Оптически отрицательный.

Как видно из кинетических кривых (рис. 2б), усвоение закиси никеля происходит в две стадии. До 1100° усваивается около 30% закиси никеля. Выше 1100° ее усвоение идет очень интенсивно и кончается при 1300° . На кривой $\lg k$ (рис. 3) при 1100° наблюдается излом. Рассчитаны энергии активации реакций: в интервале $700-1100^\circ a=15,4$ ккал/г. $1100-1300^\circ a=44,7$ ккал/г. Это указывает, что реакция образования ниобата состава 4:1 проходит в две стадии: в интервале $700-1100^\circ$ образуется метаниобат никеля по реакции:

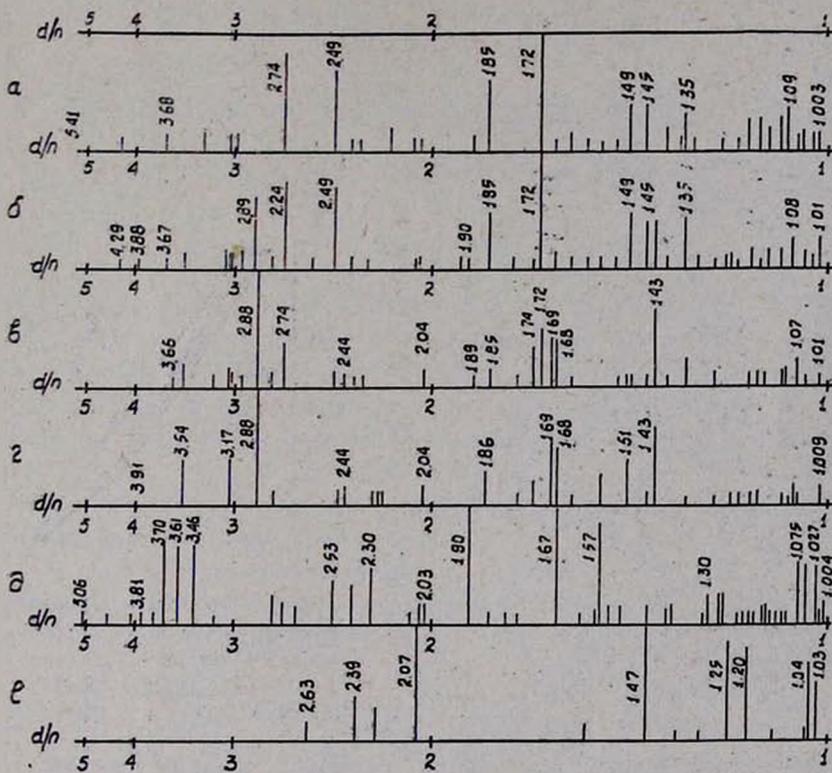
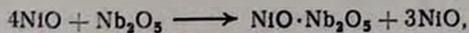
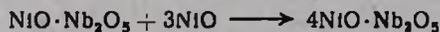


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: а — $4\text{NiO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$; б — $3\text{NiO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$; в — $2\text{NiO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$; г — $\text{NiO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$; д — Nb_2O_5 ; е — NiO .

а выше 1100° закись никеля входит в реакцию с метаниобатом никеля с образованием соединения 4:1



Последнее соединение идентифицировано нами как оксиортоиниобат никеля $\text{Ni}_4\text{O}[\text{NbO}_4]_2$ (рис. 1).

Спек состава $2\text{NiO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (2:1) (табл.) макроскопически представляет собой образование светло-коричневого цвета, с различной интерференционной окраской, под микроскопом зерна зеленого цвета. Наблюдаются две фазы: I—зелено-фиолетовая; II—желто-оранжевая. Пога-

сание косое. Показатели преломления двух фаз высокие. Спек представляет собой смесь трех фаз мета- и оксиортониобатов никеля и Nb_2O_5 (рис. 1).

Как видно из кинетических кривых, образование спека (рис. 2а) идет в две стадии: I—в интервале 700—1100° метаниобат никеля (узнавается около 50% NiO), II—выше 1200° оксиортониобат никеля. На кривой $\lg k$ наблюдается излом при 1100° (рис. 3).

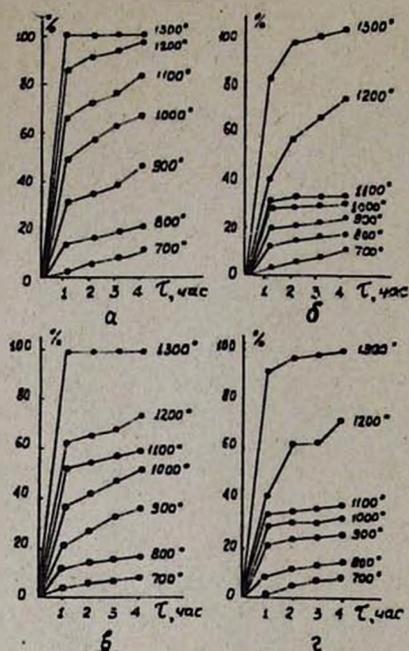


Рис. 2. Кинетические кривые образования ниобатов никеля: а — NiO · Nb₂O₅; б — 4NiO · Nb₂O₅; в — 2NiO · Nb₂O₅; г — 3NiO · Nb₂O₅.

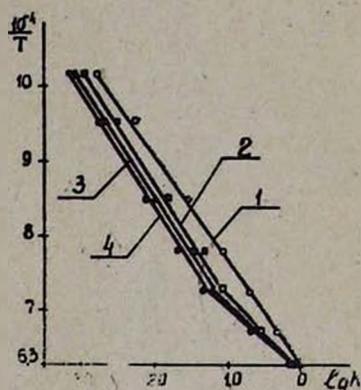
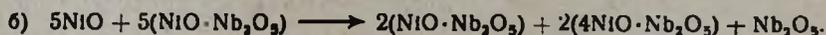
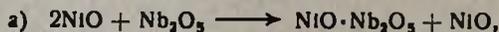


Рис. 3. Зависимость константы равновесия реакции образования ниобатов никеля от температуры. 1 — NiO · Nb₂O₅; 2 — 3NiO · Nb₂O₅; 3 — 2NiO · Nb₂O₅; 4 — 4NiO · Nb₂O₅.

Рассчитана энергия активации реакции, которая при 700—1100° равна 12 ккал/г, при 1.100—1300°—35 ккал/г. Реакция образования спека происходит в две стадии:



Спек состава 3NiO:Nb₂O₅ (3:1)—образование коричневого цвета. Под микроскопом видны кристаллы желто-зеленого цвета с желто-оранжевой, изредка с зелено-фиолетовой интерференционными окрасками.

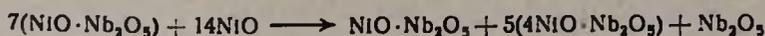
Согласно рентгенограмме (рис. 1), образец представляет собой смесь оксиорто- и метаниобатов никеля и Nb₂O₅. Как видно из кинетических кривых (рис. 2 г), реакция образования спека идет в две стадии. На кривой изменения $\lg k$ (рис. 3) при 1100° наблюдается излом.

Образование спека характеризуется следующими реакциями: I—образование метаниобата никеля:



В реакции участвует до 35% закиси никеля. Энергия активации реакции 13 ккал/г.

II—образование смеси оксиорто- и метаниобата никеля и Nb_2O_5 :



с энергией активации 41 ккал/г.

ՆԻԿԵԼԻ ՆԻՈՐԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ռ. Տ. ՄԿՐՏՅԱՆ, Ս. Ա. ԲԱՐԱՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված և ուսումնասիրված են 4 բաղադրություն 1:1, 2:1, 3:1 և 4:1 $\text{NiO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ նիոբատներ: Ապացուցված է, որ այդ սխտեմում առաջանում են 2 միացություններ՝ $\text{Ni}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_2$ — մետանիոբատ և $\text{Ni}_4(\text{NbO}_4)_3\text{O}$ — օքսիորթոնիոբատ: Բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենագրաֆիական ուսումնասիրություններով և ակտիվացման էներգիաները հաշվելու միջոցով ապացուցվեց, որ մինչև 1100° $\text{NiO} : \text{Nb}_2\text{O}_5$ 2:1, 3:1 և 4:1 հարաբերության դեպքում առաջանում է նիկելի մետանիոբատ, ջերմաստիճանը մինչև 1300° բարձրացնելիս նիկելի ազատ ենթօքսիդը ռեակցիայի մեջ է մտնում մետանիոբատի հետ, առաջացնելով օքսիորթոնիոբատ:

Կատարված են նաև սինթեզված մաքուր միացությունների բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենագրաֆիական ուսումնասիրություններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Bertaut, J. Phys. Chem. Solids, 21, № 3—4, 234 (1961).
2. H. J. Goldschmidt, Metallurgia, 62, № 373, 211 (1960).
3. A. Larsson, Z. anorg. Chem., 12, 188 (1896).
4. E. B. Сияков, Е. А. Стафийчук, Физ. тв. тела, 2, 71 (1960).
5. P. Sue, Ann. Chem. Phys., 7, 493 (1937).
6. H. Byström, J. Högk, W. Masson, Arkiv Kemy, Mineral Geol., 15 B, 1, 37 (1941).
7. Р. Пришбил, «Комплексоны в химическом анализе», Изд. ИЛ, Москва, 1960.
8. Г. В. Куколев, «Химия кремния и физическая химия силикатов», Изд. «Высшая школа», Москва, 1966.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.572.6+541.63+547.461.4

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И КОНФОРМАЦИЯ
d,l-n-АЛКОКСИФЕНИЛ-, *d,l-n*-АЛКОКСИБЕНЗИЛЯНТАРНЫХ
 КИСЛОТ И ИХ ИМИДОВ

С. Т. БАРСАМЯН, В. А. ШКУЛЕВ, С. А. АВЕТИСЯН и О. Л. МНДЖОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 26 III 1970

Определены дипольные моменты *d,l-n*-алкоксифенил-, *d,l-n*-алкоксибензилянтарных кислот и их имидов.

На основании сравнения измеренных и вычисленных дипольных моментов сделано заключение об их вероятной конформации в растворе.

Рис. 5, табл. 2. библиограф. ссылок 9.

Как известно, физиологическая активность соединений зависит и от их пространственного строения.

Из рассматриваемых соединений *n*-алкоксифенил- и *n*-алкоксибензилсукцинимиды являются противосудорожными препаратами, поэтому было интересно определить их наиболее вероятную конформацию в растворе, тем более, что у рассматриваемых соединений наблюдалось изменение физиологической активности при переходе от одного члена гомологического ряда к другому. Для определения возможного пространственного строения указанных соединений был использован метод дипольных моментов [1,2].

Экспериментальная часть

d,l-n-Алкоксифенил- и *d,l-n*-алкоксибензилянтарные кислоты и их имиды получались ранее разработанными методами [3,4,5]. Очистка проводилась многократной перекристаллизацией из 50%-ного этанола, чистота проверялась методом тонкослойной хроматографии на закрепленном слое силикагель (марки СШК)—гипс. Сушились вещества до постоянного веса в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. Плотность вещества определялась гидростатическим взвешиванием таблеток в воде с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г/см³. Таблетки получались пресованием порошков при температурах на 3—5° ниже температуры плавления до получения плавленной гомогенной массы. Показатель преломления растворов определял-

ся рефрактометром Аббе с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$, плотность растворов — пикнометром с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г/см³, диэлектрическая проницаемость растворов с помощью моста ВМ—400 при частоте 800 гц с точностью емкости $\pm 1\%$. Ячейка для растворов с концентрической двухэлектродной системой и термостатирующей рубашкой имела электрическую постоянную емкость 100 пф. Все измерения проводились при температуре $20 \pm 0,05^\circ$. При этом точность определения дипольного момента в растворе составляла при указанной точности измерений плотности и диэлектрической проницаемости $\pm 0,02 D$.

Для каждого вещества готовились пять растворов с весовой долей растворенного вещества от 0,001 до 0,01. Растворителем служил диоксан, подготовленный к диэлектрическим измерениям [6]. При расчете дипольного момента использовалось экстраполяционное уравнение Хальверштадта и Камлера [7]. Молекулярная рефракция для *d,l-n*-алкоксифенил- и *d,l-n*-алкоксибензилянтарных кислот вычислялась из экспериментальных данных, а для их имидов — по методу аддитивности рефракций атомных связей и молекул.

Обсуждение результатов

Полученные значения дипольных моментов без учета атомной поляризации и диоксанового эффекта для *d,l-n*-алкоксифенил- и *d,l-n*-алкоксибензилянтарных кислот, а также их имидов приведены в табл. 1 и 2, из которых видно, что в конденсированном состоянии в гомологических рядах *d,l-n*-алкоксифенил- и *d,l-n*-алкоксибензилянтарных кислот наблюдается уменьшение плотности с увеличением размера заместителя и его разветвлением.

Таблица 1

Химическая формула	μ, D	Уд. вес, г/см ³
<i>n</i> - $\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ (1)		
CH ₃	2,45	1,3720
C ₂ H ₅	2,56	1,3336
C ₃ H ₇	2,57	1,2980
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	2,65	1,2580
C ₄ H ₉	2,56	1,2980
C ₅ H ₁₁	2,54	1,2210
<i>n</i> - $\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ (2)		
CH ₃	2,73	1,2620
C ₂ H ₅	2,91	1,2350
C ₃ H ₇	2,80	1,1650
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	2,95	1,1600
C ₄ H ₉	2,86	1,1610
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	2,94	1,1580

Таблица 2

Химическая формула	μ, D
$\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{CONHCO}$	
CH ₃	2,21
C ₂ H ₅	2,23
C ₃ H ₇	2,25
C ₄ H ₉	2,29
C ₅ H ₁₁	2,24
$\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CONHCO}$	
CH ₃	2,07
C ₂ H ₅	2,08
C ₃ H ₇	2,10
C ₄ H ₉	2,05

Определение вероятной конформации проводилось сравнением измеренных и вычисленных дипольных моментов. Расчет дипольного момента проводился по векторно-аддитивной схеме групповых моментов [7]. При вычислении дипольных моментов *d,l*-*n*-алкоксифенил- и *d,l*-*n*-алкоксисбензилянтарных кислот были использованы: момент карбоксильной группы, равный 1,63 *D*, направленный к связи C-COOH под углом 106°, момент метоксигруппы 1,28 *D* — к связи C₆H₅-OCH₃ под углом 72°.

Для определения конформации *d,l*-*n*-алкоксифенилянтарных кислот дополнительно были определены дипольные моменты *d,l*-фенилянтарной 1,90 *D* и *d,l*-*n*-нитрофенилянтарной 4,90 *D*, а также янтарной кислот 2,22 *D*.

Если предположить свободное вращение карбоксильных групп в молекуле *d,l*-фенилянтарной кислоты, то рассчитанное значение дипольного момента при допущении, равном заселенности молекулярных конформаций по уравнению Уильямса, дает значение дипольного момента 2,21 *D*.

$$\mu = \sqrt{2} \mu_1 \sin \theta,$$

где θ — угол между осью вращения и групповым моментом;

μ_1 — групповой момент карбоксильной группы.

Рассчитанное значение дипольного момента 2,21 *D* соответствует найденному (2,22) для незамещенной янтарной кислоты. При введении заместителя (бензольного кольца) в молекулу янтарной кислоты следовало бы ожидать некоторого увеличения дипольного момента за счет слабого индуктивного эффекта ($-I$) бензольного кольца или, по крайней мере, сохранения значения дипольного момента янтарной кислоты. Однако наблюдается уменьшение дипольного момента у *d,l*-фенилянтарной кислоты до 1,90 *D*. Такое не очень значительное уменьшение дипольного момента можно объяснить некоторой заторможенностью вращения карбоксильных групп. Исходя из этого предположения, мы попытались определить наиболее вероятную конформацию в растворе.

Разложение полученной величины дипольного момента фенилянтарной кислоты на групповые моменты карбоксильных групп дает значение угла между ними около 108°.

Направление суммарного дипольного момента *d,l*-фенилянтарной кислоты было определено, исходя из дипольного момента *d,l*-*n*-нитрофенилянтарной кислоты. На молекулярной модели были построены наиболее подходящие конформации для *d,l*-фенилянтарной кислоты и для каждой конформации рассчитывался дипольный момент. Расчет проводился проектированием группового момента на оси координат, начало которых было выбрано в центре бензольного кольца. Наиболее близкое к найденному значению 2,50 *D* соответствует гаушк-конформации (рис. 1А). Связь метильной группы с кислородом образует с плоскостью бензольного кольца угол около 72°. При этом группы CH₃- и CH₂-COOH

(остаток янтарной кислоты) находятся по одну сторону бензольного кольца (рис. 3).

Совпадение рассчитанного и найденного значений дипольного момента еще не говорит о наличии только одной конформации, так как наблюдаемая величина дипольного момента может являться суммарным моментом ряда энергетически равноценных или близких по энергии конформаций с соответствующими вкладами в наблюдаемый дипольный момент. Однако приведенную конформацию А можно считать наиболее вероятной. Действительно, из всех возможных конформаций, не являющихся заслоненными, В и С должны быть неустойчивее А. Так, в конформации В, помимо того, что два объемистых заместителя — бензольное кольцо и карбонильная группа, находятся рядом друг с другом, должно наблюдаться также электростатическое отталкивание электроотрицательного атома кислорода карбонильной группы и электродонорного бензольного кольца. Аналогичная картина должна наблюдаться и в конформации С, но здесь, в отличие от В, возможна стабилизация за счет образования водородной связи между двумя карбонильными группами, как в А, где нет никаких факторов, уменьшающих ее устойчивость.

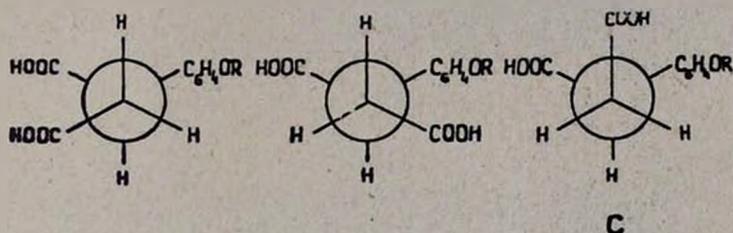


Рис. 1.

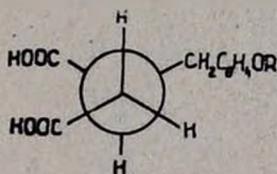


Рис. 2.

Аналогичным образом расчет был проведен и для *n*-алкоксибензил-янтарной кислоты. Вычисленное значение дипольного момента 2,78 D, найденное 2,73 D получены для гош-конформации (рис. 2). Алкильная группа и остаток янтарной кислоты CH(COH)CH₂COOH находятся по одну сторону бензольного кольца (рис. 4).

Обобщая полученные и имеющиеся данные [8], можно сделать вывод, что наличие объемистого заместителя искривляет остаток янтарной кислоты так, что карбоксильные группы находятся друг относительно друга в гош-форме.

Для *p*-алкоксифенил- и *p*-алкоксибензилсукцинимидов были получены значения дипольных моментов (табл. 2), исходя из которых была определена их конформация. Для сукцинимидного кольца было принято значение $1,54 D$ с направлением дипольного момента в сторону азота [9].

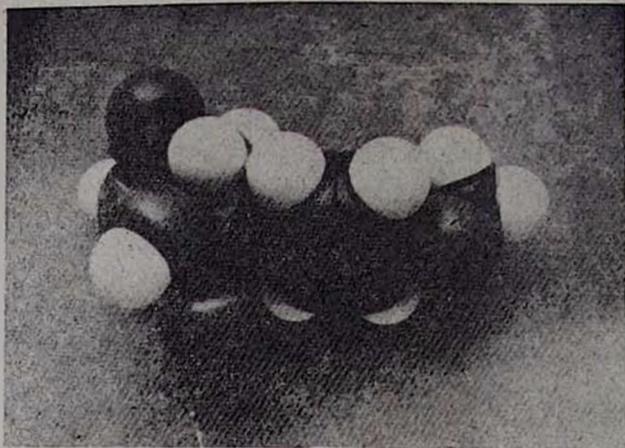


Рис. 3.

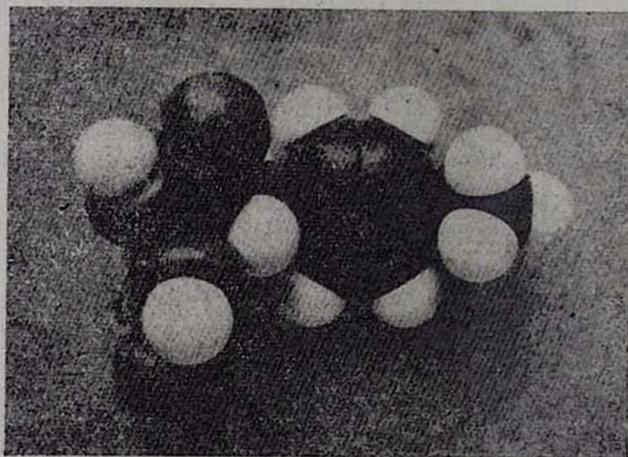


Рис. 4.

Расчет проводился тем же способом, что и для *d,l*-*n*-алкоксифенил- и *d,l*-*n*-алкоксибензилянтарных кислот. Были получены следующие значения: $2,20 D$ для *p*-алкоксифенил- и $208 D$ для алкоксибензилоукцинимида, которые весьма близки к найденным.

Наиболее предпочтительной конформацией для *n*-алкоксифенилсукцинимиды является конформация, в которой азот сукцинимидного цикла лежит приблизительно в плоскости бензольного кольца. При этом алкоксигруппа и группа $-CH_2-CO-$ сукцинимидного цикла лежат по одну сторону бензольного кольца.

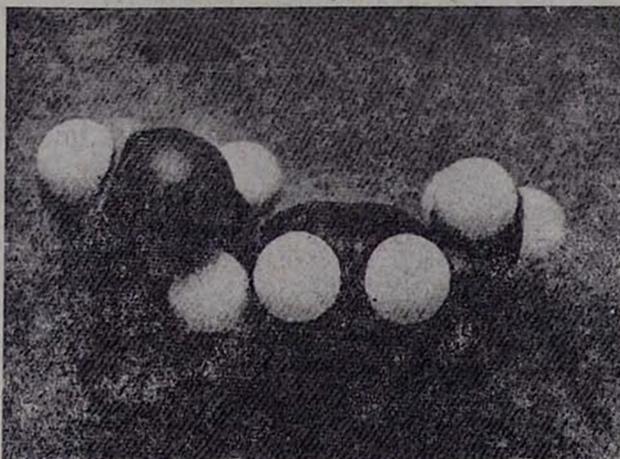


Рис. 5.

Для *n*-алкоксибензилсукцинимиды наиболее предпочтительной является конформация, в которой алкильная группа и сукцинимидный цикл лежат по одну сторону бензольного кольца (рис. 5).

d,l-պ-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ-, *d,l*-պ-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԶԻԼՍԱԹԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅԻՄԻՂԵՆԵՐԻ ԿՈՆՖՈՐՄԱՅԻԱ ԵՎ ԴԻՊՈԼ ՄՈՄԵՆՏՆԵՐ

Ս. Տ. ԲԱՐՍԱԼՅԱՆ, Վ. Ս. ՇԿՈՒՅՈՎ, Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Հ. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ինչպես արդեն հաղորդվել է, պ-ալկօքսիֆենիլ- ու բենզիլսուկցինիմիդներն օժտված են հակացնցումային ազդեցությամբ: Պետք է ենթադրել, որ այդպիսի ազդեցությունը կապված է նաև նրանց մոլեկուլի որոշակի կոնֆորմացիայի առկայության հետ:

Հարցը պարզելու համար դիպուլ մոմենտների եղանակով որոշվել են վերոհիշյալ սուկցինիմիդների ու նրանց համար ելանյութ հանդիսացող սաթաթթուների մոտավոր կոնֆորմացիաները: Փորձերի և հաշվումների տվյալների համաձայն α -ֆենիլ- և α -բենզիլսաթաթթուների մոլեկուլի մեջ պ-մեթօքսի և էտօքսի խմբերի մուտքը մեծացնում է դիպուլ մոմենտը: Ալկօքսի խմբի ակտիվային շղթայի հետագա երկարացման ընթացքում դիպուլ մոմենտների արժեքը փորձի սխալի սահմաններում մնում է մոտավորապես նույնը: պ-Ալկօք-

սիֆենիլ- ու -բենզիլսուկցինիմիդների համար այդ տարբերությունն սկզբից մինչև վերջ գտնվում է փորձի սխալի սահմաններում:

պ-Ալկոքսիֆենիլսուկցինիմիդների համար հավանական կոնֆորմացիան այն է, երբ ցիկլի մեջ գտնվող ազոտն ու բենզոլային օղակը գտնվում են մեկ հարթության վրա, իսկ պ-ալկոքսիբենզիլսուկցինիմիդներինը՝ երբ ալկոքսի խումբն ու սուկցինիմիդային օղակը գտնվում են բենզոլային օղակի հարթության միևնույն կողմում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. V. Khromov-BorISOV, M. J. Michelson, Pharm. Rev., 18, 1051 (1968).
2. E. J. Lten, W. D. Kumler, J. Med. Chem., 11, 214 (1968).
3. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Н. Е. Акопян, Изв. АН Арм. ССР, 12, 722 (1966).
4. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Арм. хим. ж., 19, 722 (1966).
5. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Арм. хим. ж., 23, 354 (1970).
6. А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Дж. Риббик, Э. Тупс, «Органические растворители». Изд. ИЛ, Москва, 1958, 346.
7. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, «Дипольные моменты в органической химии», Изд. «Химия», Ленинград, 1968.
8. L. EberSON, Acta Chem. Scand., 13, 211 (1959).
9. G. Gewley, J. Chem. Soc., 1936, 45.

СИНТЕЗ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ D-ГОМОСТЕРОИДОВ

Г. А. ФРАНГУЛЯН

Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе (Москва)

Поступило 22 II 1971

Исследовано раскрытие окисного кольца $16\alpha,17\alpha$ -эпоксипрегнен-5-ол-3 β -она-20 (I) ароматическими аминами (анилин, *п*-толуидин, *п*-анизидин). Получены ариламинопроизводные D-гомостероидов—16 β -анилино-(IIIa), 16 β -*п*-толуидино-(IIIб) и 16 β -*п*-анизидино-17 β -метил-D-гомовандростен-5-диол-3 β ,17 α -он-17 (IIIв). Структура и конфигурация полученных соединений доказаны рядом химических превращений и данными физико-химических методов.

Библ. ссылок 12.

Как известно, природные стероиды, в частности кортикостероиды, обладают широким спектром биологического действия. Однако их применение в медицине в ряде случаев ограничивается из-за побочного действия. В связи с этим в настоящее время ведутся поиски новых биологически активных соединений, представляющих собой модифицированные аналоги природных стероидов.

Одним из методов модификации стероидных соединений прегнанового ряда является введение заместителей при раскрытии $16\alpha,17\alpha$ -окисного кольца и получение соответствующих 17-оксипроизводных. В результате раскрытия окисного кольца различными реагентами получено большое количество аналогов стероидов, в числе которых обнаружены соединения, обладающие интересными биологическими свойствами. К ним относятся вещества, полученные при взаимодействии производных $16\alpha,17\alpha$ -эпокси-20-кетостероидов с первичными и вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами [1—4].

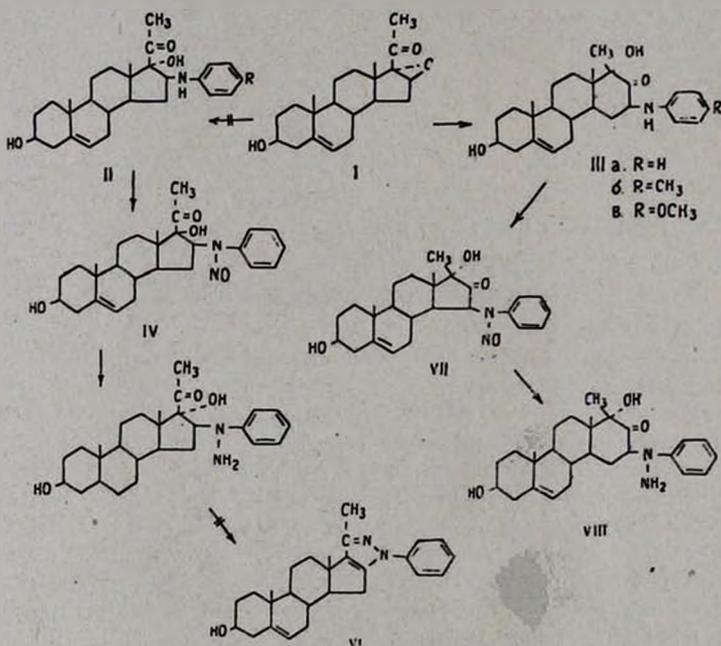
Поскольку реакции раскрытия оксидов часто сопровождаются побочными процессами с образованием, в частности, изомерных соединений, особое значение приобретает установление строения полученных продуктов.

Литературные данные о структуре и конфигурации соединений, полученных при реакции $16\alpha,17\alpha$ -эпокси-20-кетопрегнанов с первичными и вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами, разноречивы: так, по данным Варга [1,2] и Хевета с сотрудниками [3], продукты реакции представляют собой производные 16-амино-17 α -окси-20-кетопрегнанов; Бергстромом [4] высказано предположение об образовании в этой реакции D-гомостероидов.

В связи с этим в настоящей работе исследовано раскрытие окисного кольца $16\alpha,17\alpha$ -эпоксипрегнен-5-ол-3 β -она-20 (I) ароматическими аминами (анилин, *п*-толуидин, *п*-анизидин) и установлены структура и конфигурация продуктов реакции рядом химических превращений и данными физико-химических методов.

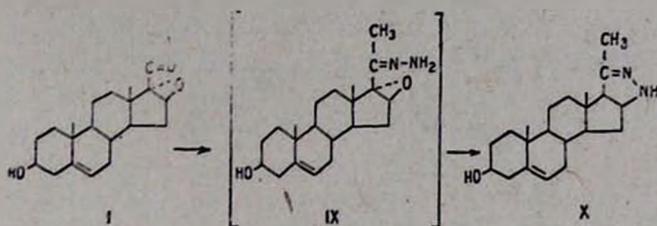
Данные элементного анализа и ИК спектров свидетельствуют о появлении в полученных продуктах реакции еще одной гидроксильной и фениламинной групп.

В ПМР спектрах полученных соединений IIIа, б, в отсутствуют сигналы протонов метильной группы при С-21, которые обычно наблюдаются в области 1,9—2,1 м. д., характерные для С-20-кетопрегнанов [5]. В то же время в спектрах, наряду с сигналами ангулярных метильных групп, наблюдается сигнал СН₃-группы в области 1,50—1,56 м. д., характерный для метильной группы D-гомостероидов [6]. Также значение химического сдвига сигнала метильной группы дает основание предполагать, что раскрытие окисного кольца в 1 ароматическими аминами сопровождается изомеризацией и образованием соответствующих аминопроизводных D-гомостероидов—16β-анилино-(IIIа), 16β-*n*-толуидино-(IIIб) и 16β-*n*-анизидино-17αβ-метил-D-гемоандростен-5-диол-3 β, 17α-она-17-(IIIв).



Подтверждением D-гомостероидной структуры продуктов реакции явилось изученное нами нитрозирование IIIа с последующим восстановлением N-нитрозосоединения VII до гидразинового производного VIII и попытка циклизации последнего.

Из литературных данных известно [7], что взаимодействие I с гидразингидратом сопровождается образованием гидразона IX и циклизацией последнего в производное пиазола X.

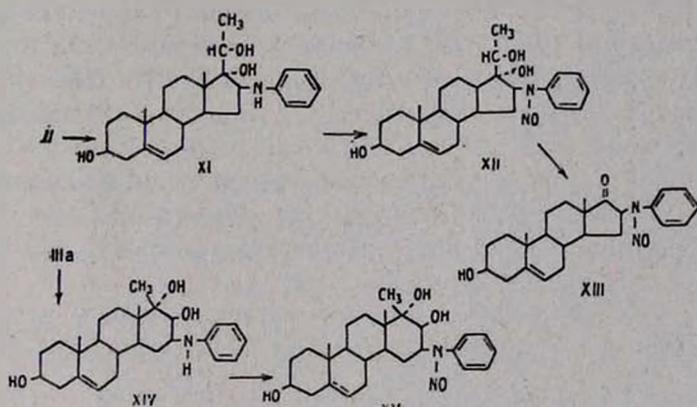


Предполагаем, что если полученное N-аминосоединение имеет строение V, то возможна его циклизация с образованием производных пиразола VI. В случае N-аминопроизводного VIII такая циклизация весьма затруднительна, так как при этом должно образоваться напряженное четырехчленное диазетидиновое кольцо.

Попытки циклизации полученного продукта не привели к положительным результатам, что свидетельствует в пользу структуры VIII.

Другим подтверждением строения IIIa явилось исследование его восстановления с последующим нитрозированием и окислением наддиодной кислотой N-нитрозопроизводного XV.

В случае соединения II при восстановлении боргидридом натрия должен был бы получиться триол XI, а при последующем окислении N-нитрозопроизводного XII—производное этиандростерона XIII [8].



Однако окислением триола наддиодной кислотой не удалось получить ожидаемый кетон XIII. Этот факт также показывает, что полученный триол имеет строение XIV, но не XII.

Строение и конфигурация продуктов взаимодействия $16\alpha,17\alpha$ -эпоксиспрегненалона с анилином, *n*-толуидином и *n*-анизидином как 16β -арил-амино- $17\alpha\beta$ -метил-*D*-гомоандростен-5-диол- $3\beta,17\alpha$ -он-17 (IIIa, б, в) было доказано также с помощью физико-химических методов.

В масс-спектрах соединений IIIa, б наблюдаются пики молекулярных ионов с m/e 423 и 437, соответствующие соединениям IIIa и IIIб. В высокомолекулярной части спектра имеются ионы фрагментов: $M-H_2O$ (m/e 405 и 419), $M-28$ (m/e 395 и 409), $M-H_2O-CH_3$ (m/e

390 и 404), $M-\text{CH}_3-28$ (m/e 380 и 394), $M-\text{CH}_3-28-\text{H}_2\text{O}$ (m/e 362 и 376), $M-\text{ArNH}_2$ (m/e 330) и $M-\text{ArNH}_2-\text{H}_2\text{O}$ (m/e 312), доказывающие наличие в молекуле функциональных групп OH , CH_3 , ArNH и CO . Основной распад молекул IIIа, б под электронным ударом направляется ариламиным заместителем в кольцо D , в результате чего в низкомолекулярной части спектра образуются четыре аминных фрагмента a , b , v , z , содержащих ариламиновую группу с соседними углеродными атомами.

ArNH_2^+	$\text{CH}_2=\text{N}^+\text{HAr}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}^+\text{HAr}$	$\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{N}^+\text{HAr}$
a	b	v	z
IIIа, m/e 93	IIIа, m/e 106	IIIа, m/e 119	IIIа, m/e 132
IIIб, m/e 107	IIIб, m/e 120	IIIб, m/e 133	IIIб, m/e 146

Аналогичная фрагментация наблюдается в масс-спектрах ряда стероидных алкалоидов, содержащих алкиламиновую группировку в кольцах А или D [9].

В ПМР спектрах соединений IIIа, б, в сигнал протона С-16, наблюдаемый в области 4,40—4,85 м. д., имеет полуширину 10 гц, что, по литературным данным [10], соответствует аксиальному расположению протона С-16. Следовательно, аминный остаток расположен экваториально, т. е. соединение содержит 16β -ариламиновую группу.

Спектрополяриметрические данные показывают, что соединения IIIа, б, в имеют сходные кривые ДВ с отрицательным эффектом Котона, что соответствует имеющимся в литературе данным [11] о D -гомостероидах с карбонильной группой в положении 17. Впадина наблюдаемого эффекта Котона расположена в области около 320—330 нм.

Таким образом, обычная карбонильная аномалия несколько смещена в длинноволновую область. Как известно [12], это наблюдается у кетостероидов, имеющих аксиальную гидроксильную группу рядом с карбониллом.

Следовательно, можно считать, что метильная группа расположена экваториально, т. е. соединения содержат 17α -окси- и 17β -метильную группу.

Приведенные данные подтверждают, что при раскрытии $16\alpha, 17\alpha$ -окисного кольца $16\alpha, 17\alpha$ -эпоксипрегнен-5-ол- 3β -она-20 (I) ароматическими аминами (анилин, n -толуидин, n -анизидин) образуются 16β -анилино-(IIIа), 16β - n -толуидино-(IIIб) и 16β - n -анизидино- $17\alpha\beta$ -метил- D -гомояндростен-5-диол- $3\beta, 17\alpha\alpha$ -он-17 (IIIв).

Экспериментальная часть

Спектральные данные: масс-спектры получены на промышленном приборе МХ-1306, снабженном системой прямого ввода образца непосредственно в ионный источник, при температуре 170° и ионизирующем напряжении 30 в; ПМР спектры—на приборе JNM-4H 100 в D -пириди-

не; ИК спектры—на приборе UR-10 в вазелиновом масле. ДВ измерялась на полуавтоматическом спектрополяриметре ВНИЭКИПРОДМАШ «СПУ-М» в трубках длиной 0,5 дм при концентрации 0,1% (диоксан). Чистота полученных веществ контролировалась методом тонкослойной хроматографии.

16β-Анилино-17αβ-метил-D-гомоандростен-5-диол-3β,17α-он-17 (IIIa). Смесь 10 г 16α,17α-эпоксипрегнен-5-ол-3β-она-20 (I) и 30 мл анилина кипятят в токе азота с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой 6 часов. Отгоняют в вакууме избыток анилина, остаток кристаллизуют из метанола с углем и получают 10,2 г IIIa, т. пл. 240—241,5°. Из маточного раствора упаривают в вакууме метанол до начала кристаллизации, охлаждают и получают еще 1,5 г IIIa. Общий выход IIIa — 11,7 г (91,2%). $\nu_{\text{макс}}$. 3550, 3540 (ОН), 3380 (NH), 1710 (C=O) и 1610 (C=C) см^{-1} ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 85^\circ$ (здесь и далее в 1% хлороформе). Найдено %: С 76,77; Н 8,85; N 3,26. $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 76,55; Н 8,80; N 3,30.

16β-п-Толуидино-17αβ-метил-D-гомоандростен-5-диол-3β,17α-он-17 (IIIб). Раствор 10 г I и 10 г п-толуидина в 300 мл спирта перемешивают 10 часов в автоклаве при 180°. Реакционную массу охлаждают, добавляют спирт до полного растворения осадка, обрабатывают углем, фильтруют, уголь промывают спиртом. Упаривают спирт в вакууме до объема 200 мл, остаток охлаждают 2 часа при -5° и отфильтровывают 10 г (75,5%) IIIб, т. пл. 210—212° (из метанола). $\nu_{\text{макс}}$. 3550, 3440 (ОН), 3360 (NH), 1705 (C=O) и 1620 (C=C) см^{-1} ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 69^\circ$. Найдено %: С 76,57; Н 8,92; N 3,22. $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 76,84; Н 8,98; N 3,20.

16β-п-Анизидино-17αβ-метил-D-гомоандростен-5-диол-3β,17α-он-17 (IIIв). Аналогично предыдущему, из 10 г I и 10 г п-анизидина получают 12,8 г (84,7%) IIIв, т. пл. 198—199,5° (из метанола); $\nu_{\text{макс}}$. 3520, 3430 (ОН), 3380 (NH), 1700 (C=O) и 1615 (C=C) см^{-1} ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 70^\circ$. Найдено %: С 74,25; Н 8,48; N 2,96. $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{NO}_4$. Вычислено %: С 74,13; Н 8,66; N 3,08.

16β-(N-Нитрозо)анилино-17αβ-метил-D-гомоандростен-7-диол-3β,17α-он-17 (VII). К раствору 4,23 г IIIa в 180 мл 80%-ной уксусной кислоты при 0° и перемешивании добавляют раствор 0,7 г нитрита натрия в 4 мл воды и смесь перемешивают в течение 1 часа при 8—10°. Затем при 0° разбавляют водой, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и получают 4,2 г (94%) VII, т. пл. 138—139° (из спирта). $\nu_{\text{макс}}$. 3610, 3500 (ОН), 1705 (C=O), 1600 (C=C) см^{-1} ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 80,5^\circ$. Найдено %: С 71,78; Н 8,05; N 6,00. $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено %: С 71,65; Н 8,01; N 6,19.

16β-(N-Амино)анилино-17αβ-метил-D-гомоандростен-5-диол-3β,17α-он-17 (VIII). К суспензии 5 г VII в 50 мл метанола добавляют 5 мл воды, 4 г цинковой пыли и смесь охлаждают до 10°. К реакционной массе в течение 10 минут при перемешивании добавляют

20 мл уксусной кислоты, затем температуру повышают до 20—25° и перемешивают 3,5 часа. После фильтрации массу разбавляют водой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и получают 4 г (83%) VIII, т. пл. 220—221° (из этилацетата); $\nu_{\text{макс}}$. 3590, 3400 (ОН), 3360 (NH), 1695 (C=O), 1610 (C=C) см^{-1} ; $[\alpha]_D^{20} - 132^\circ$. Найдено %: С 73,83; Н 8,74; N 6,20. $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: С 73,76; Н 8,73; N 6,38.

16 β -Анилино-17 α -метил-D-гомоандростен-5-триол-3 β ,17 β ,17 α (XIV). К суспензии 3 г IIIa в 120 мл метанола добавляют 0,2 г боргидрида натрия и при 20° перемешивают 1 час. Затем при 0° разбавляют водой, сушат и получают 2,95 г (98%) XIV, т. пл. 238—239,5° (из ацетона); $\nu_{\text{макс}}$. 3520, 3510, 3420 (ОН), 3400 (NH), 1610 (C=C) см^{-1} ; $[\alpha]_D^{20} - 45^\circ$. Найдено %: С 76,21; Н 9,27; N 3,30. $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 76,19; Н 9,23; N 3,29.

16 β -(N-Нитрозо)анилино-17 α -метил-D-гомоандростен-5-триол-3 β ,17 β -17 α (XV). Аналогично VII из 4,25 г XIV получают 4,3 г (95,5%) XV, т. пл. 163—164° (из этилацетата); $\nu_{\text{макс}}$. 3580, 3520, 3380 (ОН) и 1595 (C=C) см^{-1} ; $[\alpha]_D^{20} - 88^\circ$. Найдено %: С 71,18; Н 8,43; N 6,10. $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено %: С 71,33; Н 8,42; N 6,16.

ՀԱՄԱՍՏԵՐՈՒԳՆԵՐԻ ԱՄԻՆԱԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՖՐԱՆԳՈՒԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է արոմատիկ ամիններով (անիլին, պ-տոլուիդին, պ-անիզիդին) 16 α ,17 α -էպօքսիպրեգնեն-5-ոլ-3 β -ոն-20-ի (I) օքսիդալին օղակի բացումը:

Ստացված են D-հոմոստերոիդների հետևյալ արիլամինածանցյալները՝ 16 β -անիլինա-(IIIa), 16 β -պ-տոլուիդինա-(IIIբ) և 16 β -պ-անիզիդինա-17 α -մեթիլ-D-հոմոանդրոստեն-5-դիոլ-3 β ,17 α -ոն-17 (IIIբ): Ստացված միացութունների կառուցվածքը և կոնֆիգուրացիան հաստատված է մի շարք քիմիական վերափոխումների և ֆիզիկաքիմիական սվլյալների հիման վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Worgha, M. Rados, E. Kasztretner, L. Szporny, Пат. США 3,125,570 (1964); [С. А., 61, 3178 (1964)].
2. L. Worgha, M. Rados, L. Szporny, Пат. США 3,164,583 (1965); [С. А., 63, 1842 (1965)].
3. C. L. Hewett, D. S. Savage, Брит. пат. 980,265 (1965); [С. А., 62, 7943 (1965)].
4. C. C. Bergstrom, J. Med. Chem., 11, 875 (1968).
5. W. Neudert, A. Röpke, Atlas of Steroid Spectra, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1965).
6. L. F. Fieser, M. Fieser, „Steroids“, New York, 1959, p. 578.

- 7 А. А. Ахрем, В. А. Дубровский, А. В. Камерницкий, А. В. Скорова, Изв. АН СССР, ОХН, 1968, 2807.
8. T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 20, 978 (1937).
9. H. Budziklewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, „Structure Elucidation of Natural Products by Mass-Spectrometry“, San-Francisco, Vol. 2, 1964, p. 6.
10. Н. Бхагга, Д. Уильямс «Применение ЯМР в органической химии», Изд. «Мир», Москва, 1966, стр. 137.
11. К. Джерасси, «Дисперсия оптического вращения»; Изд. ИЛ. Москва, 1962. стр. 137.
12. Там же, стр. 156.

УДК 541.69+542.91+547.461.5

ПРОИЗВОДНЫЕ ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
 XXXVI. β-(*p*-АЛКОКСИФЕНИЛ)ГЛУТАРИМИДЫ

О. Л. МНДЖОЯН, Л. М. ПЕТРОСЯН и Н. Е. АКОПЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 15 VII 1970

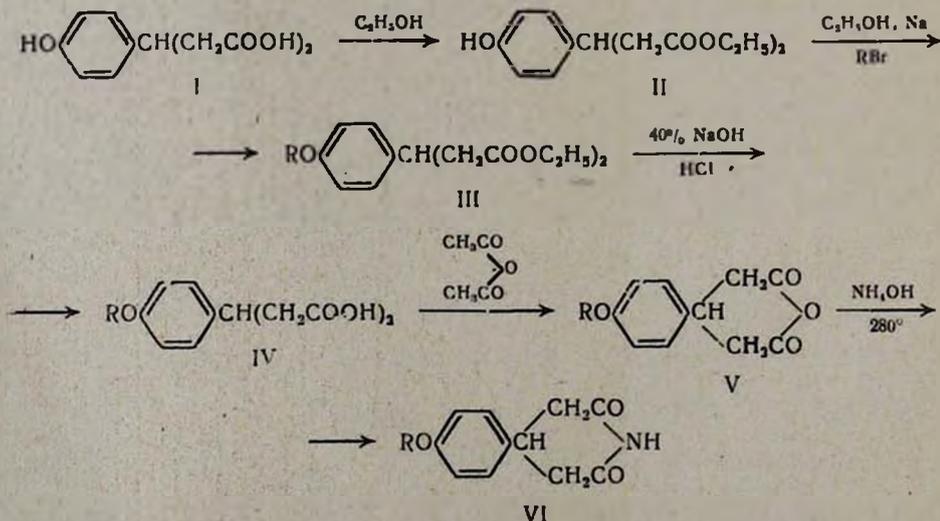
Синтезирован ряд β-(*p*-алкоксифенил)глутаримидов, изучена их противосудорожная активность.

Табл. 4, библи. ссылок 7.

По имеющимся литературным данным, некоторые α-замещенные глутаримиды обладают высоким противосудорожным действием [1, 2], а β-замещенные обнаруживают слабые противосудорожные свойства [3].

Исследования ряда *p*-алкоксифенилзамещенных сукцинимидов [4] показали значительное влияние алкоксильной группы на противосудорожную активность указанных соединений.

Целью данной работы является синтез и фармакологическое изучение ряда глутаримидов, содержащих в β-положении *p*-алкоксифенильную группу VI с R=CH₃,..., C₉H₁₁, включая и *изо*-радикалы. Синтез этих соединений осуществлен по следующей схеме:



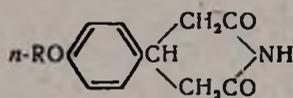
Исходным продуктом служила β-фенилглутаровая кислота, полученная конденсацией бензальдегида с двумя молекулами ацетоуксусно-

го эфира [5]; нитрованием и восстановлением [6] она была превращена в β -(*n*-аминофенил)глутаровую кислоту. Диназотированием последней получена β -(*n*-оксифенил)глутаровая кислота I. Этерификация I абсолютным этиловым спиртом, насыщенным хлористым водородом, приводит к II. Алкилированием II алкилгалогенидами в среде абсолютного этилового спирта получены III (табл. 2). Гидролиз III 40%-ным раствором едкого натра приводит к образованию IV (табл. 3). Получить β -(*n*-алкоксифенил)глутаримиды VI непосредственным действием аммиака на β -(*n*-алкоксифенил)глутаровые кислоты IV не удалось. IV действием укусного ангидрида переведены в V, которые не удалось выделить в чистом виде. Действием аммиака на V получены β -(*n*-алкоксифенил)глутаримиды VI.

Противосудорожное действие полученных соединений изучалось в опытах на белых мышах весом 18—24 г. Судороги оценивались по трехбальной системе.

В качестве моделей судорожных состояний служили судороги, вызванные электрическим током и введением коразола, никотина и арекалина. Препараты вводились в виде 1%-ной коллоидной взвеси в дозе 200 мг/кг веса внутривбрюшинно. При введении такой дозы животным побочных явлений (учащение дыхания, тремор, судороги) не наблюдалось.

Таблица 1

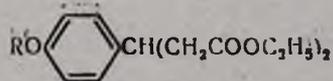


R	Коразол	Эл. шок	Никотин	Ареколин
CH ₃ —	0*	0	+**	+++****
C ₂ H ₅ —	0	0	+	+++
C ₃ H ₇ —	+	0	+	+++
C ₄ H ₉ —	0	0	++	+++
C ₅ H ₁₁ —	++***	+	++	+++
изо-C ₃ H ₇ —	0	0	++	+++
изо-C ₄ H ₉ —	0	0	++	+++

* 0 — отсутствие судорог; ** + — слабые судороги;
 *** ++ — судороги средней тяжести; **** +++ — сильные судороги.

В результате исследований (табл. 1) выяснилось, что β -(*n*-алкоксифенил)глутаримиды обладают выраженным противосудорожным действием в отношении судорог, вызванных электрическим током; они полностью снимают тоническую и клоническую фазы судорог. Несколько менее активны в отношении коразоловых судорог; активность понижается при переходе от четных к нечетным числам углеродных атомов в алкоксильной группе.

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ, %				R _f
						найдено	вычислено	С		Н		
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	58,6	196—200/3	C ₁₄ H ₂₂ O ₅	1,1035	1,4987	78,291	77,438	64,93	65,29	7,91	7,53	0,59
C ₂ H ₅	50,4	200—204/3	C ₁₄ H ₂₄ O ₅	1,0839	1,4988	83,510	82,056	66,03	66,21	8,10	7,81	0,57
C ₃ H ₇	58,0	202—203/3	C ₁₆ H ₂₆ O ₅	1,0735	1,4980	87,887	86,674	67,20	67,05	7,80	8,12	0,63
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	62,2	195—200/2	C ₁₆ H ₂₆ O ₅	1,0683	1,4948	87,674	86,674	66,50	67,05	7,62	8,12	0,54
C ₄ H ₉	62,2	198—204/3	C ₁₆ H ₂₆ O ₅	1,0785	1,4921	90,517	91,292	67,90	67,83	8,6	8,39	0,67
<i>изо</i> C ₄ H ₉	55,5	212—219/3	C ₁₆ H ₂₆ O ₅	1,0812	1,4988	91,333	91,292	68,45	67,83	9,11	8,39	0,66
C ₅ H ₁₁	72,0	208—210/2	C ₂₀ H ₃₀ O ₅	1,0394	1,4888	97,283	95,910	68,46	68,54	8,89	8,63	0,53
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	57,0	219—223/3	C ₂₀ H ₃₀ O ₅	1,0535	1,4932	96,715	95,910	69,00	68,54	9,10	8,63	0,49

* Хроматография в тонком слое окиси алюминия; растворитель — хлороформ : петролейный эфир (4 : 1).

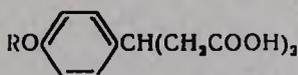
При введении препаратов у большинства животных отсутствовали судороги, наблюдалась только судорожная готовность. На судороги, вызванные никотином, отмечается слабый эффект, а на ареколиновые судороги не оказывают влияния.

Экспериментальная часть

Диэтиловый эфир β -(*p*-оксибензил)глутаровой кислоты (II). Смесь 0,223 моля β -(*p*-оксибензил)глутаровой кислоты и 250 мл абсолютного этилового спирта, содержащего 50 г сухого хлористого водорода, кипятят в течение 13 часов. После отгонки спирта остаток обрабатывают насыщенным раствором двууглекислого натрия, экстрагируют эфиром и сушат сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 208—210°/1 мм; т. пл. 40°; выход 70,6%. Найдено %: С 65,00; Н 7,34. $C_{15}H_{20}O_5$. Вычислено %: С 64,2; Н 7,19.

Диэтиловые эфиры β -(*p*-алкоксибензил)глутаровых кислот (III). К алкоголяту, приготовленному из 0,82 г (0,0357 г-ат) натрия и 12,5 мл абсолютного этанола, прибавляют 10 г (0,0357 моля) диэтилового эфира β -(*p*-оксибензил)глутаровой кислоты, смесь нагревают на водяной бане в течение 30—40 минут, добавляют 0,0357 моля соответствующего алкилбромиды и кипятят на водяной бане 12—15 часов. Отгоняют избыток спирта, отфильтровывают осадок, фильтрат обрабатывают 0,07 г едкого натра в 1 мл этанола, добавляют 5—10 мл воды, экстрагируют эфиром и сушат сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %				R _f **
				С		Н		
				найденно	вычислено	найденно	вычислено	
CH ₃	74,0	160—161*	C ₁₂ H ₁₄ O ₅	59,80	60,49	6,04	5,92	0,61
C ₂ H ₅	70,6	132—133	C ₁₃ H ₁₆ O ₅	61,50	61,81	6,90	6,38	0,56
C ₃ H ₇	75,2	109—112	C ₁₄ H ₁₈ O ₅	62,90	63,14	6,40	6,81	0,55
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	70,0	98—100	C ₁₄ H ₁₈ O ₅	63,04	63,14	6,60	6,81	0,58
C ₄ H ₉	70,0	113—115	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	64,80	64,27	6,82	7,19	0,56
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	67,5	162—164	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	63,90	64,27	7,15	7,19	0,52
C ₅ H ₁₁	50,5	120—121	C ₁₆ H ₂₂ O ₅	65,75	65,29	7,80	7,53	0,55
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	77,0	113—115	C ₁₆ H ₂₂ O ₅	65,50	65,29	7,62	7,53	0,53

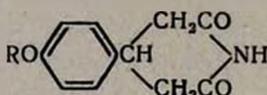
* По лит. данным [7], т. пл. 163—164°.

** Хроматография на силикагеле — гипсе, растворитель — этанол:аммиак:вод (16:1:3). Проявлено бромфеноловым синим, подкисленным лимонной кислотой.

β -(*n*-Алкоксифенил)глутаровые кислоты (IV). Смесь 0,0306 моля диэтилового эфира β -(*n*-алкоксифенил)глутаровой кислоты и 0,0625 моля 40%-ного раствора едкого натра кипятят около 0,5—1 часа, охлаждают, добавляют воду до растворения соли, экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют соляной кислотой до pH 2—3. Выпавшую кислоту отфильтровывают и сушат на воздухе (табл. 3).

β -(*n*-Алкоксифенил)глутаримиды (VI). Смесь 0,01 моля β -(*n*-алкоксифенил)глутаровой кислоты, 1,63 г (0,016 моля) уксусного ангидрида оставляют при комнатной температуре в течение 18—20 часов, затем нагревают на песочной бане с одновременной отгонкой образующейся уксусной кислоты. Содержимое колбы охлаждают, добавляют 30 мл 25%-ного аммиака, оставляют при комнатной температуре в течение 1,5—2 часов, отгоняют воду, а ватем нагревают смесь при 280° в течение 40 минут. Охлаждают и перекристаллизовывают из 95%-ного этанола, вторично из 50%-ного ацетона (табл. 4).

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., С°	Молекулярная формула	Анализ, %						R _f *
				С		Н		N		
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вл.числено	
CH ₃	20,0	158—160	C ₁₃ H ₁₃ NO ₃	66,20	65,74	6,10	5,97	5,87	6,37	0,43
C ₂ H ₅	38,4	165—167	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	66,03	66,93	6,99	6,49	6,19	6,05	0,41
C ₃ H ₇	32,8	160—161	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	68,49	67,99	7,30	6,92	5,43	5,66	0,40
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	26,0	193—194	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	67,37	67,99	6,71	6,92	5,15	5,66	0,39
C ₄ H ₉	14,8	162—163	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	69,54	68,94	8,00	7,33	4,65	5,36	0,39
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	13,5	192—193	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	68,28	69,94	6,80	7,33	5,53	5,36	0,39
C ₅ H ₁₁	71,4	194—195	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃	69,12	69,79	8,10	7,69	5,34	5,09	0,43
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	10,0	155—156	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃	68,84	69,79	7,20	7,69	5,65	5,09	0,45

* Хроматография на окиси алюминия; растворитель—хлороформ:спирт (30:1).

ԵՐԿՂԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXXVI. β -(պ-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)ԳԼՈՒՏԱՐԻՄԻԴՆԵՐ

Հ. Լ. ՄԻՋՈՅԱՆ, Լ. Մ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ն. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

β -(պ-Օքսիֆենիլ)գլուտարաթթվի դիէթիլէսթերի և ալկիլհալոգենների փոխազդամբ սինթեզված են β -(պ-ալկօքսիֆենիլ)գլուտարաթթվի դիէթիլ-

էսթերներ, որոնք 40% -ոց նատրիումի հիդրօքսիդով հիդրոլիզելիս վեր են ածվում համապատասխան թթուների վերջիններս քացախաթթվական անհիդրիդի և 25% -ոց ամոնիումի հիդրօքսիդի Շետ փոխազդելով առաջացնում են β -(սլ-ալկօքսիֆենիլ)գլուտարիմիդներ:

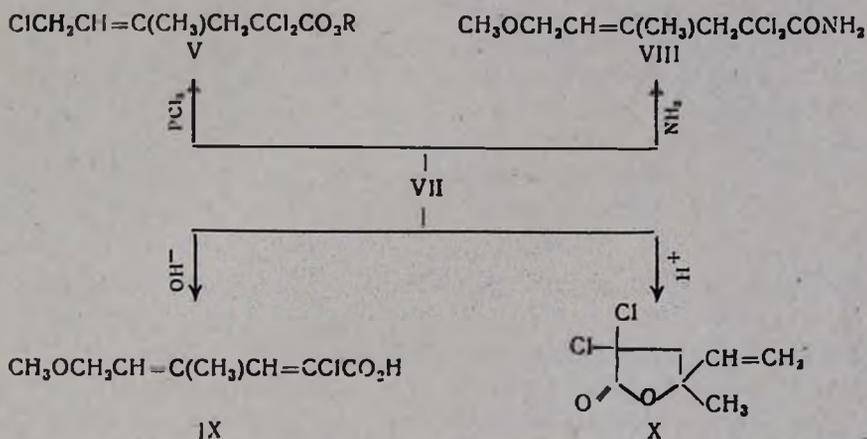
Նախնական ֆարմակալոգիական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ β -(սլ-ալկօքսիֆենիլ)գլուտարիմիդները էլեկտրական հոսանքով առաջ բերված ցնցումների նկատմամբ ունեն հակացնցումային ազդեցություն և լիովին վերացնում են ցնցումների ինչպես տոնիկ, այնպես էլ կլոնիկ փուլը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Bernhard, M. Just, J. P. Vuilleumier, G. Brubacher, *Helv. Chim. Acta.* 39, 596 (1956).
2. J. Glets, *Arzneimittel Forsch.*, 17, 1360 (1967).
3. W. S. Benica, Ch. O. Wilson, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 39, 457 (1950).
4. Օ. Ն. Միճոյան, Շ. Ա. Ազետիսյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 23, 354 (1970).
5. W. T. Smith, R. W. Shelton, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2731 (1954).
6. G. Schroeter, H. Meerwein, *Ber.*, 35, 2073 (1902).
7. V. M. Dixit, *J. Ind. Chem. Soc.*, 8, 787 (1931).

Дифференцировать указанные альтернативные варианты механизма реакции, возможно, удастся после изучения кинетики этого превращения. По-видимому, конечный продукт реакции—эфир метоксигексеновой кислоты получается по обеим схемам. Такой вывод вполне оправдан, так как соединения меди активно катализируют окислительно-восстановительные реакции [2] и сольволиз галоидов аллильного типа [3].

Эфиры метоксигексеновой кислоты обладают рядом интересных химических свойств. Так, они легко взаимодействуют с PCl_5 , приводя к замещению алкоксильной группы на хлор. В отличие от PCl_5 , аммиак атакует карбонильную группу системы; при этом с хорошим выходом получается соответствующий амид VIII. Взаимодействие с едким кали приводит к образованию ω -метоксиdienовой кислоты IX.



Строение углеродного скелета полученных продуктов установлено данными ИК спектроскопии и реакцией эфира 2,2-дихлор-4-метил-6-метокси-4-гексеновой кислоты с серной кислотой, приводящей к интересному превращению—образованию непредельного лактона X.

Данные ЯМР и ИКС показывают, что полученный по этой реакции лактон имеет незамещенную винильную группу ($-CH=CH_2$). Это обстоятельство служит доказательством того, что метильная группа в исходном эфире занимает положение 4, а не 5.

Реакция циклообразования примечательна тем, что она приводит не просто к замыканию цикла по хорошо известной схеме реакции замещенных аллилуксусных кислот, а сопровождается также образованием винильной группы. Видимо, имеет место синхронное смещение электронов по направлению, указанному в схеме:



Экспериментальная часть

Метиловый эфир 2,2,6-трихлор-4-метил-4-гексеновой кислоты (V, $R=CH_3$). Смесь 17,75 г (0,1 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты, 13,6 г (0,2 моля) изопрена и 2 г закиси меди в 50 мл ацетонитрила нагревалась при 65° в течение 28 часов. После удаления основной части ацетонитрила продукт разбавлен 20 мл воды, экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт промыт 10%-ным раствором поташа, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 3,42 г (13,9%) V ($R=CH_3$); т. кип. 92°/2 мм; d_4^{20} 1,2916; n_D^{20} 1,4978; MR_D найдено 55,69, вычислено 54,93. Найдено %: С 39,30; Н 4,22; Cl 43,50. $C_8H_{11}O_2Cl_3$. Вычислено %: С 39,10; Н 4,48; Cl 43,38. ИК спектр: ν_{CO} 1734—1756, ν_{C-C} 1657 cm^{-1} .

Этиловый эфир 2,2,6-трихлор-4-метил-4-гексеновой кислоты (V, $R=C_2H_5$). Аналогично вышеописанному, из 57 г (0,3 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты и 30 г (0,44 моля) изопрена в 50 мл ацетонитрила в присутствии 2,5 г закиси меди при нагревании в течение 25 часов при 70° выделено 9 г (11,6%) V ($R=C_2H_5$); т. кип. 107°/4 мм; d_4^{20} 1,2524; n_D^{20} 1,4900; MR_D найдено 59,90, вычислено 59,55. Найдено %: С 41,73; Н 5,28; Cl 41,35. $C_9H_{13}O_2Cl_3$. Вычислено %: С 41,61; Н 5,01; Cl 41,04. ИК спектр: ν_{CO} 1734—1758, ν_{C-C} 1654 cm^{-1} .

Метиловый эфир 2,2-дихлор-4-метил-6-метокси-4-гексеновой кислоты (VII, $R=CH_3$). Смесь 53 г (0,3 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты, 27 г (0,4 моля) изопрена в 150 мл абсолютного метилового спирта в присутствии 2,5 г закиси меди нагревалась при 60° в течение 22 часов. После отгонки спирта к реакционной смеси прибавлено 30 мл воды, экстрагировано эфиром, эфирный экстракт промыт 10%-ным раствором поташа, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 55 г (76%) VII ($R=CH_3$); т. кип. 91°/2 мм; d_4^{20} 1,2154; n_D^{20} 1,4800; MR_D найдено 56,27, вычислено 56,31. Найдено %: С 44,86; Н 5,58; Cl 29,38. $C_9H_{14}O_3Cl_2$. Вычислено %: С 44,81; Н 5,80; Cl 29,46. ИК спектр: ν_{CO} 1724—1752, ν_{C-C} 1654 cm^{-1} .

Этиловый эфир 2,2-дихлор-4-метил-6-метокси-4-гексеновой кислоты (VII, $R=C_2H_5$). а) Вышеописанным способом из 57 г (0,3 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты и 27 г (0,4 моля) изопрена в 150 мл абсолютного метилового спирта в присутствии 2,5 г закиси меди получено 42 г (54,9%) VII ($R=C_2H_5$); т. кип. 104°/2 мм; d_4^{20} 1,1870; n_D^{20} 1,4765; MR_D найдено 60,64, вычислено 60,94. Найдено %: С 47,09; Н 6,20; Cl 28,12. $C_{10}H_{16}O_3Cl_2$. Вычислено %: С 47,05; Н 6,26; Cl 27,84. ИК спектр: ν_{CO} 1828—1752, ν_{C-C} 1660 cm^{-1} .

б) 8,6 г (0,032 моля) V ($R=C_2H_5$) нагревалась в 15 мл метилового спирта в присутствии 0,5 г закиси меди в течение 22 часов при 60°. После обработки выделено 6,3 г (77,2%) VII ($R=C_2H_5$); т. кип. 92°/2 мм; n_D^{20} 1,4760.

Взаимодействие метилового эфира 2,2-дихлор-4-метил-6-метокси-4-гексеновой кислоты с пятихлористым фосфором. Смесь 20 г (0,083 моля)

VII ($R=CH_3$) и 20 г (0,14 моля) пятихлористого фосфора осторожно нагревалась до начала экзотермической реакции. После растворения пятихлористого фосфора реакционная смесь перегнана в вакууме. Получено 15,9 г (78%) V ($R=CH_3$); т. кип. $91^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,4985.

Взаимодействие этилового эфира 2,2-дихлор-4-метил-6-метокси-4-гексеновой кислоты с пятихлористым фосфором. Аналогично предыдущему опыту, из 14 г (0,055 моля) VII ($R=C_2H_5$) и 14 г (0,1 моля) пятихлористого фосфора получено 7,7 г (54%) V ($R=C_2H_5$); т. кип. $93-94^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,4960.

2-Хлор-4-метил-6-метокси-2,4-гексадиеновая кислота (IX). а) К раствору 6,72 г (0,12 моля) едкого кали в 7 мл воды при охлаждении прибавлено 7,23 г (0,03 моля) VII ($R=CH_3$). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 часов. Затем к смеси прибавлено 25 мл воды, экстрагировано эфиром для извлечения непрореагировавшего эфира карбоновой кислоты. Водный раствор подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Выделено 3,7 г (65,1%) IX; т. кип. $148^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5390. Найдено %: С 50,29; Н 5,87; Cl 18,31. $C_8H_{11}O_3Cl$. Вычислено %: С 50,39; Н 5,77; Cl 18,63. ИК спектр: $\nu_{C=C-C=C}$ 1589, 1615; ν_{CO} 1782 cm^{-1} .

б) Аналогичным образом из 7,8 г (0,03 моля) VII ($R=C_2H_5$) получено 4,2 г (73,9%) IX; т. кип. $148^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5390.

Амид 2,2-дихлор-4-метил-6-метокси-4-гексеновой кислоты (VIII). а) В раствор 16,9 г (0,07 моля) VII ($R=CH_3$) в 20 мл спирта при 0° пропущен ток аммиака в течение 18 часов. После отгонки спирта остаток разогнан в вакууме. Выделено 7,5 г (47,1%) амида, т. кип. $143-145^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5210. Найдено %: С 42,56; Н 5,15; Cl 31,46; N 6,19. $C_8H_{13}O_2Cl_2N$. Вычислено %: С 42,47; Н 5,75; Cl 31,41; N 6,19. ИК спектр: ν_{CO} 1688—1703, $\nu_{C=C}$ 1594, ν_{NH_2} 3200—3400 cm^{-1} .

б) Вышеописанным методом из 7,78 г (0,03 моля) этилового эфира получено 4,5 г (66,3%) VIII; т. кип. $140-141^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,5130.

α,α -Дихлор- γ -метил- γ -винилбутиролактон (X). а) При охлаждении к 6 г (0,235 моля) VII ($R=C_2H_5$) прибавлено 24 мл 85%-ной серной кислоты. Смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 3 дней. Затем к реакционной смеси прибавлено 30 мл воды, нейтрализовано поташом, экстрагировано эфиром, высушено сульфатом магния и разогнано в вакууме. Получено 3,3 г (72%) X; т. кип. $80-82^\circ/2$ мм; d_4^{20} 1,2702; n_D^{20} 1,4840; MR_D найдено 43,91, вычислено 43,24. Найдено %: С 42,92; Н 4,49; Cl 36,70. $C_8H_9O_2Cl_2$. Вычислено %: С 43,07; Н 4,1; Cl 36,41. ИК спектр: ν_{CO} 1771—1800; $\nu_{C=C}$ 1630; $\nu_{CH=CH_2}$ 3100, 972, 942 cm^{-1} .

б) Аналогичным образом из 6 г (0,025 моля) VII ($R=CH_3$) получено 1,8 г (37,26%) X; т. кип. $74-78^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,4835.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

1. ՀԱՂՈԳԵՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 4-ՀԵՔՍԵՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՇԱՐՔ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Շ. Հ. ԲԱԳԵՑԱՆ, Ա. Ն. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է իզոպրենի հետ տրիքլորքացախաթթվի էսթերների ռեակցիան: Ցույց է տրված, որ ացետոնիտրիլի միջավայրում պղնձի ենթօքսիդի ներկայությամբ ստացվում են համապատասխան 2,2,6-տրիքլոր-4-մեթիլ-4-հեքսենաթթվի էսթերներ, իսկ մեթանոլում՝ 2,2-դիքլոր-4-մեթիլ-6-մեթօքսո-4-հեքսենաթթվի էսթերներ: Վերջիններս փոխարկված են համապատասխան ամիդի և ալկօքսիդի ենթօքսիդի: Ալկօքսիհեքսենաթթվի էսթերները 85% -անոց ծծմբական թթվի ներկայությամբ վերածված են 4,2-դիքլոր-γ-վինիլբուտիրալակտոնի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Б. Афанасьев, Г. И. Самохвалов, Усп. хим., 38, 687 (1969).
2. M. Asscher, D. Vofsi, Chem. Ind., 1962, 209; J. Chem. Soc., 1963, 1887.
3. Ю. А. Трегер Р. Ф. Флид Н. В. Воронцова, Кин. и кат., 7, 449 (1966).

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ 4-АЛЬДЕГИДОВ

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

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 15 VII 1970

Взаимодействием этилхлорметилового эфира с тетрагидропиран-4-онами в присутствии магния получены ожидаемые 4-этоксиметилтетрагидропиран-4-олы. При нагревании последних в растворе муравьиной и серной кислот протекает дегидратация и последующий гидролиз образовавшегося винилового эфира с образованием соответствующих тетрагидропиран-4-альдегидов (VIII—XVIII).

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

В течение последних лет в нашей лаборатории проводятся систематические исследования по синтезу и превращениям тетрагидропиран-4-онов [1]. В настоящей работе мы ставили себе целью осуществить синтез тетрагидропиран-4-альдегидов. На базе таких альдегидов можно получить соединения тетрагидропиранового ряда различной структуры, являющиеся полупродуктами в синтезе биологически активных соединений и лекарственных препаратов. Синтез указанных альдегидов нами осуществлен на базе замещенных тетрагидропиран-4-онов, которые легко получают при гидратации технически доступных винилацетиленовых спиртов. Показано, что взаимодействием этилхлорметилового эфира с замещенными тетрагидропиран-4-онами в присутствии магния в растворе тетрагидрофурана с хорошими выходами получают ожидаемые спирты VII—XII.

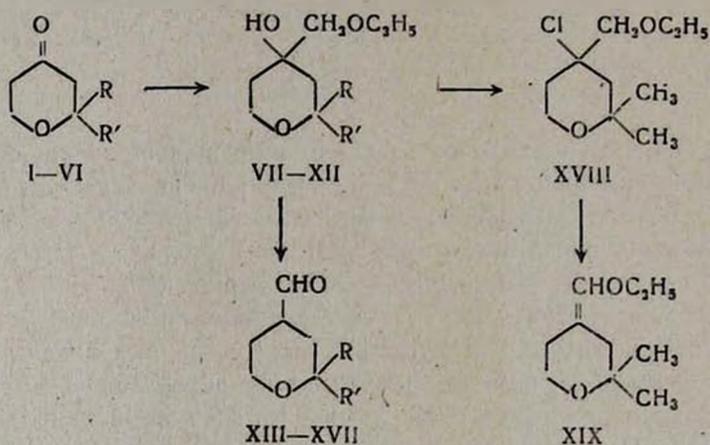
Нужно отметить, что гидролизом магниорганических соединений спиртов VII и X в эфире выделены спирты в двух формах (в соотношении 7,4:1), природа которых пока не выяснена. Однако установлено, что α - и β -формы спирта VII получают при гидролизе магниорганического соединения в ТГФ в соотношении 1,3 α :1 β и в ацетоне в соотношении 1 α :2,5 β .

Установлено, что спирты VII—XII, аналогично алифатическим α -алкокси спиртам [2], при нагревании (100—101°) в растворе муравьиной кислоты и последующем перемешивании с 0,5 *n* серной кислотой при 0° дают соответствующие альдегиды XIII—XVII, α,β -формы VII— α,β -альдегиды XIII. α -форма альдегида XIII при длительном стоянии превращается в β -форму.

Экспериментально показано, что альдегиды XIII—XVII получают путем дегидратации спиртов VII—XII с образованием отвечающих им виниловых эфиров, гидролизующихся в альдегиды. Взаимодействием α -формы спирта VII с хлористым тиоилом получено соответствующее 4-хлорпроизводное XVIII (при перегонке частично отщепляется хлористый водород). В этих же условиях β -форма спирта VII не хлорируется. Однако при взаимодействии с соляной кислотой в присутствии $AlCl_3$ из β -формы спирта VII получено соответствующее 4-хлорпроизводное спирта XVIII.

При ГЖ хроматографировании спиртов VII пик α -формы получается раньше, чем β -формы.

Отщеплением хлористого водорода с помощью едкого кали получен промежуточный 2,2-диметил-4-этоксиметилдигидротетрагидропиран (XIX). Последний в условиях дегидратации гидролизуетсся с образованием 2,2-диметилтетрагидропиран-4-альдегида (XIII) по схеме:



где I, VII, XIII, R=R'=CH₃; II, VIII, XIV, R=CH₃, R'=C₂H₅;
 III, IX, XV, R=R'=C₂H₅; IV, X, R=H, R'=C₂H₅; V, XI, XVI, R=H,
 R'=изо-C₃H₇; VI, XII, XVII, R=CH₃, R'=C₂H₅.

Индивидуальность синтезированных продуктов проверена методом ГЖ хроматографии.

Экспериментальная часть

2,2-Диметил-4-этоксиметилтетрагидро-4-пиранол (VII). а) 9,6 г магния с 0,02 г HgCl₂ смочены сухим тетрагидрофураном, добавлено 4 мл хлорметилэтилового эфира. Одновременно с началом реакции по каплям внесено 60 г (0,63 моля) этилхлорметилового эфира, растворенного в равном объеме тетрагидрофурана, и 35,6 г (0,2 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I) [3] в таком же объеме тетрагидрофурана. Хлорметиловый эфир подавался с такой скоростью, чтобы температура реак-

ции поддерживалась при 55—60°. Затем смесь при комнатной температуре перемешана в течение 6 часов и оставлена на ночь. На следующий день смесь перемешана в течение 4 часов, добавлено 150 мл ТГФ и смесь гидролизована насыщенным раствором хлористого аммония. Верхний слой отделен, водный 2 раза экстрагирован эфиром по 30 мл, который объединен с верхним слоем, высушен сульфатом натрия; после отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 28 г (74,4%) смеси спиртов VII; α -формы 16 г (57,1%), β -формы 12 г (42,8%).

б) Вышеописанным способом из 20 г металлического магния, 0,02 г HgCl_2 , 123 г (1,30 моля) этилхлорметилового эфира и 52 г (0,4 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I) при гидролизе в растворе эфира получено 34,3 г (44,9%) VII; α -формы 30,2 г (88,3%), β -формы 4 г (13,2%).

в) Вышеописанным способом из 20 г металлического магния, 0,02 г HgCl_2 , 123 г (1,3 моля) этилхлорметилового эфира и 52 г (0,4 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I) при гидролизе в растворе ацетона получено 34,9 г (45,7%) VII, α -формы 9,8 г (28,3%), β -формы 25,1 г (71,8%).

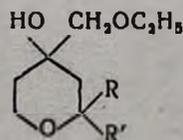
Все остальные спирты VII—XIV получены вышеописанным способом и гидролизованы в эфире. Константы приведены в таблице 1.

2,2-Диметилтетрагидропиран-4-альдегид (XIII). К 15 г (0,08 моля) 2,2-диметил-4-этоксиметилтетрагидро-4-пиранола (VII) добавлено 30 мл муравьиной кислоты; смесь нагрета до 100—101° в течение 3,5 часов, затем охлаждена до 0°, добавлено 30 мл 0,5 н раствора серной кислоты и смесь перемешана в течение 3 часов. Верхний слой отделен, водная часть несколько раз экстрагирована эфиром, присоединенным к основному раствору, раствор нейтрализован бикарбонатом натрия и высушен сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Остальные альдегиды получены аналогично. Константы синтезированных соединений приведены в таблице 2.

2,2-Диметил-4-этоксиметил-4-хлортетрагидропиран (XVIII). а) Смесь 4,4 г (0,13 моля) α -формы VII, 150 мл концентрированной соляной кислоты и 3 г AlCl_3 нагревалась при 50° в течение 2,5 часов. В течение реакции добавлено еще 2 г AlCl_3 . По окончании реакции смесь экстрагирована эфиром, экстракт высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 14,4 г (53,9%) α -формы хлорида XVIII; т. кип. 95—97°/4 мм; n_D^{20} 1,4619; d_4^{20} 1,0310; M_{rD} найдено 55,08, вычислено 54,33. Найдено %: С 58,07; Н 8,84; Cl 17,28. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClO}_2$. Вычислено %: С 58,13; Н 9,19; Cl 17,16.

б) К смеси 12 г β -формы VII и 10 мл эфира по каплям прибавлено 7 г хлористого тионила; при этом температура реакционной смеси поднялась на 15°. Реакционная смесь нагревалась при 50—60° в течение 1 часа. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 5,6 г (42,5%) β -формы хлорида XVIII; т. кип. 99—103°/4 мм; n_D^{20} 1,4720; d_4^{20} 1,0472. M_{rD} найдено 55,14. Найдено %: С 58,41; Н 8,93; Cl 17,59.

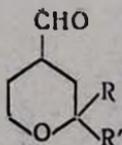
Таблица 1



R	R'	Количество исходных веществ			Выход, %	Молекулярная формула	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ, %				
		C ₂ H ₅ OCH ₂ Cl	тетра- гидро- пиранон	Mg						найдено	вычислено	С		Н		
												найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	CH ₃	α-форма β-форма	60	25,6	9,6	74,40	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	85-17/3 112-116/2	1,4500 1,4650	0,9909 1,0188	51,27 51,09	50,99	64,20 63,98	63,78	10,90 10,88	10,71
CH ₃	C ₂ H ₅		60	28,4	9,6	33,66	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	112-114/1	1,4650	1,0037	55,70	55,61	65,60	65,30	11,10	10,96
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		30	15,6	4,8	65,19	C ₁₄ H ₂₄ O ₃	117--119/2	1,4620	0,9819	60,56	60,23	66,50	66,62	10,80	11,18
H	C ₂ H ₇	α-форма β-форма	35	14,6	4,8	48,14	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	106-107,4 116-119/4	1,4560 1,4640	0,9932 1,0134	55,11 55,58	55,61	65,00 65,07	65,30	10,43 10,40	10,96
H	нзо-C ₃ H ₇		60	28	9,6	50,71	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	90-93/5	1,4530	0,9931	50,06	55,61	65,20	65,30	10,50	10,96
CH ₃	C ₃ H ₇		30	15,6	4,8	42,07	C ₁₄ H ₂₄ O ₃	124-126/3	1,4570	0,9740	60,48	60,23	66,60	66,62	11,60	11,18

R	R'	Кол-во исходных веществ, г		Выход, %	Молекулярная формула	
		НСООН	пиранол			
CH ₃	CH ₃	α-форма	15	3,5	75,67	C ₈ H ₁₂ O ₂
		β-форма	20	6	99,32	
CH ₃	C ₂ H ₅		30	11	71,82	C ₉ H ₁₄ O ₂
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		35	12,5	55,89	C ₁₀ H ₁₆ O ₂
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇		35	13	79,70	C ₉ H ₁₄ O ₂
CH ₃	C ₃ H ₇		25	8	66,84	C ₁₀ H ₁₆ O ₂

Таблица 2



Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	$M_R D$		Анализ, %				Т. пл. 2,4-динитро- рофенол- гидразона, °С	Анализ, % Сl	
			найде- но	вычис- лено	С		Н			найде- но	вычис- лено
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
59—61/6	1,4530	1,0106	38,45	38,60	67,80	67,57	9,80	9,92	172	17,24	17,39
82—85/6	1,4610	1,0429	37,97	38,60	67,88	67,57	9,58	9,92	110—111	17,04	17,39
117—120/2	1,4600	1,0140	42,19	43,21	69,40	69,21	10,56	10,33	130—131	16,60	16,66
124—125/2	1,4650	1,0062	46,80	47,83	70,24	70,52	10,31	10,65	135—136,5	15,44	15,99
94—96/3	1,4640	0,9786	44,04	43,21	69,52	69,21	9,90	10,33	155	16,71	16,66
122—123/2	1,4640	0,9935	47,30	47,83	70,92	70,52	11,02	10,65	102—103	16,31	15,99

2,2-Диметил-4-этоксиметилидентетрагидропиран (XIX). К смеси 25 мл абсолютного спирта и 2 г едкого кали по каплям прибавлено 4 г (0,019 моля) XVIII. Хлористый калий немедленно выпал в осадок; при этом температура реакционной смеси поднялась на 4°. Затем смесь нагрета при 70° в течение 2,5 часов. Спирт отогнан, продукт реакции обработан эфиром, раствор высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 2 г (60,6%) 2,2-диметил-4-этоксиметилидентетрагидропирана (XIX); т. кип. 78—79°/10 мм; n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 0,9576; M_{RD} найдено 49,08, вычислено 49,00. Найдено %: С 70,48; Н 10,50. $C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 70,52; Н 10,65.

2,2-Диметилтетрагидропиран-4-альдегид (XIII). К 3,2 г (0,018 моля) XIX прибавлено 10 мл 0,5 н серной кислоты и омесью при 0° перемешана в течение 3 часов.

После обработки, описанной выше, получено 1,6 г (60,0%) альдегида XIII; т. кип. 82—85°/6 мм; n_D^{20} 1,4610. Полученный альдегид, по данным ГЖХ, ИК спектра, идентичен с вышеописанным образцом. Температура плавления смешанной пробы 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов, полученных различными способами, депрессии не дает.

ԹԹՎԱԾԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎՅՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ 4-ԱԼԴԵԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Ա. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Լ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ, Վ. Ն. ԺԱՂԱԿՈՐԾՅԱՆ
Ե Հ. Պ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

α -Քլորմեթիլէթիլեթերները տետրահիդրոֆուրանի միջավայրում մետաղական մագնեզիումի և երկարժեք սնդիկի քլորիդի ներկայությամբ ռեակցիայի մեջ մտնելով տետրահիդրոպիրան-4-ոնների հետ, առաջացնում են 4-էթօքսիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոններ-(VII—XII); Վերջինները մրջնաթթվի լուծույթում տաքացնելիս ենթարկվում են դեհիդրատացման, առաջացնելով վինիլային եթերները 0,5 և ծծմբական թթվի ազդամամբ հիդրոլիզվում են, սրվով տետրահիդրոպիրան-4-ալդեհիդներ (XIII—XVII); 4-էթօքսիմեթիլ-2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոլի (VII) օրինակի վրա ապացուցված է ռեակցիայի ընթացքը՝ համապատասխան վինիլային եթերի (XIX), ապա վերջինիս հիդրոլիզով էլ՝ XIII ալդեհիդի անջատում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 436 (1964); С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. С. Норавян Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 199 (1963); С. А. Вартамян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 21, 33 (1968).
2. H. Normant, C. Crtsan, Bull. Soc. chim. Fr., 1959, 459.
3. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.

Оба основания I с реактивом Эрлиха не дают окрашивания, что подтверждает образование азепинового кольца С. Строение I подтверждается также ПМР спектрами оснований; в спектрах обнаружен сигнал протонов ангулярной метильной группы при $\delta=13\text{b}$ и отсутствуют сигналы олефиновых протонов, в частности, протона при α -углеродном атоме индольного ядра.

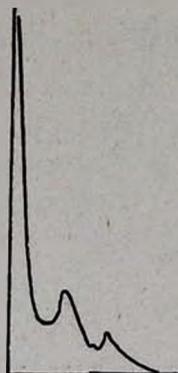
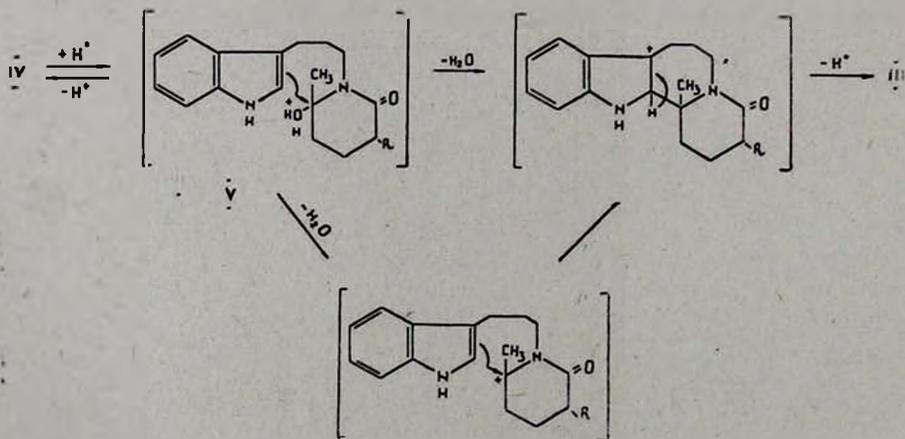


Рис. Хроматограмма 3,13b-диметил-1,2,3,4,6,7,8,13-октагидро-13bH-индоло(2,3-с)пиридо(1,2-а)азепина (хромосорб W, пропитанный 5%-ным едким кали, неподвижная фаза 1% полиэтиленгликоля с мол. весом 20000, детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель—азот, температура колонки 160°).

При тонкослойной хроматографии основания I ($R=\text{CH}_3$) обнаружены два пятна, указывающие на наличие двух стереомеров. Соотношение площадей пиков на газожидкостной хроматограмме (см. рис.) показывает значительное преобладание одного из стереомеров, составляющего 84% смеси. Таким образом, циклизация триптамов II в лактамы III протекает в значительной степени стереоизбирательно; по-видимому, реакция в основном протекает по внутримолекулярному механизму S_N2 — путем непосредственной циклизации протонированного карбиноламида V. Другое возможное течение реакции — дегидратация промежуточного оксониевого кетона V и последующая циклизация протонированного енамина VI — если и происходит, то в значительно меньшей степени.



Экспериментальная часть

Гомотриптамы II. Раствор 5,22 г (0,03 моля) гомотриптамина в 100 мл сухого бензола кипятится с обратным холодильником, соединенным с колбой через водоотделитель, до прекращения выделения влаги, после чего прибавлялось 0,03 моля эноллактона и смесь кипятится 2 часа. При охлаждении бензольного раствора осаждалась часть образовавшегося гомотриптамида. После фильтрования фильтрат концентрировался под уменьшенным давлением (водоструйный насос) и осаждалась основная часть гомотриптамида. Соединенный продукт промывался на фильтре 5%-ным раствором едкого натра, разбавленной соляной кислотой, затем водой и высушивался над фосфорным ангидридом.

Гомотриптамид γ -ацетилмасляной кислоты (II, R=H). Выход 81%; кристаллы с т. пл. 117—119°; R_f 0,36 (окись алюминия, хлороформ—ацетон, 8:1, проявитель — пары йода). ИК спектр: ν 1690 (СО кетон.), 1625 (СО амидн.), 3370 cm^{-1} (NH). Найдено %: С 71,19; Н 7,74; N 9,95. $C_{17}H_{22}O_2N_2$. Вычислено %: С 71,32; Н 7,69; N 9,79.

Гомотриптамид α -метил- γ -ацетилмасляной кислоты (II, R=CH₃). Выход 63,2%, густая смола. Найдено %: С 72,28; Н 8,32; N 9,73. $C_{18}H_{24}O_2N_2$. Вычислено %: С 72,00; Н 8,00; N 9,33.

Лактамы III. Раствор 0,01 моля гомотриптамида II в 60 мл этанола, содержащего 2 мл концентрированной соляной кислоты, кипятится с обратным холодильником 42 часа. После отгонки части этанола при охлаждении оставшегося раствора выпадали кристаллы лактама III. Кристаллы отфильтровывались и фильтрат разбавлялся водой; выделялась основная масса продукта, слегка окрашенного в светло-розовый цвет. Лактамы III перекристаллизовывались из спирта.

4-Оксо-13b-метил-1,2,3,4,6,7,8,13-октагидро-13bH-индоло(2,3-с)-пиридо(1,2-а)азепин (III, R=H). Выход 88,2%; т. пл. 290—292°; R_f 0,71 (та же система). ИК спектр: ν 1630 (СО амидн.) 3240 cm^{-1} (NH). Найдено %: С 75,80; Н 7,96; N 10,24. $C_{17}H_{20}N_2O$. Вычислено %: С 76,10; Н 7,46; N 10,41.

3,13b-Диметил-4-оксо-1,2,3,4,6,7,8,13-октагидро-13bH-индоло(2,3-с)пиридо(1,2-а)азепин (III, R=CH₃). Выход 95%; т. пл. 305—307°; R_f 0,6 (та же система). ИК спектр: ν 1630 (СО амидн.), 3293 cm^{-1} (NH). Найдено %: С 77,00; Н 8,21; N 9,85. $C_{18}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 76,59; Н 7,80; N 9,92.

Основания I. К раствору 5,7 г (0,15 моля) алюмогидрида лития в 200 мл эфира при перемешивании по каплям прибавлялся раствор 0,025 моля лактама III в 250 мл сухого тетрагидрофурана с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. Кипячение перемешиваемой смеси продолжалось 18 часов. После разложения охлажденной смеси 10%-ным раствором едкого натра осадок отфильтровывался, от фильтрата отгонялись растворители и остаток растворялся в эфире. Эфирный раствор обрабатывался разбавленной соляной кислотой, кислый раствор промывался эфиром, подщелачивался едким кали и вновь обрабатывался эфи-

ром. От высушенного над едким кали раствора отгонялась большая часть эфира и сконцентрированный раствор фильтровался через окись алюминия. После полного удаления эфира основания I получались в виде густых воскообразных веществ, образующих кристаллические гидроклориды и не дающих окрашивания с солянокислым раствором *n*-диметиламинобензальдегида.

13b-Метил-1,2,3,4,6,7,8,13-октагидро-13b Н-индоло (2,3-с)пиридо-(1,2-а)азепин (I, R=H). Выход 95,2%; R_f 0,54 (окись алюминия, эфир—петролейный эфир, 2:1, проявитель—пары йода). ИК спектр: ν 3472 cm^{-1} (NH). ПМР спектр снимался на приборе Varian HA-100, растворитель—дейтерометанол, внутренний этанол—гексаметилдисилоксан; синглет при 1,5 м. д. (протоны ангулярной метильной группы при C-13b); в спектре отсутствуют сигналы олефиновых протонов и протона при α -углеродном атоме индольного ядра. Найдено %: C 80,71; H 9,00; N 10,91. $C_{17}H_{22}N_2$. Вычислено %: C 80,31; H 8,66; N 11,02. Гидроклорид, т. пл. 202—205°. Найдено %: Cl 12,65. $C_{17}H_{22}N_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 12,22.

3,13b-Диметил-1,2,3,4,6,7,8,13-октагидро-13b Н-индоло (2,3-с)пиридо-(1,2-а)азепин (I, R=CH₃). Выход 85%; R_f 0,6 и 0,76 (окись алюминия, эфир—петролейный эфир, 2:1), 0,5 и 0,8 (окись алюминия, хлороформ—ацетон, 8:1). ИК спектр: ν 3420 cm^{-1} (NH). ПМР спектр: дуплет при 1,26—1,28 м. д., J_{CH_3-H} 6 *Гц* (протоны метильной группы при C-13b); сигналов олефиновых протонов и индольного α -протона нет. Найдено %: C 81,27; H 9,30; N 10,11. $C_{18}H_{24}N_2$. Вычислено %: C 81,20; H 9,00; N 10,52. Гидроклорид, т. пл. 210—215°. Найдено %: Cl 12,01. $C_{18}H_{24}N_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 11,73.

ԻՆՏՐԱԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

ԻՆՏՐԱՈՊԻՐԻԴԱ-ԱԶԵՊԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՀԻՄՔԵՐ

Ա. Գ. ԹԵՐԶՅԱՆ, Ս. Պ. ԱՎԱԴՅԱՆ Լ Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հանգստացնող (սեդատիվ) հատկություններ ունեցող նոր նյութեր ստանալու նպատակով սինթեզվել են 13b-մեթիլ-1,2,3,4,6,7,8,13-օկտահիդրո-13bH-ինդոլա(2,3-с)պիրիդա(1,2-ազեպինը և նրա 3-մեթիլային հոմոլոգը: Պարզվել է, որ վերջին հիմքը գոյանում է երկու ստերեոմերների ձևով: Իզոմերների քանակական հարաբերության հիման վրա այդ հիմքերի գոյացման մեխանիզմի վերաբերյալ արված է որոշ եզրակացություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Փ. Բ. Широян, Л. В. Хажакян, А. Р. Мкртчян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян. Арм. хим. ж., 20, 649 (1967).
2. Փ. Բ. Широян, А. Г. Терзян, Л. В. Хажакян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 21, 44 (1968).
3. R. Majama, T. Hoshino, Ber., 58, 2037 (1925).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XXIII. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 2,4-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-(*п*-АЛКОКСИ-
 ФЕНИЛ)ПИРИМИДИНОВ

М. А. КАЛДРИКЯН, С. А. ХУРШУДЯН и А. А. АРОЯН

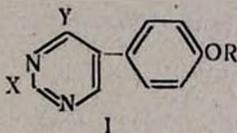
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 15 VII 1970

С целью изучения связи структуры с биологическим действием синтезированы 2,4-замещенные 5-(*п*-алкоксифенил)пиримидины—аналоги цитозина и тиоцитозина. Алкилирование α -формил-*п*-алкоксифенилацетонитрилов ортомуравьиным эфиром приводит к α -(*п*-алкоксифенил)- β -этоксикакрилонитрилам, циклизацией которых с тиомочевинной и гидрохлоридом гуанидина синтезированы 2-меркапто-4-амино- и 2,4-диамино-5-(*п*-алкоксифенил)пиримидины. 2-Меркаптопиримидины переведены в 2-окси-4-амино-5-(*п*-алкоксифенил)пиримидины.

Табл. 4, библиографических ссылок 7.

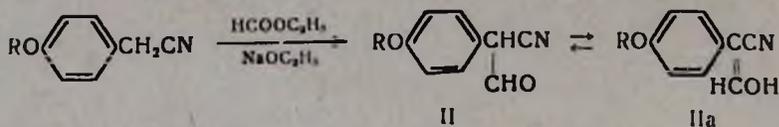
В настоящем сообщении приведены результаты исследований по синтезу 2,4-замещенных 5-(*п*-алкоксифенил)пиримидинов (I)—аналогов природных пиримидиновых метаболитов нуклеинового обмена цитозина и тиоцитозина



а) X=SH, Y=NH₂ б) X=Y=NH₂ в) X=OH, Y=NH₂
 R=CH₃...*изо*-C₄H₉

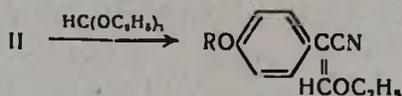
Известно, что некоторые производные 2,4-диаминопиримидинов, являющиеся ингибиторами клеточного роста и размножения и применяющиеся как антималярийные препараты—сильные антагонисты фолиевой и фоллиновой кислот в различных биологических системах. Кларк и другие показали, что биологическая активность диаминопиримидинов связана с химической природой заместителей [1]. В связи с этим определенный интерес представляет синтез соединений I, где, в отличие от ранее синтезированных пиримидинов [2], в 5-положение вместо *п*-алкоксифенильного радикала введен *п*-алкоксифенильный.

В качестве исходных веществ были применены *п*-алкоксифенилцианиды, нагревание которых с этилформиатом с применением эквивалентного количества этилата натрия по описанному в литературе способу [3], приводит к α -формил-*п*-алкоксифенилацетонитрилам II.



Существование II в енольной форме IIa создает возможность их применения в синтезе пиримидинов.

Попытка синтезировать пиримидины I непосредственным взаимодействием II с тиомочевинной или гидрохлоридом гуанидина оказалась безуспешной. Поэтому II алкилированы в соответствующие α -(*p*-алкоксифенил)- β -этоксинакрилонитрилы III по методу Расселя [4] с 54—76% выходами.

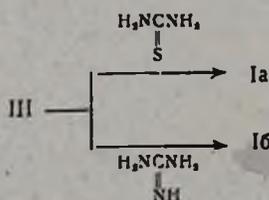


Как видно из литературных данных, при алкилировании аналогичных енолов диазометаном, алкилгалогенидами, диалкилсульфатом α -замещенные β -этоксинакрилонитрилы получают с низкими выходами [4].

Соединения III представляют собой желтоватые жидкости, перегоняющиеся в вакууме. Следует отметить, что они, несмотря на хорошие данные элементарного анализа, дают экзальтацию молекулярной рефракции, что, по-видимому, является результатом наличия сопряжения двойной (C=C) и тройной (C \equiv N) связей [5].

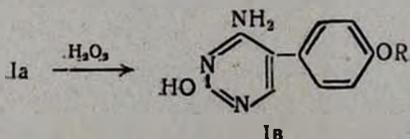
Осуществить синтез III непосредственным взаимодействием *p*-алкоксифенилцианидов с ортамуравьиным эфиром в присутствии уксусного ангидрида по способу Болемонта [6] нам не удалось.

Введением III в реакцию циклизации с тиомочевинной и гидрохлоридом гуанидина с применением этилата натрия синтезированы Ia, б. Ia,

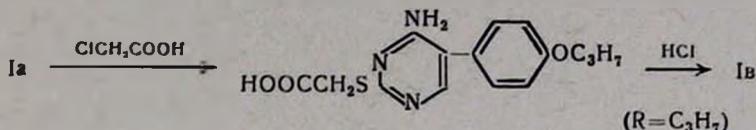


представляют собой не растворимые в воде и обычных органических растворителях светлые кристаллические вещества с высокой температурой плавления, Iб—желтые кристаллы, не растворимые в воде, частично растворимые в органических растворителях.

Окислением Ia 30%-ной перекисью водорода в щелочной среде получены производные цитозина Ib.



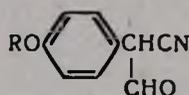
5-(*n*-Пропоксифенил)цитозин синтезирован и другим способом—нагреванием 2-меркаптопиридина с хлоруксусной кислотой и последующим омылением образовавшегося 2-карбоксиметилмеркаптопроизводного соляной кислотой.



Экспериментальная часть

α -Формил-*n*-алкоксифенилацетонитрилы (II). Смесь 0,1 моля *n*-алкоксибензилцианида, 7,4 г (0,1 моля) этилформиата и этилата натрия, приготовленного из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия и 80 мл абсолютного спирта, при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 5 часов. После охлаждения к смеси приливают 1,5—2 л воды, экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют *in situ* серной кислотой и экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают водой и высушивают над серноокислым натрием. После удаления эфира остаток кристаллизуется. Кристаллы перекристаллизовывают из смеси эфир-петролейный эфир (табл. 1).

Таблица 1

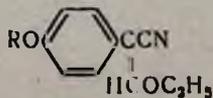


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				C		H		N	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃ *	53,0	120—121	C ₁₀ H ₉ NO ₂	68,82	68,55	5,19	5,17	7,76	7,99
C ₂ H ₅	63,4	115—116	C ₁₁ H ₁₁ NO ₂	70,05	69,82	6,12	5,85	7,13	7,40
C ₃ H ₇	61,5	116—117	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂	70,62	70,91	6,33	6,44	7,00	6,89
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	68,0	92—93	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂	70,80	70,91	7,00	6,44	6,62	6,89
C ₄ H ₉	71,0	123—124	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂	71,75	71,86	7,20	6,95	6,28	6,44
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	50,3	102—103	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂	72,09	71,86	7,23	6,95	6,48	6,44

* По литературным данным [3] т. пл. 100—102°.

α -(*n*-Алкоксифенил)- β -этоксиакрилонитрилы (III). Смесь 0,5 моля α -формил-*n*-алкоксифенилацетонитрила и 20 мл ортомуравьиного эфира нагревают на плаве Вуда при 170—180° в течение 2 часов, собирая при этом фракцию, кипящую при 50—80° (смесь образовавшихся этилформиата и спирта). Реакцию считают законченной, когда температура паров достигает 80°.

Таблица 2

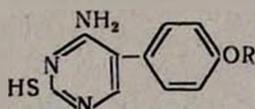


R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ, %					
						найдено	вычислено	С		Н		N	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	54,4	189–190/3	C ₁₃ H ₁₃ NO ₂	1,0427	1,5422	60,36	56,51	70,67	70,91	6,14	6,44	7,00	6,89
C ₂ H ₅	76,1	175–177/1	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂	1,0527	1,5405	64,80	61,20	71,95	71,86	7,00	6,95	6,83	6,44
C ₃ H ₇	72,0	181–181/1	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂	1,0387	1,5330	69,11	65,82	72,88	72,70	7,71	7,40	6,42	6,05
<i>и о</i> -C ₃ H ₇	62,0	182–184/1	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	1,0369	1,5344	69,38	65,82	73,08	72,70	7,56	7,40	6,43	6,05
C ₄ H ₉	68,6	192–193/1	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	1,0264	1,5322	74,10	70,44	73,05	73,43	8,03	7,80	5,61	5,70
<i>и о</i> -C ₄ H ₉	60,3	200–202/1	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	1,0315	1,5309	73,57	70,44	73,25	73,43	7,63	7,80	5,52	5,70

После отгонки избытка ортоуравьниного эфира в вакууме при 20—30 мм продукт реакции перегоняют при 1—2 мм (табл. 2).

2-Меркапто-4-амино-5-(*n*-алкоксифенил)пиридин (1а). Смесь 0,02 моля III, 1,52 г (0,02 моля) тиомочевины и этилата натрия [из 0,46 г (0,02 г-ат) натрия и 30 мл абсолютного спирта] при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 5—6 часов. Прибавляют 100 мл воды, отфильтровывают. Фильтрат кипятят с углем в течение 10—15 минут, фильтруют и подкисляют уксусной кислотой. Выпавшие кристаллы оставляют на ночь в холодильнике, отфильтровывают, промывают водой и высушивают (табл. 3).

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		S	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃ *	69,0	284—285	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ OS	17,69	18,01	13,98	13,74
C ₂ H ₅	66,9	274—275	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ OS	16,69	16,99	12,70	12,96
C ₃ H ₇	73,0	268—269	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ OS	16,32	16,07	12,25	12,26
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	73,0	263—264	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ OS	16,16	16,07	12,31	12,26
C ₄ H ₉	70,0	253—254	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ OS	15,52	15,26	11,79	11,64
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	87,0	258—259	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ OS	15,42	15,26	11,49	11,64

* По литературным данным [7], т. пл. 285—288°.

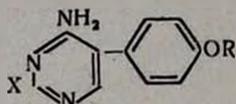
2,4-Диамино-5-(*n*-алкоксифенил)пиридин (1б). К алкоголяту натрия, приготовленному из 0,9 г (0,04 г-ат) натрия и 50 мл абсолютного спирта, прибавляют 1,9 г (0,02 моля) гидрохлорида гуанидина и 0,02 моля III. Реакционную смесь кипятят в течение 5 часов. Прибавляют 100 мл воды и оставляют в холодильнике на ночь. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из уксусной кислоты (табл. 4).

2-Окси-4-амино-5-(*n*-алкоксифенил)пиридин (1в). К раствору 0,005 моля Ia в 5 мл 4*n* едкого натра постепенно при перемешивании приливают 2,5 мл 30%-ной перекиси водорода в 2,5 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане в течение 5—10 минут для разложения избытка перекиси водорода. Охлажденный раствор подкисляют уксусной кислотой. Фильтруют кристаллы, промывают водой (табл. 4).

2-Карбоксиметилмеркапто-4-амино-5-(*n*-пропоксифенил)пиридин. Смесь 2,3 г (0,008 моля) Ia (R=C₃H₇), 0,8 г (0,008 моля) монохлоруксусной кислоты, 5 мл уксусной кислоты и 15 мл воды кипятят до полного

растворения (около 1 часа). После отгонки растворителя в вакууме водоструйного насоса остаток кристаллизуется. Кристаллы промывают водой. Выход 2,3 г (92 %); т. пл. 147—148°. Найдено %: N 13,02; S 10,36. $C_{15}H_{17}N_3O_3S$. Вычислено %: N 13,15; S 10,03.

Таблица 4



X	R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
NH ₂	CH ₃ *	57,0	202—204	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O	60,85	61,09	5,26	5,59	25,77	25,91
NH ₂	C ₂ H ₅	78,2	184—185	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O	62,25	62,59	6,13	6,12	24,70	24,33
NH ₂	C ₃ H ₇	54,2	159—160	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O	63,72	63,91	6,35	6,60	23,22	22,93
NH ₂	изо-C ₃ H ₇	50,0	183—184	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O	64,07	63,91	7,00	6,60	22,65	22,93
NH ₂	C ₄ H ₉	50,0	174—175	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O	64,96	65,09	7,30	7,02	22,00	21,69
NH ₂	изо-C ₄ H ₉	50,0	176—177	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O	65,36	65,09	7,26	7,02	21,35	21,69
ОН	CH ₃ **	90,0	331—332	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂	60,53	60,82	5,36	5,10	18,99	19,34
ОН	C ₂ H ₅	87,0	304—305	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂	62,48	62,32	5,57	5,66	18,47	18,17
ОН	C ₃ H ₇	80,0	310—311	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂	63,42	63,66	6,45	6,16	17,25	17,13
ОН	изо-C ₃ H ₇	83,3	293—294	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂	63,33	63,66	5,87	6,16	16,97	17,13
ОН	C ₄ H ₉	80,5	283—284	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂	64,75	64,84	6,46	6,61	16,38	16,20
ОН	изо-C ₄ H ₉	83,3	280—282	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂	64,53	64,84	6,37	6,61	16,15	16,20

* По литературным данным [3], т. пл. 202—205°.

** По литературным данным [7], т. пл. 332—338°.

2-Окси-4-амино-5-(*n*-пропоксифенил)пиримидин (Iв, R=C₃H₇). Смесь 1,4 г (0,005 моля) 2-карбоксиэтилмеркапто-4-амино-5-(*n*-пропоксифенил)пиримидина и 5 мл соляной кислоты кипятят в течение 1—2 часов. После охлаждения выпадают кристаллы, которые обрабатывают аммиаком, отфильтровывают и промывают водой. Выход 0,8 г (78%). Проба, смешанная с образцом Iв (R=C₃H₇), полученным по первому способу, не дает депрессии температуры плавления.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXIII. 2,4-ՑԵՂԱԿԱԼՎԱՄ-5-(պ-ԱԼԿՈՔՍԻՖԵՆԻԼ)ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԵՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Ս. Հ. ԽՈՒՐՇՈՒԿՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կառուցվածքի և կենսաբանական ազդեցությունների և եղած կապի ուսումնասիրության նպատակով սինթեզված են 2,4-տեղակալված 5-(պ-ալկոքսիֆենիլ)-

նիլ)պիրիմիդիններ՝ ցիտոզինի և թիոցիտոզինի համանմաններ: α -Ֆորմիլ- α -պլիկոբսիֆենիլացետոնիտրիլները ալկիլմամբ ստացված α -(պլիկոբսիֆենիլ)- β -էթօբսիակրիլանիտրիլները թիոմիզանյութի և գուանիդինի հիդրոքլորիդի հետ ենթարկված են ցիկլացման և այդ կերպ սինթեզված են 2-մերկապտոն-, 2,4-դիամինա-5-(պլիկոբսիֆենիլ)պիրիմիդիններ: 2-Մերկապտոպիրիմիդիններն օքսիդացված են համապատասխան 2-օքսի-4-ամինա-5-(պլիկոբսիֆենիլ)պիրիմիդիններին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. A. Clark, Cancer Res., 1952, 12, 255; G. H. Hitchings, J. Biol. Chem., 1952, 199, 11, 43.
2. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 61 (1967); А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967); А. А. Ароян, М. С. Кіамер, Арм. хим. ж., 20, 218 (1967).
3. P. B. Russel, G. H. Hitchings, J. Am. Chem. Soc., 73, 3763 (1951).
4. P. B. Russel, N. Whittaker, J. Am. Chem. Soc., 74, 1310 (1952).
5. С. С. Гицанов, Структурная рефрактометрия, Москва, 1959, стр. 32, 169.
6. Сб. «Синт. гетер. соед.», Вып. 7, ИТОХ АН АрмССР Ереван, 1966, стр. 79.
7. B. R. Baker, H. L. Kelley, J. Med. Chem., 12, 1039 (1969).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.334

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЦЕМЕНТАЦИИ НИКЕЛЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЖЕЛЕЗОМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ
РАСТВОРОВ

Л. И. ПАХЛЕВАНЯН, А. С. СУКИАСЯН и М. Л. ЕПИСКОПОСЯН

Научно-исследовательский горнометаллургический институт (Ереван)

Поступило 7 IX 1970

Процесс цементации никеля из хлоридных растворов изучен методом вращающегося диска. Доказано, что данная реакция описывается уравнением первого порядка и протекает в диффузионной области.

Выведено уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры:
 $\lg K = -3,73 - \frac{577,4}{T}$. Вычислена экспериментальная энергия активации. $\Delta H =$
 $= 2,64$ ккал/моль.

Рис. 4, библиографические ссылки 4.

Осаждение никеля железом из хлоридных растворов известно давно, однако детальным изучением кинетики и механизма этого процесса не занимались. Цель настоящего исследования—изучение механизма и скорости процесса в гидродинамических условиях, поддающихся расчету.

Методика проведения опытов и обработки
экспериментальных данных

Для проведения настоящего исследования был применен метод вращающегося диска, разработанный Левичем [1]. Преимуществом его является не только возможность получения воспроизводимых результатов, но и проведения исследования в условиях, поддающихся гидродинамическому расчету, а также вычисления абсолютных величин констант скоростей реакций.

Установка для проведения опытов (рис. 1) состоит из стеклянного реакционного сосуда (объем раствора—0,65 л), вращающегося вала мешалки с укрепленным на конце эбонитовым держателем для железного диска (диаметр 20 мм), электродвигателя (МШ-2) и автотрансформатора. Для поддержания постоянной температуры в реакционный сосуд помещался змеевик с поступающей в него водой из термостата. В

реакционный сосуд вводился термометр через отверстие в плотно пригнанной на сосуд эбонитовой крышке. Для точного измерения числа оборотов был установлен электромагнитный тахометр. Химический анализ растворов проводился атомно-абсорбционным методом.

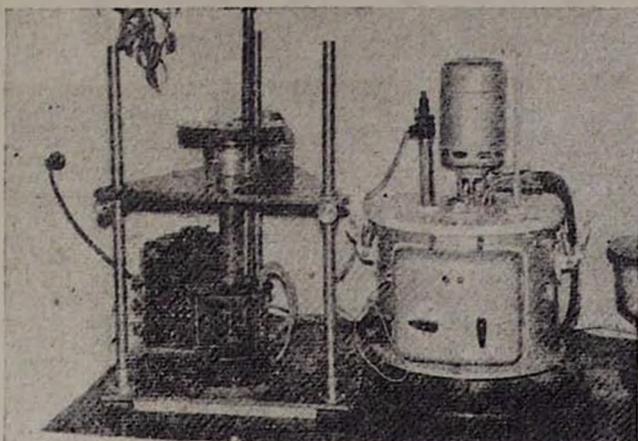


Рис. 1. Установка для исследования кинетики цементации никеля на железные диски.

Поскольку реакция цементации никеля железом протекает на границе раздела фаз (твердой и жидкой), на которой происходит превращение и потребление веществ этих фаз, для обработки экспериментальных данных было использовано уравнение диффузии Нернста-Богуски.

$$K = \frac{2,303 \cdot v}{S \tau} \cdot \lg \frac{C_0}{C}, \quad (1)$$

где K — константа скорости реакции, $л \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$; C_0 — концентрация растворителя в начале растворения, $г/л$; C — концентрация растворителя в конце растворения, $г/л$; S — поверхность диска, $см^2$; τ — время цементации, $сек$; v — объем раствора, $л$.

Уравнение (1) справедливо для процесса, осуществляемого без перемешивания раствора. Согласно гидродинамической теории Левича, при изучении кинетики процесса методом вращающегося диска в уравнение константы скорости цементации нужно включить также скорость вращения диска в степени 0,5 ($n^{0,5}$).

Таким образом, окончательное выражение константы скорости цементации примет следующий вид:

$$K = \frac{2,303 \cdot v}{S \cdot n^{0,5}} \cdot \lg \frac{C_0}{C}. \quad (2)$$

Поскольку ориентир был взят на диффузионный механизм [2, 3], протекающий согласно уравнению реакции первого порядка, для графического изображения экспериментальных данных было использовано преобразованное основное уравнение (2) в виде $\lg C = f(\tau)$

$$\lg C = \lg C_0 - \frac{KSn^{0,5}}{2,303 \cdot v} \cdot \tau = a - b\tau \quad (3)$$

Если отложить на оси X время, а на оси Y логарифмы концентраций цементруемого металла, то получим прямую линию, свободный член которой равен логарифму исходной концентрации металла в растворе, а тангенс угла наклона — « b » равен $\frac{KSn^{0,5}}{2,303 \cdot v}$. Следовательно, зная величину « K », можно вычислить « b » и получить уравнение для вычисления концентрации металла в растворе как функции времени, или, найдя графическим путем « b », можно вычислить « K ».

Экспериментальная часть

Для определения зависимости концентрации никеля в растворе от продолжительности цементации были поставлены опыты при 70 и 90°C, 80 об/мин, $S = 3,14 \text{ см}^2$, $v = 0,65 \text{ л}$, рН = 4,5.

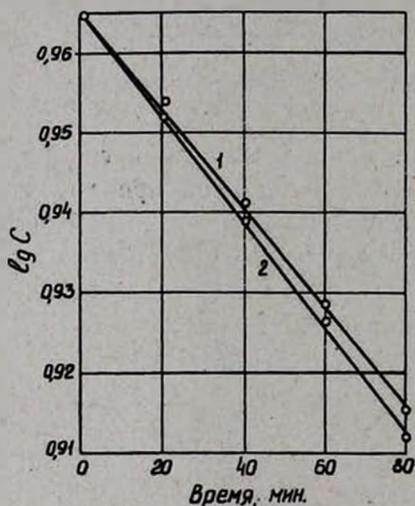


Рис. 2. Зависимость логарифма остаточной концентрации никеля в растворе от продолжительности цементации при 70 (1) и 90° (2).

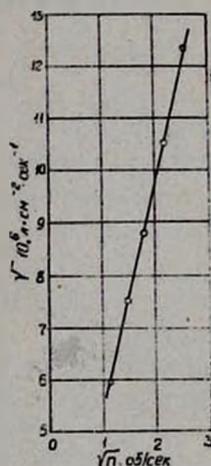


Рис. 3. Зависимость скорости цементации никеля от числа оборотов диска.

На рис. 2 приводится графическое изображение зависимости $\lg C$ от τ . Из данных опытов следует, что $\lg C = f(\tau)$ есть прямая линия; следовательно, процесс цементации никеля железом из исследуемого раствора является реакцией первого порядка и может быть описан уравнениями (2) и (3).

Для изучения влияния числа оборотов диска на скорость цементации никеля были поставлены серии опытов при $n=80, 140, 200, 290$ и 400 об/мин , $T=90^\circ$, исходной концентрации 9,216 г/л, поверхности диска

$3,14 \text{ см}^2$ и $\text{pH}=4,5$. Удельные скорости реакции были вычислены по формуле:

$$V = \frac{2,30}{S\tau} \cdot \lg \frac{C_0}{C}$$

Результаты опытов приведены на рис. 3.

Из приведенных данных видно, что зависимость подтверждается гидродинамической теорией вращающегося диска, т. е. удельная скорость реакции цементации никеля железом пропорциональна числу оборотов диска в степени 0,5.

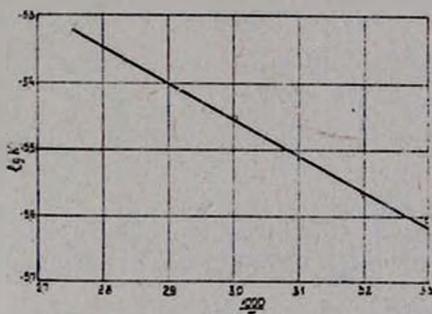


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции никеля от $\frac{1}{T}$.

Повышение температуры является одним из основных факторов интенсификации процесса цементации. Для установления аналитической зависимости между константой скорости реакции и температурой были поставлены опыты в следующих условиях: концентрация никеля $9,216 \text{ г/л}$, $\text{pH}=4,55$; $n=8^{(1)} \text{ об/мин}$; $v=0,65 \text{ л}$, $S=3,14 \text{ см}^2$; температура — 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90°.

На основании результатов опытов был построен график Аррениуса (рис. 4), по которому было найдено уравнение температурной зависимости величины константы скорости реакции цементации

$$K = -3,73 - \frac{577,40}{T} \quad (4)$$

Экспериментальная энергия активации процесса цементации никеля железом из хлоридных растворов была найдена по тангенсу угла наклона кривой Аррениуса

$$\Delta H = \frac{4,5757 \cdot 577,40}{1000} = 2,64 \text{ ккал/моль.}$$

Зависимость скорости цементации никеля от интенсивности перемешивания раствора и невысокое значение экспериментальной энергии активации свидетельствуют о том, что процесс цементации протекает в

диффузионной области. Для подтверждения вышеизложенного приводится сравнение экспериментальной и теоретически рассчитанной величины констант скорости реакции цементации никеля из хлоридного раствора.

Коэффициент диффузии для NiCl_2 в литературе отсутствует, поэтому вычисляли его по известному уравнению Нернста [4] с использованием электропроводностей составляющих ионов: $D = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ при 25° .

$$K = \frac{6,18 \cdot 10^{-4} (2\pi)^{1/2} D^{2/3}}{\nu^{1/6}} = \frac{6,18 \cdot 10^{-4} (2\pi)^{1/2} (1,28 \cdot 10^{-5})^{2/3}}{(8,98 \cdot 10^{-3})^{1/6}} =$$

$$= 1,90 \cdot 10^{-6} \text{ } \partial \text{м}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1/2} \cdot \text{об}^{-1/2}$$

Экспериментальная величина, вычисленная из уравнения (4), равна $2,16 \cdot 10^{-6} \text{ } \partial \text{м}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1/2} \cdot \text{об}^{-1/2}$.

Совпадение этих величин можно считать хорошим.

ՆԻԿԵԼԸ ԵՐԿԱԹՈՎ NiCl_2 ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ՑԵՄԵՆՏԱՑՆԵԼՈՒ ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ի. ՓԱԼԵՎԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՊԻՍԿՈՊՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Աշխատանքում ընդգրկված են այն հարցերը, որոնք կապված են նիկելի NiCl_2 լուծույթից երկաթի միջոցով ցեմենտացման կինետիկայի հետ: Փորձերի մեթոդիկայի հիմքը հանդիսանում է պտտվող սկավառակի մեթոդը, որը մշակել է Լեիլը:

Ապացուցված է և դուրս է բերված ռեակցիայի արագության հաստատունը և նրա կախումը պրոցեսի շերմաստիճանից և խառնելու արագությունից: Գտնված է հաստատունի հավասարումը՝ կախված ռեակցիայի շերմաստիճանից ($\lg K = -3,73 - \frac{577,4}{T}$), որի օգնությամբ հնարավոր է հաշվել ցանկացած շերմաստիճանի համար ($20-90^\circ$) ցեմենտացման հաստատունը:

Կառուցված է Արրենիուսի գրաֆիկը և հաշվված է $\text{NiCl}_2 + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{Ni}$ ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան՝ $\Delta H = 2,84$ կկալ/մոլ: Հետևապես հաստատված է, որ տվյալ պրոցեսն ընդունում է դիֆուզիոն բնույթ, համաձայն առաջին կարգի ռեակցիայի հավասարման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, АН ССР, Москва, 1952.
2. М. Л. Епископян, И. А. Каковский, Цветные металлы, № 10, 1965, стр. 15.
3. М. Л. Епископян, И. А. Каковский, Цветная металлургия, № 1, 1966, стр. 34.
4. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, Москва, 1963.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+547.853.3.

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

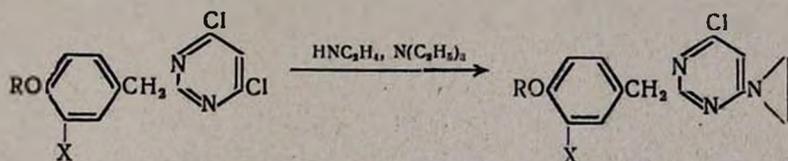
XXIV. СИНТЕЗ 2-(4'-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)- и 2-(4'-АЛКОКСИ-3'-ХЛОРБЕНЗИЛ)-
 4-ЭТИЛЕНИМИНО-6-ХЛОРПИРИМИДИНОВ

А. А. АРОЯН и Р. Г. МЕЛИҚ-ОГАНДЖАНЫАН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 30 XII 1970

Настоящая работа является продолжением исследований, посвященных поиску и изучению новых производных пириимидина с алкилирующими группами [1]. В данном сообщении описывается ряд 2-(4'-алкоксибензил)- и 2-(4'-алкокси-3'-хлорбензил)-4-этиленимино-6-хлорпириимидинов с общими формулами I, II, синтез которых осуществлен взаимодействием соответствующих 4,6-дихлорпириимидинов [2] с этиленимином в присутствии триэтиламина в среде сухого бензола.



I R=CH₃...C₄H₉; X=H; II R=CH₃, C₂H₅; X=Cl.

Реакция хлорпириимидинов с этиленимином впервые изучалась Генри и Хомер [3]. Они показали, что 2-фенил- или 2-алкоксифенил-4,6-дихлорпириимидины (в отличие от 4,6-дихлорпириимидинов), содержащие в положении 5 пириимидинового ядра нитрогруппу, с этиленимином в присутствии триэтиламина в среде инертного растворителя образуют только моноэтилениминопириимидины, а 2,4,6-трихлорпириимидин в этих же условиях образует 2,6-диэтиленимино-4-хлорпириимидин. Эти же авторы установили, что 2-фенил-4,6-дихлорпириимидин с N-литийэтиленимином образует 2-фенил-4,6-диэтилениминопириимидин.

Богодист и Проценко [4] исследовали реакцию 2,4,6-трихлорпириимидина, а также его 5-галогенопроизводных с этиленимином и показали, что в случае использования 10-кратного избытка этиленимина и триэтиламина в абсолютном эфире при 5—25° в темноте в течение длительного времени происходит замещение трех атомов хлора.

В литературе недавно появилось сообщение [6] о попытке синтеза 2,6-диэтиленимино-4-метилпириимидина. Однако, как указывает автор, вследствие неустойчивости этого соединения, выделить его не удалось.

Наши опыты показали, что 2-(4'-алкоксибензил)-4,6-дихлорпириимидины при комнатной температуре с этиленимином в присутствии триэтиламина образуют только моноэтилениминопроизводные. Некоторые из-

них представляют собой белые кристаллические вещества, другие — маслообразные продукты (см. табл.). При хранении от 10 до 15 дней при комнатной температуре они полимеризуются.

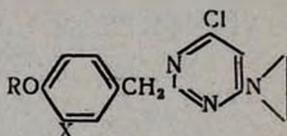
Известно, что диэтилениминопиримидины проявляют более значительную физиологическую активность, чем моноэтилениминопиримидины [6]. Поэтому мы сочли целесообразным синтезировать 4,6-диэтиленимино-2-(4'-алкоксибензил)пиримидины.

Однако, несмотря на то, что 2-(4'-алкоксибензил)-4,6-дихлорпиримидины были введены в реакцию с этиленимином, взятым в десятикратном избытке, попытки добиться удовлетворительных результатов увеличением продолжительности реакции или нагреванием реакционной смеси в закрытой ампуле при 40° оказались безуспешными. Неудачным оказался также синтез диэтилениминопиримидинов с помощью N-литий-этиленимина (полученного в атмосфере азота действием этиленимина на метиллитий [3]), а также с использованием N-калийэтиленимина (приготовленного действием на жидкий сплав калий-натрий этиленимином в атмосфере азота и в среде гептана).

Экспериментальная часть

2-(4'-Алкоксибензил)-4-этиленимино-6-хлорпиримидины (I). Смесь 0,01 моля 2-(4'-алкоксибензил)-4,6-дихлорпиримидина, 1,29 г (1,88 мл, 0,03 моля) этиленимина, 5 г триэтиламина и 50 мл абсолютного бензола оставляют при комнатной температуре 6—7 часов. Затем отфильтровывают гидрохлорид триэтиламина и отгоняют растворитель в вакууме родоспрусного насоса. К остатку добавляют 30 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над сернокислым магнием и после удаления эфира полученные вещества высушивают в вакуум-эксикаторе (табл.).

Таблица



R	X	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %				R _f *
					N		Cl		
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	
CH ₃	H	83,6	масло	C ₁₄ H ₁₄ ClN ₃ O	14,92	15,24	13,14	12,86	0,69
C ₂ H ₅	H	80,2	75—66	C ₁₅ H ₁₆ ClN ₃ O	14,33	14,50	11,96	12,24	0,73
C ₃ H ₇	H	75,4	масло	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ O	13,51	13,83	11,53	11,67	0,75
изо-C ₃ H ₇	H	79,3	масло	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ O	14,01	13,83	12,03	11,67	0,71
C ₄ H ₉	H	81,5	98—99	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ O	12,97	13,22	11,34	11,16	0,76
изо-C ₄ H ₉	H	82,3	масло	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ O	13,14	13,22	11,30	11,16	0,74
CH ₃	Cl	80,7	масло	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O	13,41	13,55	22,57	22,86	0,63
C ₂ H ₅	Cl	83,2	масло	C ₁₅ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O	13,04	12,96	22,11	21,87	0,67

* Хроматографирование проведено в тонком слое силикагель—гипс (система: бензол—этилацетат, 1:1).

2-(3'-Хлор-4'-алкоксибензил)-4-этиленимино-6-хлорпиримидины (II).

Получены аналогичным образом из 0,01 моля 2-(3'-хлор-4'-алкоксибензил)-4,6-дихлорпиримидина, 1,29 г (1,83 мл, 0,03 моля) этиленимины, 5 г триэтиламина и 50 мл абсолютного бензола (табл.).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 22, 623 (1969).
2. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967); 22, 498 (1969).
3. J. Hendry, R. F. Homer, J. Chem. Soc. 1952, 328.
4. Ю. И. Богодист, Л. Д. Проценко, Укр. хим. ж., 32, 1094 (1966).
5. А. М. Бузубева, ХГС, 1968, 157.
6. J. Hendry, R. F. Homer, F. Rose, A. Walpole, Brit. J. Pharmacol., 6, 357 (1951).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 549.73+661.83

О СТРОЕНИИ СЛОЖНЫХ ФТОРАЛЮМИНАТОВ
 ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

При исследовании диаграмм плавкости систем из гексафторалюминатов щелочных металлов [1—3] были обнаружены новые сложные фторалюминаты.

С точки зрения современных квантовохимических предс. авлений возникновение химических связей в них можно представить следующим образом.

При образовании комплексного гексафторалюмината щелочного металла $Me_3(AlF_6)$ в центральном атоме комплекса (AlF_6) , т. е. в атоме алюминия, происходит гибридизация sp^3d^2 . Этим и обуславливается октаэдрическая пространственная конфигурация всей молекулы гексафторалюмината [4]. В атоме алюминия остаются свободными три квантовые орбитали. В процессе взаимодействия двух гексафторалюминатов щелочных металлов, по всей вероятности, свободные квантовые орбитали заполняются парами электронов, которые одновременно осуществляют связь $Al-F$ в молекуле AlF_3 . Возникает нелокализованная химическая связь, благодаря которой образуется комплексное соединение $Me'Me''(AlF_6)$. Подобное объяснение схемы образования сложных фторалюминатов щелочных металлов подтверждается их кристаллической структурой.

По данным И. Наран-Сабо [5], сложные фторалюминаты содержат AlF_6 -октаэдры и более сложные радикалы, возникающие в результате объединения AlF_6 -октаэдров. Единственное исключение составляет криолитонит $Na_3Al_2[(LiF_4)_3]$, имеющий пранатовую структуру с дискретными LiF_4 -тетраэдрами. Однако, кроме атома лития, атом другого щелочного металла не может занять центральное место в комплексе, так как по мере уменьшения склонности центрального атома к устойчивому гибриднему состоянию снижается и устойчивость всего комплексного иона [6]. А в ряду $Li-Na-K-Rb-Cs$ вместе с увеличением размера атома, звиду увеличения энергетического различия соседних орбиталей и уменьшения плотности гибридизируемых облаков, любое гибридное состояние центрального атома становится нехарактерным [6]. Следовательно, в структуре сложных фторалюминатов место центрального атома в комплексном ионе должен занимать атом алюминия, отличающийся склонностью к sp^3d^2 — гибридизации. Именно такой структурой обладают хорошо изученные сложные фторалюминаты $LiK_2[AlF_6]$ и $NaK_2[AlF_6]$ [5].

Во многих случаях координационная формула фторалюмината щелочного металла может не совпадать с эмпирической вследствие возникновения цепей, слоев и каркасов, составленных из связанных между собой общими атомами фтора AlF_6 -октаэдров, что приводит к образованию неорганических полимеров $[\text{Me}'\text{Me}_2(\text{AlF}_6)]_n$ [7].

Г. Г. БАБАЯН
К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН

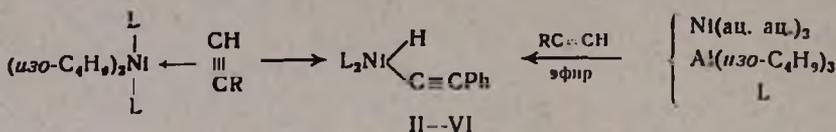
Ереванский государственный
университет

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 20, 503 (1967).
2. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, С. А. Бабаян, Арм. хим. ж., 23, 328 (1970).
3. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, Р. Т. Мкртчян, Арм. хим. ж., 23, 892 (1970).
4. К. Дей, Д. Селбик, Теоретическая неорганическая химия, Москва, 1971, стр. 241.
5. И. Нараи-Сабо, Неорганическая кристаллохимия, Будапешт, 1969, стр. 257.
6. Н. С. Ахметов, Неорганическая химия, Москва, 1969, стр. 131.
7. Ю. С. Черкинский, Химия полимерных неорганических вязущих веществ. Ленинград, 1967, стр. 43.

ЭТИНИЛГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ

Ранее был выделен один из промежуточных продуктов полимеризации ацетиленов—пятикоординационный комплекс типа [1].

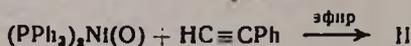


II--VI

I (R=Ph, L=PPh₃)

Темно-бордовый, крайне нестабильный комплекс с фенилацетиленом I при стоянии превращался в желтый продукт. В дальнейшем аналогичные продукты нами получались взаимодействием RC≡CH с Ni(ац. ац.)₂ под влиянием Al(изо-C₄H₉)₃ в присутствии PPh₃. Процесс удовлетворительно протекает в атмосфере азота. Эта методика аналогична методу Вилке [2] приготовления π-олефиновых комплексов Ni(O). Однако получаемые из однозамещенных ацетиленов соединения по свойствам отличаются от π-ацетиленовых комплексов. Это в основном желтые, растворимые в C₆H₆, CCl₄, CHCl₃ и других органических растворителях, сравнительно стабильные на воздухе кристаллические продукты. В отличие от π-ацетиленовых комплексов, искажение геометрии тройной связи в комплексах не происходит. Частота поглощения тройной связи в II—VI аналогична частотам тройной связи в комплексе (PPh₃)₂Ni(C≡CPh)₂ [3]. Поглощение в области ~3300 см⁻¹ (ν≡CH) в спектрах отсутствует.

Полученные соединения были охарактеризованы как продукты окислительного присоединения ацетиленов к фосфиновому комплексу нульвалентного никеля. Поглощение νNi—H(D) в комплексах появляется в виде острых, иногда двойных пиков в области 1830 и 1880, а также 1940 см⁻¹. Комплекс II (R=Ph) был получен также встречным синтезом



Получение II (R=Ph). В 40 мл эфира суспендируется 0,26 г (0,001 моля) перекристаллизованного Ni(ац. ац.)₂, 0,52 г (0,002 моля) трифенилфосфина. При 20° к смеси добавляется 0,002 моля Al(изо-C₄H₉)₃. Цвет раствора из сине-зеленого превращается в ярко-каштановый. Смесь перемешивают при комнатной температуре 0,5—1 час и вводят 0,002 моля фенилацетиленов. Через 10—15 минут смесь фильтруют для освобождения от непрореагировавшего Ni(ац. ац.)₂ и выдерживают сначала при 0—5, затем при 25° в течение суток. Выпавшие желтые кри-

сталлы фильтруют, промывают эфиром и сушат в вакууме. Все операции производят в токе сухого, очищенного азота.

II ($R=Ph$), т. пл. 139—140°; выход 41% (в пересчете на Ni). Найдено %: C 77,7; H 5,0; P 10,0; Ni 9,1. $C_{44}H_{36}P_2Ni$. Вычислено %: C 77,5; H 5,2; P 9,5, Ni 8,6.

Аналогично приготовлены другие комплексы (табл.).

Встречный синтез. II. В 30 мл абсолютного эфира суспендируется 0,52 г (0,002 моля) Ni(ац. ац.)₂, добавляется 1,08 г (0,004 моля) трифенилфосфина, охлаждается до 0° и добавляется 0,006 моля Al(изо- C_4H_9)₃; через полчаса выпадают красно-каштановые блестящие кристаллы $(PPh_3)_2Ni(O)$. Фильтруют в камере азота, промывают эфиром, обработанным азотом, или насыщенным этиленом. К нему добавляют 0,4 мл фенилацетилен, растворенного в 10 мл эфира. Выдерживают сначала при 0°, затем 25° в течение суток. Выход II 26%, т. пл. 139—140°.

Таблица

Соединение	Ф о р м у л а	Выход, %	Т. пл., °С	Цвет	$\nu_{Ni-Cr-CR}$, $см^{-1}$	$\nu_{Ni-H(D)}$, $см^{-1}$
II	$(PPh_3)_2Ni(C\equiv CPh)H$	41	140	желтый	2116	1946
III	$(P\Gamma\Gamma_3)_2Ni(C\equiv CPh)H$	10	115	св. желт.	2143	1876
IV	$(PPh_3)_2Ni(C\equiv CPh)D$	40	145	темн. ж.	2100	1250
V	$(PPh_3)_2Ni(C\equiv C-C(CH_3)=CH_2)H$	37	148	бело-ж.	2116	1884, 1836
VI	$(PPh_3)_2Ni(C\equiv C-CH=CH_2)H$	25	155	серый	2084	1940

Г. А. ЧУХАДЖЯН
З. К. ЭВОЯН

Всесоюзный научно-исследовательский
институт полимеров, Ереван

Поступило 1 X 1970

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, Дж. В. Аветисян, Арм. хим. ж., 23, 860 (1970).
- G. Wilke, G. Herrmann, Angew. Chem., 74, 693 (1962).
- J. Chatt, B. L. Shaw, J Chem. Soc., 1960, 1718.

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 542.91+547.373

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXII. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-ХЛОР-5-АЛКОКСИ-2,3-ПЕНТАДИЕНОВ

С. А. ВАРТАНЯН, Л. Г. МЕСРОПЯН и А. О. ТОСУНЯԻ

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

В работе приводятся результаты реакции алкоксихлоридов с аминами и цианистым калием. Взаимодействием 1-хлор-5-алкокси-2,3-пентадиенов с диметил-, диэтиламинами и анилином получены соответствующие третичные амины. 1-Диэтиламино-5-метокси-2,3-пентадиен (65,9%), т. кип. 71—73°/3 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,8914. 1-Фениламино-5-метокси-2,3-пентадиен (53,5%), т. кип. 137—140°/6 мм; n_D^{20} 1,5711; d_4^{20} 1,0375. 1-Диметиламино-5-этокси-2,3-пентадиен (73%), т. кип. 64—67°/6 мм; n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 0,8664. 1-Диэтиламино-5-этокси-2,3-пентадиен (69,5%), т. кип. 93—5°/7 мм; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,8765. 1-Фениламино-5-этокси-2,3-пентадиен (56,3%), т. кип. 159—160°/7 мм; n_D^{20} 1,5650; d_4^{20} 1,0109.

Действием же на 1-хлор-5-алкокси-2,3-пентадиены газообразным триметиламином синтезированы соответствующие четвертичные аммониевые соли. Хлористый 5-метокси-2,3-пентадиенил-1-триметиламмоний (68,5%), т. пл. 60° и хлористый 5-этокси-2,3-пентадиенил-1-триметиламмоний (57,6%), т. пл. 65°.

Взаимодействием 1-хлор-5-алкокси-2,3-пентадиенов с цианистым калием в растворителе ацетон—спирт—вода получены соответствующие нитрилы. 1-Циано-5-метокси-2,3-пентадиен (65,2%), т. кип. 85—90°/4 мм; n_D^{20} 1,5115; d_4^{20} 0,9197; 1-циано-5-этокси-2,3-пентадиен (58,1%), т. кип. 92—95°/4 мм; n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 0,9698.

Нагреванием нитрилов в абсолютном этиловом спирте, насыщенном сухим хлористым водородом, получены этиловый эфир 1-метокси-2,3-пентадиенил-5-карбоновой кислоты (65,8%), т. кип. 107—9°/6 мм; n_D^{20} 1,5040; d_4^{20} 1,0100; этиловый эфир 1-этокси-2,3-пентадиенил-5-карбоновой кислоты (63,4%), т. кип. 100—104°/5 мм; n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 1,0219. Омылением сложных эфиров 10%-ным раствором едкого натра полу-

ченны 1-метокси-2,3-пентадиенил-5-карбоновая кислота (46,1%), т. пл. 63°; 1-этокси-2,3-пентадиенил-5-карбоновая кислота (48,3%), т. пл. 48°.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Регистрационный номер—2899—71 Дел.
от 23 марта 1971 г.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3

Поступило 27 XI 1969

УДК 542.953+547.284+547.654 :

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЕНАМИНОВ
КОНДЕНСАЦИЯ α - и β -НАФТИЛАМИНОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ
КЕТОНАМИ

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

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

В статье описывается реакция конденсации алифатических кетонов с α - и β -нафтиламинами. Конденсацию проводили в среде сухого толуола в присутствии 1 мл муравьиной кислоты с азеотропным удалением образовавшейся воды из реакционной сферы. В качестве исходных кетонов были использованы диметил-, метилэтил-, метил-, изобутил-, этиламин- и диизобутилкетоны. Конденсацией синтезированных N-алкил- α и β -нафтиламинов с маленовым ангидридом получены не описанные в литературе N- α - и β -нафтил- Δ^2 -пирролин-5-он-4-уксусные кислоты.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ.
Регистрационный номер—2701—71 Деп.
от 23 марта 1971 г.

Табл. 4, библиограф. ссылок 6

Поступило 9 V 1970

УДК 547.7+547.234

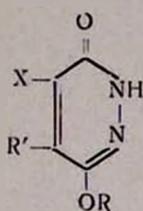
РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
 СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ
 КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

VII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОМ- И ДИБРОММАЛЕИНОВОГО
 ГИДРАЗИДОВ И ИХ СУЛЬФОЭФИРОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ
 РЕАГЕНТАМИ

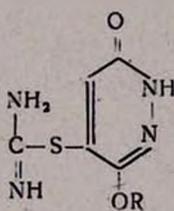
Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

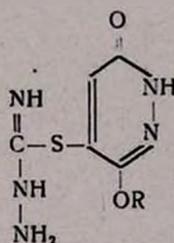
Изучена реакция бром- и диброммалеинового гидразидов и их сульфозэфиров с различными нуклеофильными реагентами. При нагревании гидразидов и их сульфозэфиров с йодистым натрием или роданистым калием в этиловом спирте образуются 5-йод- и 5-тиоцианпроизводные 3-кето-6-оксипиридазина, соответственно (1). При взаимодействии броммалеинового гидразида с тиомочевинной и тиосемикарбазидом образовались бромистоводородные соли, которые были переведены в основания II и III.



I



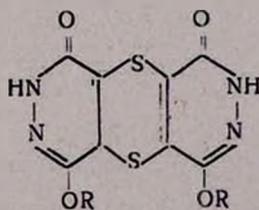
II



III

X=H, Br; R=H, SO₂C₆H₅, SO₂C₆H₄Cl; R'=J, SCN.

Реакция диброммалеинового гидразида и его сульфозэфиров с тиомочевинной и тиосемикарбазидом протекает своеобразно—образуются производные дитина IV.



IV

R=H, SO₂C₆H₅, SO₂C₆H₄Cl.

Реакция с сульфандом натрия практически не идет. Синтезированы соединения I (приводятся R, R', R''; выход в %; т. пл. в °C); H, SCN, H, 72, 150—153; C₆H₅SO₂, SCN, H, 66, 205—206, H, J, H 60, 210—212; H, SCN, Br, 74, 215—217; *n*-C₁₀H₄SO₂, J, H 78, 165—168; H, H, 70, 135—137; H, NH₂, 75, 155—156; C₆H₅SO₂, H, 68, 180—185; C₆H₅SO₂, NH₂, 72, 128—131; H, H, 75, 210—212; H, NH₂, 70, 150—152; C₆H₅SO₂, H, 72, 200—203; C₆H₅SO₂, NH₂, 68, 158—160; Соединения II (R, выход в %, т. пл. в °C); H, 60, 355—357; C₆H₅SO₂, 65, 348—350.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Регистрационный номер—2702—71 Деп.
от 23 марта 1971 г.

Поступило 29 V 1970

УДК 542.91+547.831.2

ПРОИЗВОДНЫЕ ХИНАЛЬДИНА

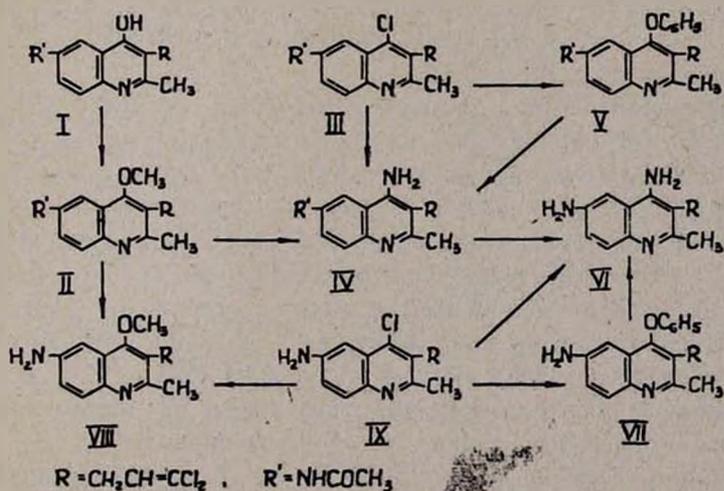
XXII. 3-(γ,γ -ДИХЛОРАЛЛИЛ)-4,6-ДИАМИНОХИНАЛЬДИН

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и Ш. А. САГАТЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Исследованы некоторые превращения 4-окси(хлор)-6-ацетамино)-3- γ,γ -дихлораллил)хинальдина I, приводящие к получению соответствующего 4,6-диаминохинолина (VI).

I синтезировано циклизацией эфира α -(γ,γ -дихлораллил)- β -(*п*-ацетиламинофениламино)кротоновой кислоты, полученного взаимодействием (α - γ,γ -дихлораллил)ацетоуксусного эфира с *п*-аминоацетанилидом. При нагревании с POCl_3 I превращается в 4 Cl-аналог III. При кипячении в феноле II образует 4 OC_6H_5 -производное V; при метилировании I диметилсульфатом образуется 4 OCH_3 -производное II, при аминировании II, III и V ацетатом аммония и аммиаком в феноле—2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-амино-6-ацетаминохинолин (IV), который в присутствии кислот или щелочи деацетилируется, образуя соответствующий 4,6-диаминохинолин (VI). Последний получен также аминированием 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-хлор-6-аминохинолина (IX) и 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-фенокси-6-аминохинолина (VII) аммиаком. Деацетилированием II получен 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-метокси-6-аминохинолин (VIII).



Полный текст статьи депонирован
 в ВИНТИ

Регистрационный номер—2700—71 Деп.
 от 23 марта 1971 г.

Поступило 29 IV 1971

Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ

УСПЕХИ И ПРОВАЛЫ КНУНЯНЦА

(К 65-летию со дня рождения И. Л. Кнунянца)

Если Вы можете держать голову высоко,
Когда все вокруг теряют головы
И обвиняют в этом Вас,
Если Вы можете ждать
И не уставать от ожидания...
Если Вы можете справиться с
С успехом и провалом...
Если Вы можете поставить на карту
Все свои победы и проиграть,
И начать все сначала,
И никогда не промолвить слова
О своем поражении.
Если Вы можете заставить
Сердце, мускулы и нервы
Служить Вам долго...
Если Вы можете заполнить
Одну быстролетящую минуту
Шестьюдесятью секундами смысла...
Тогда Земля и
И все, что на ней—Ваше!

Р. Киплинг

«...Имеющая ось симметрии шестого порядка и $4n + 2$ π -электронов в замкнутой циклической системе с непрерывной цепью сопряжения чередующихся двойных связей фигура была бы самой скандальной личностью в истории органической химии». Но уже в тот момент, когда я спросил: «А что, Иван Людвигович, если одушевить органические соединения, то Вы занимаетесь анатомией, физиологией или психологией фтора?» Даже в тот самый момент, когда отзвучало слово «если»... Когда отзвучало слово «если», «Крючник», висящий справа от окна, в котором полыхнул последний медный блик на куполе Ивана Великого, «Крючник» Савишского на фоне паутины парусов качнулся и стена начала медленно заноситься вправо, освобождая проход.

Входящим не было числа. Глаза Ивана Людвиговича разжигались огнем восхищения.

!! не успевал приветствовать многочисленных знакомых по ИНЭОСу. Фторированный кетен и его димеры, гексафторацетон и устойчивые гем-диамины...

Иван Людвигович в синем спортивном костюме носился, играя несколько шахматных партий в гостиной и одновременно—в бридж в кабине с группой дьюаровских и ладенбургских бензолов. Я с удивлением заметил среди них и дьюаровский пиридин и азашпризман, синтезированные недавно Хасцельдином. Слева у стены с французскими импрессионистами что-то выговаривал капролактам немного смущенному Карозерсу. В прихожей задумчивый Муассан склонился над часами Лепота, рассматривая французскую вязь: «Кем бы ты ни был и где бы ты ни был—вот твой единственный хозяин».

Но тут заполняющие все гул и запахи стали меркнуть в бое разом ударивших полночь часов. Время сгущалось прямо перед окном четырнадцатого этажа и пластами тумана опадало на Котельническую.

«Крючник» снова висел в паутине шарусов, а на столе лежал тот же лист со вписанной в него жесткой клеткой дилеммы, в которую я был загнан час назад.

Вчера было 4 июня 1971 года. Только теперь я вспомнил, что пришел не для многочасовых химических разговоров, а с поздравлением—Ивану Людвиговичу исполнилось 65 лет.

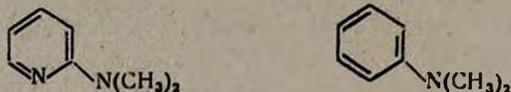
45 из них—это 250000 часов научного действия: эксперимента в лаборатории и на заводах, оттачивания своего предмета при донесении его в лекциях, вникания в многообразные области, где надо понять химический смысл событий, осмысления знаний, добытых сотрудниками и непрерывного порождения идей, воплощаемых в оптимально реализуемый эксперимент.

Майским утром 1926 года Коровий Брод (ныне 2-я Бауманская) был самым прекрасным местом Москвы. Слева за главными корпусами МВТУ разливалась только что явившаяся бриллиантовая зелень Лефортовского парка. Химический корпус вырывался из фиолетового дыма берез. Туда через поток красок и запахов несло сердце и тело бывшего подручного слесаря Грозненских нефтепромыслов—студента третьего курса. Туда, на второй этаж дома № 10, откуда исходил еле уловимый здесь характернейший на свете аромат пиридина, прелесть которого не разделяют даже многие химики. Через секунду после первого священнодейственного движения звонаря язык кокнулся колокола Елоховской церкви, а еще через пять секунд первая волна тугого звука, завихрившись на крыше алкалоидного завода и проследовав по пути студента, застигла его у парадного будущей Академии химзащиты, в которой ему через 13 лет предстоит возглавить химическую кафедру. Юноша выкинул черным пранатом вспыхнувшие глаза, одним махом преодолел два зигзага двух пролетов и скрылся за дверью химического корпуса, а еще через две секунды—на 250000 часов—за дверью химической лаборатории.

Химия азотистого аналога бензола сначала приобретала зыбкие очертания на лекциях А. Е. Чичибабина. С началом эксперимента она обретет связи с формулами других существующих и еще неизвестных классов соединений и оживет для студента. Теперь выписанная, домыс-

ленная или напечатанная химическая формула вмиг обрастает десятками стрелок возможных и невозможных превращений, десятками нитей, связывающих твой и ее электронные мозги. Всем поэмам и драмам быть теперь писаными на непереваемом ни на один другой—языке химических формул. И никому не дано знать, сколько, кроме отсчитанных 250000 часов бдения, они будут грезиться и во сне.

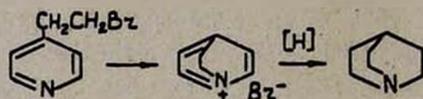
Первая работа студента—сравнение α -диметиламинопиридина с диметиланилином:



дала неожиданный результат—пиридиновый аналог не нитрозируется и не вступает в реакции азосочетания—характернейшие превращения диметиланилина.

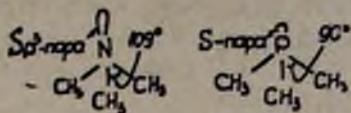
Возрастающие знания порождают натиск идей, страсть порождает быспродействие. И гнать, гнать эксперимент будет полуночный студент... и 31 декабря 1927 года первая работа будет отправлена в редакцию «Журнала русского физико-химического общества».

В 1928 году студент становится ассистентом А. Е. Чичибабина. С тех пор нашедшие Кнунянца навсегда будут заражаться его азартом исследователя. Студент М. И. Кабачник, проходивший практикум у Кнунянца и наработывавший 300 г α -аминопиридина на контрольной задаче, был свидетелем первого провала Кнунянца—попыток безумного, с точки зрения современного химика, синтеза хинуклидина по схеме:

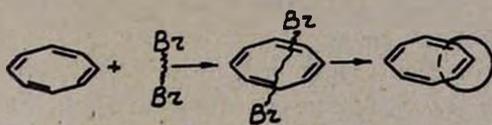


Ассистент первого года и студент мечтали слету синтезировать хинин, алкалоид, для выяснения строения которого потребовалось почти 100 лет; синтез его удался только 15 лет спустя Р. Вудворду.

Через 40 лет академик М. И. Кабачник будет открывать третью Всесоюзную конференцию по фосфорорганической химии в большой аудитории ИНЭОСа, а еще через два года в Малой аудитории ИНЭОСа он задаст мне вопрос о «раздвигании ног у фосфора». И я с ужасом пойму, что он давно вынашивает мою самую сокровенную мечту. Ведь создание жесткой молекулы, в которой углы при атоме фосфора будут раздвинуты на 109° —означает превращение его в азот. Ибо «мертвая» фосфорная электронная пара, имеющая почти чистую s-гибридизацию, при этом должна стать sp^3 парой, как и в обычном аминном азоте. Вся химия такого фосфора должна резко измениться и стать схожей с азотной химией.

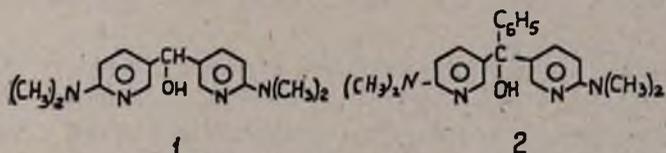


Да простит Мартин Израилевич мои домыслы, что истоки этой идеи восходят ко второму этажу химического корпуса, на Коровий Брод, к безумию синтеза хинуклидина. В том же корпусе, на том же этаже ровно за 15 лет до того, как был задан вопрос о «раздвигании ног», я приду к Ивану Людвиговичу с идеей о циклах, соединенных, как звенья цепи, и окажется, что здесь же 25 лет назад он не фантазировал, а пытался получить такие соединения циклизацией дибромалкана внутри циклооктатетраена по реакции Вюрца:

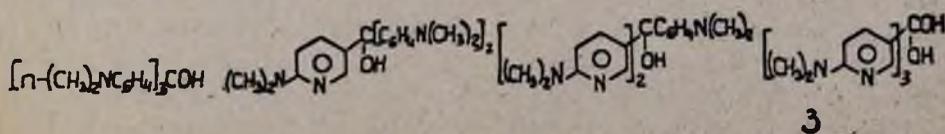


Эта попытка кончилась провалом из-за малого размера циклов. Проблема построения подобных соединений—катенанов (от латинского catena—цепь), была решена в апреле 1964 года А. Лютпрингхаузом и Г. Шилом блестящим синтезом катенана 26,28, построенного из 26- и 28-членных циклов, а затем—трехзвенного катенана 26, 56, 26 в 1969 году. Но это не успокаивало щемящей боли утраты, которая не ослабевала всякий раз, когда кто-то делал то, что очень хотелось сделать самому. Отсюда, видно, и берется отнесение в разряд провалов Киунянца тех, сделанных не им, замечательных работ, которые попадают в самый центр круга его интересов.

Яркие различия диметиланилина и α -диметиламинопиридина выявились при переходе к пиридиновым аналогам дифенил- и трифенилметановых красителей. Киунянец получает пиридиновые аналоги гидрола Михлера (1) и малахитовой зелени (2):

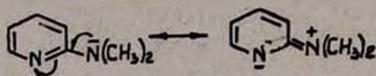


и снова странный результат—эти соединения, в отличие от подобных углеродных, не окрашиваются в кислой среде. Позднее он получает все возможные пиридиновые аналоги кристаллвиолета:



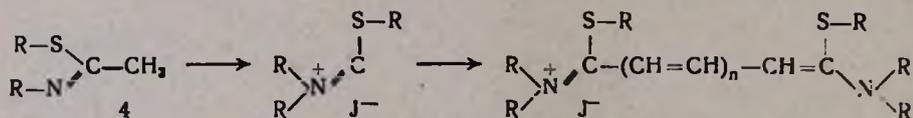
обладающие нормальными свойствами красителей.

В пиридиновых аналогах эффект диметиламиногруппы гасится конкурентным взаимодействием с атомом азота в ядре аминопиридина:



В результате нет повышения электронной плотности в 5-ом положении α -диметиламинопиридина и потому затрудняются реакции электрофильного замещения. В итоге не оподвигивается гидроксил в пиридиновых гидроле Мишлера (1) и малахитовой зелени (2) и потому они не окрашиваются в кислой среде. И только присутствие трех таких конкурентноослабленных группировок в пиридиновом аналоге кристалвиолета оказывается достаточным для активации гидроксила в карбиноле (3), окрашиваемого в кислой среде.

Суть этих и многих других результатов удалось понять с использованием теории резонанса. Это относится к обширным исследованиям карбоцианиновых красителей с открытой цепью—предмету докторской диссертации 33-летнего Кнунянца. А 33 года спустя, просматривая в Академии пожелтевшие оттиски статей по карбоцианиновым красителям, я услышу подробные объяснения Ивана Людвиговича дипломнику о том, как высушить красный фосфор (можно и в сушильном шкафу), в какой пробирке и в каких пропорциях смешать его с серой, как удобнее держать, нагревая, пробирку—смесь вспучится с шипеньем и превратится в пятисернистый фосфор. Точно так получал его Кнунянец 33 года назад, создавая новый класс соединений, эфиры N-алкилимидотиоуксусной кислоты (4), давшие новые ценные фотосенсибилизаторы, расширившие область



очувствления фотоэмульсий от всей видимой до инфракрасной области спектра.

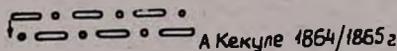
В цианиновых красителях наиболее ощутима условность канонической формулы. С удлинением полиметиленовой цепи особенно обостряется несоответствие свойств молекулы ее описанию формулой с чередующимися одинарными и двойными связями. И Иван Людвигович, несмотря на жесточайшие протесты, выписывает кривые стрелки и крайние структуры, указывающие истинное электронное распределение в молекуле.

В смутные для теоретической органической химии 1950—1954 гг., когда буквально все теряли головы, Иван Людвигович спасал рациональное начало теории мезомерии и резонанса для русской химии.

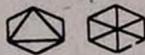
Недавние близкие друзья, сделавшие так много вместе, И. Л. Кнунянец и Г. В. Челинцев разошлись тогда на теоретические полюса и в 1954 году на наших глазах схлестнулись на открытом диспуте в Ака-

демии в непрощающем споре. «Я ответственен за органическую химию»—гудел Геннадий Владимирович, а Иван Людвигович наносил удары, довод за доводом, из той же органической химии, не зная сбою на четвертом и пятом последовательном подчинении. (Потом эта удивительная власть над сложноподчиненными придаточными предложениями всегда будет поражать меня на его лекциях). Врежется навсегда и еще много раз прозвучит для меня его заключительная фраза на диспуте: «Бензол должен иметь выделяемые индивидуальные валентные изомеры, которые по причине этого индивидуального существования не имеют никакого отношения к его, бензола, собственной электронной структуре».

Из конденсата Лондонского осветительного газа Майкл Фарадей в 1825 году выделит прозрачную, подвижную, горящую коптящим пламенем жидкость. 9 лет спустя Митчерлих в Париже извлечет из розного ладана бензойную кислоту и при направлении ее с известью получит ту же самую жидкость, которая по названию ладаносного растения *Styrax benzoin* будет наречена бензолом. «Имеющая ось симметрии шестого порядка и $4n + 2$ π -электронов в замкнутой циклической системе с непрерывной цепью сопряжения чередующихся двойных связей фигура была бы самой скандальной личностью в истории органической химии...» 25-ноября 1869 года Август Кекуле в Гентском университете выскажет гениальную догадку о симметричной циклической структуре бензола и посеет черные жестокие споры на долгие времена:



A Kekulé
1865/1866z



A. Klaus
1867z



Dj. D'Arce
1867z



A. Ладенбург
1869z, "призма"



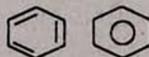
G. Аристроне
A. Байер
1887z



H. Тиле
1899z



E. Хюккель
1937z, "бензобалан"



1971z

И только в 1962—1963 гг. молодой профессор Стэнфордского университета Юджин ван Тамелен получит дьюаровский бензол и убедится

в том, что он ничего общего не имеет с бензолом обычным, превращаясь в него за полчаса при нагревании до 90°C . А ровно через 100 лет после доклада Кекуле в Гентском университете и через 10 лет после диспута в Академии 25 ноября 1869 года в том же Гентском университете доктор Вийе из Брюсселя сообщит о синтезе стабильных бензолов Кекуле, Дьюара, Ладенбурга и Хюккеля, которые могут превращаться в бензол Кекуле при нагревании и получаться из бензола Кекуле при ультрафиолетовом облучении. Эти, разделенные веком, события совместятся еще раз, когда в 22-ом номере *Chemical Communications* за 1970 года я увижу описание синтеза Дьюарового и Ладенбургского пиридинов. И вновь появится глухая досада, что синтез этот сделан не очарованным запахом пиридина, пробежавшим 44 года назад по Коровьему Броду студентом, а нынешним конкурентом Кнунянца в химии фтора Р. Хасцельдином.

Ровно 38 лет тому назад по заявке от 4 июня 1933 года было выдано авторское свидетельство № 35837 на способ получения 2-амино-5-диэтиламинопентана. Ацетобутиролактон, лактон Кнунянца, и поныне является ключевым реагентом для построения многих лекарственных соединений, например, витамина B_1 . В 1937 году Иван Людвигович своими руками пустил в Старой Купавне завод «Ажрихин», давший стране всем известное лекарство от малярии. Теперь это мощнейший фармацевтический комбинат, производящий все, вплоть до стероидных препаратов.

Целью большой серии работ по химии меркаптоаминокислот, начатых в ЛАСИНЕ в 1954 году, было, конечно, решение проблемы синтеза пенициллина. Интереснейшей находкой здесь было получение β -тиолактонов и, в особенности, α -ацетиламино- β -пропиотиолактонов, позволяющих вводить меркаптоаминокислоту в пептидную цепь без предварительной защиты меркаптогруппы. Но, когда уже вырисовались подходы к построению непреступной бициклической системы драгоценного антибиотика, это одно из центральных направлений лаборатории провалилось... 27 августа 1959 года в типографии «Журнала Американского Химического Общества» будет набран заголовок экстренного сообщения Дж. Шихана «Полный синтез пенициллина».

В последующем эти работы приняли не менее важное направление. Они дали новые радиозащитные препараты и привели к созданию нового принципа построения противораковых веществ. Если канцеролитическую группу присоединить к пептиду, препарат теряет токсичность и приобретает специфичность, превращаясь поистине в волшебную пулю.

Четвертый, принятый на вооружение в клиниках нашей страны, противораковый препарат ЛОФЕНАЛ создан И. Л. Кнунянцем и О. В. Кильдишевой.

В начале войны, когда огнем и кровью будет поставлен вопрос «быть или не быть» — в августе 1941 года И. Л. Кнунянец вступит в партию.

В 1942 году, когда Академия переведется в Среднюю Азию, Иван Людвигович будет три недели добираться долгими поездками войны за семьей, эвакуированной в Ставрополь, и еще две недели с двумя боль-

ными детьми через Махачкалу в Баку. В черной ветреной бакинской ночи, запахнув детей шинелью, полковник Кнунянц вспомнит далекие годы этого города его детства. Обыск в доме и арест отца—председателя стачечного комитета Баку Людвиг Кнунянца. Центр подпольной работы—Черногородскую больницу, где мать Ивана Людвиговича работала врачом и где он часто встречался с тогдашним фельдшером этой больницы Серго Орджоникидзе. И последнее слово Б. Кнунянца в Московской судебной палате 30 марта 1905 г. перед ссылкой в Обдорск... вы беретесь судить революционера в то время, когда на дворе революция, вы беретесь защищать режим, который осужден на гибель... Судите ж, г.г. судьи, а нас с вами революция рассудит.

С фронта поступают донесения о применении немцами отравляющих веществ. В феврале 1942 года вызов в Моккву и для расследования на передовую под Мерепфу.

На месте утверждают, что несколько человек поражены ипритом. «Где пострадавшие?» «Поверьте, товарищ полковник, что это так. Пострадавшие в 3 км отсюда, но туда не добраться, участок непрерывно обстреливается».

Но Кнунянцу нужны доказательства. Не поверить, а убедиться самому.

Он еще не знает, что после войны в Германии будет найдено 25000 т иприта, 2000 т азотного иприта, 12000 т еще не известного под Мерепфой «табуна», а к концу войны будет производиться 600 т в месяц зарина. И еще не будет знать полковник Кнунянц всей меры ответственности проводимой экспертизы. Но добываясь истины, как всегда и во всем, словно в лаборатории, он потребует белый халат и преодолет под минометным огнем искрящуюся колесом трехкилометровую бесконечную снежную полосу. И убедится, что мнимое ипритное поражение есть конъюнктивит от неустанныго наблюдения за противником в лучах яркого февральского солнца. А поверь тогда Кнунянц и подтверди ошибочное донесение...

«Капролактam не полимеризуется при 210° ни в присутствии, ни в отсутствии катализаторов»...

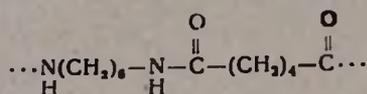
Уоллес Карозерс.

В годы войны, когда появилась безотлагательная необходимость в полимерных материалах, И. Л. Кнунянц заставил полимеризоваться капролактam и получил самый известный полимер—капрон.

В 1928 году компания Дюпон де Немур возьмет талантливового выпускника Иллинойского университета Уоллеса Карозерса, который посмотрит на шерсть как на полиамид

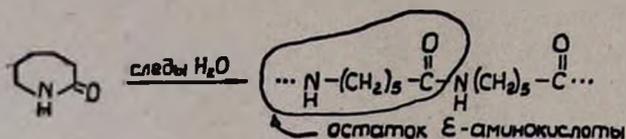


и спросит: «А почему обязательно α -аминокислоты?» и в 1935 году делает нейлоновое волокно:



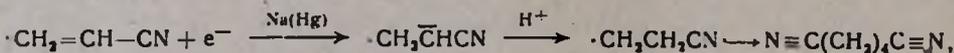
Но Карозерс не сможет copолимеризовать заманчивый по простоте и доступности капролактамы при нагревании ни в присутствии, ни в отсутствии катализаторов в открытом сосуде.

В 1943 году Кнунияц получил полимер, нагревая капролактамы в запаянной ампуле. Успеху способствуют следы воды, которая при нагревании в открытом сосуде просто испаряется.



22 ноября 1945 года поступит в «Журнал общей химии», а в 1947 году выйдет первая публикация по полимеризации капролактама, в которой доказан ступенчатый механизм полимеризации.

Многолетним штурмом после двух, казалось бы безнадежных, провалов была взята крепость замечательной гидродимеризации акрилонирила. Сначала под действием амальгамы натрия в серной или фосфорной кислоте, а затем непрямым электрохимическим восстановлением удалось в одну стадию и с высоким выходом превратить дешевый акрилонитрил в ценнейший продукт:



из которого легко получают адипиновую кислоту и гексаметилендиамин—материалы для синтеза Карозерского нейлона. Сейчас этот самый прогрессивный способ получения нейлона широко реализован в промышленности.

Интерес к полимеризации не прекращается на всех этапах исследования и с новой силой обостряется при переходе к фторорганическим соединениям, на основе которых в лаборатории Кнунияца построены материалы широчайшего спектра свойств.

«Вещества с алмазным сердцем и шкурой носорога».

Джозеф Саймонс

«Каждый раз при получении фторорганического соединения Вы должны ожидать зрыва или отравления».

У. А. Шеппард, К. М. Шартс

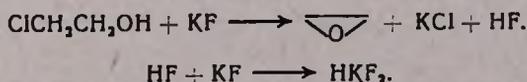
После того, как в 1810 году Гэмфри Дэви получит хлор электролизом раствора хлористого натрия, Ампер выскажет предположение о родстве кислоты, полученной Шееле действием H_2SO_4 на флуорит (CaF_2), и о существовании нового элемента—фтора. И начинается 76-летняя война за извлечение фтора, в которой будут сражаться Дэви и Ампер, Фарадей и Гей-Люссак, братья Нокс и Фреми и другие, многие из которых станут жертвами токсического действия фтора и взрывов. И только в 1886 году Анри Муассан электролизом плавиковой кислоты в присутствии KF в платиновом электролизере при охлаждении до -23° получит бледно-желтый газ—фтор. Фтор, бурно реагирующий почти со всеми элементами и органическими соединениями; фтор, в струе которого бледно-фиолетовым пламенем горит вода: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}_2 = 4\text{HF} + \text{O}_2$. Продуктом этого необычного горения является кислород!

Киунианц не мог не заинтересоваться химией этого удивительного элемента и начнет заниматься ею еще в 1941 году. Тогда он еще не будет знать, что UF_6 окажется единственным летучим соединением урана (это газ при температуре выше 56°). Это соединение, благодаря возможности диффузионного разделения урана, решит успех Манхеттенского проекта после того, как в 1940 году Джозеф Саймонс догадается дать на испытания 2 мл ополна фторированного гептана. Фторуглероды, под шифром «вещества Джо», окажутся единственными устойчивыми к действию фтора и UF_6 материалами и решат технологическую проблему атомной бомбы.

Быстрый прогресс был здесь возможен потому, что фторорганическая химия, заложенная еще в 1863 году автором «Князя Игоря» профессором А. П. Бородиным синтезом первого фторорганического соединения—фтористого бензоила $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$, развивалась неутомимыми Свартсом и Отто Руффом.

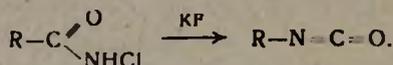
Фтор будет причастен и к не менее значительному событию оживления инертных газов. В 1962 году Нейл Бартлетт с удивлением обнаружит образование соединения с положительно заряженным кислородом $\text{O}_2^+ \text{PtF}_6^-$, обратит внимание на то, что потенциал ионизации «инертного» газа ксенона еще ниже, чем у кислорода, попытается подобным образом ионизовать ксенон и оживит этот бывший инертный газ, вовлекая ксенон в первую химическую реакцию с гексафторидом платины: $\text{Xe} + \text{PtF}_6 \longrightarrow \text{Xe}^+ \text{PtF}_6^-$.

Удача пришла к Ивану Людвиговичу в одной из первых же работ по фторорганической химии. При попытке замещения хлора на фтор в этиленхлориде путем нагревания с безводным фтористым калием наблюдалось количественное превращение в окись этилена:

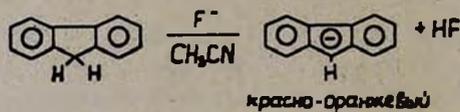


Это была замечательная находка, сразу же был понят ее смысл. «Щелочные свойства KF настолько сильны, что с его помощью представ-

ляется возможным отщепление HCl из галонидных соединений с образованием олефинов. Так, борнитрилхлорид при нагревании с безводным KF образует камфен с почти количественным выходом (И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, Э. Г. Быховская, ДАН СССР, 57, 49, 1947). Фтористый калий как мягкий щелочной агент приобрел громадное значение и обширное промышленное применение как катализатор реакций Кневенегеля, Михаэля, декарбоксилирования и даже реакции Гофмана:



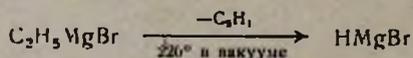
Щелочные свойства KF —это основополагающее явление. Для меня оно сопоставимо с открытием таких первоначальных реакций, как горение древесины и угля. Оно вскрывает самые глубинные основы «психологии» поведения фтора. В последнее время развитие этой работы в лаборатории Кнунянца привело к фантастическим результатам. Оказывается, в безводной среде HF —очень слабая кислота, а ионные фториды настолько мощные основания, что по силе воздействия на вещества с отрывом протона сравнимы с магниевыми и даже литийорганическими соединениями! Типичный щелочной индикатор фенолфталеин под действием KF в апротонных растворителях принимает интенсивную красно-фиолетовую окраску. И даже с флуореном фториды ведут себя подобно гидриду натрия:



Эти наблюдения открывают широчайшие возможности новых превращений. Щелочные свойства KF Иван Людвигович считает одной из самых дорогих своих находок.

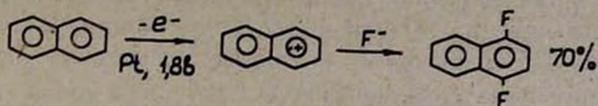
Другая, внешне простая, его давняя мечта—вовлечение HI в реакцию Гриньяра. «Чем это не Гриньяр? это же будет чудо-восстановитель!»

Недавно мне попадает забытая работа 20-летнего Роберта Вудворда, в которой он в 1938 году в Массачусетском технологическом институте подобный реактив Гриньяра HMgBr получает по-другому:



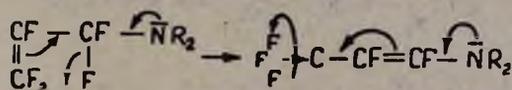
и восстанавливает им бензофенон до бензгидрола.

Своеобразные «психологии» поведения фтора использовано в лаборатории Кнунянца для нового электрохимического метода введения фтора в органическую молекулу при потенциалах, когда фтор еще не окисляется, а органическая молекула теряет электрон на аноде, превращаясь в катон-радикал, и подхватывает из среды ион фтора:



Громадной работой Кнулянца с сотрудниками создана картина химического поведения фторолефинов, расширяющая понимание явления сопряжения в органической химии и распространяющая его на такие типы связей, о взаимодействии которых нельзя было и подозревать.

«Должны существовать перегруппировки, движущей силой которых будет сопряжение со связями С—F. Таня, Боря, Лева, Юра (теперь это известные исследователи, доктора химических наук Н. П. Гамбарян, Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, Ю. А. Чебурков), давайте искать систему с оподвиженным фтором, чтобы в результате его миграции возникала сопряженная CF_3 -группа. И такая система находится:



Начали оживляться фторолефины... И все чаще и чаще являются они на 14-й этаж, на Котельническую, да и не только туда...

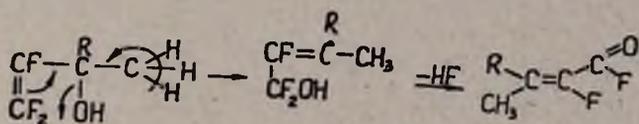
«Эсфирь Пригорьевна, Вы только послушайте, как написано!».

И читается безграмотная диссертация: ...добавляют алилиловый спирт в растворе бензола».

«Скажите, это по-русоки? В растворе бензола, в чем? Почему не в бензольном растворе?» и кромсается диссертация и исхлестывается ро-черками на полях: предложение без подлежащего, без сказуемого, а это—совершенно ясная вещь и нечего объяснять ее на целом листе, и размахивается во все поле пометка «Лощади кушают сено». «Ах, какую запороть реакцию». Вы посмотрите только что он пишет. Как Вы думаете, не пойдет эта алилильная перегруппировка?».

И отшвыривается обескровленная диссертация.

«Рафаил (теперь д. х. н. проф. Р. Н. Стерлин), а может быть у нас пойдет алилильная перегруппировка? Это же видимость, что в ней нет выигрыша. Смотрите, новый алилиловый спирт моментально выкидывает HF и дает совершенною сопряженную систему».



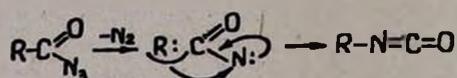
Дипломники, аспиранты, сотрудники, все входящие вовлекаются в разговор с заполнившими кабинет-лабораторию одушевленными фторолефинами.

Сравнивается сопряжение CF -группы с обычными сопрягающимися с двойной связью функциональными группами, получаются карбанионы, стабилизированные сопряжением с CF_3 -группой. «Если общая схема

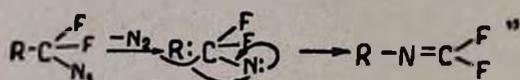
рассуждений верна, то группа CF_2 должна быть аналогом группы $\text{C}=\text{O}$. И опять оживающие в большем числе фторолефины раздвигают стены 14-го этажа на Котельнической, вихрем проносятся по залу заседаний на Ленинском проспекте, 14, врываются с весенним ароматом с бывшего Коровьева Брода в распахнутое окно аудитории.

И замолкнет на секунду генерал на механизме перегруппировки Курциуса. И побежит радостными складками улыбка по его лицу... После перерыва лекцию продолжит адъюнкт Фокин (теперь член-корр. АН СССР А. В. Фокин).

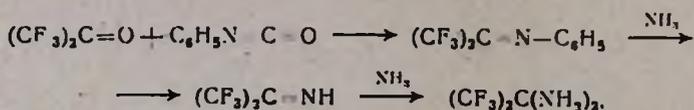
«Эсфирь Григорьевна, Георгий Александрович (теперь доктор хим. наук Г. А. Сокольский) я сейчас прервал лекцию потому, что срочно надо проверить следующее. Если перегруппировка Курциуса азидов кислот дает изоцианаты:



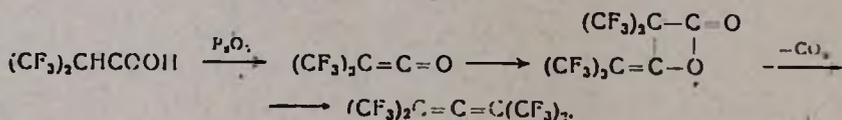
α -Моногидроперфторалкилазидов мы должны получить карбил-аминофториды:



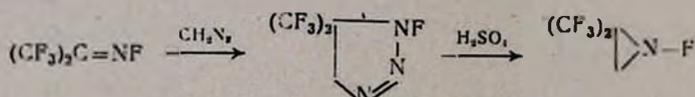
Так, шаг за шагом возникают подходы к неимеющим аналогий в природе и в обычной углеводородной химии стабильным имидам и геминальным диаминам на основе гексафторацетона:



устойчивым кетену, его димеру и аллену



выдерживающему концентрированную серную кислоту и нагревание на открытом пламени а. иридину:



И вслед за прошлыми набегами на перфторвинильные производные Al, Mg, Hg и элементов V группы в ИНЭОСе уже распаивается новое направление химии перфторалкильных производных элементов I, II, V, VI групп таблицы Менделеева.

Сотрудники замечательных коллективов в Академии и ИНЭОСе— это люди, нашедшие Кнунянца, чтобы навсегда заразиться его увлеченностью, требующей безотлагательности научного действия.

Кнунянец не может быть равнодушным. Гнев его не знает пощады, а восхищение не имеет границ, будь то его сотрудник или совершенно незнакомый человек. Пример тому— восторженное отношение к работам по химии стабильных радикалов в ИХФ АН СССР.

Невозможно и равнодушное отношение к Кнунянцу. Его можно только любить, ненавидеть или бояться.

«А что, Иван Львович, если одушевить органические соединения, то Вы занимаетесь анатомией, физиологией или психологией фтора?».

«Конечно, психологией!» Психологией самых тонких черт поведения этих самых странных существ, населяющих фторорганическую химию.

«Эсфирь Григорьевна, Женя, Игорь, Юра... (теперь известные исследователи, кандидаты хим. наук Быховокая Э., Рохлин Е., Рожков И., Зейфман Ю.)! Почему вы думаете, что не пойдет эта реакция? Куда же ему деваться, перфторпропилену. Погрейте до 200° и пойдет, только осторожно».

И загружаются и заворачиваются плотно бомбочки из пушечной стали.

Нет-нет, да и прогремят взрывы на улице Вавилова и на бывшем Коровьем Брде.

Это изучается психология поведения фтора на холоду и при напряжении, в воде и абсолютно безводной среде, при электролизе и ультрафиолетовом облучении.

Родись Иван Львович немного раньше и он был бы пламенным революционером, как его дядя Богдан Кнунянец. Выращивай он виноград в Араратской долине или будь виноделом и мы отмечали бы 250000-часные деятельности создателя невиданных сортов винограда и оживляющих вин. Но посчастливилось химии, где Кнунянец сделал то многое, что не умещается, чтобы здесь сказать.

Ըճգիւստուր և ֆիզիկական բիւրիա

Յ. Ա. Ալազանյան, Ռ. Ք. Գրիգորյան, Վ. Ս. Բաղայան — *Կենսաբանորեն ազդեցիկ միացութիւնները մասս-սպեկտրները*: V. 7-Գիւլիլիւմիւնադրոպանոլները մասս-սպեկտրաչափական ուսումնասիրութիւն 105

Անօրգանական և ածալիսիկ բիւրիա

Ս. Հ. Աճեմյան, Հ. Գ. Բարսեղյան — 20°C-ում $Rb_2O-SiO_2-H_2O$ սխառմի լուծելիութեան ուսումնասիրութիւն 169
Ռ. Տ. Մկրտչյան, Ս. Ա. Բարսեղյան, Հ. Գ. Բարսեղյան — Նիկէլի նիտրատների սինթէզ և առաջացման կինետիկան 173

Օրգանական բիւրիա

Ս. Տ. Բարսեղյան, Վ. Ա. Եկույան, Ս. Ա. Ավետիսյան, Հ. Լ. Մնջոյան — *Մ-պ-Ալիզոքսիֆենիլ-, Մ-պ-Ալիզոքսիֆենիլիւթաթթուների և նրանց իմիդների կոնֆորմացիա և դիպոլ մոմենտներ* 178
Հ. Ա. Տրանգուչյան — *Հոմոստրոֆիկների ամինաածանցյալների սինթէզ* 485
Հ. Լ. Մնջոյան, Լ. Մ. Պետրոսյան, Ն. Ս. Հակոբյան — *Երկհիմն կարբոնաթթուների ածանցյալները*, XXXVI. 3-(պ-Ալիզոքսիֆենիլ)զլուտարիմիդներ 492
Շ. Հ. Բաղայան, Ա. Ն. Ստեփանյան, Ա. Հ. Գևորգյան — *Չհազեցած միացութիւնների սինթէզ և նրանց մի շարք փոխարկումները* 198
Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Ս. Նորսիսյան, Լ. Հ. Ավետիսյան, Վ. Ն. Ժամազարդյան, Հ. Պ. Մկրտչյան — *Թթվածին պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ 4-ալիզոքսիների ստացում* 303
Ա. Գ. Թեքլյան, Ս. Պ. Ավագյան, Գ. Տ. Թադևոսյան — *Ինզոլի ածանցյալներ, Ինզոլապիրիդ-ազոպիրինային շարքի հիմքեր* 309
Մ. Հ. Կալոբիկյան, Ս. Ա. Խոսրոջյան, Հ. Ա. Հարոյան — *Պիրիմիդինի ածանցյալներ*, XXIII. 2,4-Տեղազաւիված 5-(պ-ալիզոքսիֆենիլ)պիրիմիդինների սինթէզ 313

Բիւրիական սինթէզիկա

Լ. Ի. Փանիկոսյան, Ա. Ս. Սուրբաբաբյան, Մ. Լ. Նպիսկոպոսյան — *Նիկէլը երկաթով $NiCl_2$ լուծույթներից ցեմենտացնելու պրոցեսի կինետիկայի ուսումնասիրութիւնը* 320

Կարն հաղորդումներ

Հ. Ա. Հարոյան, Ռ. Գ. Մելիք-Սիմոնյան — *Պիրիմիդինի ածանցյալներ*, XXIV. 2-(4'-Ալիզոքսիֆենիլ)- և 2-(4'-ալիզոքսի-3'-քլորբենիլ)-4-էթիլենիմին-6-քլորպիրիմիդինների սինթէզ 323

Նամակներ խմրագրութեանը

Հ. Գ. Բաբայան, Կ. Ա. Տեր-Առաքելյան — *Ալկալիական մետաղների մարդ ֆտորայումինների կառուցվածքի մասին* 528
Գ. Ա. Չուխաջյան, Ջ. Կ. Էվոյան — *Նիկէլի էթիլէնիդ-իզոպրոպիլէնի կոմպլեքսներ* 530

ԳԵՏԻՆԻՆՈՒՄ գեպոնացված հոգվածների անոսացիաներ և ռեֆերատներ

Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Գ. Մեսրոպյան, Ա. Հ. Թոսունյան — *Չհազեցած միացութիւնների ջիւրի*, XXII. 1-Պրոք-3-ալիզոքսի-2,3-պենտապիլենների մի բանի փոխարկութիւններ 532

1. Մ. Գևորգյան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Վ. Ն. Բաբայան — Ենամինների պինթևի և մի քանի փոխարկումների ա- և β-նազթթիլամինների կոնդենսում ալիֆատիկ կետոնների հետ	334
Գ. Լ. Դալոյան, Ս. Գ. Ալբրալյան, Ն. Ց. Սալյան — Ընդլացող կարբոնիլ խուճր պարունակող հեռակողիլիկ միացությունների սեպիդիաները: VII. Բրոմ- և Լիդրբրոմայինային հիդրադիդների և նրանց սուլֆալիթների փոխազդումը նուկլեոֆիլ սեպիդանների հետ	333
Լ. Վ. Գյուլբուղադյան, Շ. Լ. Սաղարեյան — Խինալդինի ածանցյալներ: XXII. 3-(γ-Լիդրբրոմալիլի)-4,0-երկամինաբինալդին	337

Խ ր ո ճ ի կ տ

Ս. Գ. Ասատյանովսկի — Կոնուսյանց՝ վերելքներ և անկումներ	336
--	-----

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Ս. Ե. Ազիճյանյ, Բ. Գ. Գրիգորյան, Վ. Ե. Բաճալյան — Масс-спектры биологически активных соединений. V. Масс-спектрометрическое исследование γ-диалкиламинопропанолов	465
---	-----

Неорганическая и аналитическая химия

Օ. Ա. Աճեմյան, Գ. Գ. Բաբայան — Исследование растворимости в системе $Rh_2O-SiO_2-H_2O$ при $20^\circ C$	469
Բ. Գ. Մկրտչյան, Շ. Ա. Բաբայան, Գ. Գ. Բաբայան — Синтез и кинетика образования нитратов никеля	473

Органическая химия

Շ. Գ. Բարգամյան, Վ. Ա. Տիսուլև, Շ. Ա. Ավետիսյան, Օ. Լ. Միճոյան — Дипольные моменты и конформация <i>d,l</i> - <i>n</i> -алкоксифенил-, <i>d,l</i> - <i>n</i> -алкоксибензилянтарных кислот и их имидов	478
Գ. Ա. Փրանգուլյան — Синтез аминопроизводных D-гомостеронидов	485
Օ. Լ. Միճոյան, Լ. Մ. Ստեփանյան, Ն. Ե. Այվազյան — Производные двухосновных карбоновых кислот. XXXVI. β-(<i>n</i> -Алкоксифенил)глутаримиды	492
Ս. Օ. Բաճալյան, Ա. Ն. Տեփանյան, Ա. Ա. Գեորգյան — Реакции непредельных соединений. I. Синтез и некоторые превращения производных галогенсодержащих 4-гексеновых кислот	498
Շ. Ա. Վարդանյան, Ա. Շ. Ուրախյան, Լ. Օ. Ավետիսյան, Վ. Ն. Զաмагорցյան, Ա. Ս. Մկրտչյան — Получение кислородсодержащих шестичленных гетероциклических 4-альдегидов	503
Ա. Գ. Թերզյան, Շ. Ս. Արախյան, Գ. Գ. Գեորգյան — Производные индола. Основания индолаопиридоазепинового строения	509
Մ. Ա. Կալճրիկյան, Շ. Ա. Խուրշուդյան, Ա. Ա. Արթուրյան — Производные пиримидина. XXXIII. Синтез некоторых 2,4-замещенных 5-(<i>n</i> -алкоксифенил)пиримидинов	513

Химическая технология

Լ. Ի. Փախևանյան, Ա. Շ. Տիսուլև, Մ. Լ. Եպիսկոպոսյան — Изучение кинетики цементации никеля металлическим железом из хлоридных растворов	520
---	-----

Краткие сообщения

- А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян* — Производные пиримидина. XXIV. Синтез 2-(4'-алкоксибензил)- и 2-(4'-алкокси-3'-хлорбензил)-4-этиленимино-6-хлорпиримидинов 525

Письма в редакцию

- Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян* — О строении сложных фторалюминатов щелочных металлов 528
Г. А. Чухаджян, Э. К. Эвоян — Этинилгидридные комплексы никеля 530

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- С. А. Вартамян, Л. Г. Месропян, А. О. Тосунян* — Химия непредельных соединений. XXII. Некоторые превращения 1-хлор-5-алкокси-2,3-пентадиенов 532
Л. М. Геворкян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян — Синтез и некоторые превращения енаминов. Конденсация α - и β -нафтиламинов с алифатическими кетонами 534
Г. А. Галоян, С. Г. Агбалян, Г. Т. Есяян — Реакции гетероциклических соединений, содержащих енолизирующую карбонильную группу. VII. Взаимодействие бром- и диброммалеинового гидразидов и их сулофозфиров с нуклеофильными реагентами 535
Л. В. Гюльбудагян, Ш. А. Сагатеян — Производные хинальдина. XXII. 3-(γ -Дихлораллил)-4,6-диаминохинальдин 537

Хроника

- Р. Г. Костяновский* — Успехи и провалы Кнунянца 538

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Ts. Ye. Aghajanian, R. T. Grigorian, V. Ye. Eadalian* — Mass-Spectra of Biologically Active Compounds. V. Mass-Spectrometric Study of γ -Dialkylamino-propahols 465

Inorganic and Analytical Chemistry

- H. A. Ajemian, H. G. Babayan* — Studies on the Solubility in the $Rb_2O-SiO_2-H_2O$ System at 20°C 469
R. T. Mkrtchian, S. A. Babayan, H. G. Babayan — Synthesis of Nickel Niobate 473

Organic Chemistry

- S. T. Barsamian, V. A. Shkulyev, S. A. Avetissian, H. L. Mnjoyan* — Dipole Moments and Conformations of *d,l-p*-Alkoxyphenyl-, *d,l-p*-Alkoxybenzylsuccinic Acids and Their Imides 478
G. A. Frangulian — Synthesis of D-Homosteroid Amino Derivatives 485
H. L. Mnjoyan, L. M. Petrossian, N. Ye. Hakopian — Dicarboxylic Acid Derivatives. XXXVI. β -(*p*-Alkoxyphenyl)glutarimides 492
Sh. H. Badanlian, A. N. Stepanian, A. A. Gevorkian — Reactions of Unsaturated Compounds. I. Synthesis and Transformations of Halogen-Containing 4-Hexenoic Acids 498
S. H. Vartanian, A. S. Noravian, L. H. Avellan, V. N. Zhmagoristan, A. P. Mkrtchian — Preparation of Oxygen-Containing Sixmembered Heterocyclic Aldehydes 503

<i>A. G. Terzian, S. P. Avakian, G. T. Tatevosian</i> — Indole Derivatives. Indolopyrido-azepinic Bases	509
<i>M. A. Kaldrikian, S. A. Khurshudian, H. A. Haroyan</i> — Pyrimidine Derivatives. XXIII. Synthesis of 2,4-Substituted 5-(<i>p</i> -Alkoxyphenyl)pyrimidines	513

Chemical Technology

<i>L. I. Pakhlevanian, A. S. Suklassian, M. L. Yepskosposian</i> — Kinetics of Nickel Cementation from Chloride Solutions by Metallic Iron	520
--	-----

Short Communications

<i>H. A. Haroyan; R. G. Melik-Ohanjantian</i> — Pyrimidine Derivatives. XXIV. Synthesis of 2-(4'-Alkoxybenzyl)- and 2-(4'-Alkoxy-3'-chlorobenzyl)-4-ethyleneimino-6-chloropyrimidines	525
---	-----

Letters to the Editor

<i>H. G. Babayan, K. A. Ter-Arakellian</i> — On the Structure of Alkali Metal Complex Fluoroaluminates	528
<i>G. A. Chukhajtan, E. K. Evoyan</i> — Ethynylhydride Complexes of Nickel	530

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

<i>S. H. Vartanian, L. G. Mesrobian, H. H. Tossunian</i> — Chemistry of Unsaturated Compounds. XXII. Transformations of 1-Chloro-5-alkoxy-2,3-pentadienes	532
<i>L. M. Gevorkian, L. G. Grigorian, V. H. Babayan</i> — Synthesis and Transformations of Enamines. Condensation of α - and β -Naphthylamines with Aliphatic Ketons	534
<i>G. A. Galoyan, S. G. Aghballian, H. T. Yessayan</i> — Reactions of Heterocyclic Compounds Containing an Enolizing Carbonyl Group. VII. Interaction of Bromo- and Dibromomaleic Hydrazides and Their Sulphoesters with Nucleophilic Reagents	535
<i>L. V. Gyulbudaghlian, Sh. A. Saghatelian</i> — Quinaldine Derivatives. XXII. 3-(γ,γ -Dichloroallyl)-4,6-diaminoquinaldine	537

Chronicle

<i>R. G. Kostyanovski</i> — Knunants. Ups and Downs in His Work	538
---	-----