

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Դ Ր Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղեռոյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանգեկյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Չալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Азбалаян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Акопчян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, Г. О. Григорян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмолян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тавалян, 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 546.111+547.261

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ВОДОРОДА ДЛЯ
 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
 КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА

О. К. ДАВТЯН и Р. В. ТИХОНЮК

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

Поступило 27 XII 1970

Для выяснения возможности использования метанола в качестве источника получения водорода для электрохимических генераторов проводилось исследование его конверсии с водяным паром на катализаторах $ZnO+0,25\% Fe_2O_3$, $ZnO+20\% Cr_2O_3$, ZnO и $ZnO+1\% CuO$.

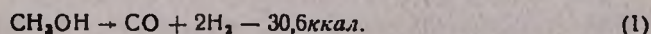
В пределах скоростей подачи жидкости 0,3—5 мл/мин степень разложения составляет 87 и 99% при 300 и 400°, соответственно. При дальнейшем увеличении скорости степень разложения уменьшается. Степень превращения метанола находится в прямой зависимости от температуры. С температурой изменяется также состав продуктов реакции. Содержание CO в продуктах реакции достигает минимального значения при 300—360°. Оптимальными условиями конверсии можно считать скорость подачи веществ 5 мл/мин при 360—390°.

При температурах ниже оптимальной разложение идет с выделением предельных углеводородов. При введении в $ZnO+1\% CuO$ при оптимальных условиях конверсии углеводороды не образуются. ZnO —наиболее устойчивый катализатор.

Рис. 3, табл. 3.

Настоящее исследование конверсии метанола производилось с целью изучения возможности его применения в качестве жидкого «топлива» в водородно-кислородных электрохимических генераторах (ЭХГ). Здесь речь идет об использовании метанола как источника для получения водорода, энергия окисления которого в ЭХГ непосредственно превращается в электрическую.

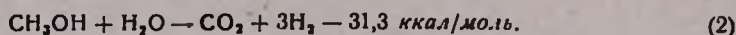
Как известно, при безводном каталитическом разложении или пиролизе метанола основными продуктами являются водород и окись углерода. Этот процесс протекает по реакции:



Кроме этой реакции, обычно идут и другие с образованием CH_2O , CH_4 , H_2O и CO_2 и т. д.

Для решения поставленной задачи проведение процесса конверсии в указанном направлении нецелесообразно по следующим причинам: 1) один из продуктов реакции, CO, пока не может быть использован в ЭХГ; мало того, во многих случаях он может оказать отравляющее действие на катализаторы электрохимического окисления водорода; 2) процесс идет при повышенных температурах (800—1000°). 3) энергия 30,6 ккал/моль, необходимая для проведения эндотермической реакции (1), фактически не расходуется на образование полезной потенциальной энергии (образование водорода вместо CO).

Более выгодным является проведение процесса конверсии с водяным паром.



Как видно, в этом случае при расходе одного моля метанола получаются три моля водорода. Этот процесс протекает при более низких температурах—300—400°. Количество побочных продуктов можно свести к минимуму. Реакция (2) выгодна еще и тем, что разделение смеси CO_2, H_2 значительно легче, чем разделение CO, H_2 .

Теплоту 31,3 ккал/моль, которая требуется для проведения эндотермической реакции (2), можно получить при беспламенном горении более дешевого топлива, например, пропана. Для получения такого количества топлива требуется 2,5—3 г пропана.

В связи с приведенными соображениями настоящее исследование конверсии метанола проводилось только с водяным паром в стехиометрическом соотношении.

Методика эксперимента и катализаторы

Процесс конверсии метанола проводился на окисно-цинк-железном, окисно-цинк-хромовом и окисно-цинковом катализаторах проточным методом. Применение этого метода позволяет создать условия полного вытеснения продуктов реакции из реакционной зоны, протекания процесса в стационарном или квазистационарном состоянии и, самое главное, позволяет обеспечить простое и удобное конструктивное оформление конвертора. В качестве реактора была использована кварцевая трубка диаметром 28 мм и длиной 180 мм. Длина реакционной зоны, в которой помещался катализатор, составляла 100 мм, остальная часть трубки представляла собой подогревающую зону. Реактор помещался в трубчатую электрическую печь с регулятором температуры. Последняя в реакционной зоне определялась термопарой. К реактору присоединялась круглодонная колба, которая служила в качестве испарителя. Последняя помещалась в специальную тигельную печь, температуру которой можно было регулировать. В испарительную колбу через дозирующее устройство подавалась смесь метанола и воды. Жидкость испарялась полностью, без остатка. Таким образом, соотношение компонентов паровой и жидкой фаз было одинаковым. Скоростью подачи жидкости определялась скорость процесса конверсии при данной степени разложения. Пары исходных веществ, проходя через реактор, подвергались конверсии. Газообразные продукты через реометр выпускались в атмосферу или поступали в газоанализатор. Жидкие продукты реакции и непрореагировавшие исходные вещества конденсировались и собирались в приемник. Скорость реакции можно было контро-

лироваться с помощью реометра. Анализ газообразных продуктов проводился на газоанализаторе ВТИ. Для анализа конденсата применялись методы Бланка и Финкенбейнера, позволяющие определять формальдегид и метиловый спирт при их совместном присутствии.

Одним из основных вопросов конверсии метанола является подбор катализаторов. В своем выборе мы остановились на окисных катализаторах, проявляющих активность в реакциях с участием метанола. К числу их относятся окисно-цинк-хромовые, окисно-цинк-железные катализаторы и окись цинка. Как известно, окисно-железные катализаторы проявляют высокую активность в реакциях конверсии окиси углерода в двуокись в присутствии водяного пара. Кроме того, окислы железа в виде добавок к окисно-цинковому, окисно-медному и окисно-хромовому катализаторам используются при синтезе метанола. Исходя из этого, мы считали, что они же должны быть активными при конверсии метанола с водяным паром.

Выбранные нами катализаторы имели следующий состав: $ZnO + 0,25\% Fe_2O_3$, $ZnO + 20\% Cr_2O_3$ и ZnO . Были исследованы эти катализаторы также с небольшими добавками ThO_2 , V_2O_5 , WO_3 . Эти добавки не дали существенных результатов.

Был выбран следующий метод приготовления катализаторов. Исходные окислы тщательно растирались с водой в ступке до консистенции пасты, из которой формировались цилиндрики диаметром 1 мм, длиной 6—12 мм. Последние сушились в термостате при $100—110^\circ$. После этого катализатор загрузался в реактор и подвергался термической обработке в токе водорода при $300—340^\circ$ в течение 4—5 часов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Непосредственная задача при проведении экспериментов заключалась в определении оптимальных условий конверсии, т. е. в определении температуры и скорости процесса, при которых реакция (2) протекала бы в максимальной степени с образованием минимального количества окиси углерода и побочных продуктов, следовательно, с максимальным содержанием водорода и двуокиси углерода. Для этой цели процесс проводился при различных температурах и скоростях подачи исходной паровой смеси. В этой работе не ставилась задача подробного разбора формальной кинетики процессов.

Прежде всего было установлено влияние соотношения исходных веществ (метанола и воды) на процесс конверсии. Оказалось, что уменьшение содержания воды по сравнению со стехиометрическим составом приводит к увеличению окиси углерода. При стехиометрическом же соотношении и избытке воды содержание окиси углерода минимально. Таким образом, стехиометрический состав реакционной смеси (с некоторым избытком воды) мы избрали как обязательное условие конверсии.

Конверсия на окисно-цинк-железном катализаторе ($ZnO + 0,25\% Fe_2O_3$) проводилась при одной скорости подачи жидкости, 0,3 мл/мин. Анализ подвергалась только газообразная фаза. В таблице 1 представлены результаты эксперимента при $250—420^\circ$.

Таблица 1

Зависимость состава газообразных продуктов
от температуры конверсии на катализаторе
 $\text{ZnO} + 0,25\% \text{Fe}_2\text{O}_3$. Скорость подачи жидкой смеси
реагентов 0,3 мл/мин

t, °C	Состав продуктов реакции, об. %				
	H_2	CO_2	CO	CH_4	O_2
250	62,2	20,2	3,7	13,7	0,2
300	64,7	22,6	2,5	10,0	0,2
360	74,5	23,4	2,0	—	0,1
390	74,3	22,3	3,1	—	0,3
420	75,3	20,2	4,1	—	0,4

Согласно этим данным, наилучшей температурой являются 360°.

При этой температуре количество CO минимально (2%), а метан в газовой смеси не обнаруживается.

Более подробное исследование процесса проводилось на окисно-цинк-хромовом катализаторе ($\text{ZnO} + 20\% \text{Cr}_2\text{O}_3$). Результаты экспериментов приведены в таблице 2. Кроме газового анализа, производилось также определение содержания $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ в мол.%, в конденсате. Из полученных данных составлялись зависимости степени разложения от температуры при различных скоростях подачи исходных веществ. Эти зависимости приведены на рисунке 1. Кроме того, на рисунке 2 приведены кривые изменения содержания CO от температуры при различных скоростях конверсии. Как видно из таблицы и кривых, степень разложения метанола при данной температуре в пределах скоростей подачи 0,3—1 мл/мин почти не зависит от скорости. С увеличением температуры от 300 до 390° степень разложения изменяется от 98 до 99%, при скорости же 5,8 мл/мин—от 87 до 99%. При дальнейшем повышении скорости до 11,15,4 мл/мин степень разложения в указанных пределах температур составляет 60—92%. Как видно из рисунка 1, с повышением температуры степень разложения увеличивается почти линейно. Наименьшее количество CO получается при скоростях 0,3—5,8 мл/мин. Для всех скоростей подачи, кроме 0,3 мл/мин, с повышением температуры содержание CO увеличивается (кр. рис. 2).

Длительное испытание этих катализаторов не проводилось, однако в ходе исследований выяснилось, что имеет место некоторое падение их активности.

Более устойчивым оказался окисный цинковый катализатор ZnO . Степень разложения метанола на ZnO при 300° и скорости 0,5—5 мл/мин составляет 87—99%. И в данном случае подходящая скорость—5 мл/мин. При этой скорости и при 360 и 390° степень разложения составляет 96 и 99%.

Таблица 2

Зависимость состава продуктов конверсии от скорости подачи исходных веществ и температуры на катализаторе $\text{ZnO} + 20\% \text{Cr}_2\text{O}_3$

Скорость подачи исходных веществ (жидкой смеси), мл/мин	t, °C	Состав газообразной фазы, об. %				CH_3O в конденсате, мол. %	Степень разложения CH_3OH , мол. %
		H_2	CO_2	CO	O_2		
0,3	300	74,5	24,6	0,9	0,0	3,4	98,8
	330	74,4	24,4	1,2	0,0	3,0	98,6
	360	74,8	23,1	2,0	0,1	2,7	99,0
1,0	300	74,5	24,4	0,9	0,2	17,7	98,3
	360	74,0	24,2	1,6	0,2	9,1	98,6
	390	74,8	21,9	3,1	0,2	6,6	99,0
	500	72,3	20,0	7,6	0,1	0,6	99,6
5,8	300	74,4	24,2	1,3	0,2	26,8	87,0
	330	74,0	24,0	1,8	0,2	24,1	92,0
	360	74,0	22,0	3,9	0,1	23,3	96,5
	390	73,4	21,1	5,4	0,1	5,1	99,0
11,0	300	74,3	22,2	3,4	0,1	36,1	70,0
	330	74,3	21,5	4,1	0,1	28,5	78,0
	360	74,4	20,5	5,0	0,1	20,1	87,0
	390	73,0	19,0	7,9	0,1	16,8	92,0
15,4	300	74,8	20,2	4,9	0,1	40,9	60,0
	330	74,5	20,0	5,4	0,1	34,0	70,0
	360	73,0	19,3	7,6	0,1	29,0	80,0
	360	73,8	18,0	9,0	0,2	22,0	87,0

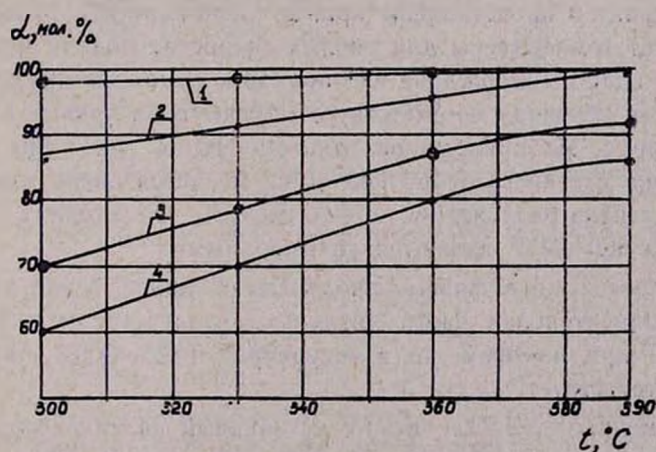


Рис. 1. Зависимость степени превращения метанола от температуры на катализаторе $\text{ZnO} + 20\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ при разных скоростях подачи исходных веществ: 1 — 0,3—1; 2 — 5,8; 3 — 11; 4 — 15,4 мл/мин.

Результаты анализа продуктов конверсии в газовой фазе приведены в таблице 3. Характерная особенность катализатора ZnO в том, что в довольно широком интервале температур ($250-400^\circ$) в газовой фазе, помимо метана, обнаруживаются и другие предельные углеводороды. Их суммарное содержание в объемных процентах приводится в последней графе таблицы 3 под названием «остаток». Однако оказалось, что добавление 1% CuO к ZnO приводит к резкому уменьшению «остатка» при $250-300^\circ$, а выше этих температур — к полному его исчезновению.

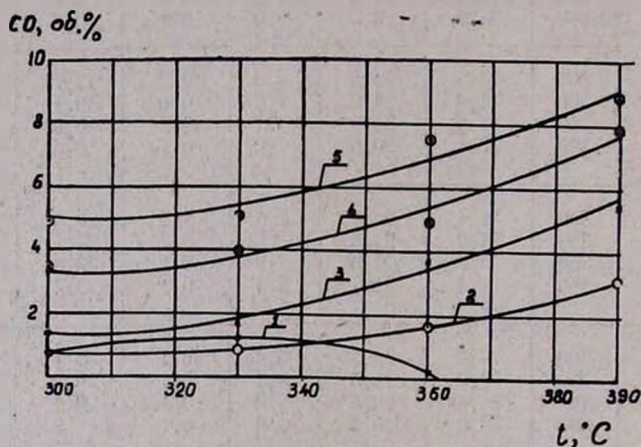


Рис. 2. Зависимость содержания CO в продуктах конверсии от температуры на катализаторе $ZnO + 20\% Cr_2O_3$ при разных скоростях подачи исходных веществ: 1 — 0,3; 2 — 1,0; 3 — 5,8; 4 — 11; 5 — 15,4 мл/мин.

На рисунке 3 представлены кривые зависимости изменения содержания CO от температуры при разных скоростях подачи исходных веществ. Как видно, содержание CO проходит через минимум при $360-390^\circ$. Этим же условиям соответствует максимум на кривых содержания окиси углерода. Из приведенных данных видно, что при скоростях 0,5—5 мл/мин состав газообразной фазы меняется очень мало. Учитывая еще и степень разложения, можно считать, что скорость 5 мл/мин и температура $360-390^\circ$ являются оптимальными.

Что касается жидкофазных продуктов реакции, то при низких температурах значительная часть метанола разлагается только до формальдегида; при высоких же температурах ($390-500^\circ$) альдегид совершенно отсутствует.

Как отмечалось, ZnO — весьма устойчивый катализатор; в течение 200 часов работы не наблюдалось падения его активности.

Таблица 3

Зависимость состава газообразных продуктов конверсии метанола от температуры и скорости подачи исходных веществ на катализаторе ZnO

Скорость подачи веществ (жидкой смеси), мл/мин	t, °C	Состав продуктов конверсии в газовой фазе, об. %					
		H_2	CO_2	CO	CH_4	O_2	остаток
0,5	250	66,1	20,5	1,7	4,2	1,3	6,2
	300	66,9	23,0	1,3	1,0	2,0	6,8
	330	71,0	23,5	1,2		0,5	3,8
	360	72,7	24,7	1,0		0,4	2,1
	400	73,2	23,4	1,4		0,6	1,4
	450	74,3	21,5	4,2			
	500	74,5	21,0	4,4		0,1	
1,0	250	64,8	21,6	1,3	3,3	2,9	8,1
	300	66,5	20,2	1,1	2,2	1,4	9,0
	330	70,4	22,7	0,3	0,4	0,4	5,8
	360	71,3	23,2	0,7		1,5	3,3
	400	74,0	22,3	1,4		0,2	2,1
	450	74,5	21,0	3,8			0,7
	500	75,0	21,5	3,5			
2,0	250	62,5	22,0	1,5	2,3	1,3	10
	300	65,5	20,0	1,5	3,9	1,2	7,9
	330	68,4	21,5	0,2	1,7	1,2	7,0
	360	73,7	23,8	0,2		0,4	1,9
	400	74,0	23,3	0,6			2,1
	450	74,0	22,3	1,4		0,2	1,1
	500	75,0	22,5	2,5			
5,0	250	63,3	20,8	1,7	4,2	0,9	9,1
	300	63,9	21,5	1,5	4,1	2,3	6,7
	360	69,3	23,8	0,2	0,8	0,4	5,5
	400	72,0	22,7	0,5		0,2	4,6
	450	74,0	22,6	1,6			1,8
	500	75,0	23,3	1,7			

CO, об. %

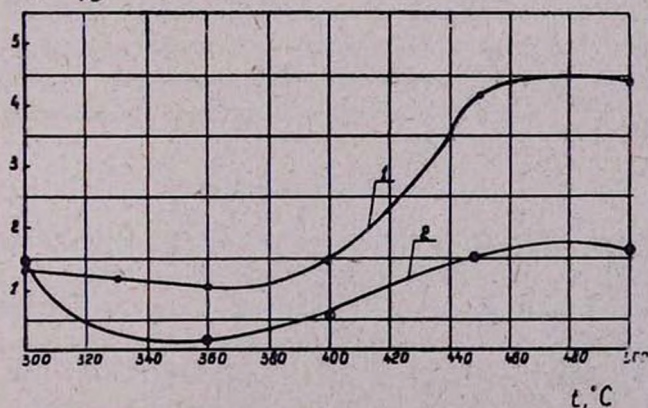


Рис. 3. Зависимость содержания CO в продуктах конверсии от температуры на катализаторе ZnO при двух скоростях подачи исходных веществ: 1 — 0,5; 2 — 5 мл/мин.

ԶՐԱԾՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՂԲՅՈՒՐՆԵՐ ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԵՆԵՐԱՏՈՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

I. ՄԵԹԱՆՈԼԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՑԻՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒԹՅԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ռ. Վ. ՏԻԽՈՆՅՈՒԿ

Ա մ փ ո փ ու մ

Էլեկտրաքիմիական գեներատորներում ջրածին ստանալու համար մեթանոլի օգտագործման հնարավորությունները պարզելու համար կատարվել է $\text{ZnO} + 0,25\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} + 20\% \text{Cr}_2\text{O}_3$, ZnO և $\text{ZnO} + 1\% \text{CuO}$ կատալիզատորների վրա ջրի գոլորշիների հետ նրա փոխարկության հետազոտում:

Հեղուկը 0,3-5 մլ/րոպ. արագությամբ մատակարարվելու դեպքում $300-400^\circ$ ջերմաստիճաններում մեթանոլը քայքայվում է համապատասխանաբար 84 և 99%-ով:

Մատակարարման արագության հետագա մեծացման հետ ընկնում է քայքայման աստիճանը: Մեթանոլի փոխարկության աստիճանը ուղիղ համեմատական է ջերմաստիճանի մեծացմանը: Զերմաստիճանի փոփոխման հետ փոփոխվում է նաև ռեակցիայի արգասիքների բաղադրությունը: CO -ի քանակը ռեակցիայի արգասիքներում նվազագույնի է հասնում $300-360^\circ$ -ի դեպքում: Փոխարկության օպտիմալ պայմանները կարելի է համարել 5 մլ/րոպ արագությունը հենց այդ ջերմաստիճաններում: Օպտիմալից ցածր ջերմաստիճաններում քայքայումն ընթանում է հազեցած ածխաջրածինների արտադատումով: ZnO -ի մեջ 1% CuO մտցնելիս փոխարկվելու օպտիմալ պայմաններում ածխաջրածիններ չեն գոյանում: Ամենակայուն կատալիզատորը հանդիսանում է ZnO :

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.211+546.77+546.78+546.719+546.881

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РЕЕНИЯ(VII),
МОЛИБДЕНА(VI), ВАНАДИЯ(V) И ВОЛЬФРАМА(VI)

Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 XII 1970

Методом тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое окиси алюминия исследована возможность разделения ионов реения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI). В качестве подвижной фазы можно применить смесь 4 н H_2SO_4 —ацетон (1:1), а также водные растворы 1,5—4,5 н HNO_3 или 0,3—0,6 н H_2SO_4 .

Методами бумажной и тонкослойной хроматографии показано, что в растворах 0,06—1,5 н серной кислоты ионы молибдена(VI) находятся в двух состояниях. Методом ионофореза на бумаге установлено существование отрицательно заряженного и, по-видимому, нейтрального соединений молибдена.

Тонкослойный хроматографический метод может быть применен для изучения ионного состояния соединений в растворах.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Для разделения неорганических ионов в хроматографии на тонких слоях различных носителей были применены подвижные фазы, содержащие минеральные кислоты со спиртами [1], кетонами [2] и другими растворителями [3].

Ввиду особой роли серной кислоты в аналитической химии молибдена, ванадия и вольфрама мы исследовали возможность разделения ионов реения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в растворах, содержащих серную и азотную кислоты.

Экспериментальная часть

В качестве носителя применяли продажный, просеянный через сито с отверстиями диаметром 0,1 мм, порошок окиси алюминия активностью не менее второй степени. Стандартные растворы реения(VII), молибдена(VI), вольфрама(VI) и ванадия(V) готовили растворением точных навесок солей NH_4ReO_4 , $(NH_4)_2MoO_4$, NH_4VO_3 и $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в воде из такого расчета, чтобы 1 мл раствора содержал 1 мг Re, Mo, V и W. В качестве подвижных фаз применяли титрованные ра-

створы серной и азотной кислот различной концентрации в смеси с органическими растворителями или без них.

Методика работы описана ранее [4,5].

Обсуждение результатов

При применении растворов серной или азотной кислоты выше 6 н пятна для всех ионов сильно размыты. Для ионов рения R_f в этих растворах, независимо от их концентрации (но ниже 6 н), составляет больше 0,9 (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость R_f для ионов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) от концентрации серной и азотной кислот

Кислоты		R_f ионов				
		Re(VII)	Mo(VI)		V(V)	W(VI)
название	концент., г-экв/л		первое пятно	второе пятно		
Серная	6,00	0,95	0,86	—	0,80	0,02
	3,00	0,95	0,78	—	0,85	0,02
	2,00	0,95	0,73	—	0,65	0,02
	1,50	0,96	0,73	0,60	0,62	0,02
	0,60	0,96	0,70	0,35	0,35	0,02
	0,06	0,96	0,62	0,03	0,12	0,00
	0,01	0,95	0,58	—	0,10	0,00
Азотная	6,00	0,93	0,90	—	0,64	0,02
	3,00	0,92	0,48	—	0,34	0,02
	1,50	0,92	0,40	—	0,23	0,00
	0,60	0,92	0,03	—	0,00	0,00

Ионы вольфрама(VI), вследствие сильной сорбции, незначительно перемещаются со старта, ионы же ванадия(V) перемещаются относительно лучше, а величина R_f увеличивается с повышением концентрации H_2SO_4 или HNO_3 .

При одинаковых концентрациях кислот значения R_f для ионов в растворах серной кислоты больше, чем в растворах азотной. В интервале 0,06—1,5 н H_2SO_4 ионы молибдена(VI) дают два пятна с различными значениями R_f . Ниже 0,01 н H_2SO_4 величина R_f молибдена(VI) остается постоянной. Образование двух пятен говорит о нахождении молибдена(VI) в различных состояниях в сернокислой среде.

Как показывает таблица 1, разделение исследуемых ионов возможно в интервале концентрации 1,5—4,5 н HNO_3 и 0,3—0,6 н H_2SO_4 . В обоих случаях ионы по величине их R_f располагаются в ряд: рений—молибден—ванадий—вольфрам.

Для выяснения влияния аниона кислоты в следующих сериях опытов в качестве подвижной фазы исследовали смеси различных 6 н кислот при различном их объемном соотношении. Полученные данные по-

казывают, что, независимо от объемных соотношений кислот, ионы рения обладают наибольшим значением R_f . Анионы хлорной и азотной кислот при их добавлении к серной кислоте снижают значения R_f для ионов молибдена, ванадия и вольфрама. В растворах смеси двух кислот возможности разделения исследуемых ионов очень ограничены.

Исследовано также применение спирта или ацетонсодержащей подвижной фазы при различной концентрации серной кислоты.

Данные таблицы 2 показывают, что добавление серной кислоты к метанолу приводит к постепенному увеличению значений R_f . При соотношении 6 н H_2SO_4 —спирт от 3:1 до 9:1 рений (VII) количественно отделяется от других, пятна имеют компактную форму и пригодны для количественного определения. В этих условиях пятна ионов молибдена (VI) и ванадия (V) имеют несколько вытянутую форму, поэтому частично налагаются.

В растворах, содержащих ацетон, независимо от концентрации серной кислоты, величина R_f для ионов рения (VII) очень большая. Для ионов молибдена (VI) и ванадия (V) с понижением концентрации этой кислоты уменьшается R_f , особенно при соотношении кислота—ацетон=1:3. Ионы же вольфрама (VI) в этих условиях остаются на старте или перемещаются незначительно. При соотношении 4 н H_2SO_4 —ацетон=1:1 все четыре иона можно отделить друг от друга.

Таблица 2

Зависимость R_f для ионов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) от состава подвижной фазы: раствор серной кислоты — органический растворитель

Серная кислота		Органический растворитель		Отношение	R_f ионов			
концен., г экв./л	объем, мл	название	объем, мл	к-та, растворитель	Re(VII)	Mo(VI)	V(V)	W(VI)
6,0	100	Метанол	0	—	0,95	0,86	0,80	0,02
	75		25	3:1	0,94	0,74	0,74	0,31
	50		50	1:1	0,85	0,70	0,56	0,27
	25		75	1:3	0,73	0,58	0,43	0,10
	0		100	—	0,26	0,0	0,0	0,00
4,0	50	Ацетон	50	1:1	0,95	0,65	0,35	0,02
3,0	50		50		0,95	0,44	0,32	0,02
2,0	50		50		0,95	0,37	0,30	0,02
0,1	50		50		0,95	0,10	0,00	0,0
4,0	25	Ацетон	75	1:3	0,95	0,42	0,16	0,02
3,0	25		75		0,95	0,37	0,11	0,02
2,0	25		75		0,95	0,30	0,05	0,02
0,1	25		75		0,95	0,0	0,0	0,0

Данные таблицы 2 показывают также, что присутствие органического растворителя—спирта или ацетона препятствует образованию двух пятен молибдена (VI). Для изучения пятен молибдена (VI) в сернокислой среде по всей ширине стартовой линии слоя окиси алюминия

наносили стандартный раствор молибдена (VI). Слой потружали в 0,6 н раствор серной кислоты. После хроматографирования без проявления хроматограммы механически разделяли зоны для отдельных пятен молибдена и элюировали их из окиси алюминия промыванием носителя на фильтровальной бумаге раствором серной кислоты той же концентрации. Полученные промывные жидкости исследовали на бумаге хроматографированием и ионофоретически. В обоих случаях в качестве подвижной фазы и электролита применяли тот же 0,6 н раствор серной кислоты.

Данные бумажной хроматографии подтверждают образование двух соединений молибдена с различной величиной R_f , что согласуется с литературными данными об образовании двух соединений молибдена (VI) на сефадексе в сернокислой среде методом колоночной хроматографии [6].

Ионофорез проводили при напряжении 400 в и величине тока 12,5 ма с продолжительностью опыта 30 минут. В этих условиях молибден (VI) в двух разных состояниях перемещается по-разному; одно из пятен, вследствие наличия отрицательного заряда, перемещается к аноду, а другое, по-видимому, не имея заряда, почти не перемещается со стартовой линии ионофореграммы.

ՌԵՆԻՈՒՄԻ (VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ (V)
ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ

Դ. Ս. ԳԱԻԲԱԿՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Մ

Նրբաշերտ քրոմատագրաֆիայի եղանակով ալյումինիումի օքսիդի շերտի վրա ուսումնասիրված է ռենիումի (VII), մոլիբդենի (VI), վանադիումի (V) և վոլֆրամի (VI) իոնական վիճակի փոփոխությունը: Թղթի և նրբաշերտ քրոմատագրաֆիայի եղանակներով ցույց է տրված, որ ծծմբական թթվի 0,06-1,50% լուծույթներում մոլիբդենը (VI) գտնվում է երկու վիճակներում: Թղթի իոնաֆորեզի եղանակով հաստատված է, որ մոլիբդենի երկու վիճակներից մեկը լիցքավորված է բացասականորեն, իսկ մյուսը, ըստ երևույթին, չեզոք է:

Նրբաշերտ քրոմատագրաֆիական մեթոդը կարելի է կիրառել լուծույթներում միասությունների վիճակն ուսումնասիրելու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян, Арм. хим. ж., 20, 806, (1967).
2. Д. С. Гайбакян, там же, 22, 13 (1969).
3. Д. С. Гайбакян, Р. Т. Егшян, там же, 23, 16 (1970).
4. Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян, там же, 21, 1015 (1968).
5. Д. С. Гайбакян, С. И. Саградян, ЖАХ, 25, 2386 (1970).
6. C. Streuli, L. Rogers, Analyt. Chem., 40, 653 (1968) [РЖХим, 1851385 (1968)].

ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРГАЛЛАТА АКРИДИНОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ NO

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и А. Н. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет,
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 16 VI 1971

Исследования экстракция микрограммовых количеств галлия дихлорэтаном из сернистой среды в присутствии хлорида натрия. Установлены оптимальные концентрации серной кислоты и хлорида в водной фазе. Среднее значение кажущегося мольного коэффициента погашения равно $\Sigma_{300} = 7,6 \cdot 10^4$. Дихлорэтановые экстракты образуемых соединений подчиняются закону Бера в интервале концентрации 0,05—8,0 мкг/мл. Тремя различными спектрофотометрическими методами определено мольное отношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате (1:1). Изучена избирательность экстракции хлоргаллата акридиновым оранжевым в присутствии ряда сопровождающих ионов. Экстракция трехкомпонентного соединения галлия осуществлена в присутствии заметно преобладающих количеств железа, алюминия, цинка, кадмия и других элементов.

Рис. 6, табл. 1, библиограф. ссылки 2.

Ранее для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств галлия был предложен основной краситель—акридиновый оранжевый NO [1].

Представлялось интересным выяснить возможности использования этого реагента для определения других элементов, образующих анионные комплексы, и в частности, для экстракционно-фотометрического определения галлия. С целью повышения избирательности экстракции галлия исследования велись с применением сернистой водной фазы, что позволяло репуллировать концентрацию лиганда, т. е. хлор-иона.

Экспериментальная часть

Исходные растворы галлия готовили из безводного сернистого галлия марки «х.ч.» в 6 н соляной кислоте. Раствор реагента-красителя получали растворением соответствующей навески в 6 М серной кислоте. В ходе работы использовали хлорид натрия марки «х.ч.» и 15 %-ный раствор хлорида титана в 4,5 н соляной кислоте. Оптическую плотность исследуемых экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

В качестве экстрагента для образуемого трехкомпонентного соединения были опробованы дихлорэтан, трихлорэтилен, хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол, бензол и др. Наиболее пригодным

оказался дихлорэтан. При этом оптическая плотность «холостого» добавлением хлорида титана (III) практически сводилась к нулю.

Спектр поглощения дихлорэтанового экстракта хлоргаллата акридинового оранжевого приведен на рисунке 1.

Экстракция образующегося трехкомпонентного соединения из 1,0 М по хлориду натрия водной фазы увеличивается пропорционально концентрации серной кислоты и достигает максимального значения при извлечении галлия из 5,0—6,0 М по серной кислоте раствора. Одновременно с повышением кислотности снижается светопоглощение экстракта хлористой соли реагента. При указанной кислотности оно практически равно нулю, т. е. в органическую фазу избирательно извлекается только хлоргаллат акридинового оранжевого (рисунок 2).

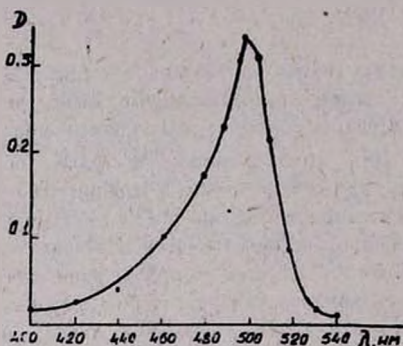


Рис. 1. Спектр поглощения дихлорэтанового экстракта хлоргаллата акридинового оранжевого NO. $[\text{GaCl}_4^-] = 4,3 \cdot 10^{-6}$ М, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 6,0$ М, $[\text{NaCl}] = 1,0$ М.

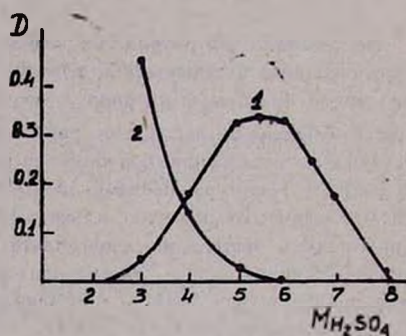


Рис. 2. Зависимость оптической плотности дихлорэтанового экстракта хлоргаллата акридинового оранжевого от кислотности водной фазы (кр. 1) (измерено по отношению к «холостому» — кр. 2). $[\text{GaCl}_4^-] = 4,3 \cdot 10^{-6}$ М; $[\text{NaCl}] = 1,0$ М.

Вторая серия опытов была посвящена определению оптимальной концентрации хлор-иона в водной фазе при 6,0 М концентрации серной кислоты (рисунок 3).

Как видно из приведенных на рисунке 3 данных, в отсутствие хлорида натрия экстракция галлия незначительна и имеет место только вследствие присутствия в растворе некоторого количества хлорида титана (III). Вместе с тем оптическая плотность дихлорэтановых экстрактов достигает наивысшего значения при 1,0 М концентрации хлорида натрия. Полученные результаты свидетельствуют о том, что галлий извлекается в органическую фазу в виде ионного ассоциата хлоргаллата акридинового оранжевого или же соответствующей металлокомплексной кислоты HGaCl_4 . С этой целью были поставлены опыты извлечения галлия в органическую фазу при оптимальной кислотности и концентрации адденда в отсутствие реагента-красителя. Полученный экстракт отделялся от водной фазы и встряхивался с предваритель-

но заготовленной другой водной фазой, содержащей в оптимальной концентрации серную кислоту, хлорид натрия и краситель—акридиновый оранжевый*.

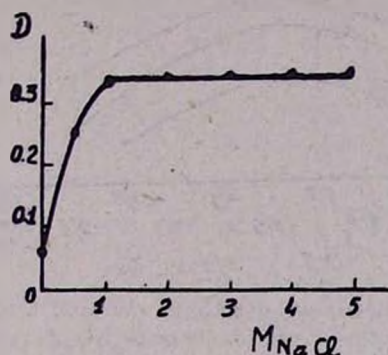


Рис. 3. Зависимость оптической плотности дихлорэтанового экстракта трехкомпонентного соединения от концентрации хлорида натрия $[GaCl_4^-] = 4,3 \cdot 10^{-6}$ М; $[H_2SO_4] = 6,0$ М*.

Значение оптической плотности полученного таким образом дихлорэтанового экстракта сопоставлялось со значением оптической плотности экстракта, полученного в оптимальных условиях, но с предварительным добавлением к исследуемой водной фазе реагента-красителя. Полученные данные свидетельствовали о том, что извлечение галлия в органическую фазу происходит преимущественно за счет образования хлоргаллата акридинового оранжевого. В отсутствие реагента-красителя, т. е. в виде соответствующей металлокомплексной кислоты $HGaCl_4$, экстрагируется примерно одна треть извлекаемого акридиновым оранжевым количества галлия. Далее был определен фактор извлечения [2] исследуемого ионного ассоциата, который оказался равным 0,78. При этом извлечение галлия в слой дихлорэтана осуществлялось однократной экстракцией при изобъемном отношении фаз (по 10 мл). Экстракционное равновесие устанавливалось в течение одной минуты, а оптическая плотность полученного экстракта не менялась в течение рабочего дня. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале концентрации 0,05—8,0 мкг Ga/мл. Среднее значение кажущегося мольного коэффициента погашения равно $\bar{\epsilon}_{500} = 7,6 \cdot 10^4$.

Мольное отношение хлоридного аниона галлия к катиону красителя определяли тремя различными спектрофотометрическими методами: изомольных серий (рис. 4), прямой линии Асмуса (рис. 5) и сдвига равновесия (рис. 6). Полученные данные однозначны и указывают на следующее отношение компонентов в образующемся трехкомпонентном соединении: $GaCl_4^- : \text{крас.} = 1 : 1$.

* Концентрации реагента в конечном объеме $1,3 \cdot 10^{-4}$ М.

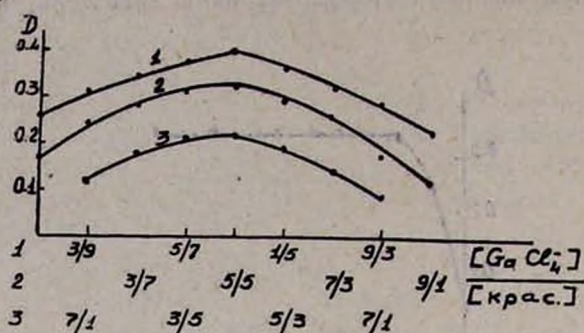


Рис. 4. Изомольная диаграмма системы: хлоргаллат-анион — акридиновый оранжевый NO с суммарной концентрацией: 1 — $8,58 \cdot 10^{-4}$ М; 2 — $7,15 \cdot 10^{-4}$ М, 3 — $5,72 \cdot 10^{-4}$ М $[H_2SO_4] = 6,0$ М.

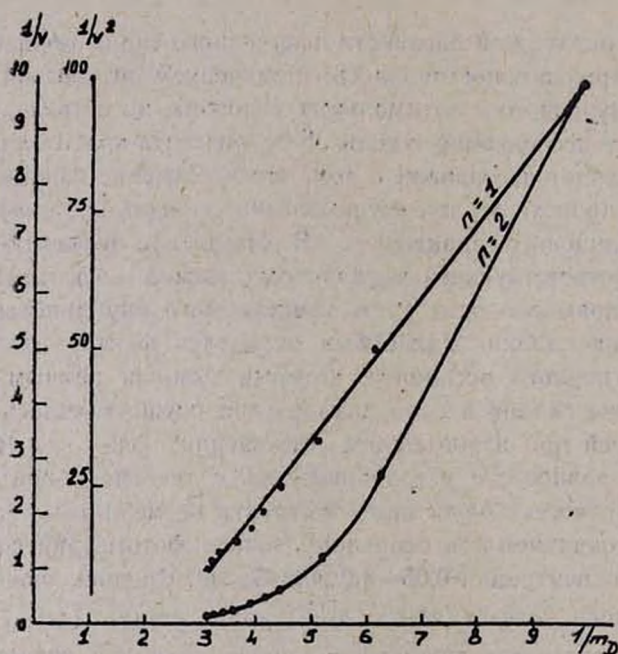


Рис. 5. Определение мольного отношения хлоргаллат-аниона к катиону красителя методом прямой Асмуса $[GaCl_4^-] = 4,3 \cdot 10^{-6}$ М, $[H_2SO_4] = 6,0$ М (при $n = 1$ функция прямолинейна).

Проверена избирательность экстракции микрограммовых количеств галлия в присутствии различных элементов (табл.). Экстракция

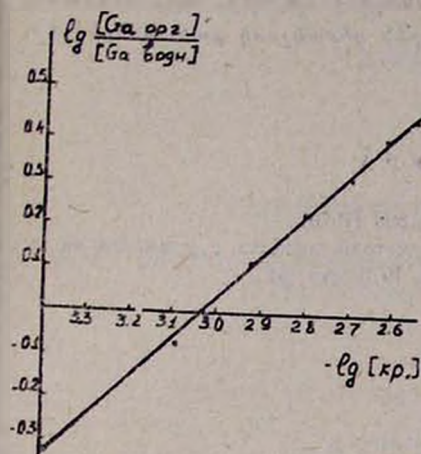


Рис. 6. Логарифмический график зависимости образования экстрагируемого трехкомпонентного соединения от концентрации красителя $[GaCl_4^-] = 4,3 \cdot 10^{-6}$ М, $[H_2SO_4] = 6,0$ М.

Таблица
Избирательность экстракции галлия в присутствии различных ионов
 $([GaCl_4^-] = 2,86 \cdot 10^{-6}$ М).

И о н	[ион] [GaCl ₄ ⁻]	И о н	[ион] [GaCl ₄ ⁻]
Al ³⁺	1400	Mg ²⁺	75000
Fe ³⁺	32000	Ca ²⁺	9000
Zn ²⁺	36000	In ³⁺	850
Cu ²⁺	30	Ge ⁴⁺	110
Ni ²⁺	1500	Sc ³⁺	80
Mn ²⁺	1400	Be ²⁺	400
Co ²⁺	3000	Y ³⁺	40
Cd ²⁺	1500	As(V)	240

трехкомпонентного соединения галлия осуществима в присутствии заметно превосходящих количеств железа, алюминия, цинка, индия и других элементов. Мешают золото, сурьма, таллий и ртуть. Разработанный экстракционно-фотометрический метод определения галлия проверен на стандартных образцах.

ԱՎՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՆԱՐԻՋԱԳՈՒՅՆ ՈՐ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹՈՎ ՔԼՈՐԳԱԼԱՏԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ա. Ն. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է գալիումի միկրոգրամային քանակների էքստրակցիան դիբլորէթանով ալորիդինային նարնջագույն ներկանյութի հետ ծծմբաթթվական միջավայրից, նատրիումի բլորիդի ներկայությամբ: Հաստատված են ծծմբական թթվի և նատրիումի բլորիդի կոնցենտրացիաները չրային ֆազում: Թվացող մարման մոլային գործակցի միջին արժեքը հավասար է $\Sigma_{500} = 7,6 \cdot 10^4$, զոյացող միացությունի դիբլորէթանային էքստրակտները ենթարկվում են Բերի օրենքին կոնցենտրացիայի 0,05—8,0 մկգ Ga/մլ միջակայքում: Երեք տարբեր սպեկտրաֆոտոմետրիկ եղանակներով որոշված է բաղադրամասերի մոլային հարաբերությունն էքստրակցիայի ենթարկվող իո-

նական ասոցիատում (1:1), Հետազոտված է մի շարք ուղեկցող իոնների ներկայությամբ էքստրակցիայի ընտրողականությունը: Փալիոմի եռականյունենտ միացության էքստրակցիան իրականանալի է երկաթի, ալյումինիումի, ցինկի, ինդիումի և այլ տարրերի նկատելիորեն գերակշռող քանակների ներկայությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, А. Г. Гайбакян, Арм. хим. ж., 23, 895 (1970).
2. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей, Изд. «Наука», Москва, 1970, стр. 34.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.366

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXIX. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИМЕТИЛАЛЛИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА
И ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЭТОМ СОЕДИНЕНИЙ

Ф. С. КИНОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

С. К. ПИРЕНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Маджояна
АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 10 VII 1970

Исследованы некоторые превращения диметилаллилэтинилкарбинола и полученных при этом соединений.

Рис. 1, библиографические ссылки 4.

Ранее нами было показано, что диалкилэтинилкарбинолы с хлористым или бромистым аллилами в присутствии однохлористой меди и хлористого аммония в токе азота образуют соответствующие диалкилаллилэтинилкарбинолы [1].

В настоящей статье приводятся результаты исследований некоторых реакций замещения и присоединения диметилаллилэтинилкарбинола (I) и полученных при этом соединений. Показано, что карбинол I в присутствии 70%-ного водного раствора метанола и следов серной кислоты при 70—80° превращается в соответствующий метиловый эфир (II), строение которого установлено с помощью элементного и спектрального анализов. В спектрах найдены частоты, характерные для тройной связи (2240 см^{-1}), несопряженной винильной (3090, 1645, 990, 920 см^{-1}) и эфирной (1090, 1180 см^{-1}) групп. Не обнаружена гидроксильная группа. При пропускании сухого хлористого водорода через карбинол I получается хлорид III, а при взаимодействии с трехбромистым фосфором в абсолютном эфире в присутствии сухого пиридина — бромид IV.

В спектрах соединений III, IV обнаружены частоты, характерные для тройной связи (2240 см^{-1} , сильная полоса) и несопряженной винильной группы (3090, 1645, 990, 915 см^{-1}).

тройной (2220 см^{-1}), несопряженной двойной связей ($1640, 3090, 990, 940\text{ см}^{-1}$) и N—H-группы (3363 см^{-1}).

В случае взаимодействия хлорида III или бромида IV с диэтил- и дибутиламинами происходит отщепление хлористого или бромистого водорода. В результате образуется смесь диенина и кумуленового хлорида или бромида и гидрохлорид или гидробромид соответствующего исходного амина. Неаминная фракция, полученная при взаимодействии хлорида III с диэтиламином в течение 5—6 дней при 0° , подверглась спектральному и хроматографическому анализу. В спектре обнаружены: кумулен (2050 см^{-1}), несопряженная двойная ($1645, 990, 900, 920, 3085\text{ см}^{-1}$), сопряженная двойная (1595 см^{-1}) и тройная связи (2240 см^{-1}).

Хроматографический анализ смеси на приборе Хром-2 показал, что она состоит из диенина ($\sim 10\%$), исходного хлорида ($\sim 10\%$) и кумуленового хлорида ($\sim 80\%$), строение которого не установлено (см. рис.). Расчет процентного содержания компонентов смеси производил-

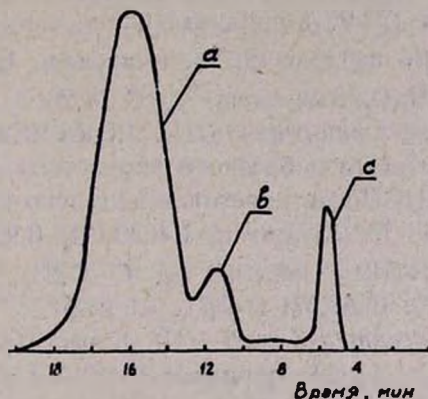


Рис. Хроматограмма смеси: а — кумуленовый хлорид; б — хлорид; в — диенин. Колонка $80 \times 0,4$ с 10% -ным полиэтиленгликолем на рпсорбе, обработанном 1% -ным KOH, расход газа-носителя — азота $0,1\text{ кг/см}^3$, $T^\circ\text{C}$, скорость бумаги 5 мм/мин .

ся методом Бартлэ [2]. Диенин и исходный хлорид идентифицированы на хроматографе как введением отдельно полученных нами чистых образцов, так и добавлением их к исследуемой смеси. Взаимодействие смеси с диметиламином привело в основном к осмолению. Однако был обнаружен и выделен также алленовый амин VII в количестве, соответствующем количеству исходного хлорида III в реакционной смеси. Пикраты амина, полученного при этих условиях, и амина VII, полученного при взаимодействии хлорида III с диметиламином, имели одинаковую точку плавления, их смешанная проба не дала депрессии.

Диметиаллилэтинилкарбинол (I), хлорид III и эфир II с водным раствором едкого кали превращаются в алленовый карбинол IX и эфир X, соответственно. В спектре соединения IX обнаружены

гидроксильная группа ($3451-3272\text{ см}^{-1}$), аллен (1941 см^{-1}) и сопряженная винильная группа ($1617, 3100, 920, 990\text{ см}^{-1}$), а в спектре соединения X — аллен (1950 см^{-1}) и сопряженная винильная группа ($1610, 3090, 920, 990\text{ см}^{-1}$).

Гидрированием с Pt-катализатором алленового карбинола IX получен насыщенный спирт XI, константы которого совпадают с литературными данными [3]. В кислой среде (10%-ная серная кислота) из хлорида III образуется исключительно аллилацетиленовый карбинол I.

Экспериментальная часть

2-Метил-2-метоксигептен-6-ин-3 (II). Взято 7 г 70%-ного водного раствора метанола, содержащего 0,5 мл концентрированной серной кислоты и по каплям добавлено 12,4 г (0,1 моля) карбинола I. Смесь нагревалась при $70-80^\circ$ и непрерывно перемешивалась в течение 6 часов. Выделившийся водный слой отделен, продукт промыт раствором соды до нейтральной реакции, высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 10,2 г (73,9%) продукта II с т. кип. $54-55^\circ/14\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4410; d_4^{20} 0,8512; M_{RD} найдено 42,794, вычислено 42,925. Найдено %: C 78,47; H 10,37. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: C 78,26; H 10,14.

2-Метил-2-хлоргептен-6-ин-3 (III). Через 24,8 г (0,2 моля) карбинола I пропущено 7 г газообразного хлористого водорода (см. условия и обработку [4]). После перегонки получено 22,3 г (78,3%) хлорида III с т. кип. $54-55^\circ/15\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,9905; M_{RD} найдено 41,922, вычислено 41,542. Найдено %: C 67,23; H 8,00; Cl 24,87. $C_9H_{11}Cl$. Вычислено %: C 67,37; H 7,72; Cl 24,91.

2-Метил-2-бромгептен-6-ин-3 (IV). К раствору 18,6 г (0,15 моля) карбинола I и 3 г сухого пиридина в 40 мл абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении до -3° добавлено 20 г трехбромистого фосфора. Смесь перемешивалась в течение 6 часов. На следующий день органический слой отделен, несколько раз промыт сухим эфиром и перегнан. Получено 19,5 г (69,9%) бромида IV с т. кип. $70-71^\circ/16\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4940; d_4^{20} 1,2315; M_{RD} найдено 44,266, вычислено 44,450. Найдено %: C 51,33; H 6,19; Br 42,40. $C_9H_{11}Br$. Вычислено %: C 51,34; H 5,88; Br 42,78.

2-Метил-2,6,7-трихлоргептин-3 (V). В смесь 14,2 г (0,1 моля) хлорида III и 50 мл сухого хлороформа при -30° пропущен ток сухого хлора до поглощения 7,6 г (около 20 минут). После удаления хлора остаток перегнан в вакууме. Получено 13 г (61,8%) трихлорида V с т. кип. $106-108^\circ/9\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,1923; M_{RD} найдено 52,435, вычислено 51,743. Найдено %: C 44,88; H 5,18; Cl 49,83. $C_8H_{11}Cl_3$. Вычислено %: C 44,96; H 5,15; Cl 49,88. Получено также 6 г высококипящей фракции, которая не изучалась.

2-Метил-2-хлор-6,7-дибромгептин-3 (VI). В смесь 14,2 г (0,1 моля) хлорида III и 25 мл сухого хлороформа при -30° по каплям

добавлен раствор 15 г брома в 25 мл сухого хлороформа с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась при -30° . Затем смесь перемешивалась еще 2 часа; после удаления хлороформа остаток перегнан в вакууме. Получено 22 г (72,7%) продукта VI с т. кип. $97-98^{\circ}/2$ мм; n_D^{20} 1,5410; d_4^{20} 1,6425; MR_D найдено 57,81, вычислено 57,54. Найдено %: C 31,85; H 3,81; Cl и Br 63,74. $C_8H_{11}Br_2Cl$. Вычислено %: C 31,73; H 3,63; Cl и Br 64,62.

2-Метил-4-диметиламиногептадиен-2,3,6 (VII). а. Смесь 7,1 г (0,05 моля) свежеперегнанного хлорида IV, 9 г (0,2 моля) диметиламина и 1,5 мл воды оставлена при комнатной температуре на 6—7 дней. После обычной обработки реакционной смеси аминная фракция перегнана в вакууме. Получено 4 г (53%) алленового амина VII с т. кип. $76-77^{\circ}/13$ мм; n_D^{20} 1,4895; d_4^{20} 0,8518; MR_D найдено 50,919, вычислено 51,157. Найдено %: C 79,25; H 11,31; N 9,55. $C_{10}H_{11}N$. Вычислено %: C 79,47; H 11,25; N 9,27. Пикрат плавится при $132-134^{\circ}$. Найдено %: C 50,34; H 5,30; N 14,58. $C_{16}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: C 50,53; H 5,26; N 14,74.

б. Аналогично вышеописанному опыту из 7 г (0,037 моля) бромида V, 6,8 г (0,15 моля) диметиламина и 1,5 мл воды получено 3 г (53,1%) амина VII с т. кип. $75-76^{\circ}/13$ мм; n_D^{20} 1,4890. Пикрат плавится при $132-133^{\circ}$. Найдено %: N 14,61. $C_{16}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: N 14,74. Смешанная проба пикратов из опытов а и б плавится при 133° .

2-Метил-2-фениламиногептен-6-ин-3 (VIII). а. Аналогично вышеописанному из 7,1 г (0,05 моля) хлорида III, 9,3 г (0,1 моля) анилина и 1 мл воды в течение 7 дней получено 4,6 г (46,2%) VIII с т. кип. $101-102^{\circ}/2$ мм; n_D^{20} 1,5670; d_4^{20} 0,9983; MR_D найдено 65,09, вычислено 64,72. Найдено %: C 85,19; H 8,71; N 7,00. $C_{14}H_{17}N$. Вычислено %: C 84,42; H 8,54; N 7,03. Пикрат плавится при $191-192^{\circ}$. Найдено %: N 12,90. $C_{20}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: N 13,08.

б. Аналогичным образом из 9,4 г (0,05 моля) бромида IV, 9,3 г (0,1 моля) анилина и 1 мл воды получено 2,8 г (28%) амина VIII с т. кип. $102-103^{\circ}/2$ мм; n_D^{20} 1,5660. Найдено %: N 7,00. $C_{14}H_{17}N$. Пикрат плавится при $190-191^{\circ}$. Найдено %: N 13,18. $C_{20}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: N 13,08. Смешанная проба пикратов из опытов а и б плавится при 191° .

в. Из 14,2 г (0,1 моля) хлорида III, 15 г (0,2 моля) диэтиламина и 1 мл воды после хранения в течение 7 дней в холодильнике и обработки получено 7,4 г смеси 2-метилгептадиен-1,6-ина-3 ($\sim 10\%$), исходного ($\sim 10\%$) и кумуленового хлоридов ($\sim 80\%$) (по данным хроматограммы). Таким образом, выход диенина составляет 7%, а кумуленового хлорида — $\sim 42\%$. Выделено также 0,5 г гидрохлорида диэтилового амина, т. пл. $222-223^{\circ}$ [3].

г. Из 7,4 г смеси, полученной выше, 9 г диметиламина и 1 мл воды в течение 7 дней при комнатной температуре получено 0,3 г продукта с т. кип. $75-76^{\circ}/12$ мм; n_D^{20} 1,4890. Пикрат плавится при

132—133°, смешанная проба с пикратом, полученным из чистого алленового амина VII, не дает депрессии температуры плавления.

2-Метилгептатриен-3,4,6-ол-2 (IX) а. К раствору 10 г едкого кали в 150 мл воды по каплям добавлено 8 г хлорида III; смесь перемешивалась в течение 10 часов при 55—60°, а затем еще 1 час при 70—80°. Реакционная смесь нейтрализована, экстрагирована эфиром и высушена над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 4,5 г (64,4%) IX с т. кип. 74—75°/15 мм; n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 0,8784; M_{RD} найдено 41,088, вычислено 39,268. Найдено %: С 77,15; Н 9,84. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,67.

б. Аналогично вышеописанному из 8 г карбинола I и 10 г едкого кали в 150 мл воды в течение 8 часов получено 5,7 г (71,3%) IX с т. кип. 76—77°/16 мм; n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 0,8781; M_{RD} найдено 40,85, вычислено 39,268. Найдено %: С 77,67; Н 9,80. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,67.

2-Метил-2-метоксигептатриен-2,4,6 (X). Из 7 г эфира II и 10 г едкого кали в 150 мл воды получено 4 г (57%) X с т. кип. 53—54°/14 мм; n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 0,8489; M_{RD} найдено 44,316, вычислено 44,062. Найдено %: С 77,91; Н 10,18. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

2-Метилгептен-6-ин-3-ол-2. Из 10 г хлорида III, 50 мл 10%-ного водного раствора серной кислоты и 1 г сернокислой ртути в вышеуказанных условиях получено 6,6 г (88%) карбинола I с т. кип. 68—69°/13 мм; n_D^{20} 1,4630, константы которого совпадают с литературными данными [1].

Гидрирование алленового карбинола (IX). Из 1 г карбинола IX при гидрировании с Pt-катализатором в спирте получено 0,6 г (58%) 2-метилгептанола-2 (XI) с т. кип. 67—68°/15 мм; n_D^{20} 1,4340, константы которого совпадают с литературными данными [3].

ՀՀԱԳԵՑԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXIX. ԴԻՄԵԹԻԼԱԿԻԼԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԵՎ ՆՐԱՆԻՑ ՍՅԱՑՎԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

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

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ դիմեթիլապիլեթինիլկարբինոլը (I) 70%-անոց չր-րային մեթանոլի և ծծմբական թթվի հետքերի ներկայությամբ փոփոխվում է մեթիլեթերի (II), I կարբինոլի մեջ չոր քլորաջրածին մտցնելիս առաջանում է III քլորիդը, իսկ ֆոսֆորի եռբրոմիդով միացնելիս՝ IV բրոմիդը: III քլորիդին քլոր և բրոմ միացնելով ստացվում են համապատասխան V եռ-քլորիդը և VI երկբրոմքլորիդը: III քլորիդը և IV բրոմիդը դիմեթիլամինի հետ առաջացնում են միևնույն ալիլալկենային ամինը, իսկ անիլինի հետ՝ ալ-լիլացետիլենային ամինը: Ցույց է տրված, որ I կարբինոլը, III քլորիդը և

II մեթորի միացությունները կալիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթում տաքացնելիս ենթարկվում են տեղակալման և խմբավերման ռեակցիաների, առաջացնելով համապատասխան վինիլալենային սպիրտն (IX) և X եթերը: III բլորիդը 10%-անոց ծծմբական թթվի ներկայությամբ տաքացնելիս ենթարկվում է միայն տեղակալման, առաջացնելով դիմեթիլալիլէթինիկարբինոլը (I):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, Ф. С. Киоян, Арм. хим. ж., 23, 140 (1970).
2. J. C. Bartlet, M. Smith, Canad. J. Chem., 38, 2057 (1960).
3. J. Hellbron, H. M. Bunbury, Dictionary of organic compounds, p. 789, 719 (1946), London.
4. И. Н. Назаров, Я. М. Ямбиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 66.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА С ВОДОЙ

Л. М. ПРИТЫКИН, В. Г. ШУМЕТОВ, М. С. БАБАЯН,
 Т. Н. НАВАСАРДЯН и К. Н. КАРАДЖЯН

Кировоаканский государственный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна

Поступило 1 XII 1969

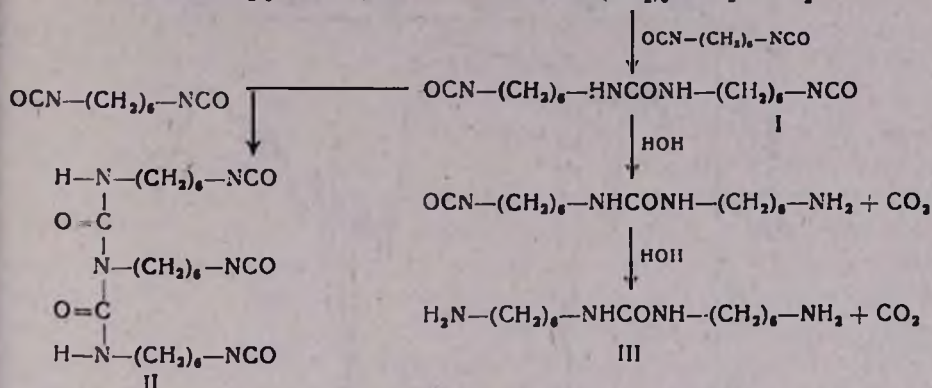
Изучена реакция 1,6-гексаметилендиизоцианата с водой, приводящая к образованию 1,3,5-трис-(6-изоцианатогексил)биурета и *N,N'*-бис-(6-аминогексил)мочевины. Предложенная схема реакции подтверждается кинетической кривой выделения CO_2 и ИК спектроскопическим изучением полученных веществ.

Рис. 2, библиограф. ссылки 16.

Кинетика и механизм взаимодействия соединений, содержащих одну изоцианатную группу, с водой изучены достаточно полно [1—4] по сравнению с диизоцианатами. В то же время продукты реакции последних с водой позволяют перейти от токсичных диизоцианатов к малотоксичным и высокореакционноспособным производным биурета [5—8]. С целью выяснения химизма реакции 1,6-гексаметилендиизоцианата с водой нами изучены кинетика сопровождающего реакцию выделения CO_2 и строение конечных продуктов.

Поскольку взаимодействие изоцианатной группы с молекулой воды протекает с наибольшей скоростью [4], можно предположить, что за счет реакции образовавшейся аминогруппы со следующей молекулой диизоцианата образуется нестабильная *N,N'*-бис-(6-изоцианатогексил)-мочевина (I). Это соединение, взаимодействуя с третьей молекулой диизоцианата, образует 1,3,5-трис-(6-изоцианатогексил)биурет (II) и, последовательно гидратируясь по каждой из OCN-групп, — *N,N'*-бис-(6-аминогексил)мочевину (III). В пользу такого предположения говорят данные Нагели и сотрудников [1], свидетельствующие о том, что аминогруппа, образующаяся при гидролизе одной из OCN-групп в полиизоцианате, успевает прореагировать со следующей изоцианатной группой до гидролиза второй группы NCO.

Таким образом, доказать справедливость предлагаемой схемы реакции 1,6-гексаметилендиизоцианата с водой можно по строению конеч-



ных продуктов II и III, а также по кинетике выделения CO_2 , поскольку реакция, как следует из схемы, должна сопровождаться выделением трех молей углекислого газа.

ИК спектроскопическое исследование биурета II и мочевины III, а также элементный и функциональный анализы подтвердили приписываемое этим соединениям строение. Кинетика выделения угольного ангидрида фиксировалась по изменению нормальности щелочного погложительного раствора, в отличие от обычно используемого манометрического способа [9], дающего искаженные результаты вследствие ряда гидро- и аэродинамических факторов.

Колебательный спектр продукта биуретовой структуры II (рис. 1, кр. I) обнаруживает полосы поглощения при 1696 и 1642 см^{-1} , отнесенные, согласно [8], к валентным колебаниям карбонильной группы в биуретовой структуре $-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-^*$. Очень

интенсивная полоса при 2280 см^{-1} и полоса средней интенсивности при 1354 см^{-1} , имеющиеся также и в ИК спектре исходного диизоцианата, относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям изоцианатной группы, соответственно [10, 11]. Метиленовые группы проявляют себя в виде полос в области валентных колебаний при 2941 и 2865 см^{-1} — асимметричные и симметричные колебания (авторы [12] для метиленовых групп, присоединенных к атому азота, дают интервалы 2948—2922 для $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{ас}}$ и 2878—2846 см^{-1} для $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{с}}$), а также в виде полос около 1469 см^{-1} (плоскостные деформационные колебания δ_{CH_2}) и слабой полосы вблизи 730 см^{-1} , обусловленной маятниковыми деформационными колебаниями $\rho_{(\text{CH}_2)_6}$ [13].

Таким образом, колебательный спектр продукта II полностью подтверждает приписываемое ему строение замещенного биурета.

* Биуретовая структура мало изучена. Сам биурет в твердом состоянии поглощает в области 1680 см^{-1} [15]: появление двух полос, отвечающих $\nu_{\text{C=O}}$, в исследуемом нами продукте обусловлено наличием водородной связи между карбонильной и NH-группами в конденсированном состоянии.

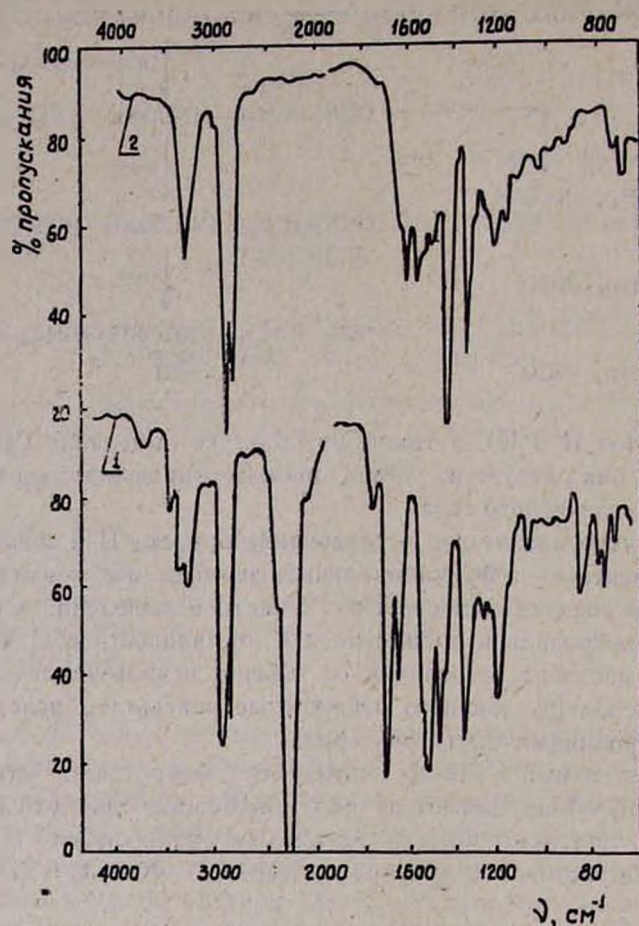


Рис. 1. ИК спектры: 1 — биурета II, жидкая пленка; 2 — мочевины III в вазелиновом масле.

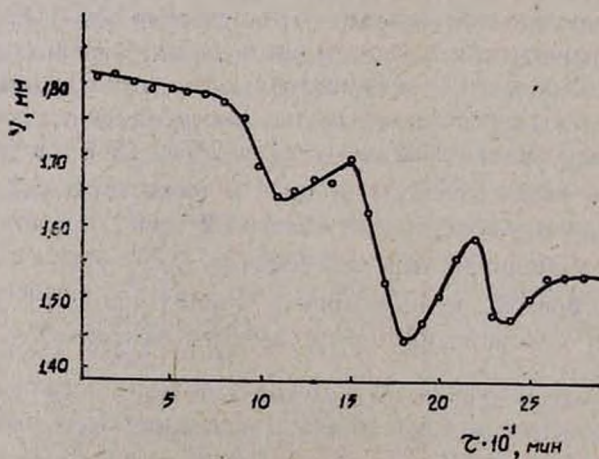


Рис. 2. Кинетика выделения CO_2 при $125 \pm 0,5^\circ$.

Продукт III, выпадающий в осадок, характеризуется поглощением в колебательном спектре (рис. 1, кр. 2), отвечающем наличию структуры мочевины —NHCONH— : поглощение при 1630 и 1578 см^{-1} отвечает полосам амидов I и II. Такое отнесение согласуется с данными [14] для соединений $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHR}$, где R—алкил или арил: для $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHCH}_3$ в твердом состоянии максимумы полос амидов I и II около 1634 и 1582 см^{-1} , соответственно*. В этой же области спектра ($1650\text{—}1590\text{ см}^{-1}$) проявляют себя деформационные колебания первичных аминогрупп, дающие поглощение меньшей интенсивности, замаскированное сильными полосами амидов I и II. Полоса с максимумом 3340 см^{-1} является результатом наложения поглощения, обусловленного валентными колебаниями вторичных и первичных аминогрупп (для соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHCH}_3$, ν_{NH} при 3356 см^{-1} [14]; неразрешенная полоса ν_{NH} для первичных аминов в твердом состоянии смещена в длинноволновую область интервала $3500\text{—}3300\text{ см}^{-1}$). Поглощение в области 2280 см^{-1} , отвечающее изоцианатным группам, полностью отсутствует.

Приведенное отнесение частот колебательного спектра нерастворимого продукта позволяет приписать ему строение производного мочевины III, подтверждаемое данными элементного и функционального анализов.

Как следует из приведенной схемы, реакция должна сопровождаться выделением CO_2 . Нами для количественного его определения использовался метод отбора проб щелочного поглотительного раствора с последующим титрованием кислотой. Число миллилитров последней эквивалентно объему выделившегося углекислого газа. Как видно из полученной таким образом кинетической кривой (рис. 2), весь процесс завершается за 270 минут, после чего количество выделившегося CO_2 остается неизменным. На 180 и 240 минутах наблюдается по минимуму объема пошедшего на титрование поглотительного раствора кислоты, что соответствует максимуму выделения углекислого газа. Основным выводом из данного вида кинетической кривой является наличие именно трех максимумов, что в мольном отношении соответствует выделению в результате взаимодействия трех молей CO_2 , как того и требует предлагаемая схема. Кроме этого, необходимо отметить факт „несимметричности“ максимумов на кривой: расстояние между первым и вторым 80 минут, в то время как между вторым и третьим уже 60. Это можно объяснить только таким образом, что реакционная способность соединений, промежуточно образующихся в процессе, неодинакова. Действительно, гидролиз одной изоцианатной группы в 1,6-гексаметилендиизоцианате завершается за 100 минут, в то время как в N-(6-гексаметилендиизоцианато)-N'-(гексаметиленамино)мочевине уже за 60.

* В ИК спектре мочевины 1630 и 1590 см^{-1} [16].

Экспериментальная часть

1,5 моля 1,6-гексаметилендиизоцианата, предварительно перегнанного в вакууме, нагревали до 90° и в течение 10 минут добавляли 0,5 моля воды. Затем реакционную смесь выдерживали при $120-130^\circ$ в течение 5 часов. После 12-часового отстаивания вязкую жидкость II отделяли от осадка III центрифугированием. Очистку замещенного биурета II производили экстракцией *n*-гексаном на холоду, производного мочевины III—2-часовой экстракцией кипящим бензолом.

Количество выделяющегося в течение 5-часового нагревания смеси углекислого газа соответствовало числу миллилитров кислоты, которое пошло на титрование методом отбора проб щелочного поглотительного раствора.

ИК спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 в области $4000-700\text{ см}^{-1}$: продукта II в виде жидкой пленки, раздавленной между соляными дисками; нерастворимого продукта III в виде пасты в вазелиновом масле. Скорость сканирования спектра составляла 132 и $58\text{ см}^{-1}/\text{мин}$ для призм из фтористого лития и хлористого натрия, соответственно; спектральная ширина щели не превышала 15 см^{-1} для всей спектральной области. Погрешность в определении волновых чисел составляла не более 10 см^{-1} .

1,3,5-трис-(6-Изоцианатогексил)-биурет (II), выход 94%; d_{20}^{20} 1,0849; n_D^{20} 1,5824; вязкость 890 сПз; $M_{\text{РГ}}$ 123,86, вычислено 124,09, молекулярный вес (криоскопией в формамиде) 481,4 и 491,7. Вычислено 478,6. Найдено %: С 57,8, Н 8,0, N 17,6, NCO 26,0. $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено %: С 57,7, Н 7,6, N 17,7, NCO 26,3.

N,N'-бис-(6-Аминогексил)мочевина (III), выход 5,5%; т. пл. 242° (с разл.). Найдено %: С 59,9, Н 11,4, N 21,4 и 21,5. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено %: С 60,4, Н 11,7, N 21,7.

1,6-ՉԵՔՍԱՄԵԹԻԼԵՆԴԻԻԶՈՑԻԱՆԱՏԻ ԵՎ ՋՐԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Լ. Մ. ՊՐԻՏԻԿԻՆ, Վ. Գ. ՇՈՒՄԵՏՈՎ, Մ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ, Տ. Ն. ՆԱՎԱՍԱՐԴՅԱՆ
և Կ. Ն. ՂԱՐԱՋՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է 1,6-հեքսամեթիլենդիիզոցիանատի և ջրի փոխազդման ռեակցիան $120-130^\circ\text{C}$ -ում, որը հանգեցնում է 1,3,5-տրիս-(6-իզոցիտինատահեքսիլ)բիուրետի (II) և բիս-(6-ամինահեքսիլ)միզանտի (III) առաջացման: Ռեակցիայի ընթացքը հաստատվում է CO_2 -ի արտազատման կինետիկական կորով, քիմիական անալիզի և իկ սպեկտրասկոպիկ հետազոտման տվյալներով:

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Naegeli, A. Tyabji, L. Conrad, F. Litwan, *Helv. Chim. Acta*, 21, 1100 (1938).
2. M. Morton, M. A. Delsz, M. Ohta, *Degradation Studies on Condensation Polymers*, U. S. Dept. of Commerce Report PB-131795, March 31, 1957.
3. G. Shkapenko, G. Cmltter, *Ind. Eng. Chem.*, 52, 605 (1960).
4. Р. П. Тугер, Л. С. Бехли, С. Г. Энгелис, *Высокомолекуляр. соед.*, Б 11, 460 (1969).
5. K. Wagner, *Angew. Chem.*, 74, 799 (1962).
6. Пат. ФРГ № 1 101 394; РЖХ 15 НЗ7П (1963).
7. Пат. ФРГ № 1, 227 003; РЖХ 20С308П (1968).
8. В. П. Кузнецова, Р. М. Соколовская, Г. Н. Белоголова, Сб. «Синтез и физико-химия полнуретанов», Изд. «Наукова думка», Киев, 1967, стр. 25.
9. О. Г. Тараханов, И. А. Вихтян, В. О. Орлов, *Пласт. массы*, 1964, 15.
10. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, Изд. ИЛ, Москва, 1963, стр. 383.
11. G. Ostrogowich, R. Bacaloglu, A. Nemez, *Studii si cere. St. chim.*, 10, 167 (1963).
12. S. E. Wiberley, S. C. Bunce, W. H. Bayer, *Anal. Chem.*, 32, 217 (1960).
13. H. Zahn, M. Dominic, *Makromol. Chem.*, 44—46, 290 (1961).
14. L. Bolvin, P. Bolvin, *Can. J. Chem.*, 32, 561 (1954).
15. Б. И. Сухоруков, А. И. Фinkelштейн, *Оптика и спектр.*, 9, 330 (1960).
16. Д. С. Быстров, Т. Н. Сумарокова, В. Н. Филимонов, там же, 9, 460 (1960).

В работе описаны синтез и свойства полиуретанов, полученных из гексаметилендиизоцианата и различных диолов. Исследованы физико-химические свойства полученных полимеров, в частности их растворимость и механические характеристики. Показано, что полиуретаны, полученные из гексаметилендиизоцианата и диолов, обладают высокой прочностью и эластичностью. Также описаны методы синтеза и очистки полученных полимеров.

КОНДЕНСАЦИЯ 2-ХЛОР-3-МЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3 С НЕНАСЫЩЕННЫМИ МОНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И ИХ ЭФИРАМИ

Ф. А. МАРТИРОСЯН, Р. М. ИСПИРЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 16 XII 1970

Взаимодействием 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с акриловой и метакриловой кислотами и их эфирами получены 3-метил-4-хлор- и 1,3-диметил-4-хлорциклогексен-3-карбоновые кислоты и соответствующие эфиры.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

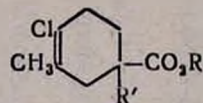
Ранее [1] нами было показано, что взаимодействием 2-хлор-3-фенилбутадиена-1,3 с акриловой и метакриловой кислотами и их эфирами получают 3-хлор-4-фенил- и 1-метил-3-хлор-4-фенилциклогексен-3-1-карбоновые кислоты и их эфиры. С целью выяснения влияния метильного радикала на направление присоединения в настоящей работе изучалась реакция 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с ненасыщенными монокарбоновыми кислотами и их эфирами.

Согласно литературным данным, 2-хлор-3-метилбутадиен (в виде его сульфона) взаимодействует с акриловой кислотой, образуя соответствующий аддукт [2]. Известно также, что 2-хлор-3-метилбутадиен-1,3 взаимодействует с метилметакрилатом, β,β-диметилакролеином и оксизопротилвинилкетонем, однако структуры полученных аддуктов не показаны [3].

В результате конденсации 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с диенофилами акрилового и метакрилового ряда можно было ожидать образования двух возможных изомеров: 3-метил-4-хлор- и 3-хлор-4-метилциклогексен-3-1-карбоновой кислоты.

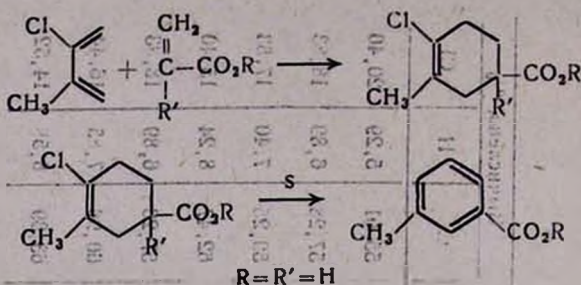
Структура полученного продукта была установлена химическим путем; дегидрированием 3-метил-4-хлорциклогексен-3-карбоновой кислоты в присутствии серы [4] была получена м-метилбензойная кислота с т. пл. 110—111°.

Таблица



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %		
								C	H	Cl	C	H	Cl
H	H	58,72	144/3	71	—	—	$C_8H_{11}O_2Cl$	54,95 54,89	5,01; 5,03	19,95 19,93	55,01	5,29	20,40
CH_3	H	59,04	104/3	—	1,1103	1,4820	$C_9H_{13}O_2Cl$	56,89 56,92	6,58; 6,54	18,72 18,51	57,28	6,89	18,83
C_2H_5	H	61,24	110/3	—	1,1040	1,4810	$C_{10}H_{15}O_2Cl$	58,84 58,89	7,01; 7,19	17,39 17,64	59,25	7,40	17,53
C_4H_9	H	62,26	124/3	—	1,1020	1,4830	$C_{12}H_{19}O_2Cl$	62,06 62,11	7,86; 7,98	14,97 14,92	62,47	8,24	15,40
H	CH_3	59	141/3	58	—	—	$C_9H_{13}O_2Cl$	56,84 56,88	6,68; 6,58	18,83 18,95	57,28	6,89	18,83
C_2H_5	CH_3	60	101—102/3	—	1,1109	1,4810	$C_{11}H_{17}O_2Cl$	60,65 60,69	7,59; 7,54	15,98 16,09	60,96	7,85	16,44
C_4H_9	CH_3	64,93	130/3	—	1,1102	1,4870	$C_{13}H_{21}O_2Cl$	63,92 63,89	8,34; 8,28	14,99 15,02	63,39	8,58	14,52

Примечание: $R=R'=H$ получено Альдером, т. кип. 144°/3 мм, т. пл. 71°.



Строение полученных веществ подтверждено ИК спектрами, в которых наблюдаются поглощения в области 1675—1680 (двузамещенная связь $\text{C}=\text{C}$); 1740—1748 (CO), 2900—3000 см^{-1} (CH_3).

Экспериментальная часть

3-Метил-4-хлорциклогексен-3-карбоновая кислота. Смесь 10 г 2-хлор-3-метилбутadiена-1,3, 8 г акриловой кислоты, 0,2 г гидрохинона, 0,3 г SnCl_2 нагревали в запаянной ампуле при 135° 5 часов. После удаления непрореагировавших исходных веществ остаток перегнали в вакууме. Получили 10 г 3-метил-4-хлорциклогексен-3-карбоновой кислоты.

Аналогичным образом получены остальные 3-метил-4-хлор- и 1,3-диметил-4-хлорциклогексен-3-карбоновые кислоты и их эфиры, константы которых приведены в таблице.

Дегидрирование 3-метил-4-хлорциклогексен-3-карбоновой кислоты. Смесь 10 г 3-метил-4-хлорциклогексен-3-карбоновой кислоты и 1,8 г серы нагревали при 110—112° в вакууме (10 мм) в токе азота 3 часа. После охлаждения смесь обработали 10%-ным раствором щелочи, затем щелочной раствор подкислили разбавленной соляной кислотой. Получили 5 г (64,1%) *м*-метилбензойной кислоты, которая после перекристаллизации (петролейный эфир) плавилась при 1110—1111°. Найдено %: С 70,21; 70,29; Н 5,62; 5,74. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. Вычислено %: С 70,58; Н 5,81.

2-Քլոր-3-մեթիլբութադիեն-1,3-ի կոնդենսմամբ
 92ԱԳԵՑԱՍ ՄՈՆՈԿԱՐԲՈՆԱԹՐՈՆԵՐԻ ԵՎ ԵՐԱՆՑ
 ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Բ. Մ. ԻՍԻՐԻԱՆ և Վ. Շ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ցույց է տրված, որ 4-քլոր-3-մեթիլբութադիեն-1,3-ի կոնդենսմամբ ստացվում են 3-մեթիլ-4-քլոր- և 1,3-դիմեթիլ-4-քլորցիկլոհեքսեն-3-կարբոնային թթուները և նրանց համապատասխան էսթերները:

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. А. Мартыросян, Р. М. Испирян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж. (в печати).
2. K. Alder, K. Helbach, K. Neufang, Lieb. Ann., 586, 138 (1954).
3. E. D. Bergman, J. Appl. Chem., 3, 145 (1953).
4. L. Ruzicka, Fortschr. chem. Physik, Physik chem., 19, 1 (1928); L. Ruzicka, S. Meyer, Helv. Chim. Acta, 4, 505 (1921).

АКТИВНОСТЬ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРОВ

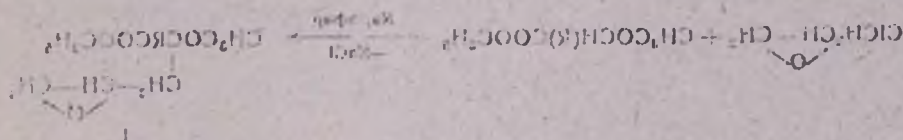
В. Г. МЕСРОБЯН, М. Т. ДАНЬКИН И Э. А. МАНУС

Бразильский государственный университет

Поступило 2 X 1970

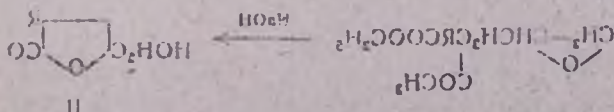
Синтез и свойства хлорметилбутандиеновых эфиров, полученных из хлорметилбутандиена и хлорметилбутандиеновых кислот, описаны в настоящей работе.

Известно, что хлорметилбутандиеновые эфиры являются важными компонентами ряда природных соединений, в частности, в хлорметилбутандиеновых эфирах, содержащих в своем составе хлорметилбутандиеновые группы. В настоящей работе описаны синтез и свойства хлорметилбутандиеновых эфиров, полученных из хлорметилбутандиена и хлорметилбутандиеновых кислот.



На основании полученных результатов можно сделать вывод, что хлорметилбутандиеновые эфиры являются важными компонентами ряда природных соединений, в частности, в хлорметилбутандиеновых эфирах, содержащих в своем составе хлорметилбутандиеновые группы.

Известно, что хлорметилбутандиеновые эфиры являются важными компонентами ряда природных соединений, в частности, в хлорметилбутандиеновых эфирах, содержащих в своем составе хлорметилбутандиеновые группы.



СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЛКИЛГЛИЦИДИЛАЦЕТОУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Э. Г. МЕСРОПЯН, М. Т. ДАНГЯН и Э. А. ЯГУБЯН

Ереванский государственный университет

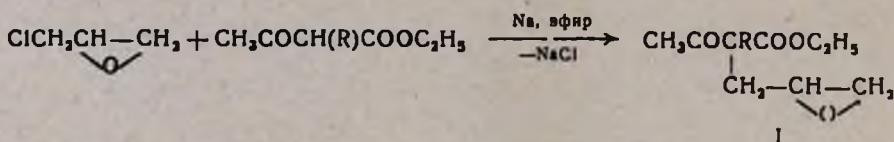
Поступило 5 X 1970

Синтезированы этиловые эфиры алкилглицидилацетоуксусных кислот, щелочным гидролизом которых получены α-алкил-δ-окси-γ-валеролактоны. Синтезированы также α-алкил-, α-ацетил-, δ-диэтиламино-γ-валеролактоны, охарактеризованные в виде пикетов.

Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Известно, что эпихлоргидрин с натрийацетоуксусным эфиром дает вначале 3-хлор-2-оксипропилацетоуксусный эфир, с отщеплением этанола переходящий в α-ацетил-δ-хлор-γ-валеролактон (I). В литературе имеются утверждения [1, 2], что при использовании алкилацетоуксусных эфиров образуются лактоны.

Нами исследован этот процесс и установлено, что при проведении его в среде неполярного растворителя, например, эфира, образуются другие продукты—α-алкилглицидилацетоуксусные эфиры [1], т. е. процесс идет по следующей схеме:



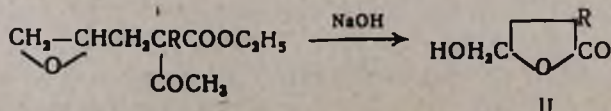
На выходы эпоксидов сильно влияет природа алкильного заместителя в ацетоуксусном эфире.

Полученные эпоксидные соединения в литературе не описаны. В ИК спектре обнаружены частоты при 865 и 950 см⁻¹, характерные для C—C-, 1706 для кетонной CO-, 1730 см⁻¹ для сложноэфирной

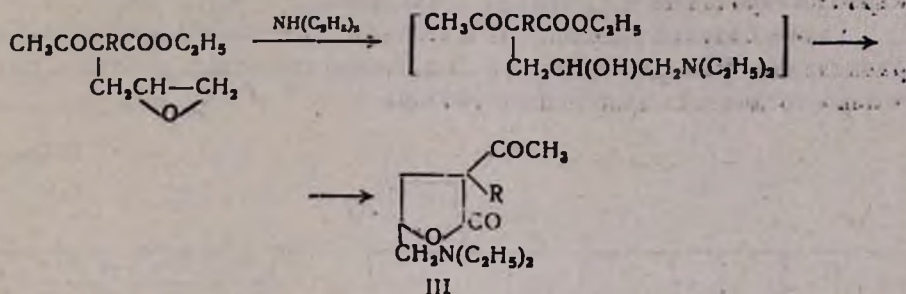


групп.

Щелочным гидролизом соединений I образуются α-алкил-δ-окси-γ-валеролактоны (II), константы которых совпадают с литературными данными [3].



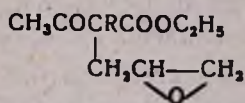
При взаимодействии I с диэтиламино при 40° получают этиловые эфиры α -ацетил-, α -алкил-(δ -диэтиламино- γ -окси)пропилацетоуксусных кислот, после перегонки превращающиеся в α -ацетил- α -алкил- δ -диэтиламино- γ -валеролактоны (III) [4], охарактеризованные в виде пикратов.



Экспериментальная часть

Взаимодействие эпихлоргидрина с алкилацетоуксусными эфирами. К 200 мл абсолютного эфира при перемешивании добавляют 10,12 г мелко нарезанного натрия и прикапывают 89,4 г алкилацетоуксусного эфира. Реакционную смесь нагревают в течение 30 минут, затем при комнатной температуре по каплям добавляют 40,7 г эпихлоргидрина. Содержимое колбы нагревают до достижения нейтральной реакции (лакмус). Образовавшуюся соль отделяют от эфирного слоя, сушат безводным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы и данные элементного анализа полученных эфиров приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	50,0	72—75/0,5	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	1,0332	1,4330	53,83	54,12	61,12	61,68	8,00	8,41
C ₄ H ₉	59,7	84—86/0,5	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	1,0038	1,4387	63,31	63,36	65,00	64,46	8,88	9,09
C ₅ H ₁₁	58,7	110/2,5	C ₁₄ H ₂₄ O ₄	0,9859	1,4382	68,47	67,98	66,00	65,62	9,80	9,41
изо-C ₅ H ₁₁	57,0	90—96/1	C ₁₄ H ₂₄ O ₄	0,9846	1,4390	68,37	67,98	65,03	65,62	10,05	9,41

α -Алкил- δ -окси- γ -валеролактоны. К раствору 6,15 г гидроокиси натрия в 5 мл воды по каплям добавляют 7,8 г бутилглицидилацетоуксусного эфира, смесь нагревают на кипящей водяной бане 3—4 часа, затем

Также получают лактоны III с этильным, амильным и изоамильным радикалами. Выходы, константы и данные элементарных анализов полученных соединений приведены в таблице 2.

OC[C@H]1O[C@@H](C(=O)R)[C@H](R)[C@H]1O

Аналогично получен и α -амил- α -ацетил- δ -диэтиламино- γ -валеро-
лактон; т. кип. 143--146°/1 мм; выход 51%; n_D^{20} 1,4450. Найдено %:
N 4,5. $C_{16}H_{29}O_3N$. Вычислено %: N 4,94. Т. пл. пикрата 110°. Найдено
%, N 9,72. $C_{22}H_{33}O_4N_4$. Вычислено %: N 9,19.

Բացարձակ եթերի միջավայրում ալիկադեքստրացախաթթուների էթիլէս-
թերների նատրիումական ածանցյալների և էպիքլորհիդրինի փոխազդմամբ

բավարար ելքերով ստացվում են՝ անկողնային համակարգի օգնությամբ՝

Ստացված է պոքսիդները հիմնային հիդրոլիզի ենթարկելիս (թթվային ճնշմամբ) վեր են ածվում Գ-ալկիլ-ձ-օքսի-Գ-վալերոլապտոներին, որոնց ֆիզիկական համադրվածները համադրվում են որակյալ տվյալներին:

Ուսումնասիրվել է զիեթիլամինի հետ ալկիլզիդիդիլացնողքայախա-
թթուների էթիլէսթերների փոխազդումը, Ստացվել են α-ալկիլ-α-ացետիլ-δ-
զիեթիլամինո-γ-վալերոլաիդոններ, որոնց բնութագրելու համար ստացել ենք
նրանց պիրատները:

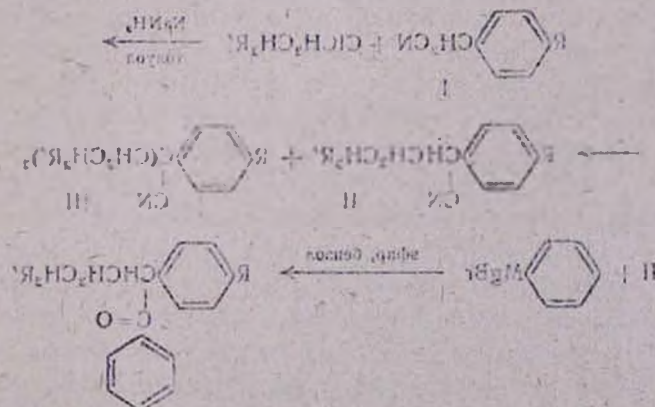
С. А. ЛЕВОБИНИН, Л. М. ЦЕЛЮХИН и О. П. МНДЖОХИ

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Traube, E. Lehmann, Ber., **34**, 1976 (1901).
2. М. С. Малиновский, Окиси olefinов и их производных, Госхимиздат, Москва, 1961.

3. С. В. Аракелян, Канд. дисс., Ереван, 1961.

4. Э. Г. Месроbian, З. Т. Карапетян, Дж. В. Аветисян, М. Т. Даньян, Арм. олимп. журн., 1969, 22, 904 (1969) *Арм. олимп. журн.*

[illegible][illegible]
$$R = H, CH_3, \dots, C_6H_5, \text{ фенилпропиловый; } R_1 = N(C_2H_5)_2, N(C_2H_5), NCH_3,$$

УДК 542.91+547.233+547.572

ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОКЕТОНОВ

VIII. α -(*n*-АЛКОКСИФЕНИЛ)- γ -ДИЭТИЛАМИНО- И α -(*n*-АЛКОКСИФЕНИЛ)- γ -(*N*-ПЕНТАМЕТИЛЕНИМИНО)БУТИРОФЕНОНЫ

Г. А. ГЕВОРГЯН, Л. М. ПЕТРОСЯН и О. Л. МНДЖОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

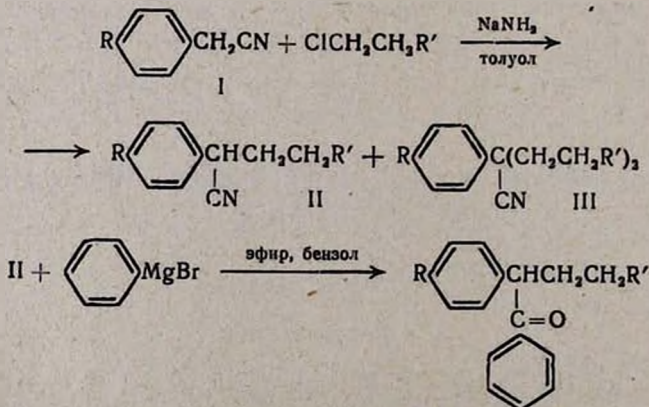
Поступило 19 XI 1970

Взаимодействием *n*-алкоксибензилцианидов с диэтиламино- и пентаметилениминоэтилхлоридами в присутствии амида натрия получены соответствующие 2-(*n*-алкоксифенил)-4-диэтиламино- и 2-(*n*-алкоксифенил)-4-пентаметилениминобутиронитрилы, которые с фенилмагнийбромидом переведены в α -(*n*-алкоксифенил)- γ -диэтиламино- и α -(*n*-алкоксифенил)- γ -(*N*-пентаметиленимино)бутирофеноны.

Табл. 5, библиограф. ссылок 8.

По имеющимся литературным данным, β - и γ -аминокетоны, в зависимости от строения молекулы, обладают различными биологическими свойствами. Среди них обнаружены соединения с анестетическими, нейролептическими или анальгезирующими свойствами [1—5]. В большинстве случаев, по сравнению с β -аминокетонами, у γ -аминокетонов отмечается усиление анальгезирующих свойств. Это обстоятельство побудило нас синтезировать и изучить биологическую активность α -(*n*-алкоксифенил)- γ -диэтиламино- и α -(*n*-алкоксифенил)- γ -(*N*-пентаметиленимино)бутирофенонов (IV), отличающихся от ранее полученных γ -аминокетонов [6] расположением алкоксильной группы.

Синтез этих соединений осуществлен по следующей схеме:



R=H, CH₃O, ..., C₈H₁₇O, включая и *изо*-радикалы; R'=N(C₂H₅)₂, NC₅H₁₀

Взаимодействием *n*-алкоксибензилцианидов I с аминоэтилхлоридами в присутствии амида натрия в толуоле с 50—60% выходами получают II и (3—12%) дизамещенные производные III (табл. 5). Реакция фенилмагниибромидом с II происходит в бензольной среде; выходы понижаются при проведении реакции в эфире. При обработке реакционной смеси (кислая среда) в бензол частично уходит и гидрохлорид аминокетона; по-видимому, в слабокислой среде гидрохлориды подвергаются гидролизу, что и является причиной перехода вещества в бензольный слой.

Аминокетоны IV представляют собой густые тягучие масла, перегоняющиеся в глубоком вакууме, хорошо растворяющиеся в хлороформе. Чистота и индивидуальность исходных аминонитрилов и аминокетоноз подтверждены данными элементного анализа, хроматографией в тонком слое окиси алюминия, а также ИК спектроскопированием; частота поглощения нитрильной группы 2230 см^{-1} , карбонильной группы, сопряженной с двумя ароматическими ядрами, 1660 см^{-1} . Наличие карбонильной группы подтверждается также получением оксимов взаимодействием аминокетоноз с гидроксиламином; полученные оксимы—кристаллические вещества, хорошо растворяющиеся в хлороформе, плохо в эфире.

Экспериментальная часть

n-Алкоксибензилхлориды синтезированы хлорметилированием алкоксибензолов [8].

n-Алкоксибензилцианиды. Получены взаимодействием 4-алкоксибензилхлоридов с цианистым натрием в среде абсолютного ацетона в присутствии йодистого натрия [7].

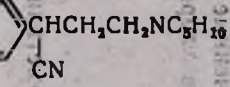
2-Алкоксифенил-4-пентаметилениминобутиронитрилы. К 5,07 г (0,13 моля) амида натрия в 100 мл сухого толуола по каплям добавляется 0,1 моля алкоксибензилцианида и нагревается на кипящей водяной бане в течение 3 часов. После охлаждения вводится 14,75 г (0,1 моля) свежеперегнанного пентаметилениминоэтилхлорида. Смесь кипятится на масляной бане в течение 10 часов. Добавляется 5—10 мл абсолютно-го этилового спирта, 100 мл воды. Толуольный слой отделяется, водный экстрагируется эфиром. Толуольно-эфирные экстракты сушатся над сухим сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегоняется в вакууме (табл. 1).

2-Алкоксифенил-4-диэтиламинобутиронитрилы синтезированы аналогично 2-алкоксифенил-4-пентаметилениминобутиронитрилам (табл. 2).

α -(*n*-Алкоксифенил)- γ -(*N*-пентаметиленимино)бутирофеноны. К раствору реактива Гриньяра (из 0,086 моля бромбензола, 0,086 г-ат магния в 100 мл абсолютного эфира) по каплям добавляется 0,043 моля 2-(*n*-алкоксифенил)-4-пентаметилениминобутиронитрила в 100 мл абсолютного бензола, отгоняется эфир и содержимое колбы нагревается на кипящей водяной бане в течение 6 часов. При охлаждении комплекс

	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}
H	54,0	165—170/2	$C_{15}H_{10}N_2$	1,0050	1,5223
CH_3O	60,0	185—190/2	$C_{16}H_{12}N_2O$	1,0340	1,5260
C_2H_5O	56,1	210—215/4	$C_{17}H_{14}N_2O$	1,0163	1,5195
C_3H_7O	54,5	197—200/2	$C_{18}H_{16}N_2O$	1,0150	1,5183
<i>нзо</i> - C_3H_7O	53,0	200—204/4	$C_{18}H_{16}N_2O$	1,0008	1,5132
C_4H_9O	58,1	220—225/4	$C_{19}H_{18}N_2O$	0,9992	1,5150
<i>нзо</i> - C_4H_9O	52,2	210—215/2	$C_{19}H_{18}N_2O$	0,9988	1,5086
$C_5H_{11}O$	61,5	217—220,2	$C_{20}H_{20}N_2O$	1,0058	1,5090
<i>нзо</i> - $C_5H_{11}O$	46,0	215—217/3	$C_{20}H_{20}N_2O$	0,9843	1,5118

Таблица 1

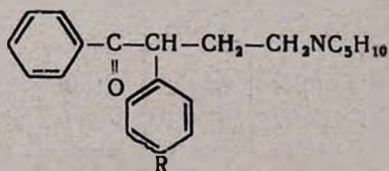


А н а л и з, %						Гидрохлорид			
най д е н о			в ы ч и с л е н о			R _f	т. пл. °C	% Cl	
C	H	N	C	H	N			най- де н о	вычис- ле н о
78,50	8,54	12,42	78,94	8,77	12,28	0,70	179—181	13,00	13,42
74,10	8,70	10,56	74,41	8,53	10,85	0,69	140—142	12,03	12,05
75,26	9,11	9,84	75,00	8,82	10,29	0,66	184—186	10,90	11,51
76,00	9,40	9,52	75,52	9,09	9,78	0,68	163—165	11,20	11,00
75,90	9,38	9,40	75,52	9,09	9,78	0,67	124—125	10,96	11,00
76,20	9,80	9,26	76,00	9,33	9,33	0,66	170—171	9,93	10,54
76,43	9,53	9,41	76,00	9,33	9,33	0,65	126—122	10,08	10,54
76,01	9,10	9,15	76,43	9,55	8,91	0,73	175—176	9,90	10,12
76,50	9,80	9,21	76,43	9,55	8,91	0,72	125—127	9,86	10,12

R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула
H	60,5	160—165/0,5	C ₂₁ H ₂₅ NO
CH ₃ O	51,6	200—202/0,8	C ₂₂ H ₂₇ NO ₂
C ₂ H ₅ O	56,5	*	C ₂₃ H ₂₉ NO ₂
C ₃ H ₇ O	85,9	210—212/0,5	C ₂₄ H ₃₁ NO ₂
<i>нзо</i> -C ₃ H ₇ O	27,5	200—205/0,6	C ₂₄ H ₃₁ NO ₂
C ₄ H ₉ O	69,8	196—200/0,4	C ₂₅ H ₃₃ NO ₂
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉ O	37,5	202—205/0,5	C ₂₅ H ₃₃ NO ₂
C ₅ H ₁₁ O	56,7	210—215/0,5	C ₂₆ H ₃₅ NO ₂
<i>нзо</i> -C ₅ H ₁₁ O	30,2	205—210/0,6	C ₂₆ H ₃₅ NO ₂

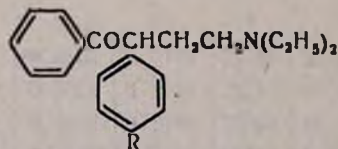
* Т. пл. 153—156°.

Таблица 3



А н а л и з, %						О к с и м			R _f
най д е н о			выч и с л е н о			т. пл., °C	% Cl		
С	Н	N	С	Н	N		най-д е н о	выч и с л е н о	
81,64	8,05	4,95	82,09	8,14	4,56	192—194	9,34	8,68	0,50
78,13	8,48	4,76	78,31	8,00	4.11	—	—	—	0,51
78,00	8,02	3,63	78,89	8,25	3,98	215—217	7,55	7,63	0,51
79,15	8,40	3,43	78,87	8,48	3,83	205—207	7,06	7,35	0,49
78,50	8,40	3,35	78,87	8,48	3,83	—	—	—	0,50
80,04	8,39	3,53	79,05	8,77	3,70	217—219	6,89	7,33	0,51
79,43	8,41	4,26	79,05	8,77	3,70	—	—	—	0,51
79,56	9,11	4,05	79,28	8,89	3,55	—	—	—	0,50
79,00	9,32	3,90	79,28	8,89	3,55	—	—	—	0,50

Таблица 4



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	А н а л и з, %						R_f
						най д е н о			в ы ч и с л е н о			
						С	Н	N	С	Н	N	
H	60,5	160—162/0,5	$C_{20}H_{23}NO$	1,0333	1,5350	81,05	7,90	4,50	81,34	8,47	4,74	0,58
CH_3O	49,6	196—200/0,6	$C_{21}H_{27}NO_2$	1,0455	1,5498	78,03	8,50	4,54	77,51	8,36	4,34	0,61
C_2H_5O	46,0	197—200/0,6	$C_{22}H_{29}NO_2$	1,0464	1,5500	77,21	8,09	4,27	77,81	8,61	4,19	0,61
C_3H_7O	54,3	190—195/0,5	$C_{23}H_{31}NO_2$	1,0665	1,5516	77,73	8,90	4,11	78,15	8,84	3,96	0,60
<i>нзо</i> - C_3H_7O	34,8	198—200/0,6	$C_{23}H_{31}NO_2$	1,0670	1,5519	78,01	8,93	4,09	78,15	8,84	3,96	0,61
C_4H_9O	55,0	202—207/0,6	$C_{24}H_{33}NO_2$	1,0621	1,5540	78,17	9,26	3,93	78,43	9,05	3,81	0,61
<i>нзо</i> - C_4H_9O	50,6	195—200/0,5	$C_{24}H_{33}NO_2$	1,0632	1,5548	77,92	9,30	4,05	78,43	9,05	3,81	0,61
$C_5H_{11}O$	57,5	205—210/0,5	$C_{25}H_{35}NO_2$	—	—	79,00	9,48	3,87	78,67	9,24	3,67	0,61
<i>нзо</i> - $C_5H_{11}O$	29,0	210—215/0,6	$C_{25}H_{35}NO_2$	—	—	77,96	9,07	3,41	78,67	9,24	3,67	0,60

R_f — Тонкослойная хроматография на окиси алюминия II активности; система хлороформ — изопропанол (30 : 1); проявлено парами йода.

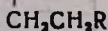
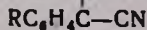
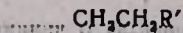
Исходные вещества

1 — диметилсульфид 2 — метилформил на 100

R	R	Выход, %	T _{кип.} , °C/мм	Молекулярная формула
H		4,8	185—190/4	C ₂₂ H ₃₃ N ₃
CH ₃ O	.	3,5	215—220/3	C ₂₃ H ₃₅ N ₃ O
C ₂ H ₅ O	.	10,5	240—245/3	C ₂₄ H ₃₇ N ₃ O
C ₃ H ₇ O	.	3,0	210—215/2	C ₂₅ H ₃₉ N ₃ O
изо-C ₃ H ₇ O	.	3,5	210—215/4	C ₂₅ H ₃₉ N ₃ O
C ₄ H ₉ O	.	10,0	235—240/2	C ₂₆ H ₄₁ N ₃ O
H	N(C ₂ H ₅) ₂	5,0	190—195/2	C ₂₀ H ₃₃ N ₃
CH ₃ O	.	12,0	204—206/2	C ₂₁ H ₃₅ N ₃ O
C ₂ H ₅ O	.	4,5	205—210/2	C ₂₂ H ₃₇ N ₃ O
C ₄ H ₉ O	.	3,1	200—205/1	C ₂₄ H ₄₁ N ₃ O

* 1 игроскопичное.

Таблица 5



d_4^{20}	n_D^{20}	А н а л и з, %						Гидрохлорид		
		най-дено			вычислено			т. пл., °C	% Cl	
		C	H	N	C	H	N		най-дено	вычислено
1,0050	1,5252	77,97	10,21	12,61	77,76	9,72	12,37	—	17,31	17,68
1,0657	1,5362	75,06	9,87	11,00	74,67	9,47	11,36	134—136	16,58	16,49
1,0321	1,5327	75,48	10,01	10,97	75,08	9,64	10,95	153—155	15,70	15,56
1,0125	1,5203	75,90	9,46	10,75	75,53	9,80	10,58	140—141	15,80	15,51
1,0031	1,5118	75,55	9,70	10,17	75,53	9,80	10,58	120—122	15,30	15,51
1,0030	1,5178	75,51	9,78	10,51	75,55	9,56	10,21	157—159	15,28	15,08
0,9788	1,5192	75,90	10,50	12,78	76,06	10,45	13,31	—*	19,10	18,97
0,9791	1,5100	72,49	10,19	12,51	72,93	10,13	12,15	—*	18,01	17,67
0,9666	1,5021	73,15	10,48	12,01	73,43	10,29	11,68	—*	17,68	16,87
0,9705	1,5111	74,60	10,31	10,61	74,30	10,57	10,84	—*	—	—

разлагается разбавленной соляной кислотой ($\text{pH}=1$), отделяется бензольный слой. Водный слой подщелачивается аммиаком и трижды экстрагируется хлороформом по 50 мл. Бензольный слой тоже подщелачивается аммиаком и экстрагируется хлороформом. Бензольно-хлороформные экстракты промываются водой и сушатся сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегоняется в глубоком вакууме (табл. 3).

α -(*n*-Алкоксифенил)- γ -диэтиламинобутирофеноны синтезированы аналогично α -(*n*-алкоксифенил)- γ -(*N*-пентаметиленимино)бутирофенонам (табл. 4).

Оксимы α -алкоксифенил- γ -(*N*-пентаметиленимино)- и α -алкоксифенил- γ -диэтиламинобутирофенонов. Смесь 0,0025 моля соединения IV, 0,69 г (0,01 моля) солянокислого гидроксиламина 2 мл пиридина и 2 мл этилового спирта нагревается на водяной бане 3 часа. Растворитель отгоняется до половины объема смеси, остаток сливается на лед. После 30-дневного стояния на холоду выпадают кристаллы оксимов, отфильтровывающиеся и перекристаллизовывающиеся из абсолютного бензола (табл. 3).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VIII. α -ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ- γ -ԴԻԵԹԻԼԱՄԻՆՈ- եւ α -ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ- γ -ՖԵՆՏԱՄԵԹԻԼԵՆԻՄԻՆՈ-ԲՈՒԹԻՐՈՖԵՆՈՆՆԵՐ

Գ. Ա. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ, Դ. Մ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ Ե Զ. Լ. ՄԵՋԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Զոր տոլուոլի միջավայրում նատրիումի ամիդի ներկայությամբ ալիօքսի-
մենզիլցիանիդների և ամինաէթիլպորիդի փոխադրմամբ սինթեզված են մի
շարք ամինանիտրիլներ, որոնք ֆենիլմագնեզիումի բրոմիդի հետ ռեակցիայի
մեջ մտնելով վեր են ածվում համապատասխան γ -ամինաէկենտոնների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Wilson, J. Chem. Soc., 1952, 6.
2. M. Bockmuhl, G. Ehrart, Lieb. Ann., 561, 52 (1948).
3. H. Schönenberger, T. Bustug, D. Adam, Arzneimittel Forschung, 7, 1082 (1969).
4. B. Hermmans, P. Daele, C. Westeringh, C. Eyeken, J. Boey, J. Med. Chem., 8, 851 (1965).
5. S. Cheng, C. Plantadosi, L. L. Iruin, J. Med. Chem., 9, 945 (1966).
6. Գ. Ա. Դեւորկյան, Լ. Մ. Պետրոսյան, Շ. Ն. Արստյան, Օ. Լ. Մեճոյան, Արմ. քիմ. շ., 24, 455 (1971).
7. Ա. Լ. Մեճոյան, Ա. Ա. Արոյան, Դ. Ք. Օւսեպյան, Իզդ. ԱՊ Արմ. ՍՍՀ, ԽՊ, 14, 157 (1961).
8. Ա. Լ. Մեճոյան, Ա. Ա. Արոյան, Ուսու. տր. ԵԳՄ, Խիմ. սերիա, 36, 21 (1952).

УДК 541.69+542.91+547.631.1

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОСТЫХ АМИНОЭФИРОВ

V. ДИАЛКИЛАМИНОАЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ БЕНЗГИДРОЛА И *о*-, *м*- И *п*-МЕТИЛБЕНЗГИДРОЛОВ И ИХ НЕЙРОФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ

А. А. ГАМБУРЯН, Н. А. БАБИЯН, Н. М. МОРОЗОВА, Н. Е. АКОПЯН,
 К. М. ЧАУШЯН И О. Л. МНДЖОЯН

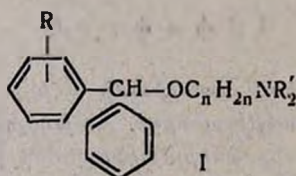
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 16 VII 1970

Получены и испытаны на противосудорожную и антигистаминную активность гидрохлориды β -, γ - и δ -диалкиламиноалкиловых эфиров бензгидрола и *о*-, *м*- и *п*-метилбензгидролов.

Табл. 5, библиографических ссылок 9.

В продолжение ранее проведенных исследований [1] нами пересгруппировкой четвертичных солей аминокспиртов и бензгидрилхлоридов получены аминоксифы следующего общего строения:



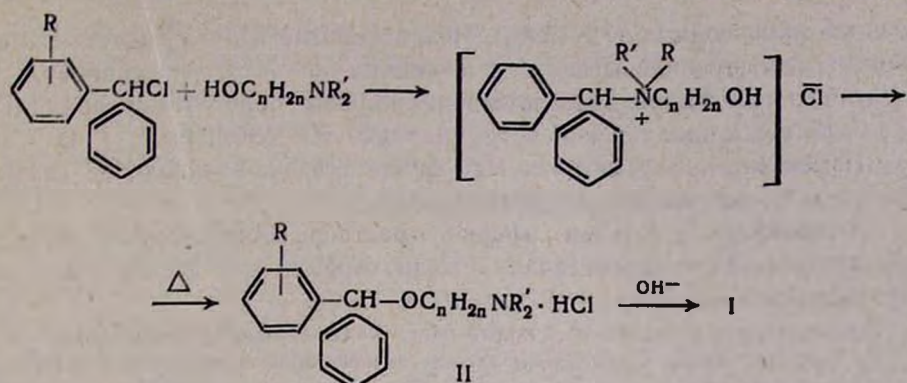
$R = H, \text{ } o\text{-}, \text{ } m\text{-}, \text{ } p\text{-CH}_3; \quad R' = CH_3, C_2H_5.$

$C_nH_{2n} = (CH_2)_2, (CH_2)_3, (CH_2)_4, \begin{array}{c} CHCH_2CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$

$CH(CH_3)CH(CH_3), CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$

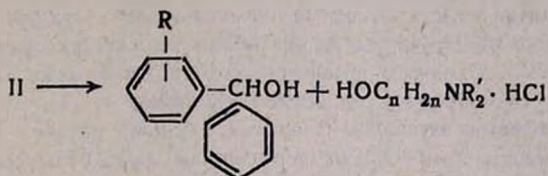
(табл. 2, 3, 4).

Указанные аминоксифы и аминоксифы с разветвленной аминоксифанальной цепью получены нагреванием в абсолютном толуоле эквимолекулярных количеств аминокспирта и бензгидрилхлорида.



В выбранных условиях реакции выходы этих аминоэфиров выше у соответствующих *n*-метилзамещенных производных.

Установлено также, что гидрохлориды аминоэфиров с разветвленной цепью аминокислоты при нагревании их водных растворов гидролизуются значительно легче.



Диметил- и диэтиламинопропиловые и -бутиловые аминоэфиры получены нагреванием при 160—165° γ -оксипропил- и δ -оксибутилбензгидрилдиалкиламмонийхлоридов, полученных из аминокислот и бензгидрилхлоридов при комнатной температуре в абсолютном эфире.

Четвертичные соли диметиламинопропанолов и -бутанолов выделены в кристаллическом виде (табл. 1). Четвертичные же соли диэтиламиноспиртов гигроскопичны. Исходный бензгидрол и *o*- и *m*-метилзамещенные его получены реакцией Гриньяра. *n*-Метилбензгидрол синтезирован через бензофенон [2]. Бензгидрилхлориды получены в абсолютном бензоле действием хлористого тионила на бензгидролы [1].

Диметиламинопропанол синтезирован с 75% выходом, алкилированием γ -аминопропанола [3]. Диэтиламинопропанол получен из β -хлорпропионовой кислоты [4], а γ -диалкиламинобутанола — из хлорангидрида β -карбметоксипропионовой кислоты [5] с выходом 70—76%. Исходные и конечные продукты хроматографировались на пластинке силикагель — гипс в подвижных фазах для аминокислот [6], аминоэфиров и четвертичных солей — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ (8 : 2 : 1 : 3), для бензгидрилхлоридов — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$ (8 : 15 : 5). Проявитель — пары йода.

В ряду исследованных четвертичных солей диметиламиноалканолов перегруппировка протекает с большими выходами у *n*-метилзаме-

ценных производных (72—73%). Незамещенные и *о*- и *м*-метилзамещенные перегруппировываются с выходами 56—71%. γ -Оксипропил- и *S*-оксибутилбензгидрилдиэтиламмонийхлориды перегруппировываются хуже. Выходы продуктов перегруппировки 50—59% (табл. 3, 4).

Изменение числа метиленовых групп в аминокананоле не сказывается резко на реакции перегруппировки.

Аминоэфиры действием эфирного раствора хлористого водорода в абсолютном эфире переводились в гидрохлориды для исследования их биологической активности.

Противосудорожное действие гидрохлоридов синтезированных аминокананов изучалось на белых мышах. Судороги вызывались химическими веществами (коразолом, никотином, ареколином) и электрическим током. Испытуемые препараты вводились внутрибрюшинно за 15 минут до введения судорожных средств в виде гидрохлоридов в дозе 50 мг/кг. Показателем влияния препаратов на центральные Н- и М-холинореактивные системы являлась способность уменьшать судорожное действие никотина и ареколина у белых мышей.

Результаты опытов показали, что производные γ -диалкиламинопропиловых эфиров бензгидролов, независимо от положения метильных радикалов в бензольном кольце, в сравнении с мебедролом, больше снижают интенсивность и продолжительность тремора и гиперкинеза, вызванного ареколином. У δ -диалкиламинобутиловых эфиров резко понижается активность в отношении ареколиновых судорог. Все изученные соединения независимо от структуры не оказывали влияния на судороги, вызванные никотином и коразолом. Однако в отношении судорог, вызванных электрическим током, все соединения снимали фазу тонической экстензии.

Токсичность препаратов изучалась на опытах с белыми мышами. Препараты вводились внутрибрюшинно. Максимально переносимая доза большинства соединений 50 мг/кг веса. В дозе 100 мг/кг изученные соединения вызвали сильное возбуждение, а затем гибель части животных (табл. 5).

Таким образом, изменение структуры в аминоканановой части молекулы, т. е. переход от β -диалкиламиноэтиловых эфиров [7] к пропиловым, приводит к повышению противосудорожной активности, снижающейся у соответствующих диалкиламинобутиловых эфиров. Изменений при перемещении метильного радикала из *орто*- в *мета*- и *пара*-положения не удалось проследить.

В опытах на наркотизированных кошках и изолированной кишке морской свинки изучалось также антигистаминное действие отдельных препаратов. В результате опытов установлено, что изученные соединения проявляли некоторую активность только в опытах на изолированной кишке.

В опытах на кровяном давлении кошки эти соединения не проявили антигистаминной активности, в то время как мебедрол проявляет выраженную антигистаминную активность.

Данные фармакологических исследований гидрохлоридов аминокананов с разветвленной аминокананольной цепью будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

— β - и γ -Диалкиламиноалкиловые эфиры бензгидрола и метилзамещенных бензгидролов. Смесь 0,05 моля бензгидрил- или замещенного бензгидрилхлорида, 0,05 моля β - или γ -диалкиламиноалкананола и 50 мл абсолютного толуола кипятится в течение 6 часов. После отгонки то-

луола остаток растворялся в 5%-ной соляной кислоте и экстрагировался эфиром. Водный слой подщелачивался карбонатом натрия и экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт высушивался углекислым натрием, отфильтровывался. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме (табл. 2). Гидрохлориды и йодметилаты полученных аминоэфиров представляют собой труднокристаллизуемые, легкорастворимые в воде вязкие продукты.

Четвертичные аммониевые соли получены смешением эквимолекулярных количеств бензгидрилхлоридов и диалкиламиноалканолов. При стоянии в течение 2—3 дней при комнатной температуре образовывались четвертичные соли диметиламиноалканолов в виде стекловидного продукта. Четвертичные соли диэтиламиноалканолов получались позже и представляли собой в большинстве случаев, густые тягучие продукты. Для очистки тех и других использовался абсолютный эфир, в котором они тщательно перетирались до получения индивидуального продукта, проверенного хроматографией (табл. 1).

Таблица 1

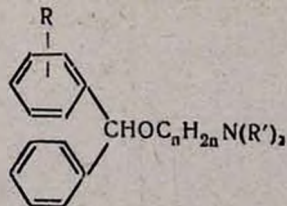
$$\left[\begin{array}{c} \text{RC}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{CH} - \text{N}^+ (\text{CH}_2)_n \text{OH} \left[\text{CH}_3 \text{ CH}_3 \right] \text{Cl}^-$$

R	n	Т. пл., °C	α_D^{20}	% Cl	
				найдено	вычислено
H	3	134—136	0,64	11,20	11,58
H	4	138—140	0,63	11,41	11,08
o-CH ₃	3	103—105	0,60	11,61	11,08
o-CH ₃	4	99—100	0,63	9,98	10,61
m-CH ₃	3	71—73	0,60	11,39	11,08
m-CH ₃	4	93—95	0,64	10,38	10,61
p-CH ₃	3	80—81	0,61	10,89	11,08
p-CH ₃	4	90—91	0,62	9,89	10,61

* Хроматография на слое силикагель—гипс с. п. ф.
n-C₄H₉OH—C₂H₅OH—CH₃COOH—H₂O (8:2:1:3), проявитель—йод.

Перегруппировка четвертичных аммониевых солей осуществлялась при 160—165° в течение получаса нагреванием в колбе с обратным холодильником на металлической бане, снабженной терморегулятором. Затем добавлялся абсолютный эфир и насыщенный раствор поташа. Эфирный экстракт высушивался сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Выход рассчитан на взятую четвертичную соль. Полученные аминоэфиры представляли собой бесцветные жидкости с характерным запахом.

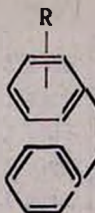
Таблица 2



R	C _n H _{2n}	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм.ст.	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Анализ, %						Т. пл. солей, °C	
								C		H		N		гидрохлорид	метилат
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
o-CH ₃	CH ₃ -CH ₂	CH ₃	45,3	176/3	C ₁₈ H ₂₃ NO	1,0074	1,5452	79,05	80,28	8,21	8,55	4,96	5,20	154*	—
μ-CH ₃	CH ₃ -CH ₂	CH ₃	46,5	153—155/1	C ₁₈ H ₂₃ NO	0,9993	1,5429	80,35	80,28	8,67	8,55	4,90	5,20	133	—
n-CH ₃	CH ₃ -CH ₂	CH ₃	61,2	155—156/2	C ₁₈ H ₂₃ NO	0,9987	1,5420	80,48	80,28	8,44	8,55	4,96	5,20	149**	—
H	CH-CH ₂ -CH ₂ CH ₃	CH ₃	54,2	148/0,5	C ₁₉ H ₂₅ NO	0,9805	1,5261	80,46	80,56	9,11	8,83	5,08	4,94	—	—
H	CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂	C ₂ H ₅	55,4	161—162/0,5	C ₂₁ H ₂₇ NO	0,9840	1,5331	80,97	80,98	9,02	9,38	4,68	4,49	—	155—157
H	CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-CH ₂	CH ₃	50,8	142—143/0,5	C ₂₀ H ₂₇ NO	0,9815	1,527	80,49	80,76	9,31	9,48	5,00	4,70	—	155—156
H	CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-CH ₂	C ₂ H ₅	51,2	162—163/0,5	C ₂₂ H ₃₁ NO	0,9897	1,5272	81,45	81,49	9,78	9,60	4,60	4,30	—	—
H	CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂	CH ₃	58,5	165—166/1	C ₂₀ H ₂₇ NO	0,9752	1,523	80,59	80,76	9,31	9,48	4,58	4,70	180—181	—
H	CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂	C ₂ H ₅	60,2	174—175/1	C ₂₂ H ₃₁ NO	0,9756	1,5229	81,25	81,49	9,28	9,60	4,42	4,30	—	—
n-CH ₃	CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-CH ₂	CH ₃	55,3	161—162/0,5	C ₂₁ H ₂₇ NO	0,9781	1,5285	81,24	80,98	9,09	9,38	4,50	4,49	—	166—167
n-CH ₃	CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-CH ₂	C ₂ H ₅	56,0	181—182/0,5	C ₂₃ H ₃₃ NO	0,9657	1,5258	81,25	81,05	9,67	9,79	4,10	4,12	—	—
n-CH ₃	CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂	CH ₃	65,2	170—172/1	C ₂₁ H ₂₉ NO	0,9738	1,5308	81,30	80,98	9,24	9,38	4,32	4,49	—	135—137

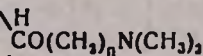
* 152—154° [8];

** 150—152° [9].



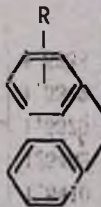
R	n	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
H	3	60	169—170	C ₁₈ H ₂₃ NO	0,9989	1,5305
H	4	71	188—189	C ₁₉ H ₂₅ NO	0,9892	1,5368
o-CH ₃	3	60	185—186	C ₁₉ H ₂₃ NO	0,9999	1,5438
o-CH ₃	4	56	195—197	C ₂₀ H ₂₇ NO	0,9996	1,5410
m-CH ₃	3	70	181—182	C ₁₉ H ₂₅ NO	1,0035	1,5462
m-CH ₃	4	61,5	159—160	C ₂₀ H ₂₇ NO	1,0105	1,5379
p-CH ₃	3	73,4	189—191	C ₁₉ H ₂₅ NO	0,9962	1,5382
p-CH ₃	4	71,8	178—179	C ₂₀ H ₂₇ NO	0,9868	1,5338

Таблица 3



R_f	А н а л и з, %						Гидрохлорид		
	С		Н		N		Т. пл., °С	% Cl	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найденс	вычислено		найдено	вычислено
0,50	80,20	80,25	9,40	8,60	5,43	5,19	91—92	11,33	11,59
0,48	80,05	80,52	9,00	8,89	4,62	4,94	101—103	10,73	11,08
0,60	81,00	80,52	9,13	8,89	5,36	4,94	131—132	10,91	11,08
0,47	81,08	80,82	10,10	9,14	5,32	4,99	152—153	10,23	10,61
0,58	80,39	80,52	8,69	8,89	5,21	4,94	63—65	11,43	11,08
0,59	80,98	80,82	9,28	9,14	5,22	4,99	95—96	10,14	10,61
0,61	81,06	80,52	9,01	8,89	4,99	4,94	125—126	11,49	11,08
0,52	81,66	80,82	9,33	9,14	5,29	4,99	98—99	9,99	10,61

R	n	Выход, %	T. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
H	3	57	161—162/1	C ₂₀ H ₁₇ NO	0,9998	1,5400
H	4	59	158—159/1	C ₂₁ H ₁₉ NO	1,0132	1,5508
o-CH ₃	3	51	176—178/1	C ₂₁ H ₁₈ NO	0,9978	1,5358
o-CH ₃	4	53	202—204/1	C ₂₂ H ₂₁ NO	1,0018	1,5448
m-CH ₃	3	50	196—197/2	C ₂₁ H ₁₉ NO	0,9988	1,5355
m-CH ₃	4	56,7	173—174/1	C ₂₂ H ₂₁ NO	1,0118	1,5498
p-CH ₃	3	51	203—205/2	C ₂₁ H ₁₉ NO	0,9969	1,5388
p-CH ₃	4	50	190—191/1	C ₂₂ H ₂₁ NO	1,0065	1,5485



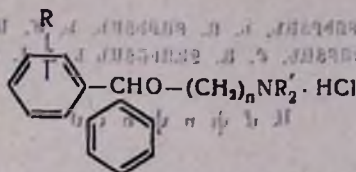
* Гигроскопичны.

Таблица 4

0,25	81,00	80,85	9,31	9,14	5,53	4,99	87—89	10,59	10,61
0,61	81,00	80,25	9,01	9,20	4,63	4,74	102—106	11,40	11,02
$\text{H CO}(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$									
	8,52	8,14	9,75	9,20	22—24	10,14	10,01		
0,28	80,33	80,25	9,09	9,20	2,51	4,04	9,7—102	11,43	11,02
0,41	81,09	80,25	10,10	9,14	2,25	4,00	123—125	10,51	10,01
0,40	81,00	80,25	9,09	9,20	2,51	4,04	9,7—102	11,43	11,02
0,43	81,00	80,25	9,09	9,20	2,51	4,04	9,7—102	11,43	11,02
0,51	80,65	80,82	9,04	9,14	5,02	4,99	71—72	10,59	10,61
0,58	80,88	80,98	9,21	9,38	5,31	4,49	88—89	10,41	10,19
0,61	80,71	80,98	9,29	9,38	4,31	4,49	*	10,39	10,19
0,60	81,69	81,18	10,04	9,60	4,30	4,33	119—120	9,96	9,79
0,56	80,68	80,98	9,49	9,38	4,26	4,49	—	9,86	10,19
0,53	81,00	81,18	8,96	9,60	3,91	4,33	—	9,85	9,79
0,59	80,91	80,98	9,50	9,38	5,03	4,49	—	10,03	10,19
0,62	81,67	81,18	9,91	9,60	4,37	4,33	92—93	9,39	9,79

Действием эфирного раствора хлористого водорода получены гидрохлориды аминоэфиров, температуры плавления которых приведены в таблицах 2, 3, 4.

Таблица 5



R	n	R'	Электрошок	Коразол	Никотин	Ареколи
H	3	CH ₃	0	+++ (г)	+++ (г)	0
H	4	CH ₃	0	+++ (г)	+++ (г)	+++
H	3	C ₂ H ₅	0	+++ (г)	+++ (г)	3/2++
H	4	C ₂ H ₅	0	+++ (г)	+++ (г)	+++
o-CH ₃	3	CH ₃	0	+++ (г)	+++ (г)	0
o-CH ₃	4	CH ₃	0	+++ (г)	+++ (г)	+++
o-CH ₃	3	C ₂ H ₅	0	+++	+++ (г)	0
o-CH ₃	4	C ₂ H ₅	3+/20	+++ (г)	+++ (г)	+++
m-CH ₃	3	CH ₃	0	+++ (г)	+++ (г)	30/2
m-CH ₃	4	CH ₃	2+/30	+++ (г)	+++ (г)	2+/20
m-CH ₃	3	C ₂ H ₅	2+/30	+++ (г)	+++ (г)	+++
m-CH ₃	4	C ₂ H ₅	3+/20	+++ (г)	+++ (г)	+++
CH ₃	3	CH ₃	0	+++ (г)	+++ (г)	+++
CH ₃	4	CH ₃	0	+++ (г)	+++ (г)	+++
CH ₃	3	C ₂ H ₅	0	+++ (г)	+++ (г)	+++
CH ₃	4	C ₂ H ₅	0	+++ (г)	+++ (г)	+++
Мебедрол			0	+++	+++	30/2++

(г) — гибель

0 — отсутствие судорог

+++ — сильные судороги в 3 балла

++ — средние судороги в 2 балла

++ — слабые судороги в 1 балл

3/2 — опыты на пяти мышах, дробное число — показатель эффекта.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆԱԹԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VI. ԲԵՆԶՆԻԴՐՈՒԻ ԵՎ Օ-, Վ-, պ-ՄԵԹԻԼԲԵՆԶՆԻԴՐՈՒՆԵՐԻ ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱՊՐՈՊԻԼ ԵՎ Ց-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱՐՈՒՏԻՎ ԵԹԵՐՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՆԵՑՐՈՑԱՐՄԱԿՈՂՈԳԻԱԿԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Հ. ԳԱՄԲՐՅԱՆ, Ն. Ա. ԲԱԲՅԱՆ, Ն. Մ. ՄՈՐՈԶՈՎԱ,
Ն. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Փ. Ա. ԶԱՌԵՅԱՆ և Հ. Լ. ՄՆԶՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հակացնցումային և հակահաստամինային ակտիվության ուսումնասիրման նպատակով ստացել և փորձարկել ենք բենզհիդրոլի և օ-, վ և պ-մեթիլբենզհիդրոլների ց-, չ- և ծ-դիալկիլամինալիլիլթերների հիդրոքլորիդները:

Աշխատանքի նպատակն է եղել՝ պարզել ամինաակախության շղթայի նըշանակությունն այս տիպի պարզ եթերների ֆարմակոլոգիական հատկությունների փոփոխության հարցում:

Նշված ամինաեթերներն ստացվել են համապատասխան բենզհիդրիլքլորիդների և ամինասպիրտների շտրոտրոդային աղերի վերախմբավորման ճանապարհով:

Դիալկիլամինաեթիլթերները և ճյուղավորված ամինաակախության շղթայով ամինաեթերներն ստացվել են անջուր տոլուոլի մեջ բենզհիդրիլքլորիդների և ամինասպիրտի էֆերմոլեկուլային քանակների տաքացման միջոցով: Նրկարագրված դիալկիլամինապրոպիլ- և դիալկիլամինաբուտիլթերներն ստացվել են համապատասխան չ-օքսիպրոպիլ- և ծ-օքսիբուտիլբենզհիդրիդիալկիլամոնիում քլորիդների վերախմբավորմամբ (տաքացնելիս):

Հաստատված է, որ դիալկիլամինաեթիլթերներից բուտիլթերներին անցնելիս հակահաստամինային ակտիվությունն ընկնում է, դիալկիլամինապրոպիլ եթերների հակացնցումային ակտիվությունը բարձրանում է, իսկ բուտիլթերների ակտիվությունը համեմատած դիալկիլամինաեթիլ եթերների հետ ավելի ցածր է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Л. Мнджоян, Н. М. Морозова, Изв. АН Арм. ССР, 15, 553 (1962); 16, 272 (1963).
2. H. D. Hartough, A. J. Kosak, Пат. США, 2,475,564 (1949) [С. А., 43, 796bg (1949)].
3. Т. В. Гортинская, Н. В. Савитская, В. Г. Самоловова, Ю. С. Цизин, М. Н. Щукина, Ж. мед. пром. СССР, 11, 4, 23 (1957) [С. А. 52, 7146 (1958)].
4. Арпенал и опыт его клинического применения, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1964, стр. 51.
5. Дж. Кейзен, У. Аллен, К. Вильсон, Синт. орг. препаратов, том III, Изд. ИЛ, Москва, 1949, стр. 459.
6. H. K. Limmerman, A. Casmatos, J. Chromatogr., 7, 77 (1962) [С. А., 57, 5285. (1962)].
7. Г. А. Медникан, Биол. ж. Армении, 20, 53 (1967).
8. N. V. Koninklijke, Брит. пат., 743495 (1856), [С. А., 50, 16864d (1956)].
9. N. V. Koninklijke, Брит. пат. 683483 (1952) [С. А., 48, 728b (1954)].

РЕАКЦИЯ бис-ХЛОРМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С ОЛЕФИНАМИ СИНТЕЗ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, Ш. О. БАДАНЯН, А. А. МАНУКЯН и П. И. КАЗАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 VII 1970

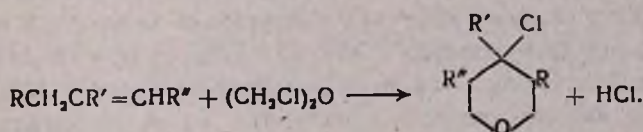
Описана реакция бис-(α -хлорметилового) эфира с моноолефинами, приводящая к производным тетрагидропиранов. Рассматривается механизм реакции.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

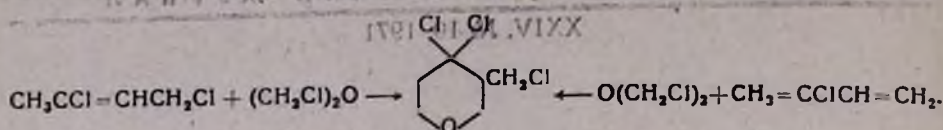
При изучении реакции бис-(α -хлоралкиловых) эфиров с различными непредельными системами (винилацетиленовые, дивинилацетиленовые и др.) в ряде случаев наблюдалось (иногда в значительных количествах) выделение хлористого водорода. Близкое исследование реакции бис-(α -хлоралкиловых) эфиров с моноолефинами и рядом диеновых углеводородов показало, что она тоже сопровождается выделением хлористого водорода.

В настоящем сообщении приводятся данные по исследованию реакции бис-(α -хлорметилового) эфира с рядом моноолефинов, проведенному с целью выяснения причин и условий протекания реакции с выделением хлористого водорода.

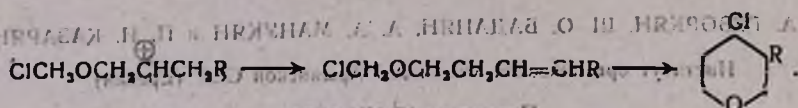
Наши исследования показали, что если олефин вводить в реакцию с бис-(α -хлорметиловым) эфиром очень медленно, то, наряду с продуктами бис-присоединения [1], в значительных количествах образуются хлорпроизводные тетрагидропиранов по следующей общей схеме:



Строение полученных хлорпроизводных тетрагидропиранов доказано данными ИК спектроскопии, элементного анализа и встречным синтезом. Так, при взаимодействии 1,3-дихлорбутена-2 с бис-(α -хлорметиловым) эфиром получается 3-(хлорметил)-3,4-дихлортетрагидропиран, идентичный с известным в литературе образцом [2].



Такой ход реакции можно объяснить тем, что карбониевый ион, образующийся на первой стадии реакции стабилизируется с выбросом протона, а получающийся хлорметиловый эфир аллилкарбинола циклизуется в хлорпроизводное тетрагидропирана по следующей схеме:



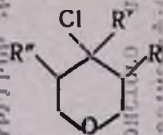
Однако если реакция действительно идет с промежуточным образованием классического карбониевого иона, тогда трудно объяснить, почему депротонирование промежуточного карбониевого иона приводит к образованию преимущественно хлорметилового эфира аллилкарбинола, а не смеси соответствующих хлорметиловых эфиров аллилового спирта и аллилкарбинола.

Наблюдаемые факты, очевидно, говорят о том, что если в ходе реакции действительно образуются карбониевые ионы, то они по своим свойствам отличаются от классических [3]. Видимо, этим следует объяснить образование шестичленного цикла и значительную стереоспецифичность реакции.

Реакция лиранообразования катализируется обычными катализаторами присоединения α -хлоралкиловых эфиров к непредельным системам галогидными соединениями цинка, висмута, ртути, олова, алюминия и т. д. Оказалось, что хлористая медь, прибавленная в качестве сокатализатора к указанным соединениям металлов, в некоторых случаях повышает выход целевого продукта на 25%. Так, если реакция гексена-1 с бис-(α -хлорметиловым) эфиром в присутствии хлористого цинка дает 3-метил-4-хлортетрагидропиран с выходом 22%, то при катализе смесью хлористого цинка и хлористой меди выход его достигает 47%. Роль сокатализатора, видимо, сводится к тому, что он своим электрофильным влиянием затрудняет атаку анионов хлора на промежуточно образующийся карбониевый центр и, таким образом, содействует депротонированию последнего.

Экспериментальная часть

Хроматографический контроль хлорпроизводных тетрагидропиранов проводили на приборе УХ-2 на набивных колонках (150, 250 и 420 см) с жидкими фазами полиэтиленгликоль-1500 (1 и 7%), триэтан-



Исходный oleфин	R	R'	R''	Выход, %		Т. кип., °C/мм. рт.
				ZnCl ₂	ZnCl ₂ , CuCl	
CH ₃ CH=CH ₂	H	H	H	7	39,5	51—52/11
C ₂ H ₅ CH=CH	CH ₃	H	H	21	37	59—60/11
(CH ₃) ₂ C=CH ₂	H	CH ₃	H	26	35	44—45/12
<i>n</i> -C ₃ H ₇ CH=CH ₂	C ₂ H ₅	H	H	28	35,5	78/21
<i>n</i> -C ₄ H ₉ CH=CH ₂	C ₃ H ₇	H	H	25	46	91/16
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ CH=CH ₂	C ₄ H ₉	H	H	50,9	—	77—79/3
CH ₃ CCl=CHCH ₃	CH ₃	Cl	H	15	25	54—55/4
(CH ₃) ₄ C=CH	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	25	38	87/7
CH ₃ CCl=CHCH ₂ Cl	CH ₂ Cl	Cl	H	40	—	104/13

[2]

Таблица

		А п а л н з. °					
		С		И		С	
		най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
1,4560	1,0261	49,76	7,12	49,7	7,4	29,0	29,4
1,4470	1,0368	52,94	8,5	53,5	8,1	26,49	26,3
1,4480	1,0547	53,60	8,5	53,53	8,17	28,2	26,4
1,4585	1,0736	56,40	8,77	56,9	8,72	23,50	24,0
1,4630	1,0398	58,86	9,15	59,07	9,23	22,34	21,84
1,4635	1,0287	61,55	9,65	61,18	9,63	19,65	20,11
1,4655	1,3674	42,50	6,00	42,60	8,91	41,25	42,11
1,4690	1,1296	58,70	8,04	59,8	8,0	21,3	22,1
1,5050	1,3781	42,50	5,80	42,60	5,91	41,25	42,01

этокситропан (1 и 3%) на инертных носителях марки хромсорб G, W и целит-545. Температуру колонки, а также скорость газа-носителя (азот) варьировали так, чтобы избежать возможных ошибок при идентификации образцов проб.

Взаимодействие бис-(α -хлорметилового) эфира с олефинами в присутствии хлористого цинка. В смесь 1—1,5 г свежеплавленного хлористого цинка, 11,5 г (0,1 моля) бис-(α -хлорметилового) эфира и 20—30 мл сухого серного эфира при кипении эфира в течение 4—6 часов через разбавитель вносят 0,08 моля олефина (подачу газообразных олефинов проводили без разбавителя). Реакционную смесь оставляют на ночь, промывают водой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт обрабатывают раствором поташа, промывают водой и высушивают сульфатом магния. После удаления растворителя разгонкой выделяют хлорпроизводные тетрагидропиранов. Выходы и некоторые физико-химические константы последних приводятся в таблице.

Взаимодействие бис-(α -хлорметилового) эфира с олефинами в присутствии хлористого цинка и хлористой меди. Опыт проводят аналогично описанному с той лишь разницей, что вместе с хлористым цинком вносят хлористую медь с таким расчетом, чтобы соотношение $ZnCl_2 : CuCl$ составляло от 1:1 до 1:5. При обработке эфирный экстракт несколько раз промывают раствором хлористого аммония и водой (табл.).

Բիս-(α -քլորմեթիլ) եթերի Ռեակտիվն Օլեֆինների Հետ ՏեճրԱշխրհագրությունը Սինթեզ

Ա. Ա. Գեվորգյան, Շ. Օ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Փ. Ի. ԴԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցինկի քլորիդի կամ ցինկի քլորիդի և պղնձի քլորիդի ներկայությամբ բիս-(α -քլորմեթիլ) եթերի և մի շարք մոնոօլեֆինների ռեակցիան հանդիսանում է տեսարժիղ ու պիրանների առաջացման:

Առաջարկվում է մի մեխանիզմ, որի համաձայն ենթադրվում է, որ այդ փոխազդումն ընթանում է միջանկյալ կամրջիկային կարրոնիոնային իոնի գոյացմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. Мамедов, Т. Н. Джалилов, ЖОХ, 33, 846 (1963).
2. С. А. Вартамян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм ССР, ХН, 15, 259 (1962).
3. D. Bethel, V. Gold, Carbonium Ions, L—N. Y., 1967.
4. Усп. орг. химии, т. 4, Изд. «МИР», Москва, 1966, стр. 327.

УДК 542.91+647.853.3

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

ХИХ. НЕКОТОРЫЕ N-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТИОБАРБИТУРОВЫЕ И БАРБИТУРОВЫЕ КИСЛОТЫ

М. А. КАЛДРИКЯН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

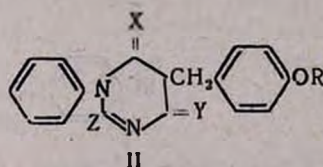
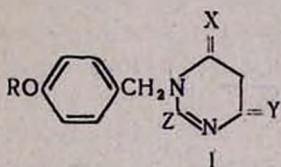
Поступило 26 III 1970

С целью изучения биологических свойств циклизации *п*-алкоксибензилтиомочевины с малоновым эфиром синтезированы N-(*п*-алкоксибензил)тиобарбитуровые кислоты Ia, действием перекиси водорода переведенные в барбитуровые кислоты Ib. Аналогично из фенилтиомочевины и *п*-алкоксибензилмалонового эфира получены соединения II

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Ранее синтезированы замещенные пириимидины с алкоксибензильным радикалом в положениях 2, 4 и 5 пириимидинового кольца [1].

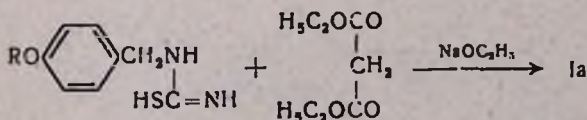
В настоящем сообщении описываются синтез и некоторые реакции пириимидинов I и II, содержащих *п*-алкоксибензильный или фенильный радикал у азота.



а. X=Y=O, Z=SH; б. X=Y=O, Z=OH.

Согласно некоторым литературным данным, аналоги этих соединений обладают рядом интересных биологических свойств [2].

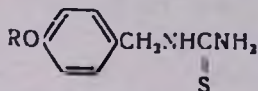
Синтез пириимидинов Ia осуществлен по схеме:



Исходные *п*-алкоксибензилтиотиоцианаты (IIIa) получены взаимодействием *п*-алкоксибензилхлоридов с роданистым калием при 40—60° [3]. Пропусканием в спиртовой раствор IIIa аммиака синтезированы (*п*-алкоксибензил)тиомочевины III, представляющие собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в ацетоне.

нии льдом пропускают аммиак до насыщения. Смесь оставляют на ночь в холодильнике. Отфильтровывают образовавшиеся кристаллы, промывают маленькими порциями абсолютного спирта, высушивают и перекристаллизовывают из абсолютного спирта (табл. 1). В случае *n*-метоксибензилтиомочевины опыт проводят в эфире.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	56,0	132—133	C ₉ H ₁₂ N ₂ OS	13,97	14,27	16,53	16,33
C ₂ H ₅	73,6	142—143	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ OS	13,61	13,32	14,96	15,24
C ₃ H ₇	60,0	125—126	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ OS	12,34	12,48	14,45	14,29
изо-C ₃ H ₇	52,0	105—106	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ OS	12,32	12,48	14,52	14,29
C ₄ H ₉	74,4	112—113	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ OS	12,00	11,75	13,68	13,45
изо-C ₄ H ₉	55,0	125—126	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ OS	11,60	11,75	13,12	13,45

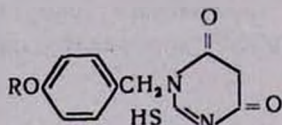
N-(*n*-Алкоксибензил)тиобарбитуровые кислоты (Ia). К этилату натрия, приготовленному из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия и 80 мл абсолютного спирта, при перемешивании прибавляют 9,6 г (0,06 моля) малонового эфира и 0,06 моля *N*-(*n*-алкоксибензил)тиомочевины. Реакционную массу нагревают на водяной бане в течение 30—35 часов. По окончании смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1) до кислой реакции на конго. Оставляют на ночь в холодильнике. Отфильтровывают кристаллы, промывают водой, растворяют в 50—60 мл 5%-ного раствора едкого кали, фильтруют, фильтрат подкисляют соляной кислотой. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают (табл. 2).

N-Фенил-5-(*n*-алкоксибензил)тиобарбитуровые кислоты (II). Получены аналогично Ia из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия, 80 мл абсолютного спирта, 0,06 моля *n*-алкоксибензилмалонового эфира и 9,1 г (0,06 моля) фенилтиомочевины (табл. 3).

N-(*n*-Метоксибензил)барбитуровая кислота. К раствору 0,01 моля *N*-(*n*-метоксибензил)тиобарбитуровой кислоты в 10 мл 4 *n* едкого натра постепенно, при помешивании приливают 5 мл 30%-ной перекиси водорода в 4 мл воды. Затем реакционную массу нагревают на водяной бане в течение 5—10 минут для удаления избытка перекиси водорода. Охлажденный раствор подкисляют соляной кислотой и оставляют на ночь в холодильнике. Отфильтровывают кристаллы, промывают водой. Вы-

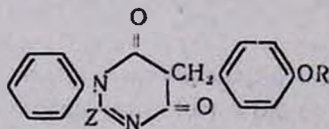
ход 75,0%, т. пл. 134—135°. Найдено %: С 57,63; Н 5,15; N 11,13. $C_{12}H_{12}N_2O_4$. Вычислено %: С 58,06; Н 4,87; N 11,28.

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	88,6	139—140	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	10,00	10,31	12,44	12,09
C ₂ H ₅	96,0	149—150	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	9,75	10,04	11,00	11,32
C ₃ H ₇	98,9	144—145	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	9,68	9,58	10,85	10,96
изо-C ₃ H ₇	97,0	97—98	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	9,73	9,58	10,75	10,96
C ₄ H ₉	94,6	126—127	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	9,35	9,14	10,22	10,46

Таблица 3



Z	R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найден	вычислено
SH	CH ₃	79,0	177—178	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	7,88	8,23	9,12	9,41
SH	C ₂ H ₅	87,0	152—153	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	8,16	7,90	9,24	9,04
SH	C ₃ H ₇	84,5	73—75	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	7,57	7,60	8,71	8,70
SH	изо-C ₃ H ₇	72,7	84—85	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	7,84	7,60	8,50	8,70
SH	C ₄ H ₉	80,0	94—95	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	7,25	7,32	8,59	8,38
SH	изо-C ₄ H ₉	96,0	105—107	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	6,95	7,32	8,52	8,33
SCH ₃	CH ₃	78,5	242—243	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	7,63	7,90	8,82	9,04
SCH ₃	C ₂ H ₅	80,6	190—191	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	7,32	7,60	8,45	8,70
SCH ₃	C ₃ H ₇	81,0	165—166	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	7,50	7,32	8,67	8,38

N-(*p*-Этоксibenзил)барбитуровая кислота. Получена аналогично предыдущей. Выход 84,3%, т. пл. 137—138°. Найдено %: С 59,25; Н 5,60; N 10,80. $C_{13}H_{14}N_2O_4$. Вычислено %: С 59,53; Н 5,38; N 10,68.

N-(*n*-Пропоксибензил)барбитуровая кислота. Получена аналогично предыдущей. Выход 76,0%, т. пл. 140—141°. Найдено %: С 61,18; Н 5,60; N 10,00. $C_{14}H_{16}N_2O_4$. Вычислено %: С 60,85; Н 5,83; N 10,13.

N-Фенил-2-метилмеркапто-5-(*n*-алкоксибензил)-4,6-диоксипиримидины. 0,56 г (0,01 моля) едкого кали растворяют в 25 мл метанола. К полученному раствору прибавляют 0,01 моля *N*-фенил-5-(*n*-алкоксибензил)тиобарбитуровой кислоты. После растворения последней смесь охлаждают. Затем прибавляют 2 г (0,014 моля) йодистого метила и нагревают на водяной бане в течение 15—20 минут. Приливают 10—15 мл воды, оставляют на ночь. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из уксусной кислоты (табл. 3).

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XIX. ՄԻ ՔԱՆԻ *N*-ՏԵՂԱԿԱՎԱՍ ԹԻՈՔԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹՔՈՒՆԵՐ ԵՎ ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹՔՈՒՆԵՐ

Մ. Հ. ԿԱԴՐԻԿՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Աշխատանքը նվիրված է ազոտի մոտ պ-ալկոքսիբենզիլ կամ ֆենիլ ռադիկալ պարունակող թիոքարբիտուրաթթուների աինթեզին և նրանց մի քանի ռեակցիաներին: Որպես ելանյութեր օգտագործված են *N*-(պ-ալկոքսիբենզիլ) թիոմիզանյութերը, որոնք ստացված են պ-ալկոքսիբենզիլիզոթիոցիանատների և ամոնիակի փոխազդմամբ: Մարտնաթթվի էսթերի հետ վերջիններիս ցիկլիզացիան կատարված է նաևորիոմի ալկոհոլատի ներկայությամբ 30—35 ժամ տաքացնելով: Նույն ճանապարհով ֆենիլթիոմիզանյութից և պ-ալկոքսիբենզիլ մալոնաթթվի էսթերից սինթեզված են *N*-ֆենիլ-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)թիոքարբիտուրաթթուներ, որոնք մեթիլլողիդի հետ փոխազդմամբ փոխարկված են մեթիլմերկապտոածանցյալներին:

N-(պ-ալկոքսիբենզիլ)թիոքարբիտուրաթթուները ջրածնի պերօքսիդով օքսիդացված են համապատասխան բարբիտուրաթթուներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 61 (1967); А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, там же, 314 (1967).
2. A. J. Vuzakas, W. W. Bennets, Jr., J. Med. Chem., 7, 342 (1964); S. Senta, H. Isumi, T. Tanimoto, H. Fujimura, Yakugaku Zasshi, 89, 254 (1969); [Ind. Chem., 33, 114184 (1969)].
3. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, П. Р. Акопян, Арм. хим. ж., 22, 493 (1969).
4. J. Buchl, H. Braunschweiler, M. Kira, H. Lanener, Helv. Chim. Acta, 49, 2337 (1966).

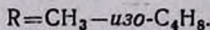
ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

А. А. АРОЯН и М. С. КРАМЕР

Поступило 15 VII 1970

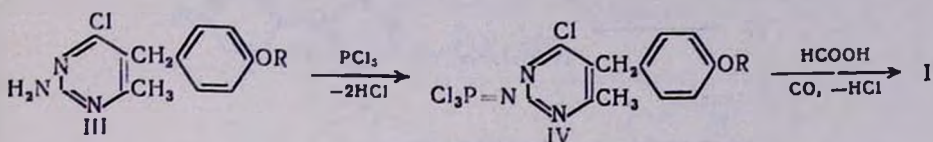
Табл. 2, библи. ссылок 3.

Диэтиленимиды 4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидил-2-амидофосфорных кислот II синтезированы действием этиленимина на дихлорангитриды пиримидил-2-амидофосфорных кислот (I) в присутствии триэтиламина по схеме:



Дихлорантгидриды I, полученные взаимодействием 2-амино-4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидинов с хлорокисью фосфора при 120—130°, не удалось закристаллизовать, поэтому они были введены в реакцию с этиленимином после промывания сухим эфиром.

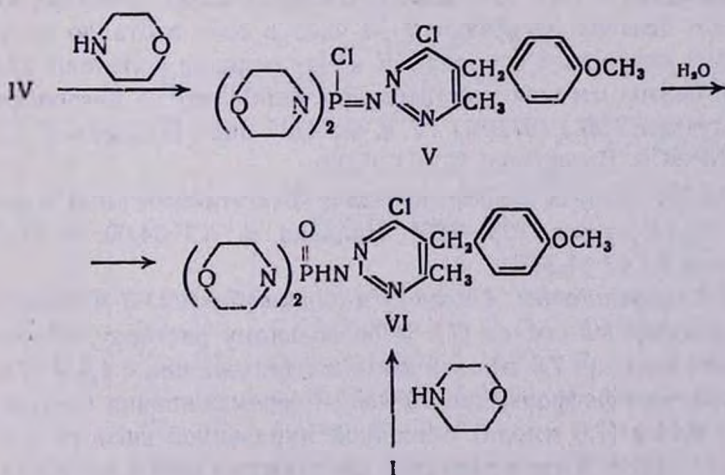
Для получения дихлорангидридов нами был выбран иной путь, позволяющий выделить последние в чистом виде и охарактеризовать их. Для этого 2-аминопириимидины III были подвергнуты фосфорилированию пятихлористым фосфором в кипящем бензоле с последующим формолизом промежуточных продуктов безводной муравьиной кислоты до I.



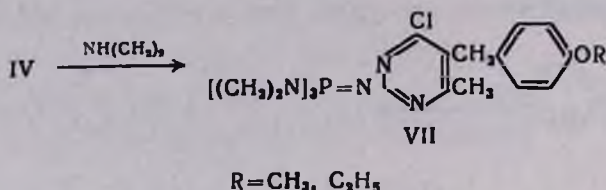
Дихлорангидриды получаются с выходами, близкими к количественным, и представляют собой светло-коричневые кристаллы, при стоянии на воздухе постепенно выделяющие хлористый водород.

Кропачевой и Сазоновым [2] показано, что реакция 2-аминопириимидинов с различными заместителями в 4,5 и 4,6 положениях пириимидинового цикла с пятихлористым фосфором протекает по схеме, предложенной Кирсановым [3], причем в зависимости от основности исходного амина образуются трихлорфосфазопириимидины ($\text{pK}_\text{a} < 3,6$) или их гидрохлориды ($\text{pK}_\text{a} > 3,6$). Трихлорфосфазосоединения — неустойчивые соединения, не выделяющиеся в чистом виде; строение их доказывается косвенным путем.

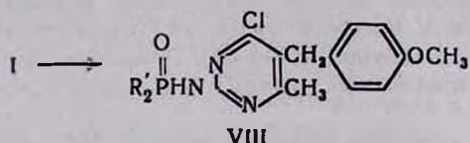
Нам удалось выделить продукт реакции III с пятихлористым фосфором и по аналогии с вышеприведенными работами предположить, что они имеют структуру трихлорфосфазосоединений IV. Последние кристаллизуются из петролейного эфира и легко гидролизуются на воздухе. Образование IV доказывалось формолизом продуктов фосфорилирования в дихлорангидриды I. Кроме того, для подтверждения структуры IV было проведено взаимодействие последнего с морфолином, в результате чего легко образуется диморфолидохлорофосфазопириимидин V, строение которого подтверждено гидролизом в соответствующий диморфолид пириимидил-2-амидофосфорной кислоты VI, полученный встречным синтезом из дихлорангидрида I.



Действие 3-кратного количества этиленимина в присутствии триэтил-
 амина на 2-трихлорфосфазопиримидины IV приводит к получению
 2-триэтиленимидофосфазо-4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпирими-
 динов (VII).



Нуклеофильным замещением атомов хлора у фосфора в дихлорангидри-
 дах I при действии диэтиламина, бис-(β-хлорэтил) амина и абсолютного
 метанола были синтезированы диэтиламино-, бис-(β-хлорэтил) амина-
 и диметоксипроизводные I.



Соединения VIII кристаллизуются лишь после тщательного промыва-
 ния петролевым эфиром и высушивания в вакуум-экситаторе, легко
 гидролизуются на воздухе.

Экспериментальная часть

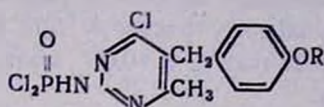
2-Трихлорфосфазо-4-хлор-5-(*n*-метоксibenзил)-6-метилпиримидин (IV). Смесь 2 г (7,6 ммоль) 2-амино-4-хлор-5-(*n*-метоксibenзил)-6-метилпиримидина и 1,6 г (7,6 ммоль) пятихлористого фосфора в 30 мл аб-
 солютного бензола нагревают 2—3 часа в токе азота до прекращения
 выделения хлористого водорода. К концу реакции получают прозрачный
 раствор, бензол отгоняют, остаток кристаллизуют из петролевого эфи-
 ра и получают 2,95 г (97,9%) IV, т. пл. 111—112°. Найдено %: Cl 35,06%.
 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{POCl}_4$. Вычислено %: Cl 35,53.

Выход 2-трихлорфосфазо-4-хлор-5-(*n*-этоксibenзил)-6-метилпирими-
 дида 93,3%, т. пл. 125—126°. Найдено %: Cl 34,00. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{POCl}_4$.
 Вычислено %: Cl 34,33%.

**Дихлорангидриды 4-хлор-5-(*n*-алкоксibenзил)-6-метилпиримидил-
 2-амидофосфорных кислот (I).** К бензольному раствору, полученному з
 результате реакции 7,6 ммоль 2-аминопиримидинов с 1,6 г (7,6 ммоль)
 пятихлористого фосфора, при 10—15° и перемешивании постепенно при-
 бавляют 0,44 г (7,6 ммоль) безводной муравьиной кислоты в 10 мл аб-
 солютного эфира. Перемешивание продолжают еще 2 часа при комнат-
 ной температуре и оставляют стоять до следующего дня. Затем отго-

няют в вакууме бензол, остаток промывают петролевым эфиром и получают I (табл. 1).

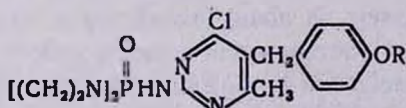
Таблица 1



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %	
				Cl	
				найдено	вычислено
CH ₃	98,5	80—81	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ PO ₂ Cl ₃	27,64	27,94
C ₂ H ₅	93,6	134—135	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ PO ₂ Cl ₃	26,70	26,95
C ₃ H ₇	84,5	115—116	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ PO ₂ Cl ₃	26,28	26,02
изо-C ₃ H ₇	95,2	105—106	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ PO ₂ Cl ₃	26,39	26,02
C ₄ H ₉	92,0	129—130	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ PO ₂ Cl ₃	25,14	25,16
изо-C ₄ H ₉	97,5	99—100	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ PO ₂ Cl ₃	25,50	25,16

Диэтиленимиды 4-хлор-5-(*p*-алкоксибензил)-6-метилпириимидил-2-амидофосфорных кислот (II). А. К раствору 0,43 г (0,01 моля) этиленимина и 1,01 г (0,01 моля) триэтиламина в 100 мл абсолютного бензола при 5—10° и перемешивании прибавляют 0,005 моля дихлорангидрида I. Затем смесь перемешивают 30 минут при той же температуре, 3 часа при 20° и оставляют до следующего дня. Выпавший гидрохлорид триэтиламина отфильтровывают, хорошо промывают бензолом, маточные растворы объединяют, упаривают и остаток кристаллизуют из петролевого эфира (табл. 2).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	73,5	142—143	C ₁₇ H ₂₁ N ₅ PO ₂ Cl	17,76	17,78	9,30	9,00
C ₂ H ₅	90,0	161—163	C ₁₈ H ₂₃ N ₅ PO ₂ Cl	16,99	17,17	9,09	8,09
C ₃ H ₇	95,0	122—123	C ₁₉ H ₂₅ N ₅ PO ₂ Cl	16,42	16,60	8,71	8,40
изо-C ₃ H ₇	75,6	139—140	C ₁₉ H ₂₅ N ₅ PO ₂ Cl	16,29	16,60	8,11	8,40
C ₄ H ₉	70,4	144—145	C ₂₀ H ₂₇ N ₅ PO ₂ Cl	15,70	16,06	7,88	8,13
изо-C ₄ H ₉	96,3	93—95	C ₂₀ H ₂₇ N ₅ PO ₂ Cl	16,34	16,06	8,30	8,13

Б. Смесь 0,01 моля 2-аминопиримидина III и 8—9 мл хлорокиси фосфора нагревают 5—6 часов при 120—130°. Избыток хлорокиси фосфора тщательно отгоняют под уменьшенным давлением, а маслянистый остаток промывают абсолютным эфиром и растворяют в 50 мл абсолютного бензола. К бензольному раствору при перемешивании и охлаждении до 8—10° прибавляют 2 г (0,05 моля) этиленмина и 5 г (0,05 моля) триэтиламина.

Дальнейшее проведение реакции и обработка аналогичны способу А. Проба смешения с образцом, полученным по способу А, не показывает депрессии температуры плавления (табл. 2).

2-Диморфолдохлорфосфазо-4-хлор-5-(*n*-метоксибензил)-6-метилпиримидин (V). К раствору 2-трихлорфосфазопиримидина, полученному из 1,5 г (5,5 ммоль) 2-аминопиримидина III ($R=CH_3$) и 1,15 г (5,5 ммоль) пятихлористого фосфора в 60 мл абсолютного бензола, прибавляют в токе азота 1,9 г (22 ммоль) морфолина в 20 мл бензола при 8—10°. Реакционную смесь перемешивают полчаса при охлаждении, 3 часа при комнатной температуре и оставляют на ночь. Гидрохлорид морфолина отфильтровывают, промывают бензолом, последний отгоняют, а остаток кристаллизуют из петролейного эфира, высушивают в вакуум-эксикаторе и получают 2 г (83,8%) V, т. пл. 124—125. Найдено %: N 16,15; Cl 16,23. $C_{17}H_{20}N_4PO_2Cl_2$. Вычислено %: N 16,35; Cl 16,55.

Диморфолд 4-хлор-5-(*n*-метоксибензил)-6-метилпиримидил-2-амидофосфорной кислоты (VI). А. Раствор 11 г (2,3 ммоль) V в 30 мл 96%-ного этанола кипятят полчаса, охлаждают, спирт отгоняют. Остаток кристаллизуется после сушки в вакуум-эксикаторе.

Б. К раствору 0,88 г (10,4 ммоль) морфолина в 50 мл абсолютного бензола при 8—10° и перемешивании прибавляют 1 г (2,6 ммоль) дихлорангидрида 5-(*n*-метоксибензил)пиримидил-2-амидофосфорной кислоты. Затем реакционную смесь перемешивают 3 часа при комнатной температуре и оставляют на ночь. Гидрохлорид морфолина отфильтровывают; после отгонки растворителя остаток кристаллизуется в вакуум-эксикаторе. Проба смешения с образцом, полученным по способу А, не дает депрессии температуры плавления.

Выход VI 0,1 г (66,6%), т. пл. 98—99°. Найдено %: N 12,56; Cl 6,40. $C_{21}H_{23}N_5O_4Cl$. Вычислено %: N 12,11; Cl 6,13.

2-Триэтиленидифосфазо-4-хлор-5-(*n*-метоксибензил)-6-метилпиримидин (VII). К бензольному раствору IV, полученному из 3 г (0,011 моля) III ($R=CH_3$) и 2,3 г (0,011 моля) пятихлористого фосфора, при 8—10° и перемешивании прибавляют 1,68 г (0,033 моля) этиленмина и 3,3 г (0,033 моля) триэтиламина в 30 мл абсолютного бензола. После этого реакционную массу перемешивают 2 часа при 20°, гидрохлорид триэтиламина отфильтровывают, бензол отгоняют, а остаток промывают петролейным эфиром и получают 3 г (63,8%) VII, т. пл. 187—188° (с разл.). Найдено %: N 20,30; Cl 8,08. $C_{19}H_{24}N_4POCl$. Вычислено %: N 20,06; Cl 8,46.

2-Триэтиленимидофосфазо-4-хлор-5-(*p*-этоксibenзил)-6-метилпириимидин, получен аналогично из 2 г (7,2 ммоль) III ($R=CH_3$). Выход 3 г (96,2%), т. пл. 230—231° (с разлож.). Найдено %: N 18,90; Cl 7,84. $C_{20}H_{26}N_6POCl$. Вычислено %: N 19,41, Cl 8,19.

Ди-(диэтиламид)-4-хлор-5-(*p*-метоксибензил)-6-метилпириимидил-2-амидофосфорной кислоты (VIIIa) получают аналогично соединению VI по способу Б из 1,5 г (3,9 ммоль) дихлорангидрида I ($R=CH_3$), 1,14 г (15,6 ммоль) диэтиламина в 50 мл абсолютного бензола. Выход VIIIa 1 г (58,8%), т. пл. 97—98°. Найдено %: N 15,00; Cl 7,60. $C_{21}H_{33}N_5PO_2Cl$. Вычислено %: N 15,42; Cl 7,81.

Ди-(бис- β -хлорэтиламид)-4-хлор-5-(*p*-метоксибензил)-6-метилпириимидил-2-амидофосфорной кислоты (VIIIb) получают из 1,5 г (3,9 ммоль) I, 2,2 г (15,6 ммоль) бис- β -хлорэтиламина с выходом 1,5 г (65,2%), т. пл. 87—88°C. Найдено %: N 11,60; Cl 30,25. $C_{41}H_{59}N_5PO_2Cl_5$. Вычислено %: N 11,83; Cl 29,95.

2-Диметоксифосфониламино-4-хлор-5-(*p*-метоксибензил)-6-метилпириимидин (VIIIв). К 10—15 мл абсолютного метанола при охлаждении и перемешивании прибавляют 1 г (2,6 ммоль) III ($R=CH_3$), не допуская повышения температуры реакционной смеси до 10—15°. Затем оставляют смесь при комнатной температуре на 2—3 часа, метанол отгоняют, остаток кристаллизуют из петroleйного эфира и высушивают. Выход VIIIв 0,8 г (82,4%), т. пл. 103—104°. Найдено %: N 11,20%, Cl 9,76%. $C_{13}H_{19}N_3PO_4Cl$. Вычислено %: N 11,30, Cl 9,53.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

4-ՔԼՈՐ-5-(պ-ԱԼԿՈՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)-6-ՄԵԹՈՔՍԻԲԵՆԻԼ-2-ԱՄԻԴՈՖՈՍՖՈՐԱԿԱՆ ՔՔՐՈՆԵՐԻ ԴԻԷԹԻԼՆԵԻՄԻԴԻՆԵՐ

2. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ և Մ. Ս. ԿՐԱՄԵՐ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ 2-ամինա-4-քլոր-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-6-մեթիլպիրիմիդինների և ֆոսֆորի պենտալքլորիդի փոխազդմամբ առաջանում են 2-տրիքլոր-ֆոսֆազոպիրիմիդիններ, որոնց կառուցվածքն ապացուցված է նրանց պիրիմիդիլ-2-ամիդաֆոսֆորական թթուների քլորանհիդրոլիզների և դիմորֆոլիդա-րիդֆոսֆազոպիրիմիդինի փոխարկելով: Վերջինիս հիդրոլիզով ստացված է պիրիմիդիլամիդաֆոսֆորական թթվի դիմորֆոլիդ: Էթիլենիմինի և 2-տրիքլոր-ֆոսֆազոպիրիմիդինների փոխազդմամբ սինթեզված են 2-տրիէթիլենիմիդաֆոսֆազո-4-քլոր-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդինը: Դիքլորանհիդրոլիզներից քլորի ատոմի նուկլեոֆիլ տեղակալմամբ ստացված են դիէթիլամինա-, րիս-(β -քլորէթիլ)ամինա- և դիմեթոքսիածանցյալներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Крамер, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 23, 268 (1970)
2. А. А. Кропачева, Н. В. Сазонов, ХГС 1985, 1987 372.
3. А. В. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 711; 1954, 646.

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

2-МЕТИЛТИО-4-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-6-[α -ОКСИ(МЕТОКСИ)- β,β,β -ТРИХЛОРЭТИЛ]АМИНО-СИММ-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и Дж. А. МЕЦБУРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

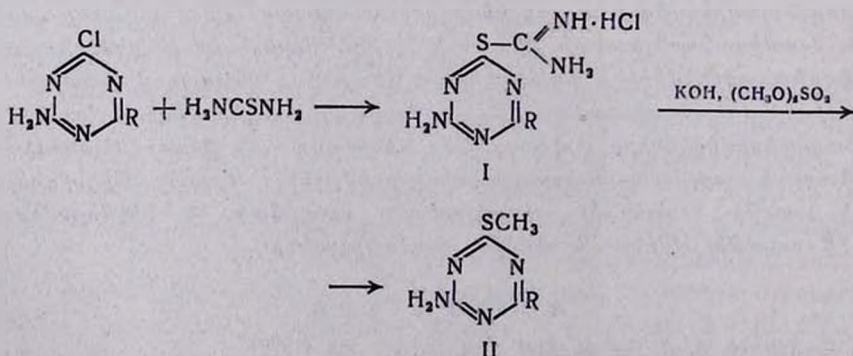
Поступило 10 XI 1970

Взаимодействием 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазинов с тио-мочевинной в присутствии следов соляной кислоты получены соответствующие соли тиурония. Их расщеплением и последующим метилированием образующихся 2-меркаптопроизводных синтезированы 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазины, с хлоралем дающие 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-(α -окси- β,β,β -трихлорэтил)амино-симм-триазины. Метилированием последних диметилсульфатом синтезированы 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-(α -метокси- β,β,β -трихлорэтил)амино-симм-триазины.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

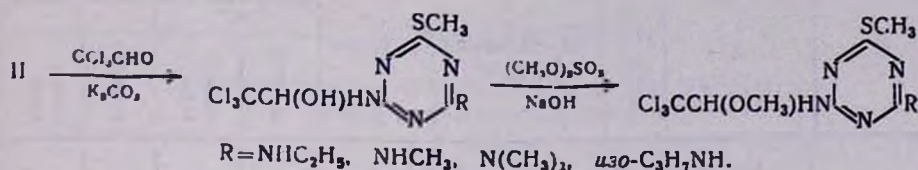
Ранее в нашей лаборатории в качестве пестицидов были получены α -окси(алкокси)- β,β,β -трихлорэтиламинопроизводные симм-триазины [1, 2, 3]. Последние во втором положении триазинового кольца содержат аминогруппу или атом хлора. В развитие исследований было интересно получить аналогичные соединения с метилмеркаптогруппой, учитывая, что наличие последней в ряде случаев обеспечивает высокую активность и избирательность производных симм-триазина [4].

С целью синтеза намеченных соединений в качестве исходных веществ были получены 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазины по схеме:



$\text{R} = \text{NHC}_2\text{H}_5, \text{NHCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$

Синтезированные соединения были конденсированы с хлоралем, что привело к получению 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-(α -окси- β,β,β -трихлорэтил)амино-симм-триазинов. Последние под действием диметилсульфата гладко метилируются с образованием намеченных продуктов:



Выходы, температуры плавления и данные анализа промежуточных и целевых продуктов приведены в таблицах 1 и 2.

Результаты испытаний синтезированных соединений на пестицидную активность будут сообщены отдельно.

После завершения синтеза и испытания упомянутых соединений в литературе [5] появился реферат о патенте на некоторые 2-метилтио-4-алкиламино-6-(α -окси- β,β,β -трихлорэтил)амино-симм-триазины без каких либо указаний относительно их способов получения и физических констант.

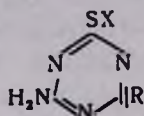
Экспериментальная часть

Хлористые S-[4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазин]-2-тиуронии. К 0,83 г (0,0111 моля) тиомочевины в 15 мл ацетона прибавляют 0,06 мл концентрированной соляной кислоты, затем добавляют 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазина. Смесь при перемешивании кипятят в течение 4 часов и остаток отфильтровывают (табл. 1).

2-Метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазины. Смесь 0,01 моля хлористого S-[4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазин]-2-тиурония и 0,02 моля 50%-ного едкого кали при перемешивании кипятят на водяной бане в течение часа, после чего хорошо охлаждают и по каплям прибавляют 1,26 г (0,01 моля) диметилсульфата. Затем продолжают перемешивание в течение часа, прибавляют воду и оставляют на ночь. Выделившийся осадок отсасывают (табл. 1).

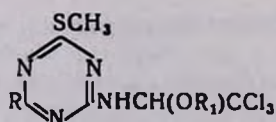
2-Метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-(α -окси- β,β,β -трихлорэтил)-амино-симм-триазины. К смеси 0,04 моля 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-амино-симм-триазина и 0,7 г (0,005 моля) поташа при охлаждении водой прибавляют 25,5 г (1,6 моля) хлорала в 20 мл четыреххлористого углерода. Смесь нагревают на водяной бане в течение 6 часов. По окончании реакции выделившийся осадок отсасывают, тщательно промывают водой, затем высушенный на воздухе продукт обрабатывают кипящим гексаном и отфильтровывают (табл. 2).

Таблица 1



R	X	Выход, %	Молекулярная формула	Т. разл., °C	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$	$\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	89,2	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClN}_7\text{S}$	150—152	39,31	39,27	13,20	12,82
CH_3NH	.	86,4	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ClN}_7\text{S}$	250—252	41,87	41,61	13,93	13,58
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	.	79,4	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ClN}_7\text{S}$	218—220	39,65	39,27	12,45	12,82
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$	.	80,3	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ClN}_7\text{S}$	148—150	37,56	37,19	12,52	12,14
$\text{C}_2\text{C}_2\text{NH}$	CH_3	64,8	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_5\text{S}$	117—119	38,13	37,83	17,00	17,29
CH_3NH	.	80,0	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_5\text{S}$	175—177	40,70	40,81	18,59	18,71
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	.	76,4	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_5\text{S}$	203—205	37,60	37,83	17,67	17,29
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$	.	64,7	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5\text{S}$	113—115	37,49	37,17	16,28	16,08

Таблица 2



R	R ₁	Выход, %	Молекулярная формула	Т. разл., °C	Анализ, %					
					N		S		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3NH	H	76,0	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{OS}$	162—163	21,85	21,97	9,67	10,04	33,79	33,43
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$	H	81,0	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{OS}$	147—149	20,81	21,05	9,42	9,62	31,67	32,03
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	H	72,6	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{OS}$	150—152	21,23	21,05	9,35	9,62	32,27	32,03
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$	H	76,9	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{OS}$	132—134	20,53	20,20	9,61	9,23	31,09	30,73
CH_3NH	CH_3	76,7	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{OS}$	106—108*	22,26	22,05	9,98	9,62	32,54	32,30
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$	CH_3	80,0	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{OS}$	144—146*	20,04	20,20	9,61	9,23	30,60	30,73
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	CH_3	74,9	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{OS}$	100—102*	20,02	20,20	8,84	9,23	30,55	30,73
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$	CH_3	80,7	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{OS}$	125—126*	19,78	19,42	9,26	8,87	29,92	29,54

* Т. пл.

2-Метилтио-4-алкил (диалкил) амино-6-(α-метокси-β,β,β-трихлорэтил)-амино-симм-триазины. К смеси 0,03 моля 2-метилтио-4-алкил(диалкил)амино-6-(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)амино-симм-триазины, 5 мл ацетона и 3,8 г (0,03 моля) диметилсульфата при охлаждении

и перемешивании по каплям прибавляют раствор 0,24 г (0,06 моля) едкого натра в 1,2 мл воды, перемешивают 2 часа и оставляют на ночь. На следующий день прибавляют воду и выделившийся осадок отсасывают (табл. 2).

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2-ՄԵԹԻԼԹԻՈ-4-ԱԼԻԼ(ԴԻԱԼԻԼ) ԱՄԻՆԱ-6-[α -ՕՔՍԻ(ՄԵԹՕՔՍԻ)- β,β -ՏՐԻՔԼՈՐԹԻԼ]-ԱՄԻՆԱ-սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՅԱՆ և Զ. Զ. ՄԵՍՐՈՒՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

S-[4-ԱԼԻԼ(ԴԻԱԼԻԼ) ամինա-6-ամինա-սիմ-տրիազիններ]-թիոմիզա-նյուկթերի քլորաջրածնական աղերի ճեղքմամբ և հետագա մեթիլմամբ ստացված են 2-մեթիլթիո-4-ալիլ(դիալիլ) ամինա-6-ամինա-սիմ-տրիազիններ, վերջիններիս և քլորալի փոխադրմամբ ստացված և քնուկազդված են 2-մեթիլթիո-4-ալիլ (դիալիլ) ամինա-6-(α -օքսի- β,β -տրիքլորէթիլ) ամինա-սիմ-տրիազիններ, Սրանց մեթիլմամբ ստացված են 2-մեթիլթիո-4-ալիլ(դիալիլ) ամինա-6-(α -մեթօքսի- β,β -տրիքլորէթիլ) ամինա-սիմ-տրիազիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 218 (1964).
2. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 612 (1965).
3. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 20, 123 (1967).
4. Ю. А. Баскаков, И. А. Мельников, Химия в сельском хозяйстве, VI, 1, 46 (1968).
5. Яп. пат. 371223[Р. Ж. Х., 4Н, 732 (1969)].

ОБ АЛКАЛОИДАХ ЧЕМЕРИЦЫ
(*VERATRUM LOBELIANUM* BERNH.)

Т. А. ЦУЛИКЯН, Л. А. МУСАЕЛЯН и В. А. МНАЦКАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 30 XII 1970

Из подземной части чемерицы, произрастающей в Степанаванском районе Армянской ССР, выделена с 11,5% выходом сумма алкалоидов, состоящая, по меньшей мере, из 7 оснований. Главные алкалоиды нервин и псевдонервин составляют 33 и 15% от суммы алкалоидов.

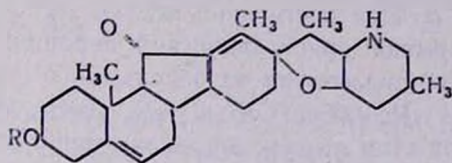
Библ. ссылки 12.

Препараты чемерицы—многолетнего травянистого растения семейства лилейных—используются против кожных паразитов и как наружное болеутоляющее средство при невралгии [1]. Сумма алкалоидов (с. а.) чемерицы вызывает гипотензивный эффект и увеличивает амплитуду сердечных сокращений [2]. Содержание с. а. в этом растении и ее качественный состав сильно варьируют в зависимости от места произрастания и фазы вегетации [3,4,5,6]. Число выделенных до сих пор из чемерицы алкалоидов равно 18 [4,5,6]. По строению углеродного скелета они относятся к производным пергидробензфлуорена и циклопентенофенантрена.

Чемерица произрастает в Армении на горных субальпийских лугах и лесных полянах обычно группами и часто является фоновым растением. Алкалоидный состав чемерицы из Армении не изучен. Есть лишь отдельные указания на степень ядовитости надземной части из разных районов республики [7] и на процентное содержание с. а. в различных образцах [8].

Учитывая это, а также фармакологическую активность алкалоидов чемерицы, мы нашли целесообразным исследовать алкалоидный состав чемерицы, произрастающей в Степанаванском районе, где имеются существенные запасы этого растения. Опыты по количественному определению с. а. показали, что в надземной части растения в ранней фазе вегетации (начало мая) содержится до 0,5% с. а., а к концу вегетации (конец июля—август) обнаруживаются лишь следы алкалоидов. В подземной части (корни и корневища) в конце вегетации с. а. составила 1,5% веса воздушно-сухого сырья (по данным оборов 1967 и 1968 гг.). При хроматографировании в тонком слое окиси алюминия с. а. подземной части показывала наличие, по крайней мере, 7 алкалоидов.

Из фракций с. а. подземной части, выпавшей в осадок при сгущении хлороформного экстракта и осажденной в виде сульфата, выделены посредством хроматографии на колонке с окисью алюминия известные алкалоиды иервин (I) и псевдоиервин (II). Отсутствие образцов I и II для непосредственного сравнения затрудняло быструю идентификацию выделенных оснований. Последняя была осуществлена сравнением физико-химических констант, молекулярных составов, характерными превращениями и ИК спектрами.



I. R=H, II. R=C₆H₁₁O₃

Наряду с I и II были выделены незначительные количества неидентифицированных алкалоидов с т. пл. 260—262 и 286—289°.

Экспериментальная часть

Тонкослойная хроматография производилась в тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе хлороформ—метанол (30:2), проявитель—пары йода. Для бумажной хроматографии (БХ) применялась бумага марки М, смоченная буфером с pH 3,5. Система *n*-бутилацетат—*n*-бутанол—вода (10:25:10) + 1 мл муравьиной кислоты. Проявитель—0,01 % -ный раствор бромфенолового синего в хлороформе [9].

Выделение с. а. а) 1 кг воздушно-сухих измельченных корней и корневищ смачивался 8 % -ным раствором аммиака, экстрагировался хлороформом до полного извлечения алкалоидов. Хлороформный экстракт сгущался до 0,25 л, промывался 5 % -ным раствором уксусной кислоты. Уксуснокислое извлечение подщелачивалось содой, экстрагировалось хлороформом. Хлороформный раствор сушился сульфатом натрия, выпаривался досуха. Остаток—15 г (1,5 % веса сырья) коричневой аморфной массы, показал на ТСХ не менее 7 пятен с R_f 0,00; 0,29; 0,35; 0,39; 0,41; 0,60; 0,64.

б) 0,7 кг воздушно-сухих измельченных стеблей и листьев обрабатывалось вышеописанным методом. Получено 3,5 г (0,5 % веса сырья) с. а.; на ТСХ R_f 0,00; 0,09; 0,28; 0,53; 0,61; 0,71.

в) 13 кг корней и корневищ обрабатывались так же. При сгущении хлороформного экстракта выпал светло-коричневый осадок (41 г „А“. На ТСХ R_f 0,00, 0,64). Фильтрат (1,3 л) промывался 5 % -ной уксусной кислотой (0,8 л). Уксуснокислый раствор подщелачивался содой, экстрагировался хлороформом (1,8 л), сгущался (0,8 л), промывался 5 % -ной уксусной кислотой до полного извлечения алкалоидов (0,85 л). К уксуснокислому раствору прибавлялся насыщенный раствор

ульфата аммония до прекращения выпадания осадка. Осадок (78,7 г) отсасывался, растирался со 100 мл 25%-ного раствора аммиака, смесь экстрагировалась хлороформом. Хлороформный экстракт сушился, выпаривался досуха. Остаток — 64,1 г светло-коричневого аморфного порошка („В“) показал на ТСХ пятна с R_f 0,00; 0,29; 0,41; 0,64. Уксуснокислый маточник осадка „В“ подщелачивался содой, экстрагировался хлороформом. Из хлороформного экстракта после сушки и отгонки получили 94,5 г с. а. На ТСХ R_f 0,00; 0,18; 0,26; 0,35; 0,39. Выход с. а. 199,6 (1,53% от веса сырья).

Разделение с. а. При растирании осадка „А“ в смеси метанол—хлороформ (1:10) выпал кристаллический порошок (12,8 г), плавящийся после перекристаллизации из абсолютного этанола при 294—298° (кристаллы „В“) R_f 0,00 (ТСХ) и 0,56 (ВХ). Маточный раствор от „В“ сгущался. При этом выпали при охлаждении раствора кристаллы (0,76 г) с т. пл. 260—262°; R_f 0,00 (ТСХ), 0,4 (ВХ). Фильтрат (ТСХ R_f 0,00 и 0,64) выпаривался досуха; вместе с осадком „В“ растворялся в 200 мл смеси хлороформ—метанол (30:1). Раствор вносился в колонку с 1,5 кг окиси алюминия II степени активности. Колонка промывалась последовательно смесью хлороформ—метанол (30:1, 6:1 и 1:1) и чистым метанолом. Фракции с одинаковыми R_f на ТСХ объединялись.

Иервин. Из фракций 2—15, элюэнт хлороформ—метанол (30:1) выпало при сгущении 64,8 г кристаллов с т. пл. 241—245° (абс. метанол); R_f 0,64 (ТСХ), 0,99 (ВХ). $[\alpha]_D^{25} -141^\circ$ (С 2,5; этанол). Найдено %: С 76,84; Н 9,32; N 3,76. $C_{27}H_{38}O_3N$. Вычислено %: С 76,23; Н 9,17; N 3,39. Сульфат с т. пл. 296—297,5°; гидрохлорид 326°.

Нитрозопроизводное с т. пл. 245—247° получено по описанию [10]. Иервин по [5], $C_{27}H_{38}O_3N$, т. пл. 243—244°, гидрохлорид с т. пл. 330—334°, нитрозопроизводное с т. пл. 250—253°. $[\alpha]_D -150^\circ$ (этанол).

Нагревание основания с т. пл. 241—245° со спиртовым раствором хлористого водорода по [11] привело к основанию с т. пл. 121—126°. По [11] в аналогичных условиях иервин образует изонервин с т. пл. 120—125°.

Выход иервина составил 64,8 г (0,5% веса сырья или 33% с. а.)

Основание с т. пл. 286—289° выпало при дальнейшей концентрации фильтрата фракций 2—15 после осаждения иервина. Выход 0,25 г R_f 0,60 (ТСХ).

Псевдоиерлин. Фракции 41—52, элюированные метанолом, объединялись и сгущались. Выпавший мелкокристаллический осадок перекристаллизовывался из метанола. Т. пл. 294—298°. R_f 0,56 (ВХ), 0,00 (ТСХ). Проба смешения с кристаллами „В“ плавилась без депрессии. $[\alpha]_D^{25} -131^\circ$ (С 0,14, этанол). Найдено %: С 67,96; Н 8,20; N 2,49. $C_{33}H_{46}O_6N$. Вычислено %: С 67,46; Н 8,34; N 2,38. Для псевдоиервина по [5] т. пл. 300—301°, $[\alpha]_D -131^\circ$.

Гидролиз основания с т. пл. 294—298° проведен в условиях, применимых для вералозина по [6]. Агликон имел т. пл. 121—126° (метанол). Проба смешения с изоиервином, полученным изомеризацией иервина, плавилась без депрессии; R_f 0,57 (ТСХ). В ИК спектре обнаруживаются полосы 1060, 1630, 1682 см^{-1} , характерные для изоиервина по [12]. Оазон, полученный из сахарной части гидролизата, имел т. пл. 205—207°. Проба смешения с глюкозазоном плавилась без депрессии.

Общий выход псевдоиервина составил 29,7 г (0,23% от веса сырья или 15% от с. а.).

ՂԱՆԶԱՄԵՐԻ (VERATHUM LOBELIANUM BERNH.) ԱԿԱՆՈՒԴՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Տ. Հ. ՇՈՒՐԿՅԱՆ, Լ. Ա. ՄՈՒՍԱՅԷԼՅԱՆ և Վ. Հ. ՄՆԱԾԱՆՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հաքվական ՍՍՀ Ստեփանավանի շրջանի դանձլամերի արմատներից 1,5% ելքով ստացված է ալկալոիդների մի խառնուրդ, բաղկացած առնվազն 7 ալկալոիդներից: Գլխավոր ալկալոիդներ յերվինը (I) և պաեփդոյերվինը (II) կազմում են խառնուրդի համապատասխանաբար 33 և 15%—ը: Բացի այդ երկու ալկալոիդներից, խառնուրդից անջատված են 260–262 և 286–289° հալման կետերով շնույնականացված երկու հիմքեր ևս: Ցույց է տրված, որ դանձլամերի ցողուններն ու տերևները վեգետացիայի վաղ շրջանում պարունակում են 0,5% ալկալոիդներ, իսկ վեգետացիայի վերջին շրջանում՝ միայն նրանց հետքերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Е. Землинский, Лекарственные растения СССР, Медгид, Москва, 1958.
2. M. Kurchan, E. Flacke, Antihypertensive Agents, New York, 1967.
3. Т. П. Березовская, Т. П. Анцупова, Аптеч. дело, 15, 34 (1966).
4. С. Ю. Юнусов, Алкалоиды, Изд. ФАН Уз. ССР, Ташкент, 1968.
5. H. G. Bolt, Ergebnisse der Alkaloidchemie bis 1960, Akademie, Verlag, Berlin, 1961.
6. А. М. Хашимов, Р. Шакиров, С. Ю. Юнусов, ХПС, 1970, 339; 1970, 343.
7. С. К. Карапетян, Изв. АН Арм. ССР, Ест. науки, № 6, 95 (1947).
8. С. Я. Золотницкая, Лекарственные ресурсы флоры Армении, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1958.
9. J. Levine, H. Fischbach, J. Am. Pharm. Assoc., 44, 543 (1955).
10. W. Poethke, Arch. Pharm., 276, 170 (1938).
11. W. Dauben, W. Epstein, M. Tanabe, B. Weinstein, J. Org. Chem., 28, 293 (1968).
12. T. Masamune, M. Takasugi, H. Suzuki, S. Kawahara, M. Gohda, T. Irie, Bull. Chem. Soc. Jap., 35, 1749 (1962).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+546.268.2

ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-НИТРО-4-ОКСИ- и
3-НИТРО-4-МЕТОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДОВ

V. СИНТЕЗ ИЗОЦИАНУРАТОВ

Г. Т. ЕСАЯН и А. А. БАБАЯН

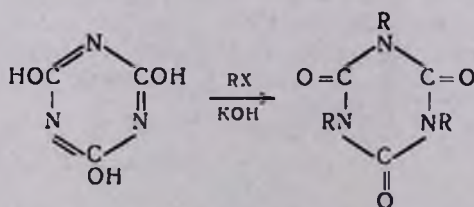
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

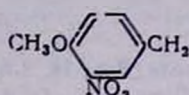
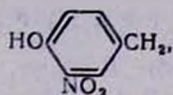
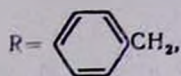
Поступило 3 IX 1970

По литературным данным, взаимодействие щелочных солей циануровой кислоты с галоидными соединениями приводит к получению продуктов изомеризации эфиров циануровой кислоты—изоциануратов [1].

В настоящем сообщении приведены результаты изучения реакции калиевой соли циануровой кислоты с бензил-, 3-нитро-4-оксибензил- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридами в водной среде. Особенно гладко протекает реакция в случае 3-нитро-4-метоксибензилхлорида: образуется в основном трис-3-нитро-4-метоксибензилизоцианурат с выходом 80—83%. Так же легко протекает реакция 3-нитро-4-оксибензилхлорида с циануратом калия, но в этом случае выделение чистого трис-3-нитро-4-оксибензилизоцианурата затруднено и его выход несколько ниже (74—75%). При взаимодействии циануровой кислоты с хлористым бензилом в вышеуказанных условиях проведения реакции образуется смесь изоциануратов, из которой выделены в чистом виде моно- (5—6%) и трис-бензилизоцианурат (42—44%).

Строение синтезированных соединений, как изоциануратов, подтверждено данными спектрального анализа. В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения при 1710 см^{-1} (СО в кольце циануровой кислоты) [2]. В ИК спектре 3-нитро-4-оксибензилхлорида имеется, кроме того, поглощение при $3240\text{—}3320\text{ см}^{-1}$ (ОН).





Наблюдаемый нами факт более гладкого течения реакции в случае 3-нитро-4-метокси- и 3-нитро-4-оксibenзилхлоридов, по сравнению с незамещенным бензилхлоридом, согласуется с литературными данными о положительном влиянии электродонорных заместителей в пара-положении бензильного радикала в реакциях нуклеофильного замещения S_N1 и S_N2 [3].

Экспериментальная часть

Исходные 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлориды получены нами ранее описанным способом—хлорметилированием *o*-нитрофенола и *o*-нитроанизола, соответственно [4].

Трис-(3-нитро-4-метоксибензил)изоцианурат. Смесь 19,35 г (0,15 моля) циануровой кислоты, раствора 25,2 г (0,45 моля) едкого кали в 225 мл воды и 90,4 г (0,45 моля) 3-нитро-4-метоксибензилхлорида нагревают на кипящей водяной бане при перемешивании в течение 2 часов. Осадок обрабатывают кипящей водой, отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 77 г (82,2%), т. пл. 210° (из этанола). Бесцветные кристаллы. Найдено %: N 13,15. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{N}_6$. Вычислено %: N 13,46. При подкислении щелочного раствора образуется лишь небольшая муть.

Трис-(3-нитро-4-оксибензил)изоцианурат. Смесь 32,25 г (0,25 моля) циануровой кислоты, раствора 42 г едкого кали в 375 мл воды и 140 г 3-нитро-4-оксибензилхлорида нагревают в вышеуказанных условиях. Осадок обрабатывают разбавленным раствором соляной кислоты, затем небольшим количеством теплого этанола, отсасывают и высушивают на воздухе. Выход 108 г (74,3%). Порошок желтого цвета. Т. пл. не четкая и после многократной перекристаллизации из воды или спирта. Найдено %: N 14,02. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{N}_6$. Вычислено %: N 14,44.

Взаимодействие бензилхлорида с циануровой кислотой. Смесь 12,9 г (0,1 моля) циануровой кислоты, 16,8 г (0,3 моля) едкого кали, растворенного в 150 мл воды и 75,6 г (0,6 моля) хлористого бензила нагревают на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 2 часов. Образовавшийся осадок обрабатывают разбавленной соляной кислотой, затем водой, отсасывают, промывают водой и сушат на воздухе. Вес трис-бензилизоцианурата 17 г (42,6%). Бесцветные кристаллы с т. пл. 133—135° (из этанола). Найдено %: N 10,88. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$. Вычислено %: N 10,52. Из щелочного раствора после подкисления соляной кислотой выпали бесцветные кристаллы монобензилизоцианурата. Вес 1,2 г (5,5%), т. пл. 220° (из этанола). Найдено %: N 18,87. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$. Вычислено %: N 19,17.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. W. Hofmann, Ber., 18, 2781 (1885); E. Fisher, F. Frank, Ber., 30, 2604 (1897); Th. C. Frazier, E. D. Little, B. E. Lloyd, J. Org. Chem., 25, 1944 (1960); Л. Н. Човник, Э. Н. Пазенко, К. А. Корнев, К. К. Хоменкова, ЖОрХ, 1, 1742 (1965); Л. Г. Белецкая, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, ЖОрХ, 2, 1421 (1966).
2. Э. Н. Пазенко, Л. Н. Човник, Укр. хим. ж., 30, 195 (1964).
3. Т. И. Темникова, «Курс теоретических основ органической химии», Ленинград, 1962, стр. 316.
4. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 19, 53 (1966).

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

V. СИНТЕЗ ПОЛИПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

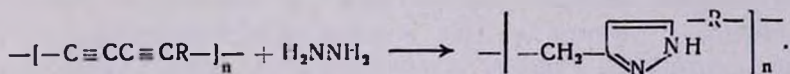
Л. А. АКОПЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 16 IX 1970

В литературе описано несколько способов получения полипиразолов, например, взаимодействием тетракетонов с *бис*-гидразиновыми соединениями или реакцией *бис*-диазоалканов с диацетиленовыми соединениями [1].

Представлялось интересным осуществить синтез полипиразолов непосредственным взаимодействием гидразина с диацетиленовыми полимерами, в свою очередь легко получаемыми окислительным сочетанием α,ω -диацетиленовых соединений [2]. На основании ранее найденной нами реакции конденсации диацетилена и его производных с гидразином [3] можно было ожидать образование полипиразолов по схеме:



Конденсацию осуществляли нагреванием раствора диацетиленового полимера в диоксане или другом инертном растворителе с гидразингидратом при 105—115°. Так, смесь 2,2 г диацетиленового полимера ($[\eta] = 0,1$, т. разм. 52—53°), полученного окислительным сочетанием α,γ -дизэфира глицерина и диметилэтинилкарбинола [2] в растворе 20 мл диоксана, и 1 г гидразингидрата кипятили (105—115°) с обратным холодильником 15 часов. После осаждения продукта конденсации водой получено 1,5 г (выход 60,0%) полипиразола с $[\eta] = 0,07$, т. разм. 67—74°. Найдено %: N 9,6. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Вычислено %: N 11,0. Степень превращения 85,6%.

Аналогичным образом из 1,8 г полимера ($[\eta] = 0,29$, каучукоподобный), полученного окислительным сочетанием формала диметилэтинилкарбинола [2] в 20 мл диоксана, и 1 г гидразингидрата получено 1,2 г (57,1%) соответствующего полипиразола с $[\eta] = 0,1$ т. разм. 45—50°. Найдено %: N 10,3. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Вычислено %: N 13,3. Степень превращения 74,3%.

В ИК спектрах полученных полимеров имеется четкая полоса поглощения при 1585 см^{-1} , что характерно для сопряженной двойной связи пиразольного кольца. Наличие в УФ спектрах полимеров максимума поглощения $\lambda_{\text{max}} = 270\text{ мкм}$ при $\lg \varepsilon = 4,22$ явно свидетельствует о пиразольном хромофоре. Частота поглощения диацетиленовой группировки ($\sim 2150\text{ см}^{-1}$) в полученных полимерах почти отсутствует, однако имеется значительная частота поглощения концевой ацетиленовой связи (3310 см^{-1}). Такие полипиразолы с остаточными ацетиленовыми связями способны отверждаться под влиянием радикальных инициаторов с образованием твердых термостойких полимерных материалов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

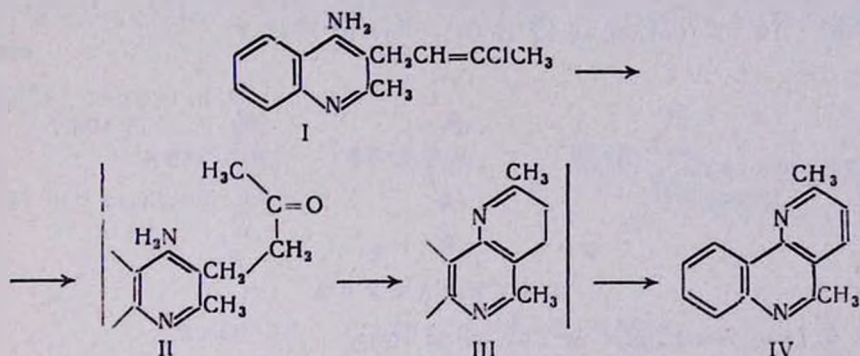
1. Прогресс полимерной химии, Изд. «Наука», Москва, 1969, стр. 226.
2. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацюян, Материалы международного симпозиума по макромолекулярной химии, Будапешт. 1969, том 1, стр. 199; Арм. хим. ж., 22, 858 (1969).
3. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Авт. свид. № 237905, Бюл. изобрет. № 9, 1969.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.91+547.821+547.831.1

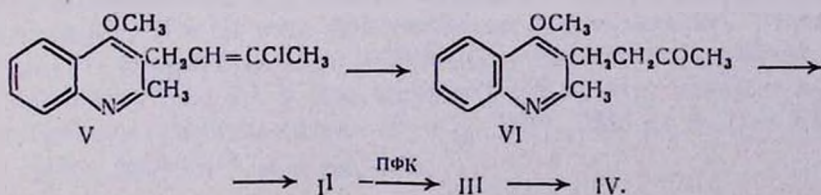
НОВЫЙ СИНТЕЗ 2,5-ДИМЕТИЛПИРИДИНО(3,2-с)ХИНОЛИНА

Известно, что при нагревании 2-метил-3-(γ-хлоркротил)-4-оксихинолина в 85%-ной серной кислоте образуется 1-(2-метил-4-окси-3-хинолил)бутанон-3 [1]. При указанных условиях 2-метил-3-(γ-хлоркротил)-4-аминохинолин (I) образует 2,5-диметилпиридино(3,2-с)хинолин (IV) с 80% выходом.



Предполагается, что при этой реакции сначала образуется 2-метил-3-(γ-оксобутил)-4-аминохинолин (II), в котором с отщеплением воды замыкается цикл дигидропиридина, образуя 2,5-диметил-3,4-дигидропиридино(3,2-с)хинолин (III). Последний при этих же условиях подвергается ароматизации. Так как при этом тетрагидропиридинохинальдин как продукт реакции диспропорционирования дигидропиридохинальдина не выделяется, то мы предполагаем, что ароматизация происходит за счет серной кислоты.

Для доказательства нашего предположения о ходе реакции циклообразования указанный пиридинохинолин IV нами получен также и дегидрированием готового дигидропродукта III, кипячением его в нитробензоле около 8 часов. Указанный встречный синтез осуществлен по следующей схеме:



III получен циклизацией II нагреванием в полифосфорной кислоте при 110°. II получен аминированием 2-метил-3-(γ -оксобутил)-4-метоксихинолина (VI) нагреванием с ацетатом аммония при 140° [3]. VI образуется при комнатной температуре сернокислотным гидролизом 2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-метоксихинолина (V), полученного метилированием 2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-оксихинолина (I) диметилсульфатом [4]. I получен аминированием 2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-хлорхинолина по методу [2].

Приводятся данные о полученных веществах: выход %; мол. формула; т. пл.; элемент. анализ (% C, H, N, Cl) найдено (вычислено).

I — 87; $C_{14}H_{15}N_2Cl$; 128—129°; 67,8 (68,16), 6,12 (6,08), 11,21 (11,36), 14,32 (14,41). II — 91; $C_{14}H_{16}N_2O$; 122—124°; 74,08 (73,75), 6,91 (7,01), 12,42 (12,28). III — 79,5; $C_{14}H_{14}N_2$; 138—139°; 80,23 (79,98), 6,75 (6,68), 13,18 (13,34). IV — 80; $C_{14}H_{12}N_2$; 103—104° (лит. данные 104° [5]); 81,02 (80,77), 5,57 (5,75), 13,72 (13,46). V — 93,20; $C_{15}H_{16}NOCl$; 87—89°; 69,10 (68,83), 6,32 (6,12), 5,12 (5,35), 13,81 (13,57). VI — 81,5; $C_{15}H_{17}NO_2$; 56—57°; 74—17 (74,08), 6,12 (6,08), 5,54 (5,76).

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН,
В. Г. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный
университет

Поступило 1 III 1971

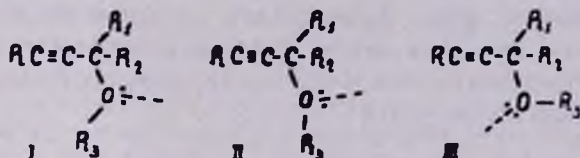
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, Науч. тр. ЕГУ, 53, 57 (1956)
2. Л. В. Гюльбудагян, Ш. А. Сагателян, Арм. хим. ж. (в печати).
3. Л. В. Гюльбудагян, В. Г. Дургарян, ХГС, Сб. 1, 273 (1967).
4. Л. В. Гюльбудагян, М. А. Калдрикян, Науч. тр. ЕГУ, 60, 4, 67 (1957).
5. W. Marchwald, Lieb. Ann., 279, 22 (1894).

УДК 543.422.4+547.314.2

О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОМ ПРОСТРАНСТВЕННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ $p\pi$ -ОРБИТ В НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

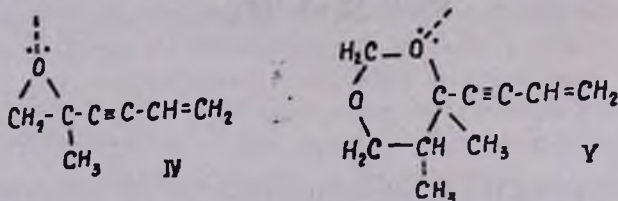
В ходе систематического исследования ИК спектров ацетиленовых соединений с целью изыскания единой корреляции между реакционной способностью и интенсивностью полос поглощения тройной связи обнаружено, что у некоторых производных ацетилена нижеприведенного типа, по сравнению с алкилзамещенными ацетиленами, наблюдается неожиданно сильное понижение интенсивности (примерно на один порядок) и частот (примерно на 30—50 см^{-1}) ИК поглощения ацетиленовой связи:



$R_1 = \text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; $R_1, R_2 = \text{алкил};$
 циклоалкил; $R_3 = \text{CH}_3$; $\text{C}_4\text{H}_9, \text{COCH}_3$

Наблюдаемому явлению невозможно дать удовлетворительное объяснение, исходя только из электронных эффектов заместителей. С другой стороны, несущественное изменение интенсивности поглощения тройной связи указанных соединений в разбавленных растворах, исключающее различного рода межмолекулярные взаимодействия, дает основание предположить существование пространственного внутримолекулярного взаимодействия свободных пар электронов кислорода с электронным облаком тройной связи.

В осуществлении указанного взаимодействия, несомненно, существенную роль должно играть пространственное расположение заместителя R_3 в формах I—III. Из формулы видно, что для внутримолекулярного взаимодействия необходимо пространственное расположение заместителей по II и III типу. Действительно, подтверждением этого факта служит полученный нами коэффициент поглощения тройной связи в соединениях типа IV, V, для которых в ИК спектре получена частота с дублетным расщеплением, IV $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2218, 2246 см^{-1} ($\nu = 9,14$); V $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2195, 2220 см^{-1} ($\nu = 3,4, 2,2$).



Различие коэффициентов поглощения соединений IV и V является следствием разного напряжения эпиксидного и 1,3-диоксанового циклов, а также отличия валентных углов $\text{C}-\text{C}-\text{O}$, приводящих к различной ориентации свободных пар электронов в кислороде по отношению к тройной связи. Поэтому для эпоксисоединений IV интенсивность примерно в 2,5 раза больше, чем для 1,3-диоксанов (V), характеризующихся большим вкладом свободных пар электронов во взаимодействие с π -электронами тройной связи. Кроме того, вычисленное расстояние между кислородом и ацетиленовым углеродом в соединениях I—V, составляющее примерно $2,63 \text{ \AA}$, также дает основание считать внутримолекулярное пространственное взаимодействие возможным.

Как показывают наши исследования, внутримолекулярные взаимодействия указанного типа наблюдаются и в соединениях, подобных приведенным, содержащих вместо кислорода другие гетероатомы, имеющие свободные пары электронов.

Ереванский государственный университет.

Институт органической химии
АН Армянской ССР (Ереван)

А. В. МУШЕГЯН

Ш. О. БАДАНЯН,
Ф. С. КИНОЯН,
Н. О. ЗУЛУМЯН

Поступило 29 XII 1970

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

- Հ. Կ. Դավթյան, Ռ. Վ. Տիխոնյուկ — Ջրածնի բիմիական ազդուրներ էլեկտրաբիմիական զենեքատրոնների համար: 1. Մեթանոլի կատալիզային փոխարկումը թյան պրոցեսի ուսումնասիրություն 853

Անօրգանական և ամալիտիկ բիմիա

- Ի. Ս. Գալբալյան — Ռենիումի(VII), մոլիբդենի(VI), վանադիումի(V) և վոլֆրամի(VI) քրոմատոգրաֆիական բաժանումը 861
- Վ. Մ. Թառայան, Ե. Ն. Հովսեփյան, Ա. Ն. Պողոսյան — Քլորալատի էքստրակցիան ալքիդիկային նախնադուր NO ներկանյութով 865

Օրգանական բիմիա

- Ն. Ս. Գինոյան, Ս. Կ. Փիրեյան, Ս. Հ. Վարդանյան — Ջնագեղած միացությունների բիմիա: XXIX. Դիմեթիլալիլէթիլիկարբոնոլի և նրանից ստացված միացությունների մի բանի փոխարկումներ 871
- Լ. Մ. Պրիտիկին, Վ. Գ. Շումետով, Մ. Ս. Բաբայան, Ց. Ն. Նավասարդյան, Կ. Ն. Ղաբաջյան — 1,6-էքսամեթիլենդիդիդեհանաթի և ջրի փոխազդման մասին 878
- Ֆ. Ա. Մարտիրոսյան, Ռ. Մ. Իսպիրյան, Վ. Հ. Բաբայան — 2-Քլոր-3-մեթիլբուտան-դին-1,3-ի կոնդենսումը չնագեղած մանուկարբոնատթվաների և նրանց էթերների հետ 884
- Է. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Ց. Դանդյան, Է. Ա. Յաղուբյան — Ալիլիդիդիդիդեղեղեղաքաղաթթվաների էթիլէսթերների սինթեզ և փոխարկումներ 888
- Գ. Ա. Գևորգյան, Լ. Մ. Պետրոսյան, Հ. Լ. Մցջյան — Հեռագոտությունների ամինակետանների ածանցյալների սինթեզի բնագավառում: VIII. α-Ալկոքսիֆենիլ-γ-դիմեթիլամինա- և α-ալկոքսիֆենիլ-γ-պենտամեթիլենիմինա-բուտիրֆենոններ 892
- Հ. Հ. Գամբուրյան, Ն. Ա. Բաբիյան, Ն. Մ. Մորգովա, Ն. Ե. Հակոբյան, Ք. Ա. Չաուշյան, Հ. Լ. Մցջյան — Հեռագոտությունների ամինաթերների բնագավառում: VI. Բենզիդիդրոլի և Ծ-, մ-, պ-մեթիլբենզիդիդրոլների զեալիլամինապրոպիլ և Ծ-զեալիլամինաբուտիլ էթերները և նրանց ներդրումակոդիկան ալդեհությունը 900
- Ա. Ա. Գևորգյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Ա. Ա. Մանուկյան, Փ. Ի. Ղազարյան — Բիս-(2-Քլորմեթիլ)էթերի առաջին օլեֆինների հետ: Տեաբանիդրոպրոպանների սինթեզ 909
- Մ. Հ. Կալդիրկյան, Հ. Ա. Հարոյան — Գերմիդիկի ածանցյալներ: XIX. Մի բանի Ն-առաջակված թորարրիտուրաթթվաներ և բորբիտուրաթթվաներ 913
- Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Ս. Կրամեր — Գերմիդիկի ածանցյալներ: XX. 4-Քլոր-5-(պալկոքսիբենզիլ)-6-մեթիլպրիմիդին-2-ամիդոֆոսֆորական թթվաների զեթիլենիմիդներ 918
- Վ. Վ. Դովաթյան, Ջ. Հ. Մեծբուրյան — Գեոտիդիկների սինթեզ: 2-Մեթիլթիո-4-ալկիլ (զեալիլ)ամինա- 6-[α-օքսի (մեթօքսի) -β,β-արիբուրեթիլ] ամինա-սիմտրիադիկների սինթեզ 924
- Տ. Հ. Մուլիկյան, Լ. Ա. Մուսայիլյան, Վ. Հ. Մնացականյան — Ղանձլամբերի (Veratrum lobellianum Bernh.) ալկալոիդների մասին 928

Կարճ հազորգումներ

- Հ. Տ. Սոսյան, Ա. Ա. Բաբայան — 3-Նիտրո-4-օքսի- և 3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլէթերիներ փոխարկումները: V. Իզոցիանուրառների սինթեզ 932
- Լ. Ա. Հակոբյան, Ս. Բ. Գևորգյան, Ս. Գ. Մացոյան — Գուլիմենների սինթեզ օքսիդացուցիչ զուգորդման մեթոդով և նրանց հառակությունների ուսումնասիրություն: V. Գուլիպրիդիկների սինթեզ զիացեալինային պուլիմերների հիման վրա 935

Լ. Վ. Գուլբուլդյան, Վ. Գ. Դուրգարյան — 2,5-Դիմեթիլդիէթիլէնա(3,2-с)բեն- զինի նոր սինթէզ	937
Ա. Վ. Մուշեղյան, Ե. Հ. Բաղանյան, Ֆ. Ս. Քինոյան, Ն. Օ. Զուլումյան — Մի քանի սինթէզական աղետիկներին միացութիւններում ընթերցելի ներմուծելու- թյան տարածական փոխադրման մասին	939

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Օ. Կ. Դաւթյան, Բ. Վ. Խիօնյոյ — Химические источники водорода для элек- трохимических генераторов. I. Исследование процесса каталитической конверсии метанола	853
--	-----

Неорганическая и аналитическая химия

Դ. Տ. Գայբակյան — Хроматографическое разделение рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI)	861
Յ. Մ. Թարյան, Յ. Ն. Օսեփյան, Ա. Ն. Սոսոյան — Экстракция хлоргаллата акри- диновым оранжевым NO	865

Органическая химия

Փ. Տ. Կինոյան, Տ. Կ. Սիրոյան, Տ. Ա. Վարդանյան — Химия неопределённых соеди- нений. XXIX. Некоторые превращения диметилаллилэтинилкарбинола и полученных при этом соединений	872
Լ. Մ. Սրիտկին, Յ. Գ. Շումով, Մ. Տ. Բաբայան, Դ. Ն. Նավասարդյան, Կ. Ն. Կա- րաւճեյան — О взаимодействии 1,6-гексаметилендиизоцианата с водой	878
Փ. Ա. Մարտիրոսյան, Բ. Մ. Իսխրյան Յ. Օ. Բաբայան — Конденсация 2-хлор-3-мет- илбутадиена-1,3 с ненасыщенными монокрбонowymi кислотами и их эфирами	884
Յ. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Դ. Դանյան, Յ. Ա. Եղոբյան — Синтез и превращения этило- вых эфиров алкилглицидиллацетоксусных кислот	888
Դ. Ա. Դեւորկյան, Լ. Մ. Սետրոսյան, Օ. Լ. Մկոյչոյան — Производные аминокето- нов. VIII. α-(Алкоксифенил)-γ-диэтиламино- и α-(п-алкоксифенил)-γ-(N- пентаметиленимино)бутирофеноны	892
Ա. Ա. Դամբурյան, Ն. Ա. Բաբին, Ն. Մ. Մորозова, Ն. Ե. Ասոյան, Կ. Մ. Շաշոյան, Օ. Լ. Մկոյչոյան — Исследования в области простых аминоэфиров. V. Диалкиламиноалкиловые эфиры бензгидрола и о-, м- и п-метилбензгид- ролов и их нейрофармакологическое действие	900
Ա. Ա. Դեւորկյան, Մ. Օ. Բաճանյան, Ա. Ա. Մանուկյան, Ս. Ն. Կազարյան — Реакция бис- хлорметилового эфира с олефинами. Синтез тетрагидропиранов	909
Մ. Ա. Կալժիկյան, Ա. Ա. Արոյան — Производные пиримидина. XIX. Некоторые N-замещенные тиобарбитуровые и барбитуровые кислоты	913
Ա. Ա. Արոյան, Մ. Տ. Կրէմեր — Производные пиримидина. XX. Диэтиленимиды 4-хлор-5-(п-алкоксипенил)-9-метилпиримидил-2-амидофосфорных кислот 4-хлор-5-(п-алкоксипенил)-9-метилпиримидил-2-амидофосфорных кислот	918
Յ. Յ. Դովաթյան, Դժ. Ա. Մեշոբյան — Синтез пестицидов. 2-Метилтио-4-алкил- (диалкил)амино-6-[α-окси(метокси)-β,β,β-трихлорэтил]амино-симм-триаины Т. А. Цуликян, Л. А. Мусаелян, В. А. Мнацаканян — Об алкалоидах чемери- цы (Veratrum lobellianum Barnh.)	924
	928

Краткие сообщения

Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян — Превращения 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксibenзилхлоридов. V. Синтез изоциануратов	932
Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацюк — Синтез полимеров методом окислительного сочетания и изучение их свойств. V. Синтез полипиразолов на основе диацетиловых полимеров	935

Письма в редакцию

Л. В. Гюльбудагян, В. Г. Дургарян — Новый синтез 2,5-диметилпиридино-(3,2-с)хинолина	937
А. В. Мушегян, III. О. Балянян, Ф. С. Киноян. II. О. Зулумян — О внутримолекулярном пространственном взаимодействии $p\pi$ -орбит в некоторых замещенных ацетиленовых соединениях	939

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

H. K. Davtian, R. V. Tikhonyuk — Chemical Sources of Hydrogen for Electrochemical Generators. I. Study on Catalytic Conversion of Methanol . . .	853
--	-----

Inorganic and Analytical Chemistry

D. S. Galbakian — Chromatographic Separation of Rhenium(VII), Molybdenum(VI), Vanadium(V) and Tungsten(VI)	851
V. M. Tarayan, E. N. Houseplan. A. N. Poghosian — Extraction of Chlorogallate by Acridine Orange NO	865

Organic Chemistry

F. S. Kinoyan, S. K. Pirenian, S. H. Vartanian — Chemistry of Unsaturated Compounds. XXIX. Some Transformations of Dimethylallylethynylcarbinol . . .	871
L. M. Prtikin, V. G. Shumetov, M. S. Babayan, T. N. Navasardian, K. N. Charajian — Interaction of 1,6-Hexamethylenedisocyanate with Water . . .	878
F. A. Martirosian, R. M. Ispirian, V. H. Babayan — Condensation of 2-Chloro-3-methylbutadiene with Unsaturated Carboxylic Acids and Their Esters . . .	884
E. G. Mesrobian, M. T. Danghian, E. A. Yaghubian — Synthesis and Transformations of Alkylglycidylacetoacetic Esters	888
G. A. Gevorgian, L. M. Petrossian, H. L. Mnjoyan — Aminoketone Derivatives. VIII. α -(<i>p</i> -alkoxyphenyl)- γ -diethylamino- and α -(<i>p</i> -alkoxyphenyl)- γ -(N-pentamethylethylamino)butyrophenones	892
A. A. Gamburlan, N. A. Babian, N. M. Morozova, N. E. Hakopian, K. M. Chaushian, H. L. Mnjoyan — Studies on Aminoethers. V. Dialkylaminoalkyl Ethers of Benzhydrol, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Methylbenzhydrols and Their Neuropharmacological Action	900
A. A. Gevorgian, Sh. H. Badanian, A. A. Manukian, P. I. Kazarian — Reaction of bis-Chloromethyl Ether with Olefines. Synthesis of Tetrahydropyrans . . .	909
M. A. Kaldrikian, H. A. Haroyan — Pyrimidine Derivatives. XIX. N-Substituted Thioarbituric and Barbituric Acids	913
H. A. Haroyan, M. S. Kramer — Pyrimidine Derivatives. XX. Diethylethimides of 4-Chloro-5-(<i>p</i> -alkoxybenzyl)-6-methylpyrimidylaminophosphoric Acids . . .	918
V. V. Dovlatian, J. A. Metsburian — Synthesis of Pesticides. 2-Methylthio-4-alkyl(dialkyl)amino-6-oxy (methoxy)- β,β,β -trichloroethyl)amino-symm-triazines	924

<i>T. A. Tsullkian, L. A. Mussaellian, V. A. Mnatsakanian</i> — Alkaloids of <i>Veratrum lobelianum</i> Barnh.	928
--	-----

Short Communications

<i>G. T. Yessayan, A. A. Babuyan</i> — Transformations of 3-Nitro-4-oxy- and 3-Nitro-4-methoxybenzyl Chlorides. V. Synthesis of Isocyanurates	932
<i>L. A. Hakopian, S. B. Gevorkian, S. G. Matsoyan</i> — Synthesis of Polymers by Oxydative Coupling and Their Properties. V. Synthesis of Polypyrazoles on the Basis of Diacetylenic Polymers	935

Letters to the Editor

<i>L. V. Gyulbudaghian, V. G. Durgarian</i> — New Synthesis of 2,5-Dimethylpyridino(3,2-c)quinoline	937
<i>A. V. Musheghian, Sh. H. Badanian, F. S. Kinoyan, N. H. Zulumian</i> — Intramolecular Spatial Interaction of $p\pi$ -Orbitals in some Substituted Acetylenic Compounds	939