

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏ ԵՎ ԲԱՆԿԱԿԱՆ  
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԻՏԵՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ր Ա

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրողական հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамугян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.11+547.261

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ВОДОРОДА ДЛЯ  
 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА  
 ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

О. К. ДАВТЯН и Р. В. ТИХОНОК

Всесоюзный научно-исследовательский и проектноконструкторский институт  
 комплексного электрооборудования (Ереван)

Поступило 4 III 1971

Для определения оптимальных условий конверсии метанола изучалась конверсия с водяным паром на катализаторе  $ZnO + 20\% Cr_2O_3 + 5\% Fe_2O_3$  при 1—3 атм и 250—500°. Установлено, что степень конверсии падает линейно с увеличением давления; скорость падения резко уменьшается с увеличением температуры.

Оптимальными условиями конверсии можно считать температуры 300—350° и давление в 1 атм. При этих условиях степень конверсии близка к ее максимальной величине и содержание окиси углерода минимально.

Рис. 6. библ. соылок 1.

С целью изучения возможности использования метанола в качестве источника водорода для электрохимических генераторов (топливных элементов) в предыдущей работе [1] было проведено исследование его конверсии при атмосферном давлении. В настоящей работе приводятся результаты исследования конверсии метанола при повышенных давлениях—до 3 атм в интервале температур 250—500° на окисно-цинк-хром-железном катализаторе.

В работе [1] было показано, что смешанный окисный цинкхромовый катализатор проявляет значительную активность в реакции паровой конверсии метанола. Как известно, промотирование указанного катализатора окисью железа повышает его активность. Поэтому нами был использован катализатор состава  $ZnO + 20\% Cr_2O_3 + 5\% Fe_2O_3$ . Методика приготовления катализатора описана в работе [1].

Процесс конверсии проводился проточным методом в стационарном режиме. Схема установки, изготовленной из нержавеющей стали, приводится на рисунке 1. Исходные вещества—метанол и вода (в соотношении 1:1) из емкости 1 при помощи насоса-форсунки подавались в испаритель. Скорость подачи регулировалась отсчетным устройством

насоса-форсунки. Из испарителя смесь паров поступала в реактор. Продукты конверсии из реактора проходили в холодильник; конденсированные продукты стекали в сборник 6, а затем, дросселируясь вентилем 7 до атмосферного давления, собирались в сборник 8; газообразные же продукты из холодильника (через вентиль 9) направлялись в газоанализатор или в атмосферу. Скорость потока газа на выходе контролировалась реометром-индикатором с поворотными диафрагмами типа Т-2—80. Температура в реакторе измерялась в трех точках. Давление системы регулировалось вентилем 11.

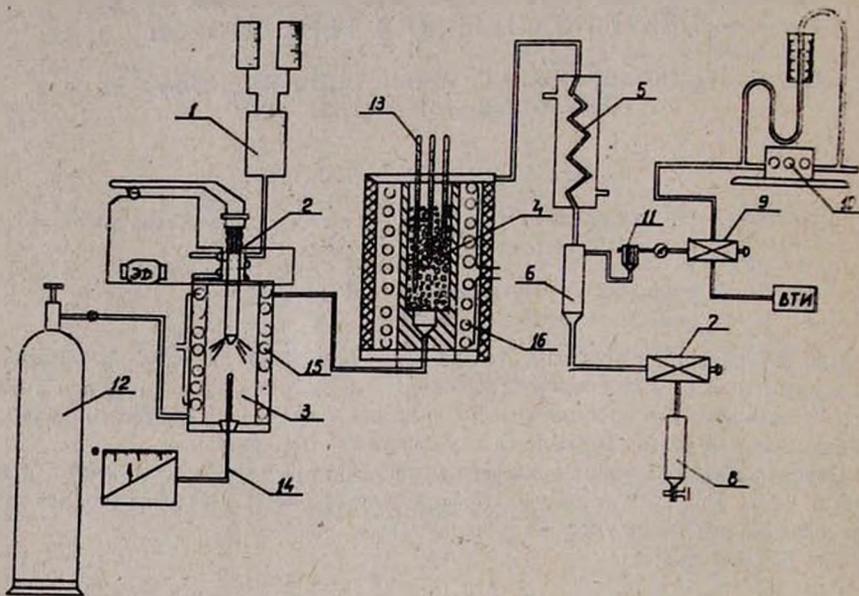


Рис. 1. Схема установки для изучения конверсии метанола с водяным паром  
1 — емкость для метанола и воды; 2 — насос-форсунка; 3 — испаритель;  
4 — реактор; 5 — холодильник; 6 — сборник; 7, 9 — вентили; 8 — сборник;  
10 — реометр; 11 — редукционный вентиль; 12 — водородный баллон; 13 — термометры; 14 — термопара; 15, 16 — электрообогреватели.

Перед началом конверсии проводилось окончательное формирование катализатора в реакторе в токе водорода при  $300^\circ$  в течение 4 часов. Водород в реактор подавался из баллона 12 через испаритель.

Анализ газообразных продуктов конверсии проводился на газоанализаторе системы ВТИ-2. Для анализа конденсатов использовались йодометрический, перманганатометрический, calorиметрический методы (соответственно для определения формальдегида и метанола).

Результаты исследований приводятся на рисунках 2—6 в виде кривых зависимости степени конверсии и состава продуктов реакции от температуры, давления и скорости подачи исходных продуктов. На рисунках  $\alpha$ -степень конверсии  $\text{CH}_3\text{OH}$  (%) в газообразные продукты и  $\alpha'$ -степень превращения  $\text{CH}_3\text{OH}$  (%) в  $\text{CH}_2\text{O}$ .

На рис. 2 и 3 приведены кривые зависимости  $\alpha$  и  $\alpha'$  (пунктирные линии) от температуры соответственно при давлении в 1 и 3 атм; кривые 1, 2 и 3 соответствуют скоростям 1, 2, 3 см<sup>3</sup>/мин подачи исходных веществ (в жидкой фазе). Как видно из этих данных,  $\alpha$  и  $\alpha'$  растут с увеличением температуры, независимо от давления и скорости подачи, скорость роста увеличивается с увеличением давления. Изменение же скорости подачи исходных продуктов действует положительно на скорости роста  $\alpha$  и  $\alpha'$ . Как и следовало ожидать,  $\alpha$  увеличивается и  $\alpha'$  уменьшается с уменьшением скорости подачи исходных веществ.

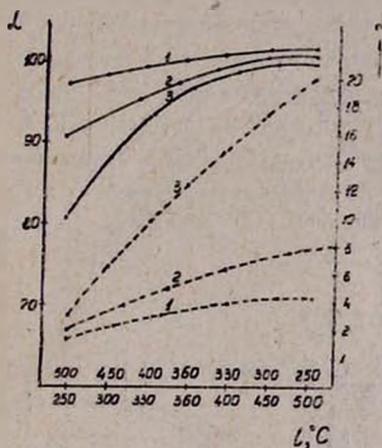


Рис. 2. Влияние температуры на степень конверсии  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\alpha$ ) в газообразные продукты и степень превращения  $\text{CH}_3\text{OH}$  в  $\text{CH}_2\text{O}$  ( $\alpha'$ ) (пунктирные линии) при давлении 1 атм.

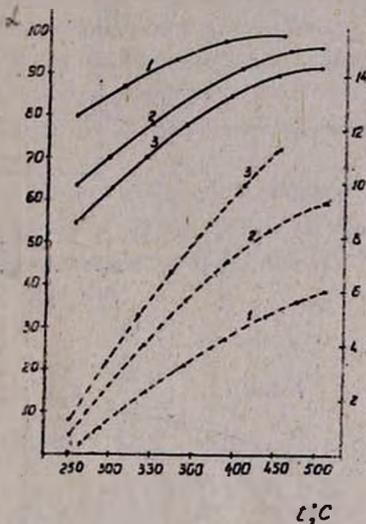


Рис. 3. Влияние температуры на степень конверсии  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\alpha$ ) в газообразные продукты и степень превращения  $\text{CH}_3\text{OH}$  в  $\text{CH}_2\text{O}$  ( $\alpha'$ ) — пунктирные линии при давлении 3 атм.

Согласно кривым, приведенным на рисунке 4, при температурах от 300 до 500° степень конверсии ( $\alpha$ ) падает линейно с увеличением давления, причем скорость падения увеличивается с уменьшением температуры. Таким образом, при данной температуре увеличение давления газов системы оказывает отрицательное действие на процесс конверсии метанола. Это явление следовало ожидать из закона действующих масс.

Представляют интерес изменения объемной доли  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  (%) в газовой смеси при различных условиях конверсии. Эти данные представлены на рисунках 5 и 6. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют скоростям подачи исходных веществ 1, 2 и 3 см<sup>3</sup>/мин. Пунктирные кривые относятся к  $\text{CO}$ . Согласно этим данным, с увеличением температуры объемная доля водорода увеличивается и стремится к постоянной величине—75%; при повышенных давлениях она резко возрастает. Объемная доля окисл углерода с увеличением температуры проходит через минимум при 300—330°, а при более высоких температурах резко увеличивается. Ха-

рактрно то, что температурное смещение при минимальном содержании  $\text{CO}$  почти не зависит от давления (в пределах 1—3 атм), однако при повышении давления содержание  $\text{CO}$  в области минимума уменьшается (от 1,5 до 1%).

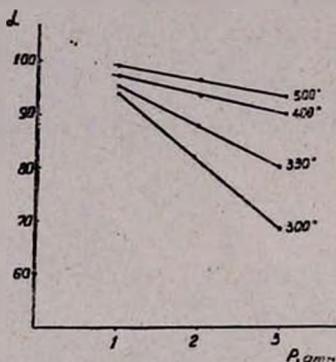


Рис. 4. Зависимость степени конверсии метанола от давления при 300, 330, 400, 500°.

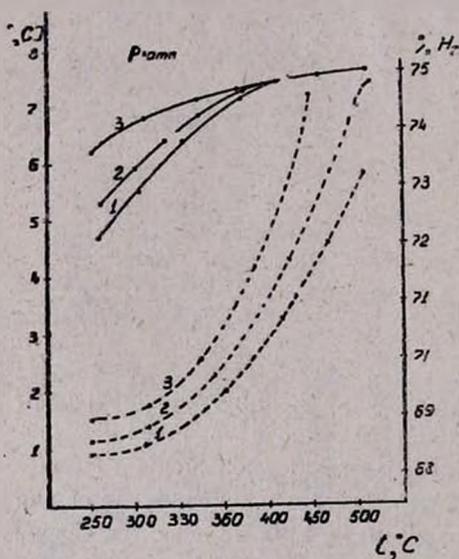


Рис. 5. Влияние температуры на состав газообразных продуктов конверсии метанола при 1 атм. Кривые 1, 2, 3 соответствуют скорости подачи исходной жидкости 1, 2, 3 мл/мин. Пунктирные кривые относятся к  $\text{CO}$ .

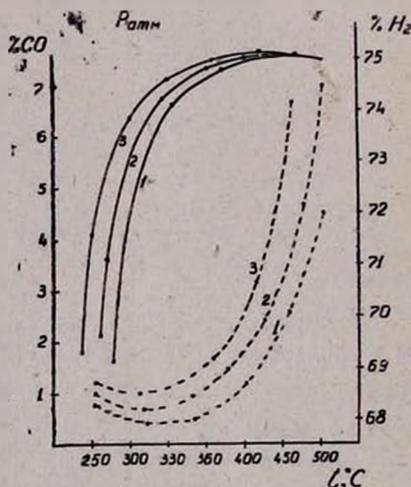


Рис. 6. Влияние температуры на состав газообразных продуктов конверсии при 3 атм. Кривые 1, 2, 3 соответствуют скоростям подачи исходной жидкости 1, 2, 3 мл/мин. Пунктирные кривые относятся к  $\text{CO}$ .

Если критерием оптимального условия конверсии метанола считать минимальное содержание  $\text{CO}$  и максимальную степень конверсии, то температура 300—350° и давление в 1 атм—оптимальные условия конверсии.

**ՋՐԱՇՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՂԹՅՈՒՐՆԵՐ՝ ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ  
ԳԵՆԵՐԱՏՈՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ**

**IV. ՀԱՄԵՄԱՏԱՐԱՐ ԲԱՐՁՐ ՃՆՇՄԱՆ ՏԱԿ ՄԵՔԱՆՈՒԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

**2. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ռ. Վ. ՏԻԽՈՆՅՈՒԿ**

**Ա մ փ ո փ ու մ**

Մեթանոլի փոխարկման օպտիմալ պայմանները որոշելու համար ուսումնասիրվել է ջրային գոլորշիների հետ նրա փոխարկությունը ցինքրոմօքսիդ կատալիզատորի վրա, 1-3 մթն. ճնշման տակ և 250-500° ջերմաստիճաններում:

Պարզված է, որ ճնշման բարձրացման հետ փոխարկվելու աստիճանն ընկնում է դժային արագություն՝ Արագություն այդ անկումը խիստ փոքրանում է ջերմաստիճանի փոքրանալու հետ:

Փոխարկության օպտիմալ պայմանները կարելի է համարել 300-350° ջերմաստիճանը և 1 մթն. ճնշումը: Այդ պայմաններում փոխարկվելու աստիճանը մոտ է նրա առավելագույն մեծությանը, իսկ ածխածնի օքսիդի քանակը նվազագույն է դառնում:

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. О. К. Давтян, Р. В. Тихонюк, Арм. хим. ж., 24, 853 (1971).

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$  И  
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{GeO}_2$  СТЕКОЛ

А. Д. АКОПЯН, Ю. П. ТАРЛАКОВ, А. М. ШЕВЯКОВ  
 и К. А. КОСТАНЯН

Поступило 12 V 1971

Основываясь на данных ИКС  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{GeO}_2$  стекол высказано предположение, что ион бериллия, образуя тетраэдры  $\text{BeO}_4$ , входит в германий—кислородную структурную решетку, в то время как ион бария выполняет роль модификатора.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 3.

В последнее время структура германатных стекол довольно успешно изучается спектроскопическими методами [1—3]. Значительный интерес представляет изучение роли ионов двухвалентных металлов в структуре щелочно-германатных стекол. Для этой цели были выбраны две серии стекол—в первой окись германия замещалась 5, 10, 15 и 20 мол. % окиси бериллия и во второй—теми же количествами окиси бария, при постоянном содержании окиси натрия—20 мол. %. Такой выбор окислов двухвалентных металлов позволяет проследить за изменением функциональной роли двухвалентного иона в зависимости от его ионного радиуса.

Стекла варилась из химически чистых материалов в электропечи с силитовыми нагревателями в платиновом тигле. Температура варки в зависимости от состава стекла колебалась в пределах 1100—1250°.

Инфракрасные спектры снимались на автоматическом спектрометре UR-20 в области 1600—400  $\text{см}^{-1}$ . Образцы готовились запрессовкой стекол в бромистом калии с использованием вакуумной прессформы с подогревом до 80°. ИК спектры исследованных стекол приведены на рис. 1 и 2.

Спектр поглощения щелочно-германатного стекла состава (мол. %) 20  $\text{Na}_2\text{O}$ —80  $\text{GeO}_2$  характеризуется двумя областями интенсивного поглощения—1100—750 и 650—400  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, кр. 1). Центр тяжести первой области поглощения, определяющийся положением максимума полосы поглощения (основной), расположен у 800  $\text{см}^{-1}$ ; положение центра тяжести второй области поглощения можно зафиксировать у 550  $\text{см}^{-1}$ . Общепринято [1], что поглощение в первой области соответствует несимметричным пространственным валентным, а во второй области—деформационным колебаниям  $\text{Ge}-\text{O}$ .

В спектре стекла с 5%  $\text{VeO}$  (рис. 1, кр. 2) можно отметить некоторое смещение основной полосы поглощения в область более высоких частот относительно положения ее в спектре стекла без  $\text{VeO}$ . С увеличением содержания  $\text{VeO}$  в стеклах до 20 мол. % (рис. 1, кр. 5) величина смещения основной полосы поглощения становится все более заметной. Аналогичное явление наблюдается и с полосой поглощения в области  $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$  — она смещается к  $550\text{--}580\text{ см}^{-1}$ .

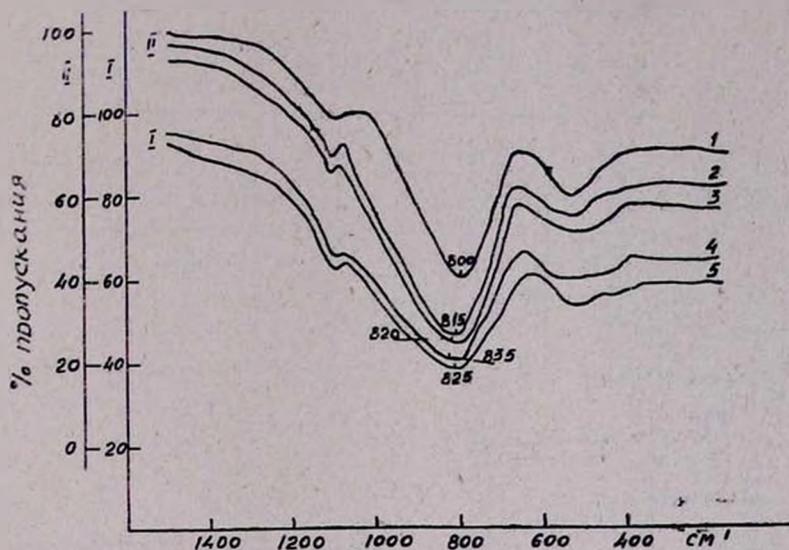


Рис. 1. ИК спектры стекол системы  $20\text{Na}_2\text{O}_x\text{VeO} [100 - (20 + x)] \text{GeO}_2$ :  
1 —  $x = 0$ ; 2 —  $x = 5$ ; 3 —  $x = 10$ ; 4 —  $x = 15$ ; 5 —  $x = 20$ .

Нужно отметить, что заметного расщепления полос поглощения в спектрах стекол в зависимости от увеличения содержания  $\text{VeO}$  не наблюдается, т. е. в стеклах не происходят процессы кристаллизации или ликвации.

Известно, что введение щелочных окислов до 30 мол. % в германатное стекло сильно смещает основную полосу поглощения, отвечающую связям  $\text{Ge—O}$ , в область низких частот (на  $100\text{ см}^{-1}$ ), что объясняется изменением координационного числа германия [2]. При введении же  $\text{V}_2\text{O}_5$  в щелочно-германатные стекла основная полоса поглощения, отвечающая связи  $\text{Ge—O}$ , сильно смещается в область высоких частот ( $50\text{--}105\text{ см}^{-1}$ ), что объясняется разрушением октаэдров  $\text{GeO}_6$  и образованием тетраэдров  $\text{VO}_4$  [3].

Возможно, что действие окиси бериллия в щелочно-германатных стеклах по своему влиянию несколько сходно с действием борного ангидрида; при этом образовавшиеся тетраэдры  $\text{VeO}_4$  во многом будут отличаться от тетраэдров  $\text{VO}_4$  в общем германий-кислородном каркасе, так как по своим кристаллохимическим показателям ионы  $\text{V}$  и  $\text{Ve}$  сильно отличаются (см. табл.).

В спектре стекла с 5%  $\text{VeO}$  (рис. 1, кр. 2) можно отметить нектрия, вследствие чего германатная составляющая обедняется последними, чем и объясняется смещение рассмотренных полос поглощения в спектрах стекол в высокочастотную область в зависимости от увеличения содержания  $\text{VeO}$ .

Таблица

| Катион | Ионный радиус (по Полингу), А | Плотность заряда $z/4\pi r^2$ | % ионности связи Me—O |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Si     | 0,41                          | 18,90                         | 43                    |
| Ge     | 0,53                          | 11,30                         | 47                    |
| B      | 0,20                          | 6,00                          | 36                    |
| Ve     | 0,31                          | 1,70                          | 54                    |
| Ba     | 1,38                          | 0,08                          | 74                    |
| Na     | 0,95                          | 0,09                          | 74                    |

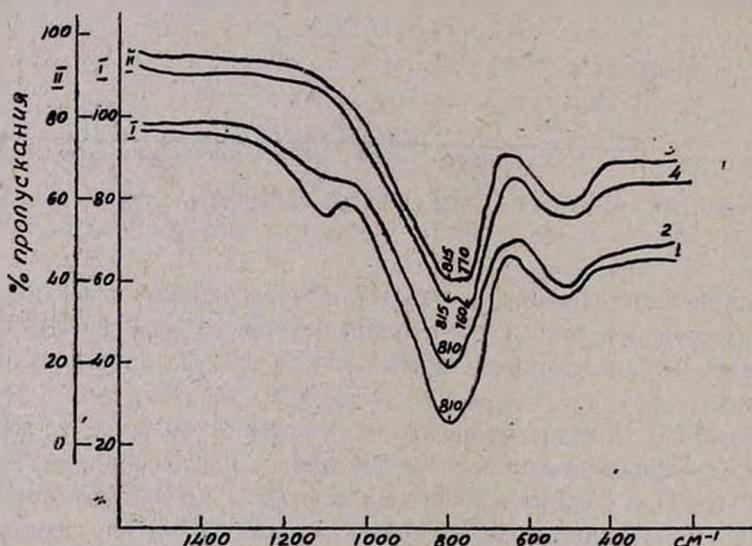


Рис. 2. ИК спектры стекол системы  $20\text{Na}_2\text{O}_x\text{BaO}[100 - (20 + x)]\text{GeO}_2$ :  
1 —  $x = 5$ ; 2 —  $x = 10$ ; 3 —  $x = 15$ ; 4 —  $x = 20$ .

Введение окиси бария в щелочно-германатные стекла до 10% приводит к расширению основной полосы поглощения в спектрах стекол (рис. 2, кр. 3). С увеличением содержания  $\text{BaO}$  до 15% (рис. 2, кр. 4) основная полоса поглощения заметно разделяется на две с максимумами при  $815$  и  $770 \text{ см}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение содержания  $\text{BaO}$  приводит к уменьшению интенсивности полосы  $815 \text{ см}^{-1}$  и увеличению соответственно интенсивности полосы  $770 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, кр. 5). Это, по-видимому, свидетельствует о том, что ионы бария, выполняя роль

модификатора, способствуют образованию и накоплению в стеклах, в зависимости от содержания ВаО, областей, обогащенных ионами натрия и бария ( $770 \text{ см}^{-1}$ ) и обедненных ими ( $815 \text{ см}^{-1}$ ).

$\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$  և  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{GeO}_2$  ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ՄՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Ա. Զ. ԶԱԿՈՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Պ. ՏԱՌԱԿՈՎ, Ա. Մ. ՇԵՎՑԱԿՈՎ  
 և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված են  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$  և  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{GeO}_2$  համակարգերի ապակիների՝ ինֆրակարմիր ճառագայթների կլանման սպեկտրները: Հիմքի հաստատուն պարունակության պայմաններում երկվալենտ մետաղի օքսիդները մացրվիլ են ապակու մեջ ի հաշիվ գերմանիումի երկօքսիդի:

Ենթադրվում է, որ բերիլիումի իոներն ապակու ցանցի մեջ կատարում են ապակի զոյացնողի դեր, իսկ բարիումի իոները, հանդես գալով որպես մոդիֆիկատորներ, նպաստում են ապակու մեջ  $\text{Na}^+$  և  $\text{Ba}^+$  իոներով հարուստ և ազրատ շրջանների առաջացմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. Norbert, Glastechn. Ber., 41 (6) 243 (1968).
2. M. X. Myrty, E. M. Kirby, Phys. Chem. Glasses, 5, 960 (1964).
3. К. С. Евстропьев, Ю. С. Крупкин, Д. Т. Галимов, Ю. П. Тарлаков, А. М. Шевяков, ЖПС, т. 8, вып. 4, 655 (1970).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.34+546.35+546.36

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ  
 ФТОРАЛЮМИНАТОВ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ  
 МЕТАЛЛОВ

IV. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ РЯДА РАЗРЕЗОВ  
 ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Cs}_3\text{AlF}_6$

Г. Г. БАБАЯН и К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 IV 1971

Построены диаграммы плавкости 10 разрезов: семи с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 9:1, 6:4, 1:1, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 и трех изоконцентратов 80, 50 и 20 мол. %  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ .

Рис. 6.

Составы тройных сплавов были взяты на разрезах, исходящих из угла литиевого гексафторалюмината с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 9:1, 1:1, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 и на изоконцентратах 80, 50 и 20 мол. %  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Сплавы этих разрезов изучались методом термического анализа, путем записи на пирометре кривых охлаждения. Изучалась также микроструктура сплавов. На основании полученных данных построены диаграммы плавкости указанных разрезов.

*Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 9:1 (рис. 1).* Линия ликвидуса состоит из четырех кривых: первичной кристаллизации высокотемпературной модификации гексафторалюмината линия  $\beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ , его низкотемпературной модификации  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ , соединения  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$  и твердого раствора  $\alpha$ . Первые две кривые пересекаются при температуре  $622^\circ$  в точке, находящейся на линии моновариантного равновесия, соответствующего полиморфному превращению гексафторалюмината лития; вторая и третья — при  $597^\circ$  в точке на линии моновариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ ; третья и четвертая — при  $700^\circ$  в точке на линии, вдоль которой происходит перитектический процесс перехода  $\alpha$  твердого раствора в химическое соединение  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$  в соответствии с уравнением  $\text{ж}_1 + \alpha = \text{ж}_2 + \text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ .

Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 6:4. Линия ликвидуса состоит из четырех кривых первичного выделения следующих фаз;  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ,  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , соединения  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$  и  $\alpha$  твердого раствора. Первая и вторая кривые пересекаются при  $622^\circ$ ; вторая и третья — при  $585^\circ$ , а третья и четвертая — при  $665^\circ$ . В основном настоящий разрез аналогичен предыдущему.

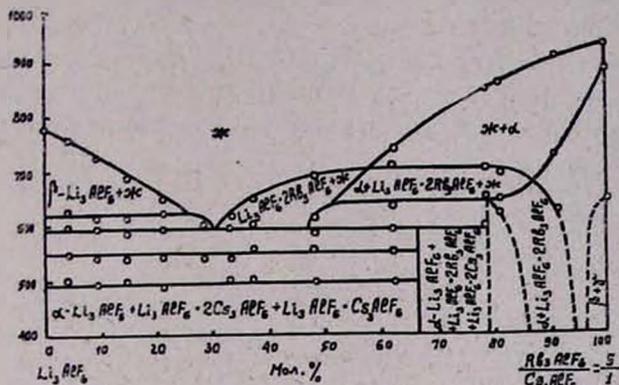


Рис. 1. Диаграмма плавкости разреза с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 9:1.

Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 1:1 (рис. 2). Линия ликвидуса состоит из пяти кривых первичной кристаллизации следующих фаз:  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ,  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , соединений  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$  и твердого раствора  $\alpha$ . Первые две кривые пересекаются при  $622^\circ$  в точке, находящейся на линии моновариантного равновесия, соответствующего полиморфному переходу:  $\text{ж} + \beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6 \rightleftharpoons \text{ж} + \alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ ; вторая и третья при  $555^\circ$  в точке на линии моновариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ ; третья и четвертая — при  $602^\circ$  в точке на линии совместной кристаллизации  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ ; четвертая и пятая — при  $655^\circ$  в точке на линии, вдоль которой происходит перитектический процесс перехода твердого раствора  $\alpha$  в соединение  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ .

Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 4:6. Линия ликвидуса состоит из пяти кривых первичной кристаллизации следующих фаз  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ,  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , соединений  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$  и твердого раствора  $\alpha$ . Первая и вторая кривые пересекаются при  $622^\circ$ ; вторая и третья — при  $542^\circ$  в точке, находящейся на линии моновариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ ; третья и четвертая — при  $620^\circ$  в точке на линии, вдоль которой происходит совместная кристаллизация  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$  с  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ ;

четвертая и пятая—при  $642^\circ$  в точке на линии, вдоль которой происходит перитектический процесс перехода твердого раствора  $\alpha$  в соединение  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ .

*Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 3:7.* Линия ликвидуса состоит из четырех кривых первичной кристаллизации следующих фаз:  $\beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ ,  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ , соединения  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$  и твердого раствора  $\alpha$ . Первые две кривые пересекаются при  $622^\circ$ ; вторая и третья — при  $540^\circ$  в точке на линии многовариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ ; третья и четвертая — при  $640^\circ$  в точке на линии, вдоль которой происходит перитектический процесс перехода твердого раствора  $\alpha$  в химическое соединение  $\beta\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ .

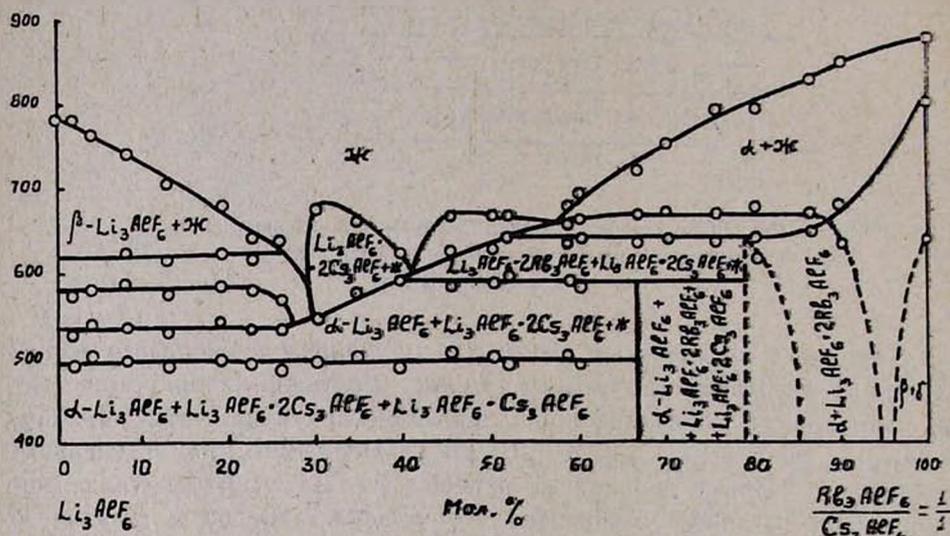


Рис. 2. Диаграмма плавкости разреза с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 1:1.

*Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 2:8 (рис. 3).* Линия ликвидуса состоит из четырех кривых первичной кристаллизации следующих фаз:  $\beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ ,  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ , соединения  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$  и твердого раствора  $\alpha$ . Первые две кривые пересекаются при  $622^\circ$ ; вторая и третья — при  $538^\circ$  в точке, находящейся на линии многовариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ ; третья и четвертая — при  $650^\circ$  в точке на линии, вдоль которой происходит перитектический процесс перехода твердого раствора  $\alpha$  в соединение  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ .

*Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 1:9 (рис. 4).* Линия ликвидуса состоит из пяти кривых первичной кристаллизации следующих фаз:  $\beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ ,

$\alpha$ - $\text{Li}_2\text{AlF}_6$ , твердого раствора  $\delta$ , соединения  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$  и твердого раствора  $\alpha$ . Первые две кривые пересекаются при  $622^\circ$ ; вторая и третья — при  $553^\circ$  в точке на линии многовариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации  $\alpha$ - $\text{Li}_2\text{AlF}_6$  и твердого раствора  $\delta$ ; третья и четвертая — при  $655^\circ$  в точке на линии моновариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации твердого раствора  $\delta$  и соединения  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ ; четвертая и пятая — при  $662^\circ$  в точке на линии, вдоль которой происходит перитектический процесс перехода твердого раствора  $\alpha$  в соединение  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ .

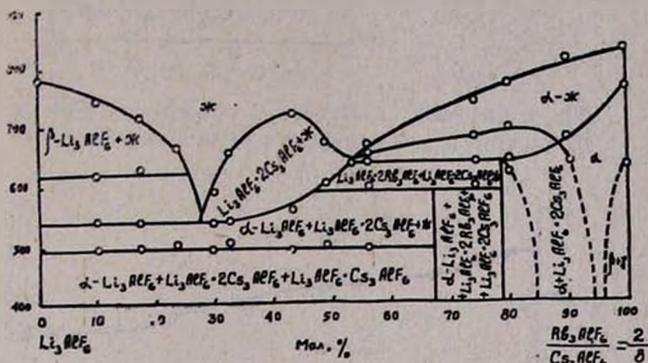


Рис. 3. Диаграмма плавкости разреза с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 2:8.

Изоконцентра 80 мол. %  $\text{Li}_2\text{AlF}_6$  (рис. 5). Линия ликвидуса состоит из одной кривой, соответствующей первичному выделению фазы  $\beta$ - $\text{Li}_2\text{AlF}_6$ .

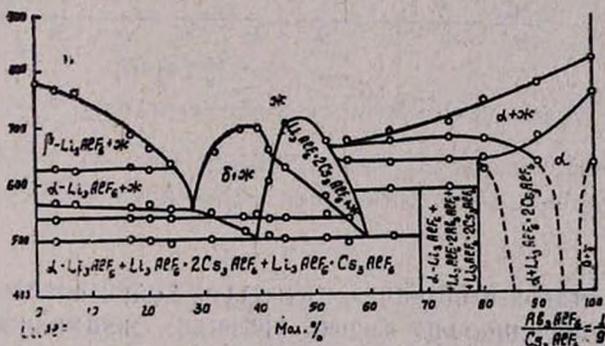


Рис. 4. Диаграмма плавкости разреза с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 1:9.

Изоконцентра 50 мол. %  $\text{Li}_2\text{AlF}_6$  (рис. 5). Линия ликвидуса состоит из трех кривых первичной кристаллизации следующих фаз: соединений  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$  и твердого раствора  $\delta$ . Пересечение первых двух кривых при  $612^\circ$  происходит в точке, на-

ходящейся на линии совместной кристаллизации  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$  с  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ ; вторая и третья кривые пересекаются при  $615^\circ$  в точке на линии моновариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации соединения  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$  и твердого раствора  $\delta$ .

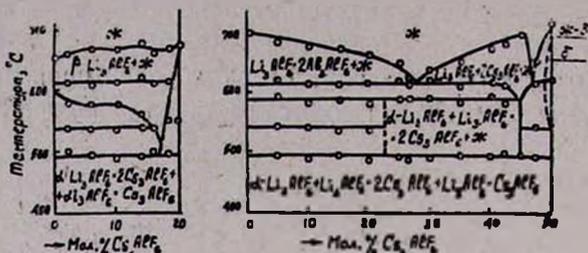


Рис. 5. Диаграмма плавкости изоконцентрады 80 мол. %  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  и диаграмма плавкости изоконцентрады 50 мол. %  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ .

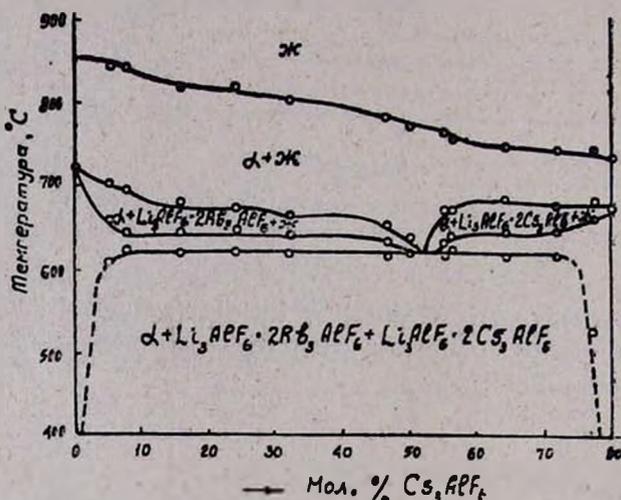


Рис. 6. Диаграмма плавкости изоконцентрады 20 мол. %  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ .

Изоконцентрада 20 мол. %  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  (рис. 6). Линия ликвидуса состоит из одной, соответствующей первичному выделению твердого раствора  $\alpha$ .

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ԱՎԱՎԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՅՏՈՐԱՎՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻՍՏԵՄԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

IV.  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Cs}_3\text{AlF}_6$  ԵՌԱԿԻ ՄԻՍՏԵՄԻ ՄԻ ՇԱՐՔ ԿՅՐՎԱՍՔՆԵՐԻ ՀԱՎԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԵՆԸ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ Ե Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Բյուրեղաօպտիկական և թեմոգրաֆիկ հետազոտությունների հիման վրա կառուցված են  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Cs}_3\text{AlF}_6$  հոսակի սիստեմի 10 կարգաձևերի

հալման դիագրամները. դրանցից առաջին յոթում ուրիդիումի և ցեզիումի և քաաֆտորալլումինատների կշռային հարաբերությունը հաստատուն է՝ 9:1, 6:4, 1:1, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, իսկ մյուս երեքում համապատասխանում 80, 50, 20 մոլ. %  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  հաստատուն պարունակությունը:

Առաջին երկու կտրվածքների լիկվիդուսի գծերը կազմված են 4, երրորդ և չորրորդինը՝ 5, հինգերորդ և վեցերորդինը՝ 4, յոթերորդինը՝ 5, ութերորդինը՝ 1, իններորդինը՝ 3 և տասներորդինը՝ 1՝  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Cs}_3\text{AlF}_6$  սխեմամբ պինդ ֆազաների նախնական բյուրեղացման կորերից:

ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА (VI) ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ  
 «АКРИДИНОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ NO»

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

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

Поступило 22 VI 1971

Изучено взаимодействие бензойнокислого ацидокомплекса урана (VI) с основным красителем «акридиновым оранжевым NO».

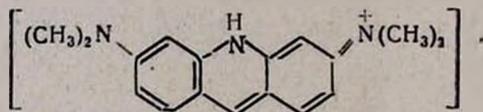
Образующееся соединение экстрагируется бензолом. Найдены оптимальные условия экстракции, интервал подчиняемости основному закону фотометрии, кажущийся коэффициент мольного погашения ( $5,4 \cdot 10^4$ ) и отношение комплексного аниона урана (VI) к катиону акридинового оранжевого NO, а также избирательность экстракции.

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств урана (VI).

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 14.

Для определения микрограммовых количеств урана (VI) были предложены основные красители трифенилметанового, ксантенового и тиазинового рядов. В преобладающем большинстве случаев в качестве реакционноспособного использовался бензойнокислый анион урана (VI) [1—13].

Цель настоящей работы—изучение возможности разработки экстракционно-фотометрического определения урана (VI) акридиновым оранжевым NO.



Экспериментальная часть

В ходе исследования употребляли исходный раствор урана (VI), титр которого был установлен перманганатометрически [14].

Раствор красителя готовили растворением навески в дистиллированной воде. Все измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А.

Для извлечения трехкомпонентного соединения урана (VI) в органическую фазу были испробованы различные органические растворители и их смеси. Наилучшим экстрагентом оказался бензол, который в

отсутствие реагента-красителя практически не извлекал бензойнокисло-го ацидокомплекса уранила.

Для выбора оптимальных условий экстракции изучали влияние кислотности водной фазы, концентрации красителя и бензоата на извлечение ионного ассоциата урана (VI) в органическую фазу.

Максимум светопоглощения экстракта ионного ассоциата наблюдается при длине волны 505 мμ (рис. 1).

Наивысшее и постоянное значение оптической плотности достигается при рН водной фазы 4,3—5,6 (рис. 2).

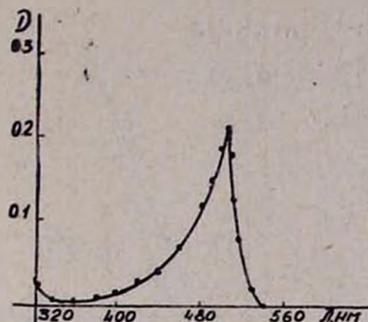


Рис. 1. Спектр поглощения экстракта ионного ассоциата бензойнокисло-го ацидокомплекса урана (VI) с акридинным оранжевым NO. (Измерено по отношению к экстракту „холостого“).  $[UO_2^{2+}] = 3,7 \cdot 10^{-6}$  М;  $b = 10$  мм.

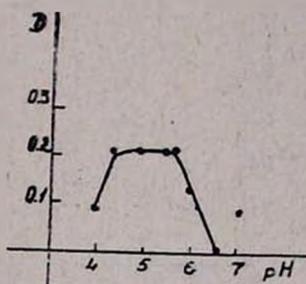


Рис. 2. Зависимость оптической плотности бензольных экстрактов ионного ассоциата урана (VI) с акридинным оранжевым NO от рН водной фазы. (Измерено по отношению к экстракту „холостого“).  $[UO_2^{2+}] = 3,7 \cdot 10^{-6}$  М;  $b = 10$  мм.

Кислотность водной фазы регулировали добавлением 0,1 н HCl или 0,1 н  $H_2SO_4$ .

Для максимального и однократного извлечения ацидокомплекса урана (VI) в органическую фазу оптимальной является  $4,0-8,5 \cdot 10^{-5}$  М концентрация красителя и  $7,0-7,7 \cdot 10^{-3}$  М концентрация бензоата натрия в конечном объеме водной фазы (10 мл). При дальнейшем добавлении бензоата натрия сильно возрастает значение оптической плотности «холостого» опыта ( $D_{хол}$  в оптимальных условиях экстракции равна 0,095—0,110).

Образующееся трехкомпонентное соединение извлекали 10 мл бензола. Равновесие в исследуемой двухфазной системе создается в течение 1 минуты. Светопоглощение бензольного экстракта образующегося соединения остается постоянным в течение 3—3,5 часов. Порядок добавления реактивов не влияет на значение оптической плотности бензольного экстракта.

Прямая пропорциональность между концентрацией урана (VI) в водной фазе и оптической плотностью экстракта сохраняется при концентрации урана 0,1—5,5 мкг  $\text{UO}_2^{2+}$ /мл. Среднее значение кажущегося коэффициента мольного погашения окрашенного экстракта соединения, рассчитанное по данным калибровочного графика, равно  $5,4 \cdot 10^4$ .

Методами изомольной серии, прямой линии и сдвига равновесия установлено, что катион красителя и бензойнокислый анион урана (VI) взаимодействуют в мольном отношении 1:1 (рис. 3, 4, 5).

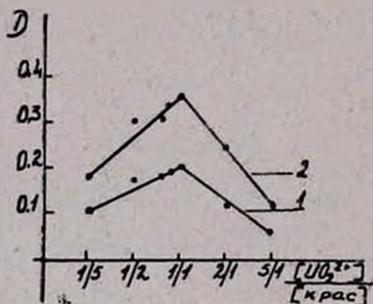


Рис. 3. Изомольная диаграмма системы уранил — акридиновый оранжевый с общей суммарной концентрацией: 1 —  $2,22 \cdot 10^{-5}$  М; 2 —  $3,33 \cdot 10^{-5}$  М. (Измерено по отношению к экстракту „холостого“,  $b = 10$  мм).

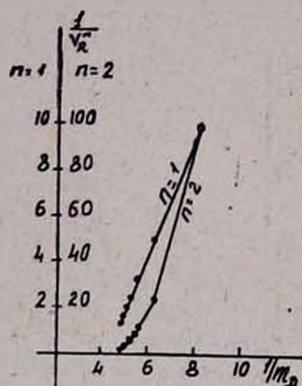


Рис. 4. Определение мольного отношения компонентов в соединении уранила методом прямой линии.  $[\text{UO}_2^{2+}] = 3,7 \cdot 10^{-6}$  М;  $b = 10$  мм.

Изучена также избирательность экстракции бензойнокислого аниона урана (VI) красителем «акридиновым оранжевым NO» (табл.).

Найден фактор специфичности  $K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{UO}_2^{2+}]}$ , где [ион] — концентрация постороннего иона, которая еще не влияет на избирательность извлечения урана (VI).

Определение урана (VI) с акридиновым оранжевым можно осуществить в 0,07 М по сульфат-иону растворах.

Согласно литературным данным, для повышения избирательности определения ряда элементов экстракционно-фотометрическим методом экстракция проводится из сернокислой среды с добавлением соответствующего лиганда. Указанная методика не применима при экстракции урана (VI) из-за узкого интервала оптимальной кислотности водной фазы.

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения урана (VI) с акридиновым оранжевым NO.

Одновременно на основании данных предварительных опытов начаты исследования по разработке экстракционно-флуориметрического определения следовых количеств урана (VI) основным красителем «акридиновым оранжевым NO».

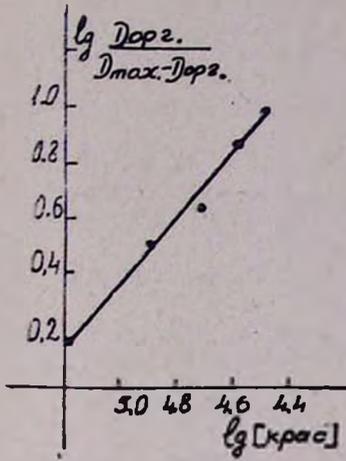


Рис. 5 Определение мольного отношения компонентов в ионном ассоциате ацидокомплекса уранила с акридиновым оранжевым NO методом сдвига равновесия.  $[UO_2^{2+}] = 3.7 \cdot 10^{-6}$  M;  $b = 10$  мм.

Таблица

Избирательность экстракции урана(VI) красителем «акридиновым оранжевым NO»

| И о н            | $K = \frac{[ион]}{[UO_2^{2+}]}$ * | И о н                         | $K = \frac{[ион]}{[UO_2^{2+}]}$ * |
|------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Tl <sup>+</sup>  | 20                                | Ca <sup>2+</sup>              | 27000                             |
| Zr <sup>4+</sup> | 15                                | Ni <sup>2+</sup>              | 43000                             |
| Ti <sup>4+</sup> | 15                                | Cd <sup>2+</sup>              | 7000                              |
| Ce <sup>3+</sup> | 940                               | Zn <sup>2+</sup>              | 13000                             |
| Pb <sup>2+</sup> | 400                               | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 4300                              |
| Mn <sup>2+</sup> | 1300                              | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 13500                             |
| Cu <sup>2+</sup> | 7000                              | CH <sub>3</sub> COO           | 7000                              |
| Co <sup>2+</sup> | 54000                             |                               |                                   |

\* Концентрация уранил-иона =  $7.4 \cdot 10^{-7}$  г-ион/л.

ՈՒՐԱՆԻ (VI) ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՔ ԱԿՐԻՆՕՐԱՆՅԻՆ ՆԱՐՆՋԱԳՈՒՅՆ NO-Ի ՄԻՋՈՑՈՎ

Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ա. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ուրանի (VI) բենզոյաթթվական ացիդոկոմպլեքսի փոխազդումը ակրիդինային նարնջազույն NO հիմնային ներկանյութի հետ:

Առաջացած միացությունը էքստրակտվում է բենզոլով: Գտնված են էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները, ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, մարման մոլային թվացող գործակիցը ( $5.4 \cdot 10^4$ ) և ուրանի (VI) կոմպլեքսային անիոնի հարաբերությունը ակրիդինային նարնջազույն NO ներկանյութի կատիոնին, ինչպես նաև էքստրակցիայի ընտրողականությունը:

Ստացված տվյալների հիման վրա մշակվել է ուրանի (VI) միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *F. da Silva, L. de Moura*, Тесница, **33**, № 285, 5 (1958); [РЖХ, 31012 (1959)].
2. *N. R. Andersen, D. M. Hercules*, Analyt. Chem., **36**, 2138 (1964).
3. *H. H. Moeken, W. A. H. van Neste*, Analyt. Chim. Acta, **37**, № 4, 480 (1967).
4. *П. Н. Коваленко, Г. М. Щемелева, Л. С. Соколова*, ЖАХ, **22**, 1845 (1967).
5. *Л. М. Буртненко, Н. С. Полуэктов*, ЖАХ, **23**, 700 (1968).
6. *Л. М. Буртненко, Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко*, ЖАХ, **23**, 1647 (1968).
7. *Л. С. Соколова, П. Н. Коваленко, Г. Г. Щемелева*, Изв. высш. уч. заведений. Химия и хим. технология, **12**, № 7, 875 (1969).
8. *Л. С. Соколова, Г. Г. Щемелева, П. И. Коваленко*, Тр. Новочерк. политехн. ин-та, **220**, 83 (1969).
9. *В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. А. Петросян*, Арм. хим. ж., **23**, 501 (1970).
10. *В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. А. Петросян*, Арм. хим. ж., **23**, 957 (1970).
11. *В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. А. Петросян*, ЖАХ, **26**, 322 (1971).
12. *Н. С. Полуэктов, С. В. Бельтюкова*, ЖАХ, **26**, 541 (1971).
13. *Ю. А. Золотов, И. В. Серякови, Г. А. Воробьева, М. С. Сапрагонене*, ЖАХ, **25**, 1845 (1970).
14. *В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман*, Практическое руководство по неорганическому анализу, Москва, Госхимиздат, 1957, стр. 484.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.1+547.333

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\beta,\gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

ХИИ. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ  $\beta,\gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ В ЕНАМИНЫ  
 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

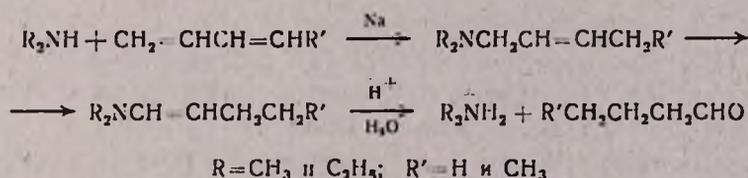
Поступило 13 V 1971

Показано, что при аминировании бутадиена-1,3 и пиперилена диметил- и диэтиламинами наряду с продуктом 1,4-присоединения получают также продукты изомеризации—соответствующие енамины. Последние образуются и при взаимодействии  $\beta,\gamma$ -непредельных аминов со щелочными металлами.

Табл. 2, библиограф. ссылки 12.

Было показано, что при аминировании изопрена диметиламиноом без охлаждения наряду с нормальным продуктом реакции—1-диметиламино-3-метилбутеном-2 получается и соответствующий енамин—1-диметиламино-3-метилбутен-1 [1]. Предполагалось, что последний является результатом изомеризации первоначального продукта 1,4-присоединения. В подтверждение было доказано, что 1-диметиламино-3-метилбутен-2 при нагревании с каталитическим количеством натрия действительно изомеризуется в енамин [1].

В продолжение этих исследований показано, что реакция изомеризации имеет место и при аминировании бутадиена-1,3 и пиперилена диметил- и диэтиламинами:



Данные по аминированию изопрена, бутадиена-1,3 и пиперилена приведены в таблице 1.

Данные таблицы 2, в которой приведены результаты изомеризации  $\beta,\gamma$ -непредельных аминов под действием щелочных металлов, показывают влияние N-алкильных заместителей, а также температуры реакции,

времени взаимодействия и количества натрия на ход изомеризации. Сравнение результатов опытов 5 и 6 показывает, что натрий и калий примерно одинаково катализируют эту реакцию, а литий—намного хуже.

Тот факт, что амины, содержащие бутен-2-ильную группу, изомеризуются намного легче, чем соответствующие амины, содержащие 3-метилбутен-2-ильную группу, наводит на мысль о том, что мы имеем дело с реакцией прототропной аллильной изомеризации, протекающей под действием сильных оснований [2—4]. Однако с этой точки зрения на первый взгляд непонятно, почему в изученных условиях *N,N*-диалкил-*N*-аллиламины не изомеризуются, хотя известно, что их изомеризация имеет место при комнатной температуре под действием *трет*-бутилата калия в диметилсульфоксиде [5,6].

Это кажущееся несоответствие можно, по-видимому, объяснить, если принять, что енамины в наших условиях образуются не под действием натрия, а под действием продукта присоединения последнего к кратной связи амина или диена [7].

Факт легкой изомеризации 1-диалкиламинобутенов-2 навел нас на мысль, что при изомеризации 1-диалкиламинобутинов-2 в 1-диалкиламинобутины-3 под действием натрия [8,9], наряду с продуктом гидрирования исходного амина, 1-диалкиламинобутеном-2, следует искать и продукт изомеризации последнего. И действительно, нами показано, что продукты реакции содержат значительные количества енамина.

### Экспериментальная часть

*Взаимодействие диметиламина с пипериленом.* 136 г пиперилена, 112,5 г диметиламина, 500 мл абсолютного эфира и 1 г натрия при охлаждении льдом перемешивали в течение 10 часов. Получено 181 г смеси амина и енамина с т. кип. 115—120°/680 мм;  $n_D^{20}$  1,4250. Мол. вес. по титрации—112,5—113. Обработкой этой смеси соляной кислотой получено 18,6 г валерианового альдегида с т. кип. 96—98°/680 мм;  $d_4^{20}$  0,8130;  $n_D^{20}$  1,3961;  $MR_D$  25,42, вычислено 25,3. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 95° [10]. Из солянокислого слоя подщелочением получено 125 г 1-диметиламинопентена-2 с т. кип. 118—120°/680 мм.  $n_D^{20}$  1,4241 [11]. При проведении опыта без растворителя, пропуская диметиламин в пиперилен с охлаждением или без охлаждения также получается смесь амина и енамина (табл. 1).

В некоторых случаях при кислотном гидролизе смеси аминов, наряду с валериановым альдегидом, получается и продукт кротоновой конденсации с т. кип. 97—98°/16 мм;  $d_4^{20}$  0,8630;  $n_D^{20}$  1,4535;  $MR_D$  48,28; вычислено 47,92. Найдено %: С 78,30; Н 11,81.  $C_{10}H_{16}O$ . Вычислено %: С 77,92; Н 11,68. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 122°. Найдено %: N 16,63.  $C_{16}H_{22}N_4O_7$ . Вычислено %: N 16,76.

Аминирование бутадиена-1,3 и изопрена проводилось аналогично. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Аминирование диеновых углеводородов в присутствии натрия

| Амин и диеновый углеводород  | Продолжительность реакции, часы | Температура реакционной смеси, °С | Общий выход продуктов реакции, % | Количество энамина, % |
|--|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 1. $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$          | 5                               | 20–45*                            | 80,0                             | 50,0                  |
| 2. . . . .   | 6                               | 20–38*                            | 70,0                             | 40,0                  |
| 3. . . . .   | 7                               | 4                                 | 80,0                             | —                     |
| 4. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ | 2                               | 10                                | 88,1                             | —                     |
| 5. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CH}_2$             | 15                              | комн.                             | 74,3                             | 45,6                  |
| 6. $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CHCH}_3$                    | 4                               | 20–60*                            | 84,4                             | 26,0                  |
| 7. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CHCH}_3$           | 3                               | 20–25*                            | 82,8                             | 4,7                   |

\* Опыт проводили без охлаждения.

Таблица 2

Изомеризация  $\beta,\gamma$ -непредельных аминов (по 0,1 моля исходного амина, не содержащего энамина) в присутствии щелочных металлов

| А м и н  | Температура реакционной смеси, °С | Количество Na, г | Время, часы | Выход смеси аминов, % | Выход энамина, % |
|--|-----------------------------------|------------------|-------------|-----------------------|------------------|
| 1. $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$          | 60                                | 0,1              | 5           | 92,0                  | 20,0             |
| 2. . . . .   | 80                                | 0,1              | 5           | 86,0                  | 44,0             |
| 3. . . . .   | 100                               | 0,1              | 5           | 84,0                  | 54,5             |
| 4. . . . .   | 100                               | 0,1 (Li)         | 4,5         | 86,0                  | 6,0              |
| 5. . . . .   | 107–108                           | 0,1 (K)          | 3           | 62,8                  | 57,3             |
| 6. . . . .   | 110                               | 0,1              | 3           | 80,0                  | 60,0             |
| 7. . . . .   | 116                               | 0,5              | 5           | 74,0                  | 67,2             |
| 8. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ | 100                               | 0,1              | 5           | 93,9                  | 3,5              |
| 9. . . . .   | 120                               | 0,1              | 5           | 77,7                  | 28,5             |
| 10. . . . .  | 130                               | 0,1              | 5           | 80,5                  | 29,6             |
| 11. $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$                   | 70                                | 0,1              | 5           | 75,6                  | 45,0             |
| 12. . . . .  | 80                                | 0,1              | 5           | 70,0                  | 62,8             |
| 13. . . . .  | 90                                | 0,1              | 5           | 66,6                  | 65,7             |
| 14. . . . .  | 70                                | 0,1              | 5           | 93,6                  | 35               |
| 15. . . . .  | 90                                | 0,1              | 5           | 90                    | 57,3             |
| 16. . . . .  | 90                                | 0,1              | 8,5         | 95                    | 66,7             |
| 17. $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$                     | 90                                | 0,1              | 3           | 73,5                  | —                |
| 18. $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$         | 90                                | 0,1              | 5           | 75,7                  | —                |
| 19. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$            | 110                               | 0,4              | 5           | 74                    | —                |

**Изомеризация  $\beta,\gamma$ -непредельных аминов в енамины.** 0,1 моля амина и 0,1 г мелко нарезанного натрия нагревали при непрерывном перемешивании. Реакционную смесь отгоняли, в отгоне количественным осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина определяли процентное содержание енамина [12]. Данные приведены в табл. 2.

В отдельных случаях для подтверждения правильности этого метода смесь аминов обрабатывали соляной или серной кислотой и неизмененный амин и продукты гидролиза енамина (вторичный амин и альдегид) выделяли в индивидуальном виде.

### $\beta,\gamma$ -ՉԶԱԳԵՑԱՍ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄԵՆՆԵՐ

XIII. ԱՎԱԿՐԱԿԱՆ ՄԵՏԱԴՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՍՐ  $\beta,\gamma$ -ՉԶԱԳԵՑԱՍ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԻԶՈՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԷՆԱՄԻՆՆԵՐԻ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ցույց է տրվել, որ դիմեթիլ- և դիեթիլամիններով բուտադիեն- 1,3-ը և պրիպրիլենն ամինելիս բացի 1,4- միացումից տեղի ունի նաև իզոմերացման ևնակցիա՝ համապատասխան էնամինների զոյացումով: Տարբեր կառուցվածք ունեցող ամինների իզոմերացումը հանգեցրել է այն եղրակացություն, որ տեղի ունի պրոտոտրոպ ալիլալիս վերափոխվողրում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян Арм. хим. ж., 20, 275 (1967).
2. F. Asinger, B. Fell, P. Kruges, Chem. Ber., 99, 1737 (1966).
3. H. Pines, H. E. Eschtazi, J. Am. Chem. Soc., 77, 6314 (1955); H. Pines, J. A. Vesely, V. N. Jpatteft, J. Am. Chem. Soc., 77, 347 (1955).
4. И. В. Гостунская, Н. И. Тюнькина, Б. А. Казанский, ДАН СССР 108, 473 (1956).
5. C. C. Price, W. H. Snyder, Tetrahedron Letters, 1962, 69.
6. J. Sauer, H. Pruhl, Tetrahedron Letters, 1966, 2863.
7. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж. (в печати).
8. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Варганян, ДАН Арм. ССР, 19, 83 (1954).
9. А. Т. Бабаян, Н. Г. Варганян, ЖОХ, 28, 2789 (1956)
10. Allen, J. Am. Chem. Soc., 52, 2957 (1930).
11. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж. 20, 423 (1967).
12. Губен-Вейль, «Методы органической химии, методы анализа» Госхимиздат, Москва, 1963, стр. 452.

КОНДЕНСАЦИЯ 2-ХЛОР-3-МЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3  
 С  $\alpha,\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫМИ КЕТОНАМИ

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

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 14 IV 1971

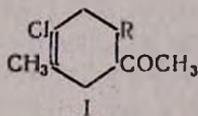
Показано, что при взаимодействии 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с алкенилкетонами получаются преимущественно 3-метил-4-хлорциклогексен-3-илалкилкетоны, а при взаимодействии с  $\beta,\beta$ -диалкилдвинилкетонами—3-метил-4-хлорциклогексен-3-илалкилкетоны.

Установлено, что ориентирующее влияние оказывает атом хлора.

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

Продолжая исследования в области диенового синтеза с 2-хлор-3-метилбутадиеном-1,3 [1,2,3] в настоящей работе мы описываем конденсацию этого диена с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными кетонами. При конденсации с алкенилкетонами можно было ожидать образования двух изомерных аддуктов.

В результате взаимодействия были получены аддукты с формулой I:

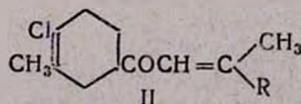


R=H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

что было доказано окислением I (R=H) в 4-хлортетрагидронизофталевую кислоту, дегидрогенизацией которой была получена изофталевая кислота. При этом одновременно происходит и процесс восстановления.

В ИК спектре полученного аддукта (I, R=H) имеются полосы поглощения 1680 (двойная связь) и 1720 см<sup>-1</sup> (CO).

При взаимодействии 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с  $\beta,\beta$ -диалкилдвинилкетонами можно было ожидать образования кетонов нескольких структур. В результате взаимодействия были получены аддукты с формулой II.



R=CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

В ИК спектре продукта конденсации с метилэтилдивинилкетонем наблюдаются полосы поглощения 1620 (двойная связь) и 1720  $\text{см}^{-1}$  (СО). В спектре отсутствовала полоса поглощения свободной винильной группы.

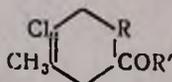
Чистота полученных продуктов установлена методом ГЖХ\*.

### Экспериментальная часть

**1-Ацетил-3-метил-4-хлорциклогексен-3.** Смесь 8 г (0,07 моля) 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3, 6 г (0,08 моля) метилвинилкетона, 0,2 г гидрохинона нагревалась в запаянной ампуле при 120° 10 часов. После удаления непрореагировавших исходных веществ остаток перегнан в вакууме. Получено 5,5 г (37,32 %) 1-ацетил-3-метил-4-хлорциклогексена-3.

Аналогичным образом получены остальные кетоны циклогексенового ряда, константы которых приведены в таблице.

Таблица



| R                             | R'   | Выход, % | Т. кип., °С/мм.рт.ст. | $d_4^{20}$      | $n_D^{20}$ | $M_{RD}$ |           | Молекулярная формула                | Cl, %   |           |
|-------------------------------|--|----------|-----------------------|-----------------|------------|----------|-----------|-------------------------------------|---------|-----------|
|                               |  |          |                       |                 |            | найдено  | вычислено |                                     | найдено | вычислено |
| H                             | CH <sub>3</sub>  | 37,32    | 95/2                  | 1,0630          | 1,5000     | 45,973   | 46,213    | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> OCl  | 20,28   | 20,50     |
| H                             | CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | 40,31    | 120/2                 | 1,0540          | 1,5150     | 59,360   | 60,190    | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> OCl | 16,61   | 16,70     |
| H                             | CH=C(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | 49,20    | 130/2                 | 1,0570          | 1,5130     | 64,200   | 63,967    | C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> OCl | 15,57   | 15,70     |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>  | 48,26    | 168/4                 | вязкое вещество | 1,5098     | —        | —         | C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> OCl | 14,09   | 14,30     |

**4-Хлор-3-циклогексен-1,3-дикарбоновая кислота.** Смесь 3 г (0,01 моля) 1-ацетил-3-метил-4-хлорциклогексена-3 и 20 мл 25 %-ной азотной кислоты кипятилась 10 часов. После охлаждения выпали кристаллы белого цвета, которые отфильтровали и промыли водой. Получено 2,8 г (71,4 %) 4-хлор-3-циклогексен-1,3-дикарбоновой кислоты. Т. пл. 315°. Найдено %: Cl 17,21. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Cl. Вычислено %: Cl 17,45.

\* Колонка—силиконовое масло на целите 545 (80—100 меш.), 3 м, скорость газа 60 мл/мин., газ-носитель—гелий, прибор ЛХМ-8М с детектором по теплопроводности. Все анализы выполнены на той же колонке в интервале температур 200—250°.

## Дегидрогенизация 4-хлор-3-циклогексен-1,3-дикарбоновой кислоты

Смесь 4 г (0,01 моля) 4-хлор-3-циклогексен-1,3-дикарбоновой кислоты и 0,6 г серы нагревалась при 110—112° в вакууме (10 мм) в токе азота 2 часа. После охлаждения смесь обработали 10%-ным раствором щелочи, затем щелочной раствор подкислили разбавленной соляной кислотой.

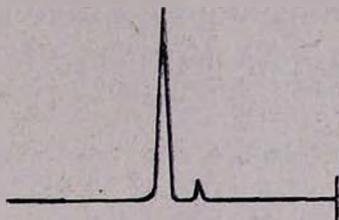


Рис. 1-Ацетил-3-метил-4-хлорциклогексен-3.

Получено 2 г (62,5%) изофталевой кислоты. Т. пл. 345°, что соответствует литературным данным [4]. Найдено %: С 57,72; Н 3,57.  $C_8H_6O_4$ . Вычислено %: С 57,83; Н 3,61.

2-ՔԼՈՐ-3-ՄԵԹԻԼՐՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄԸ ՉԶԱԳԵՑԱՄ ԱԼԿԵՆԻԼ- ԵՎ ԴԻԱԼԿԻԼԴԻՎԻՆԻԼ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Մ. ԻՍԳԻՐՅԱՆ և Վ. Հ. ԲԱՐՍՅԱՆ

## Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ ալկենիլ- և դիալկիլդիվինիլ կետոնների հետ 2-քլոր-3-մեթիլրուտադիեն-1,3-ի կոնդենսամբ ստացվում են համապատասխան 3-մեթիլ-4-քլորցիկլոհեքսեն-3-ալկիլ և ալկենիլ կետոններ: Որպես շահագեցած կետոններ օգտագործվել են՝ բենզալացետոն, մեթիլդիվինիլ-, դիմեթիլ- և մեթիլէթիլ-դիվինիլ կետոններ:

Ստացված նյութերի կառուցվածքը քիմիական ճանապարհով հաստատելու նպատակով 3-մեթիլ-4-քլորցիկլոհեքսեն-3-մեթիլ կետոնը ենթարկվել է օքսիդացման:

Օքսիդացման պրոպիլկտի 4-քլոր-3-ցիկլոհեքսեն-1,3 դիկարբոնաթթվի ապահիդրամբ ստացվել է իդոֆթալական թթու: Դիալկիլ-դիվինիլ կետոնների կոնդենսման արգասիքների ԻԿ սպեկտրներում բացակայում է ծայրային վինիլային խմբի յուրահատուկ կլանման մարզը, որը ցույց է տալիս, որ փոխադրումն ընթանում է շտեղակալված կրկնակի կապի հաշվին:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Փ. Ա. Мартирոсян, Р. М. Испирян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., (в печати).
2. Փ. Ա. Мартирոсяն, Ր. Մ. Իսպիրյան, Վ. Օ. Բաբայան, Арм. хим. ж., (в печати).
3. Փ. Ա. Мартирոсяն, Ր. Մ. Իսպիրյան, Վ. Օ. Բաբայան, Арм. хим. ж., (в печати).
4. Справочник химика, том II, 694 (1964).

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXV СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ  
 2-ВИНИЛ-4'-АЛКОКСИДИФЕНИЛМЕТАНОВ

Г. М. ПОГОСЯН, Л. М. АКОПЯН, В. С. АСЛАМАЗЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 XII 1970

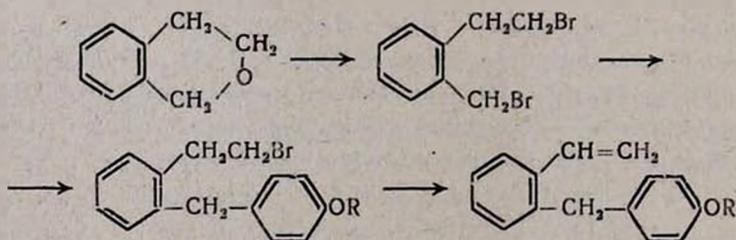
Синтезирован и охарактеризован ряд 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов. Изучена их радикальная полимеризация и показано, что с удлинением углеводородного остатка алкоксигруппы уменьшается скорость полимеризации мономеров. Определены характеристическая вязкость, температура размягчения и термическая устойчивость полученных полимеров.

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

Ранее нами были изучены синтез и полимеризация некоторых 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов. Было показано, что по реакционной способности наблюдается аномальный порядок—с удлинением углеводородного остатка алкоксигруппы мономеров повышается способность к полимеризации [1].

Представляло интерес осуществить перемещение алкоксидензильного остатка из *n*- в *o*-положение стирола и проследить его влияние на способность к полимеризации мономеров и свойства получаемых при этом полимеров.

В настоящей работе нами исследованы синтез и полимеризация некоторых 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов. Для синтеза последних был выбран следующий путь:



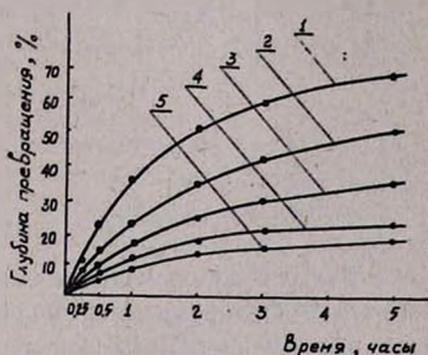
где R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>.

Изохроман получали хлорметилированием β-фенилэтанола с последующей циклизацией образующегося при этом хрометил-β-фенилэтилового эфира [2]; с помощью 40%-ного раствора бромистого водорода

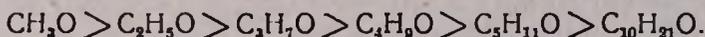
в уксусной кислоте изохроман превращали в 2-β-бромэтилбензилбромид [3]. Было найдено, что при взаимодействии последнего с алкоксибензолами в присутствии каталитических количеств треххлористого железа образуются соответствующие 2-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметаны. Указанные промежуточные соединения синтеза нам не удалось выделить в чистом виде, так как при перегонке в вакууме имело место частичное выделение бромистого водорода. Дегидробромирование 2-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметанов с помощью спиртового раствора едкого кали гладко приводит к образованию 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов, свойства которых приведены в таблице 1.

Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в одинаковых условиях—в массе при 80° и в присутствии 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Результаты полимеризации 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов представлены в таблице, 2 и на рисунке 1.

Рис. 1. Зависимость глубины превращения 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов от продолжительности реакции в присутствии 0,5 мол. % ДАК (от мономера) при 80°. 1 — 2-Винил-4'-метоксидифенилметан; 2 — 2-винил-4'-этоксидифенилметан; 3 — 2-винил-4'-пропоксидифенилметан; 4 — 2-винил-4'-бугоксидифенилметан; 5 — 2-винил-4'-амилоксидифенилметан.



Полученные данные показывают, что по мере увеличения длины цепи алкоксильной группы, в противоположность 4-винил-4'-алкоксидифенилметанам, способность 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов к полимеризации понижается и по реакционной способности:



Следовательно, пространственные препятствия, создаваемые увеличением 4-алкоксибензильных группировок, в отличие от *n*-положения, не благоприятны для полимеризации. Нужно отметить также, что при выбранных стандартных условиях скорость полимеризации 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов значительно ниже, по сравнению с мономерами *n*-изомерного ряда. Это также, по-видимому, связано с экранирующим влиянием алкоксибензильного остатка 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов.

С целью определения теплостойкости образцы полимеров 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов были нагреты на воздухе при 300° в течение 1 часа. Оказалось, что потери веса при этом составляли от 34 до 39% (табл. 2). Для двух образцов полимеров 2-винил-4'-метокси- и 2-винил-

4'-амилоксидифенилметанов были сняты кривые изменения веса при 250° на воздухе в зависимости от времени (рис. 2).

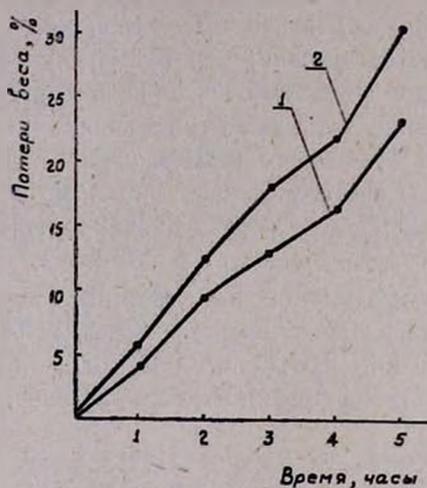


Рис. 2. Потери веса 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов при 250°. 1 — 2-винил-4'-метоксидифенилметан; 2 — 2-винил-4'-амилоксидифенилметан.

### Экспериментальная часть

**2-Винил-4'-алкоксидифенилметаны.** Смесь 27,8 г (0,1 моля) 2-β-бромэтилбензилбромида, 0,5 моля алкоксибензола и 0,06 г хлорного железа, растворенного в 0,6 мл сухого нитробензола, перемешивали на масляной бане при 150—160° в течение 3—4 часов; при этом наблюдалось бурное выделение бромистого водорода. Затем содержимое колбы охлаждали и экстрагировали петролейным эфиром. Экстракт промывали 12,5%-ной соляной кислотой, насыщенным раствором бикарбоната натрия и водой, сушили сульфатом магния. После удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме получены соответствующие 2-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметаны. Следует отметить, что последние не были идентифицированы в чистом виде, так как реакция сопровождается частичным выделением бромистого водорода.

К смеси раствора 0,1 моля 2-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметана в 100 мл метанола и 0,05 г 4-трет-бутилпирокатехина в качестве ингибитора по каплям добавляли раствор 11,2 г (0,2 моля) едкого кали в 50 мл метанола. Смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 часов, удаляли метанол, выпавшую соль растворяли в небольшом количестве воды, продукт экстрагировали эфиром и сушили сульфатом магния.

После удаления эфира и перегонки остатка в вакууме получены соответствующие 2-винил-4'-алкоксидифенилметаны, выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

2-Винил-4'-алкоксидифенилметаны

| R                                  | Выход, % | Т. кип., °С/мм | Молекулярная формула              | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | MR <sub>D</sub> |           | Анализ, % |           |         |           |
|------------------------------------|----------|----------------|-----------------------------------|------------|------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|---------|-----------|
|                                    |          |                |                                   |            |            | найдено         | вычислено | С         |           | Н       |           |
|                                    |          |                |                                   |            |            |                 |           | найдено   | вычислено | найдено | вычислено |
| CH <sub>3</sub>                    | 67,9     | 152—154,3/5    | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O | 1,5913     | 1,0663     | 71,09           | 70,06     | 85,59     | 85,67     | 7,51    | 7,23      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | 71,8     | 167—168/2,5    | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O | 1,5795     | 1,0608     | 75,68           | 74,79     | 85,57     | 85,64     | 7,85    | 7,74      |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>      | 68,7     | 119—150/1      | C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O | 1,5810     | 1,0432     | 80,60           | 79,30     | 85,44     | 85,67     | 7,86    | 7,98      |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 33,3     | 178—180/5      | C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O | 1,5911     | 1,0945     | 77,93           | 79,93     | 85,97     | 85,67     | 7,97    | 7,98      |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>      | 79,0     | 167—169/1,5    | C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O | 1,5593     | 1,0092     | 85,24           | 83,92     | 85,31     | 85,63     | 8,30    | 8,32      |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 80,0     | 147—149/1,5    | C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O | 1,5690     | 1,0271     | 84,99           | 83,92     | 85,38     | 85,63     | 8,41    | 8,32      |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>     | 61,7     | 166—168,1      | C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O | 1,5652     | 1,0171     | 89,82           | 88,53     | 85,31     | 85,66     | 8,91    | 8,62      |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 73,5     | 160—163/1      | C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O | 1,5624     | 1,0129     | 89,83           | 88,53     | 85,52     | 85,66     | 8,34    | 8,62      |
| C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>    | 82,3     | 214—216/1      | C <sub>25</sub> H <sub>34</sub> O | 1,5405     | 0,9886     | 111,63          | 111,31    | 85,72     | 85,63     | 9,87    | 9,77      |

**Полимеризация.** Полимеризацию свежеперегнанных мономеров проводили аналогично полимеризации 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов [1]. Характеристические вязкости полученных полимеров определяли вискозиметром Оствальда при 20° для растворов полимеров в толуоле (табл. 2). Определение температуры размягчения проводили в капиллярах, а термической устойчивости некоторых образцов полимеров—на воздухе при выбранной температуре (табл. 2 и рис. 2).

Таблица 2

Полимеризация 2-винил-4'-алкоксидифенилметанов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80°, продолжительность полимеризации 15 часов

| R                                  | Выход полимера, % | $[\eta]$ полимера, дл/г | Т. разм. полимера, °С | Потеря веса при 300° в течение 1 часа, % |
|------------------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------------|--|
| CH <sub>3</sub>                    | 70,3              | 0,18                    | 130—135               | 34,0                                     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | 54,1              | 0,13                    | 120—130               | 38,1                                     |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>      | 37,5              | 0,15                    | 116—125               | 37,5                                     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>      | 24,3              | 0,05                    | 89—98                 | 37,5                                     |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 40,2              | 0,15                    | 125—135               | —  |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>     | 20,6              | 0,05                    | 75—87                 | 39,0                                     |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 32,5              | 0,15                    | 100—118               | —  |
| C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>    | 20,2              | 0,19                    | каучук-подобный       | 35,0                                     |

## ՍՏԻՐՈԼԻ ԱՍԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

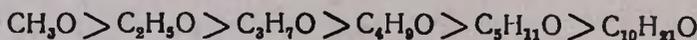
XXV. 2-վինիլ-4'-ալկոբսիդիֆենիլսեթալաների սինթեզ և 4 ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈԳՍՅԱՆ, Լ. Մ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Վ. Ս. ԱՍԼԱՄԱԶՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Պոլիմերանալու ընդունակության վրա ստիրոլի 2-դիրքում 4-ալկոբսի-  
բենզիլ ռադիկալների ազդեցությունը հետազոտելու նպատակով սինթեզել ենք  
2-վինիլ-4'-ալկոբսիդիֆենիլմեթաններ, ուսումնասիրել պոլիմերացման ռե-  
ակցիայի որոշ օրինաչափություններ և ստացված պոլիմերների մի քանի  
հատկությունները: 2-վինիլ-4'-ալկոբսիդիֆենիլմեթանների սինթեզը իրա-  
կանացի է հասկալի հաջորդական փոխարկումներով. իզոբրոման → 2-թ-բրոմ  
էթիլբենզիլ բրոմիդ → 2-(β-բրոմէթիլ)-4'-ալկոբսիդիֆենիլմեթան → 2-վինիլ-  
-4'-ալկոբսիդիֆենիլմեթան:

Ստացված մոնոմերների պոլիմերացումն ուսումնասիրել ենք զանգվա-  
ծում ազոբյուկարազաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ և ցույց տվել, որ 2-վինիլ-  
-4'-ալկոբսիդիֆենիլմեթանների ալկոբսի խմբի մեծանալուն զուգընթաց  
փոքրանում է պոլիմերվելու արագությունը. ըստ ռեակցիոնականության  
նվազման նրանք կազմում են հետևյալ շարքը՝



Որոշված են ստացված պոլիմերների բնութագրական մածուցիկություն-  
ները, փափկելու ջերմաստիճանները և ջերմակայունությունը:

## Լ Ի Տ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Գ. Մ. Սոգոսյան, Ա. Կ. Մկրչյան, Լ. Մ. Այոպյան, Ս. Գ. Մազոյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 23, 1032 (1970).
2. A. Rieche, E. Schmitz, *Ber.*, 89, 1259 (1956).
3. J. Cologe, P. Bolsde, *Bull. soc. chim. France*, 1956, 1337.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА АМИНОВ

XX. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

А. Л. МНДЖОЯН и Т. Р. АКОПЯН

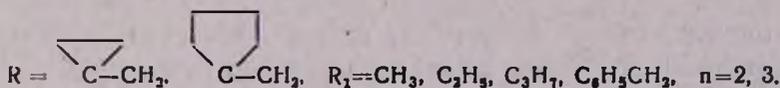
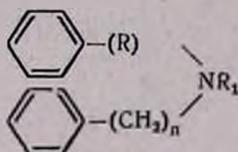
Институт тонкой органической химии  
 им. А. Л. Миджояна АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 12 II 1971

Описан синтез ряда третичных аминов с целью исследования их спазмолитических свойств

Табл. 3, библиограф. ссылки 3.

В литературе [1] имеются многочисленные данные о физиологической активности третичных аминов, содержащих алкильные, арил-алкильные, арилциклоалкильные радикалы. Задачей настоящей работы являлось получение ряда третичных аминов следующего общего строения:



Необходимые исходные вторичные амины (табл. 2) были получены восстановлением алюмогидридом лития соответствующих амидов (табл. 1), полученных, в свою очередь, взаимодействием 1-фенил-1-аминотетрагидропиримидина и 1-фенил-1-аминотетрагидропиримидина с хлоридными гидридами фенилуксусной и β-фенилпропионовой кислот. Вторичные амины действием алкилгалогенидов превращались в третичные амины (табл. 3).

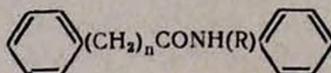
Бумажная хроматография аминов в системе бутиловый спирт—уксусная кислота—вода в соотношении 12:3:5 (проявитель—йод) показала чистоту продуктов;  $R_f = 0,43-0,62$ . Соли синтезированных аминов переданы на фармакологическое исследование.

## Экспериментальная часть

*Амиды фенилуксусной кислоты.* К раствору 15,4 г (0,1 моля) хлорангидрида фенилуксусной кислоты в 150 мл абсолютного бензола медленно при перемешивании приливают бензольный раствор 35 г (0,2 моля) 1-фенил-1-аминометилциклопентана. Реакционную смесь кипятят 3—4 часа на водяной бане, отфильтровывают осадок, отгоняют бензол, остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

*Амиды β-фенилпропионовой кислоты* получены аналогичным способом (табл. 1).

Таблица 1

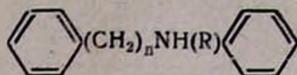


| R   | n | Выход, % | Т. кип., °С/мм | Т. пл., °С | Молекулярная формула               | Анализ, % |           |         |           |         |           |
|---|---|----------|----------------|------------|------------------------------------|-----------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
|   |   |          |                |            |                                    | C         |           | H       |           | N       |           |
|   |   |          |                |            |                                    | найдепо   | вычислено | найдепо | вычислено | найдепо | вычислено |
|  -CH <sub>2</sub>  | 1 | 82,0     | 210—212/3      | 79,5       | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO | 81,35     | 81,47     | 6,99    | 7,21      | 5,44    | 5,27      |
|  -CH <sub>2</sub>  | 2 | 78,2     | 196—198/2      | 80,5—81    | C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO | 81,43     | 81,68     | 7,45    | 7,57      | 5,31    | 5,02      |
|  -CH <sub>2</sub>  | 1 | 80,8     | 229—231/2      | 98         | C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO | 81,48     | 81,87     | 8,12    | 7,90      | 4,62    | 4,77      |
|  -CH <sub>2</sub> | 2 | 79,4     | 213—215/1      | 57—58      | C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> NO | 82,25     | 82,04     | 8,07    | 8,19      | 4,34    | 4,55      |

*Вторичные амины.* К эфирному раствору 4,5 г (0,12 моля) алюминия хлорида лития медленно прибавляют бензольный раствор 0,1 моля амида. Смесь нагревают на водяной бане в течение 1—2 часов. После охлаждения образовавшийся комплекс разлагают 30%-ным раствором едкого натра. Осадок отфильтровывают и промывают несколькими порциями эфира по 50 мл каждая. Фильтрат сушат над гидроксидом калия, растворитель удаляют, остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

*Третичные амины.* К раствору 0,1 моля вторичного амина в 150 мл абсолютного бензола при охлаждении медленно приливают 0,2 моля алкилгалогенида в 50 мл абсолютного бензола. Через несколько часов смесь осторожно нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают абсолютным бензолом. Затем гидрхлорид разлагают 20%-ным раствором едкого натра. Выделившийся свободный амин экстрагируют 2 раза эфиром по 100 мл и сушат над едким кали, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Таблица 2



| R   | n | Выход, % | Т. кип., °C/мм | Молекулярная формула              | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Анализ, % |           |         |           |         |           |
|---|---|----------|----------------|-----------------------------------|------------|------------|-----------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
|   |   |          |                |                                   |            |            | C         |           | H       |           | N       |           |
|   |   |          |                |                                   |            |            | найдено   | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
|  -CH <sub>2</sub> | 2 | 69,4     | 170—172/2      | C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> N | 1,0126     | 1,5620     | 86,33     | 86,00     | 8,64    | 8,42      | 5,27    | 5,57      |
|  -CH <sub>2</sub> | 3 | 72,3     | 172—175/2      | C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N | 0,9982     | 1,5574     | 85,67     | 85,98     | 8,90    | 8,73      | 5,18    | 5,27      |
|  -CH <sub>2</sub> | 2 | 85,6     | 186—188/2      | C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N | 1,0049     | 1,5582     | 86,30     | 85,95     | 9,00    | 9,01      | 4,88    | 5,01      |
|  -CH <sub>2</sub> | 3 | 87,7     | 192—193/2      | C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N | 1,0143     | 1,5567     | 86,35     | 85,95     | 9,30    | 9,27      | 4,34    | 4,77      |

ՀԻՏԱԶՁՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XX. ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ և Տ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

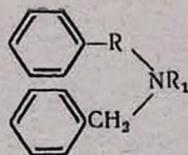
Ա մ փ ո փ ո մ

Մինիստրատուրայի, արակիր- և արիցիկլոալկիլներով մի շարք երրորդային ամիններ:

Նրանց կենսաբանական ակտիվությունն ուսումնասիրելու նպատակով ստացված ամինների լուծելի աղերը հանձնված են ֆիզիոլոգիական ուսումնասիրություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Böhme, P. Fischer, Z. Arztl. Fortb., 54, 4 (1960).
2. A. Hanusch, Z. Arztl. Fortb., 46, 741 (1952).
3. M. Obara, Japan, 175, 827, March 12, 1948; [C. A., 45, 178b (1951)].



| R   | R <sub>1</sub>                                | n | Выход, % | Т. кип., °C/мм | Молекулярная формула              | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> |
|---|---|---|----------|----------------|-----------------------------------|------------------------------|
| <br>C-CH <sub>2</sub><br>•<br>•<br>•<br>•<br>•<br>• | CH <sub>3</sub>                               | 2 | 69,0     | 140—142/1      | C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N | 1,0030                       |
|   | CH <sub>3</sub>                               | 3 | 66,4     | 181—183/1      | C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N | 1,0013                       |
|   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 2 | 82,1     | 149—151/1      | C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N | 0,9897                       |
|   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 3 | 83,0     | 185—186/1      | C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N | 0,9860                       |
|   | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                 | 2 | 69,9     | 174—176/1      | C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N | 1,0021                       |
|   | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                 | 3 | 80,8     | 192—193/1      | C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> N | 0,9931                       |
|   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> | 2 | 82,7     | 199—201/1      | C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> N | 1,0051                       |
|   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> | 3 | 85,3     | 210—212/1      | C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> N | 1,0207                       |
| <br>C-CH <sub>2</sub><br>•<br>•<br>•<br>•<br>•<br>• | CH <sub>3</sub>                               | 2 | 68,1     | 187—188/1      | C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N | 1,0023                       |
|   | CH <sub>3</sub>                               | 3 | 71,3     | 192—194/1      | C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> N | 1,0019                       |
|   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 2 | 76,2     | 193—195/1      | C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> N | 0,9930                       |
|   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 3 | 89,5     | 190—193/1      | C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> N | 0,9851                       |
|   | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                 | 2 | 87,3     | 196—198/1      | C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> N | 1,0340                       |
|   | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                 | 3 | 74,6     | 198—200/1      | C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> N | 0,9989                       |
|   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> | 2 | 61,8     | 202—203/1      | C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> N | 1,0073                       |
|   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> | 3 | 63,4     | 206—208/1      | C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> N | 1,0216                       |

| n <sup>20</sup> <sub>D</sub> | А п а л л а з, ‰ |                |         |                |         |                |
|------------------------------|------------------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|
|                              | С                |                | Н       |                | N       |                |
|                              | найдепо          | вычис-<br>лено | найдепо | вычис-<br>лено | найдепо | вычис-<br>лено |
| 1,5572                       | 85,73            | 85,98          | 8,92    | 8,73           | 5,56    | 5,27           |
| 1,5530                       | 85,68            | 85,97          | 9,03    | 9,02           | 5,44    | 5,01           |
| 1,5522                       | 85,68            | 85,97          | 8,92    | 9,02           | 5,39    | 5,01           |
| 1,5480                       | 85,77            | 85,95          | 8,98    | 9,26           | 5,02    | 4,77           |
| 1,5585                       | 86,20            | 85,95          | 9,40    | 9,26           | 4,70    | 4,78           |
| 1,5542                       | 85,82            | 85,93          | 9,34    | 9,50           | 4,85    | 4,55           |
| 1,5552                       | 88,01            | 87,92          | 8,22    | 7,98           | 3,81    | 4,10           |
| 1,5708                       | 87,68            | 87,52          | 8,72    | 8,53           | 4,24    | 3,94           |
| 1,5585                       | 85,62            | 85,95          | 9,11    | 9,26           | 4,39    | 4,77           |
| 1,5545                       | 86,30            | 85,93          | 9,64    | 9,50           | 4,48    | 4,55           |
| 1,5541                       | 86,40            | 85,93          | 9,73    | 9,50           | 4,74    | 4,55           |
| 1,5463                       | 86,05            | 85,92          | 9,64    | 9,71           | 4,40    | 4,35           |
| 1,5509                       | 85,66            | 85,92          | 9,82    | 9,71           | 4,30    | 4,35           |
| 1,5552                       | 86,00            | 85,91          | 9,78    | 9,91           | 4,40    | 4,11           |
| 1,5603                       | 88,06            | 87,75          | 8,49    | 8,45           | 3,52    | 3,79           |
| 1,5650                       | 87,42            | 87,67          | 8,94    | 8,67           | 3,83    | 3,65           |

**N-ДИ-и N,N'-ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫЕ БУТИЛЕНДИАМИНЫ**

А. А. АРОЯН и М. А. ИРАДЯН

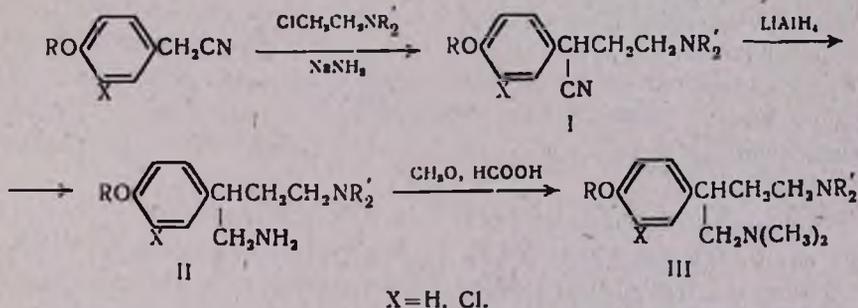
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мвджояна  
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 12 II 1971

Синтезированы N-ди- и N,N'-тетразамещенные бутилендиамины, содержащие 4-алкокси- и 3-хлор-4-метоксибензильный радикалы в тетраметиленовой цепи. Получены также нитрилы, эфиры и гидразиды β-диалкиламиноэтил-4-алкоксифенилуксусных кислот.

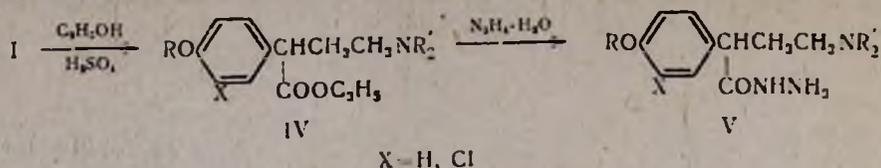
Табл. 5, библи. ссылок 5.

С целью исследования антигистаминных свойств ранее синтезированы соединения, в которых ароматические радикалы присоединены к атомам азота замещенных этилен- и пропилендиаминов [1,2]. Определенный интерес представляло изучение физиологических свойств соединений, в которых 4-алкоксифенильные радикалы перемещены в цепь полиметилендиаминов. Для синтеза этих соединений мы воспользовались следующими реакциями:



Синтез аминонитрилов I проведен по общему способу [3], конденсацией 4-алкоксифенил- и 3-хлор-4-метоксифенилуксуснитрилов с диалкиламиноэтилхлоридами в присутствии амида натрия. Восстановлением аминонитрилов I алюмогидридом лития и дальнейшим метилированием полученных диаминов II формальдегидом и муравьиной кислотой синтезированы замещенные бутилендиамины III. С целью изучения влияния галоидного атома на активность синтезированы производные III, содержащие в своей структуре 4-метокси-3-хлорфенильный остаток.

Для испытания бактериостатической активности получены также гидразиды β-диалкиламиноэтил-4-алкоксифенилуксусных кислот.



Чистота продуктов проверена методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия.  $R_f$  нитрилов I в пределах 0,50—0,70, а эфиров IV — 0,40—0,60 (в системе абсолютный эфир);  $R_f$  замещенных бутилендиаминов III 0,30—0,50 (в системе абсолютный эфир—абсолютный ацетон 5:1);  $R_f$  гидразидов V 0,70—0,80 (в системе ацетон—вода 10:1).

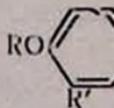
Гидрохлориды II, III и V получаются в виде белых гигроскопичных кристаллов.

### Экспериментальная часть

*Нитрилы β-диалкиламиноэтил-4-алкоксифенилуксусных кислот.* К смеси 0,1 моля 4-алкоксифенилацетонитрила, 0,12 моля диалкиламиноэтилхлорида и 60 мл абсолютного бензола при перемешивании и охлаждении льдом с водой добавляют 3,9 г (0,1 моля) амида натрия, перемешивают 1 час; перемешивание продолжают при комнатной температуре еще час, затем нагревают на водяной бане 1,5—2 часа, добавляют 40 мл воды. Бензольный слой отделяют и обрабатывают 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Солянокислый раствор нейтрализуют раствором карбоната натрия и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Нитрилы β-диэтилминоэтил-4-алкоксифенилуксусных кислот описаны в [4]. Нитрилы β-диалкиламиноэтил-(3-хлор-4-метоксифенил)уксусных кислот синтезированы аналогично из 3-хлор-4-метоксифенилхлорида [5] и соответствующих диалкиламиноэтилхлоридов (табл. 1).

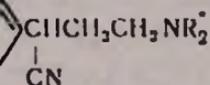
*1-Амино-2-(4'-алкоксифенил)-4-диалкиламинобутаны.* К 8 г (0,2 моля) алюмогидрида лития в 200 мл абсолютного эфира при охлаждении прикапывают 0,1 моля β-диалкиламиноэтил-4-алкоксифенилацетонитрила в 100 мл абсолютного эфира. Смесь нагревают в течение 24 часов, добавляют 35 мл воды, отделяют эфирный слой и сушат сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. 1-Амино-2-(3'-хлор-4'-метоксифенил)-4-диалкиламинобутаны синтезированы аналогично из соответствующих нитрилов (табл. 2).

*1-Диметиламино-2-(4'-алкоксифенил)-4-диалкиламинобутаны.* К 9,2 мл 85%-ной муравьиной кислоты при охлаждении приливают 0,04 моля 1-амино-2-(4'-алкоксифенил)-4-диалкиламинобутана и затем 17,3 мл формалина. Смесь кипятят 8—10 часов, добавляют 50 мл 10%-ной соляной кислоты, отгоняют большую часть растворителя и остаток обрабатывают 30%-ным раствором едкого натра до щелочной реакции.

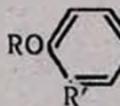


| R   | R' | R''                           | Выход, % | T. кип.,<br>°C/l мм | Молекулярная<br>формула                            |
|---|----|-------------------------------|----------|---------------------|--|
| CH <sub>3</sub>                           | H  | CH <sub>3</sub>               | 67,6     | 149—151             | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O   |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H  | CH <sub>3</sub>               | 66,4     | 154—156             | C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O   |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>             | H  | CH <sub>3</sub>               | 70,0     | 158—160             | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O   |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H  | CH <sub>3</sub>               | 74,0     | 157—159             | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O   |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>             | H  | CH <sub>3</sub>               | 54,4     | 164—166             | C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O   |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H  | CH <sub>3</sub>               | 55,0     | 161—163             | C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O   |
| CH <sub>3</sub>                           | Cl | CH <sub>3</sub>               | 57,5     | 155—157             | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O |
| CH <sub>3</sub>                           | Cl | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 55,5     | 165—167             | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O |

Таблица 1

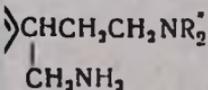


| $d_4^{21}$ | $n_D^{20}$ | А н а л и з, % |                |              |                |              |                |
|------------|------------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|            |            | С              |                | Н            |                | N            |                |
|            |            | найде-<br>но   | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| 1,0099     | 1,5122     | 71,33          | 71,52          | 8,14         | 8,31           | 12,62        | 12,83          |
| 0,9891     | 1,5062     | 72,56          | 72,37          | 8,95         | 8,67           | 12,21        | 12,06          |
| 0,9797     | 1,5028     | 73,28          | 73,13          | 8,81         | 9,00           | 11,13        | 11,37          |
| 0,9755     | 1,5011     | 73,50          | 73,13          | 8,80         | 9,00           | 11,33        | 11,37          |
| 0,9741     | 1,5052     | 74,10          | 73,80          | 9,02         | 9,29           | 10,95        | 10,75          |
| 0,9688     | 1,5000     | 74,12          | 73,80          | 9,52         | 9,29           | 10,60        | 10,75          |
| 1,1284     | 1,5311     | 61,69          | 61,77          | 7,10         | 6,78           | 10,62        | 11,08          |
| 1,0700     | 1,5156     | 64,32          | 64,16          | 7,75         | 7,53           | 9,70         | 9,99           |



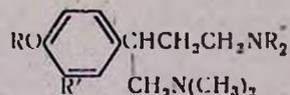
| R   | R' | R''                           | Выход, % | T. кпп., °C/1 мм | Молекулярная формула                               |
|---|----|-------------------------------|----------|------------------|--|
| CH <sub>3</sub>                           | H  | CH <sub>3</sub>               | 88,8     | 138—140          | C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O   |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H  | CH <sub>3</sub>               | 74,7     | 139—141          | C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O   |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>             | H  | CH <sub>3</sub>               | 73,2     | 148—150          | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O   |
| <i>нзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H  | CH <sub>3</sub>               | 75,5     | 145—147          | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O   |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>             | H  | CH <sub>3</sub>               | 70,3     | 159—161          | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O   |
| <i>нзо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H  | CH <sub>3</sub>               | 69,5     | 156—158          | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O   |
| CH <sub>3</sub>                           | H  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 78,0     | 148—150          | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O   |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 87,0     | 151—153          | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O   |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>             | H  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 72,3     | 160—162          | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O   |
| <i>нзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 84,3     | 153—155          | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O   |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>             | H  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 90,0     | 166—168          | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O   |
| <i>нзо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 84,5     | 165—167          | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O   |
| CH <sub>3</sub>                           | Cl | CH <sub>3</sub>               | 52,8     | 154—156          | C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O |
| CH <sub>3</sub>                           | Cl | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 53,5     | 163—165          | C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O |

Таблица 2



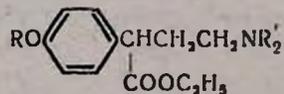
| $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | А н а л и з, % |                |              |                |              |                |
|------------|------------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|            |            | С              |                | Н            |                | N            |                |
|            |            | найде-<br>но   | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| 0,9920     | 1,5228     | 70,41          | 70,22          | 10,25        | 9,97           | 12,80        | 12,60          |
| 0,9688     | 1,5138     | 71,38          | 71,14          | 10,44        | 10,23          | 11,53        | 11,85          |
| 0,9620     | 1,5121     | 71,98          | 71,95          | 10,67        | 10,46          | 10,88        | 11,18          |
| 0,9598     | 1,5070     | 72,14          | 71,95          | 10,72        | 10,46          | 11,32        | 11,18          |
| 0,9689     | 1,5018     | 72,88          | 72,67          | 10,44        | 10,67          | 10,78        | 10,59          |
| 0,9528     | 1,5071     | 72,56          | 72,67          | 10,56        | 10,07          | 10,68        | 10,59          |
| 0,9737     | 1,5161     | 71,63          | 71,95          | 10,27        | 10,46          | 10,91        | 11,18          |
| 0,9596     | 1,5114     | 72,94          | 72,67          | 10,97        | 10,67          | 10,93        | 10,59          |
| 0,9516     | 1,5058     | 73,71          | 73,33          | 10,67        | 10,86          | 10,03        | 10,06          |
| 0,9146     | 1,5042     | 73,57          | 73,33          | 10,62        | 10,86          | 10,31        | 10,06          |
| 0,9481     | 1,5068     | 74,29          | 73,92          | 10,75        | 11,02          | 9,97         | 9,58           |
| 0,9355     | 1,5009     | 74,18          | 73,92          | 11,27        | 11,02          | 9,75         | 9,58           |
| 1,0997     | 1,5342     | 60,44          | 60,80          | 8,38         | 8,24           | 10,56        | 10,91          |
| 1,0458     | 1,5141     | 63,51          | 63,25          | 8,68         | 8,84           | 10,12        | 9,83           |

Таблица 3



| R   | R' | R''                           | Выход, % | Т. кип., °С/г.мм | Молекулярная формула                               | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Анализ, % |           |         |           |         |         |
|---|----|-------------------------------|----------|------------------|--|------------|------------|-----------|-----------|---------|-----------|---------|---------|
|   |    |                               |          |                  |  |            |            | C         |           | H       |           | N       |         |
|   |    |                               |          |                  |  |            |            | найдело   | вычислено | найдело | вычислено | найдело | найдело |
| CH <sub>3</sub>                           | H  | CH <sub>3</sub>               | 60,6     | 137—139          | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O   | 0,9429     | 1,5039     | 72,27     | 71,95     | 10,60   | 10,46     | 10,92   | 11,18   |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H  | CH <sub>3</sub>               | 66,6     | 140—142          | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O   | 0,9486     | 1,5079     | 72,42     | 72,63     | 10,87   | 10,67     | 10,45   | 10,59   |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>             | H  | CH <sub>3</sub>               | 63,6     | 144—146          | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O   | 0,9322     | 1,4988     | 72,99     | 73,33     | 11,00   | 10,86     | 9,74    | 10,06   |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H  | CH <sub>3</sub>               | 58,4     | 143—145          | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O   | 0,9615     | 1,5040     | 73,69     | 73,33     | 10,58   | 10,86     | 10,50   | 10,06   |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>             | H  | CH <sub>3</sub>               | 56,3     | 157—159          | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O   | 0,9292     | 1,4988     | 74,20     | 73,92     | 11,33   | 11,02     | 9,21    | 9,58    |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H  | CH <sub>3</sub>               | 63,5     | 154—156          | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O   | 0,9265     | 1,4958     | 73,66     | 73,92     | 10,83   | 11,02     | 9,42    | 9,58    |
| CH <sub>3</sub>                           | H  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 71,5     | 143—145          | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O   | 0,9405     | 1,5023     | 73,20     | 73,33     | 10,55   | 10,86     | 10,34   | 10,06   |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | H  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 62,0     | 147—149          | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O   | 0,9330     | 1,4985     | 74,25     | 73,92     | 10,81   | 11,02     | 9,19    | 9,58    |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>             | H  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 66,1     | 156—158          | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O   | 0,9257     | 1,4978     | 74,62     | 74,45     | 11,02   | 11,18     | 8,81    | 9,14    |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 60,5     | 151—153          | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O   | 0,9196     | 1,4950     | 74,05     | 74,45     | 10,90   | 11,18     | 9,56    | 9,14    |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>             | H  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 69,4     | 162—164          | C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O   | 0,9272     | 1,4978     | 74,86     | 74,94     | 11,38   | 11,32     | 8,98    | 8,74    |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 57,0     | 160—162          | C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O   | 0,9274     | 1,4980     | 75,13     | 74,94     | 11,48   | 11,32     | 8,96    | 8,74    |
| CH <sub>3</sub>                           | Cl | CH <sub>3</sub>               | 51,2     | 148—150          | C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O | 1,0461     | 1,5216     | 63,05     | 63,25     | 8,56    | 8,84      | 9,82    | 9,83    |
| CH <sub>3</sub>                           | Cl | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 56,4     | 162—164          | C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>2</sub> O | 1,0064     | 1,4492     | 65,08     | 65,25     | 9,58    | 9,34      | 8,81    | 8,63    |

Таблица 4



| R                             | R'                            | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/1 мм | Молекулярная<br>формула                         | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | А н а л и з, % |                |              |                |              |                |
|-------------------------------|-------------------------------|----------|---------------------|---|------------|------------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|                               |                               |          |                     |   |            |            | C              |                | H            |                | N            |                |
|                               |                               |          |                     |   |            |            | найде-<br>но   | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | 62,5     | 144—146             | C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> | 1,0226     | 1,5008     | 68,21          | 67,89          | 9,09         | 8,73           | 5,52         | 5,27           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>               | 60,0     | 148—150             | C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> | 1,0040     | 1,4950     | 69,16          | 68,78          | 9,10         | 9,02           | 5,36         | 5,01           |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>               | 67,4     | 156—158             | C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> | 0,9928     | 1,4928     | 69,27          | 69,59          | 9,51         | 9,27           | 4,56         | 4,77           |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub>               | 70,0     | 162—164             | C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub> | 1,0002     | 1,4934     | 69,95          | 70,32          | 9,21         | 9,50           | 4,40         | 4,55           |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 63,7     | 156—158             | C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> | 1,0043     | 1,5002     | 69,71          | 69,59          | 9,38         | 9,27           | 5,10         | 4,77           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 69,2     | 159—161             | C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub> | 0,9906     | 1,4962     | 70,12          | 70,32          | 9,75         | 9,50           | 4,80         | 4,55           |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 66,8     | 164—166             | C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>3</sub> | 1,0054     | 1,4992     | 71,22          | 70,99          | 9,92         | 9,72           | 4,63         | 4,35           |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 64,2     | 169—171             | C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>3</sub> | 0,9806     | 1,4898     | 71,82          | 71,60          | 9,77         | 9,91           | 4,31         | 4,17           |

Таблица 5



| R                             | R'                            | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/1 мм | Молекулярная<br>формула                                       | $d_4^{20}$      | $n_D^{20}$ | А н а л и з, % |                |              |                |              |                |
|-------------------------------|-------------------------------|----------|---------------------|---|-----------------|------------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|                               |                               |          |                     |   |                 |            | C              |                | H            |                | N            |                |
|                               |                               |          |                     |   |                 |            | найде-<br>но   | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | 75,5     | 190—192             | C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | густое<br>масло |            | 61,79          | 62,12          | 8,33         | 8,42           | 16,37        | 16,72          |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>               | 72,2     | 193—195             | C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 1,1061          | 1,5380     | 63,15          | 63,36          | 8,59         | 8,73           | 16,01        | 15,83          |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>               | 66,5     | 195—197             | C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 1,0605          | 1,5298     | 64,80          | 64,48          | 8,65         | 9,02           | 14,60        | 15,04          |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub>               | 70,0     | 202—204             | C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 1,0702          | 1,5319     | 65,56          | 65,50          | 9,24         | 9,27           | 14,64        | 14,32          |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 68,4     | 200—202             | C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 1,0782          | 1,5320     | 64,80          | 64,48          | 9,30         | 9,02           | 15,35        | 15,04          |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 64,3     | 203—205             | C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 1,0484          | 1,5268     | 65,27          | 65,50          | 9,05         | 9,27           | 14,56        | 14,32          |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 74,6     | 205—207             | C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 1,0607          | 1,5298     | 66,18          | 66,41          | 9,36         | 9,50           | 13,85        | 13,67          |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 70,2     | 208—210             | C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 1,0317          | 1,5158     | 67,30          | 67,25          | 9,60         | 9,72           | 13,12        | 13,06          |

Экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки сушат серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. 1-Диметил-аминно-2-(3'-хлор-4'-метоксифенил)-4-диалкиламинобутаны синтезированы аналогично (табл. 3).

*Этиловые эфиры β-диалкиламиноэтил-4-алкоксифенилуксусных кислот.* Смесь 0,06 моля β-диалкиламиноэтил-4-алкоксифенилацетонитрила, 50 мл этилового эфира и 24 мл серной кислоты кипятят 15—18 часов. Раствор нейтрализуют карбонатом натрия до щелочной реакции, экстрагируют эфиром и сушат серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 4).

*Гидразиды β-диалкиламиноэтил-4-алкоксифенилуксусных кислот.* Смесь 0,06 моля этилового эфира β-диалкиламиноэтил-4-алкоксифенилуксусной кислоты и 30 г (0,6 моля) гидрата гидразина кипятят 20 часов, отгоняют избыток гидрата гидразина, остаток перегоняют в вакууме (табл. 5).

N-ԵՐԿ- ԵՎ N,N'-ՔԱՌԱՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԲՈՒՏԻԼԵՆԻՒԱՄԻՆՆԵՐ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ Լ Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ն Ի Մ

Սինթեզված են տետրամեթիլենային շղթայում 3-բրոմ-4-մեթիլօքսիբենզիլ և 4-մեթիլօքսիբենզիլ պարունակող N-երկ-և N, N'-քառատեղակալված բուտիլենդիամիններ: Ստացված են նաև β-դիալկիլամինալթիլ-4-ալկոքսիֆենիլքաջախաթթուների նիտրիլներ, էսթերներ և հիդրազիդներ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Ирадян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 22, 1008 (1969).
2. М. А. Ирадян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 23, 54 (1970).
3. Ch. E. Kwatler, P. Lucas, J. Am. Chem. Soc., 68, 2395 (1946); Англ. пат., 639,853 (1950); [С. А., 44, 10735d (1950)]; Пат. США 2,530,126 (1950); [С. А., 45, 2987a (1951)].
4. Г. А. Геворгян, Л. М. Петросян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 24, 892 (1971).
5. А. А. Ароян, П. Р. Аюпян, Т. Р. Овсепян, Арм. хим. ж., 24, 828 (1971).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

VII. N-ЗАМЕЩЕННЫЕ 1-МЕТИЛ-6,7-ДИМЕТОКСИ-1,2,3,4-ТЕТРА-  
 ГИДРОИЗОХИНОЛИНЫ

**А. Л. МНДЖОЯН**, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и М. Т. БХИЯН

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

Поступило 12 II 1971

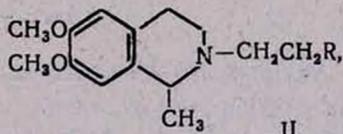
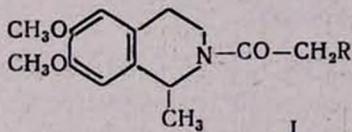
Взаимодействием хлорангидрида хлорукусной кислоты с сольсалидином получен N-хлорацетилсальсалидин. Замещением хлора на остатки моноалкил-, диалкил- и гетероциклических аминов получены соответствующие аминокамиды, затем восстановленные в диамины. Изучение их биологических свойств показало, что аминокамиды обладают гипотензивной активностью, а диамины, наоборот, повышают артериальное давление.

Табл. 2, библиографические ссылки 3.

По данным литературы, производные изохинолина и тетрагидроизохинолина проявляют выраженные гипотензивные свойства. Некоторые из них нашли применение в медицинской практике при лечении гипертонии. К таким препаратам относятся сольсалидин и сольсалин [1], умеренно снижающие артериальное давление и расширяющие кровеносные сосуды [2].

Представлялось интересным на основе строения этих алкалоидов получить небольшие гомологические ряды их N-замещенных производных с целью изучения связи между строением и гипотензивными свойствами.

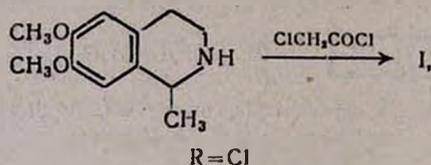
В настоящем сообщении описаны аминокамиды и диамины общих формул I и II.



где R = CH<sub>3</sub>NH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>N, морфолил, пирролидил, пиперидил.

\* Сообщение VI см. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маргарян, Т. М. Мартиросян, Л. П. Соломня, Э. С. Марашян, ХГС, № 8 (в печати) 1971 г.

Амины II можно было получить взаимодействием хлорангидрида хлоруксусной кислоты с сольсолидином с последующим замещением хлора на моноалкил-, диалкил-, гетерилэтиламины и восстановлением промежуточных амидоаминов, а также действием на сольсолидин соответствующими моноалкил-, диалкил- и гетерилэтилхлоридами. Проверив оба метода на примере диэтиламиноэтил-производного, мы выбрали первый путь, обеспечивающий более высокие выходы. Кроме того, этот путь синтеза позволял проверить гипотензивные свойства промежуточных амидоаминов.



В результате получено 11 амидоаминов (табл. 1), восстановленных алкополидидом лития до аминов (табл. 2). Из них описано в литературе диэтиламиноэтилпроизводное [3].

Чистота и идентичность промежуточных амидоаминов (табл. 1) и аминов (табл. 2) проверена тонкослойной хроматографией на закрепленном слое силикагеля марки КСК с подвижной фазой бутилацетат—вода (1 : 1), проявитель—пары йода.

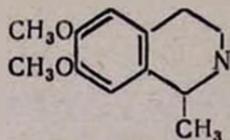
ИК спектроскопия подтвердила наличие соответствующих групп и заместителей; ИК спектры соединений показали характерную для амидов полосу поглощения в области 1640, а для аминов—3345  $\text{см}^{-1}$ .

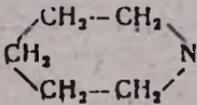
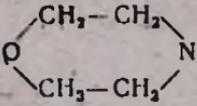
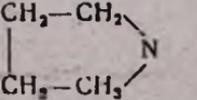
Гипотензивные свойства гидрохлоридов изучались в опытах на наркотизированных кошках. Исследования показали, что увеличение алкильных остатков у азота приводит к усилению активности амидоаминов. Введение гетероциклических остатков (морфолин, пирролидин, пиперидин) снижает активность. Среди изученных препаратов наибольшим гипотензивным действием обладает  $N'$ -(дибутиламиноацетил)сольсолидин, который в дозе 1  $\text{мг}/\text{кг}$  веса животного понижает артериальное давление на 40—45  $\text{мм}$  рт. ст. в течение 10—12 минут. Подобный эффект от сольсолидина можно получить только в дозе 10  $\text{мг}/\text{кг}$ .

Восстановление амидной группы приводит к противоположному физиологическому эффекту: диамины повышают артериальное давление на 30—40% в течение 5—10 минут.

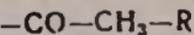
### Экспериментальная часть

*N*-Хлорацетилсольсолидин. К раствору 65 г (0,31 моля) сольсолидина в 600  $\text{мл}$  сухого дихлорэтана, нагретого до 40°, при перемешивании прибавляют 17,5 г (0,15 моля) хлорангидрида хлоруксусной кислоты, растворенного в 100  $\text{мл}$  сухого дихлорэтана, в течение 20—25 минут. Нагревают на водяной бане 6—8 часов. После охлаждения фильтруют, фильтрат промывают разбавленной (1 : 10) соляной кислотой, водой, щелочью, снова водой, высушивают над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Продукт кристаллизуют из смеси ацетон—эфир,

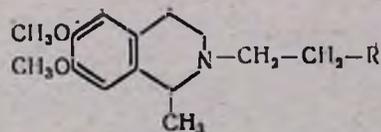


| R  | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/мм.м<br>Т. пл., °C | Молекулярная<br>формула                                       | Вычислено |
|--|----------|-----------------------------------|---|-----------|
|  |          |                                   |   | С         |
| CH <sub>3</sub> NH   | 75,2     | 89—90                             | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 64,72     |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N  | 87,7     | 87—88                             | C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 65,72     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH   | 80,8     | 82—84                             | C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 65,72     |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N                                    | 82,3     | 195/0,4                           | C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 67,46     |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH   | 80,0     | 203/0,8                           | C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 66,63     |
| (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> N                                    | 77,1     | 219—220/0,8                       | C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 68,93     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH   | 81,5     | 232—235/1                         | C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 67,46     |
| (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N                                    | 75,4     | 233—235/0,8                       | C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 70,17     |
|   | 79,2     | 120—121                           | C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 68,64     |
|   | 70,0     | 160—161                           | C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 64,64     |
|  | 75,7     | 112—113                           | C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 67,79     |

\* Гидрохлориды гигроскопичны.



| А н а л и з, % |                |              |                |       | Т. пл.<br>гидро-<br>хлорида,<br>°С | R <sub>f</sub> |
|----------------|----------------|--------------|----------------|-------|------------------------------------|----------------|
| Н              |                | N            |                |       |                                    |                |
| найде-<br>но   | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |       |                                    |                |
| 64,51          | 7,96           | 8,06         | 10,07          | 10,11 | 260—261                            | 0,86           |
| 65,53          | 8,87           | 8,75         | 9,58           | 9,32  | 219—220                            | 0,88           |
| 65,68          | 8,27           | 8,29         | 9,58           | 9,46  | 205—206                            | 0,84           |
| 67,33          | 8,80           | 8,80         | 8,73           | 8,71  | 105—106                            | 0,88           |
| 66,53          | 8,55           | 8,70         | 9,14           | 9,08  | *                                  | 0,85           |
| 68,80          | 9,25           | 9,23         | 8,04           | 8,00  | 130—131                            | 0,79           |
| 67,40          | 8,87           | 8,88         | 8,73           | 8,70  | 116—117                            | 0,91           |
| 70,56          | 9,63           | 9,60         | 7,44           | 7,84  | 140—141                            | 0,83           |
| 68,40          | 8,49           | 8,48         | 8,43           | 8,39  | 239—240                            | 0,85           |
| 64,45          | 7,83           | 8,87         | 8,37           | 8,55  | 174—175                            | 0,89           |
| 67,95          | 8,23           | 8,32         | 8,79           | 9,00  | *                                  | 0,88           |



| R   | Выход, % | Т. кип., °С/д.м. | Молекулярная формула  | А н а л и з, % |         |           |         |           |         | Т. пл. гидрохлорида, °С | R <sub>f</sub> |
|---|----------|------------------|---|----------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-------------------------|----------------|
|   |          |                  |   | С              |         | Н         |         | N         |         |                         |                |
|   |          |                  |   | вычислено      | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено |                         |                |
| CH <sub>3</sub> NH                              | 78,0     | 190—192/0,8      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 68,14          | 68,10   | 9,15      | 9,43    | 10,60     | 10,53   | 110—112                 | 0,66           |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N               | 91,7     | 215—218/1        | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 69,00          | 69,32   | 9,41      | 9,59    | 10,00     | 10,27   | 139—140                 | 0,74           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH                | 84,0     | 188—190/0,7      | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 69,00          | 69,70   | 9,91      | 9,35    | 10,00     | 10,35   | *                       | 0,69           |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N | 86,3     | 182—185/0,8      | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 70,55          | 70,35   | 9,87      | 9,80    | 9,14      | 9,29    | 120—121                 | 0,71           |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH                | 86,1     | 191—192/0,8      | C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 68,56          | 68,48   | 10,06     | 10,10   | 9,99      | 9,65    | *                       | 0,68           |
| (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> N | 86,5     | 200—201/0,8      | C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 71,81          | 71,80   | 10,20     | 10,40   | 8,37      | 8,30    | *                       | 0,74           |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH                | 88,5     | 192—195/1        | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 70,55          | 70,20   | 9,87      | 10,00   | 9,14      | 9,60    | 88—90                   | 0,78           |
| (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N | 95,9     | 220—222/0,8      | C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 72,88          | 72,00   | 10,56     | 10,30   | 7,72      | 8,10    | *                       | 0,86           |
|   | 79,0     | 187—190/0,6      | C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 71,65          | 71,77   | 9,27      | 9,75    | 9,20      | 9,15    | 213—215                 | 0,82           |
|   | 77,4     | 190—191/0,7      | C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 67,46          | 67,32   | 8,81      | 8,46    | 8,74      | 8,78    | 173—174                 | 0,85           |
|   | 82,4     | 203—205/0,9      | C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 71,01          | 71,15   | 9,27      | 9,65    | 10,51     | 10,65   | 208—210                 | 0,89           |

\* Гидрохлориды гигроскопичны.

1:2. Выход 39 г (85,9%), т. пл. 82—83°. Найдено %: С 59,18; Н 6,44; N 4,81; Cl 11,97.  $C_{14}H_{16}O_3NCl$ . Вычислено %: С 59,25; Н 6,39; N 4,93; Cl 12,49; ТСХ осуществлена на окиси алюминия II степени активности; подвижная фаза бензол—ацетон (5:1),  $R_f$  0,45.

*N'*-Алкил-, диалкил- и гетериламиноацетилсальсолидины. В стеклянную трубку помещают 11,7 г (0,038 моля) I ( $R=Cl$ ), растворенного в 100—150 мл абсолютного бензола, и прибавляют 0,076 моля амина (для летучих аминов применяется их бензольный раствор). Трубку нагревают на водяной бане в течение 10—12 часов, после охлаждения фильтруют, фильтрат обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода до кислой реакции на лакмус. Снова фильтруют, гидрохлорид аминоамида разлагают карбонатом калия и экстрагируют бензолом.

Для перекристаллизации кристаллических аминоамидов применялась смесь эфир—петролейный эфир (1:1) (табл. 1).

*N'*-Моноалкил-, диалкил-, гетериламиноэтилсальсолидины. К 3,79 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 250 мл абсолютного эфира при перемешивании прибавляют 0,05 моля амида в 100—150 мл того же растворителя. Нагревают на водяной бане 6—8 часов. После охлаждения разлагают 40—50 мл воды, фильтруют, промывают осадок эфиром, высушивают над гидроокисью калия. Отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Гидрохлориды I и II получают в эфирном растворе. Перекристаллизуют из спирта.

### ԻԶՈՔԻՆՈՒԻՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

VII. *N*-ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ 1-ՄԵՔԻԼ-6,7-ԴԻՄԵՔՏՄԻ-1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԶԻՐՈՒԶՈՔԻՆՈՒԻՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Լ. Շ. ԳԻՐՋԱՆՈՎ և Մ. Ք. ԻԿԻՑԱՆ

### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Քլորքացախաթթվի քլորանհիդրիդի և սալսոլիդինի փոխազդմամբ ստացված է քլորքացախաթթվի սալսոլիդիլ ամիդը: Մոնո- և դիալկիլ- ու հետերոցիկլիկ ամիններով քլորի տեղակալումով ստացված են համապատասխան ամինաամիդները, որոնք վերականգնվել են մինչև երկամիններ:

Այդ միացությունների կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ ամինաամիդները ոմնեն հիպոտենզիվ ակտիվություն, իսկ երկամինները, ընդհակառակը, բարձրացնում են զարկերակային ճնշումը:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Орехов, Н. Ф. Проскурина, Вег., 66, 841 (1933); 67, 878 (1934).
2. Л. И. Лившиц, Сов. медицина, 6, 42 (1937); С. С. Либерман, Л. Н. Яхонтов, ЖВХО, 6, 616 (1965).
3. Н. Ф. Проскурина, В. М. Мерлис, ЖОХ, 19, 1571 (1949).

ЗАМЕЩЕННЫЕ *цис*-(1H)-2,3,4,5,5a,6,7,11b-ОКТАГИДРО-  
НАФТ(1,2-с)АЗЕПИНЫ

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

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

Поступило 20 V 1971

С целью получения новых транквилизаторов синтезированы *цис*-(1H)-2,3,4,5,5a,6,7,11b-октагидронафт(1,2-с)азепин и некоторые его производные. Заключение о строении конечных и промежуточных продуктов сделаны на основании спектров ПМР.

Табл. 1, библиограф. ссылки 9.

Производные изомерных дибензазепинов обладают ценными фармакологическими свойствами. Некоторые соединения этого ряда—ими-зин [1], сурмонтил [2], тегретол [3]—проявляют психофармакологическую активность.

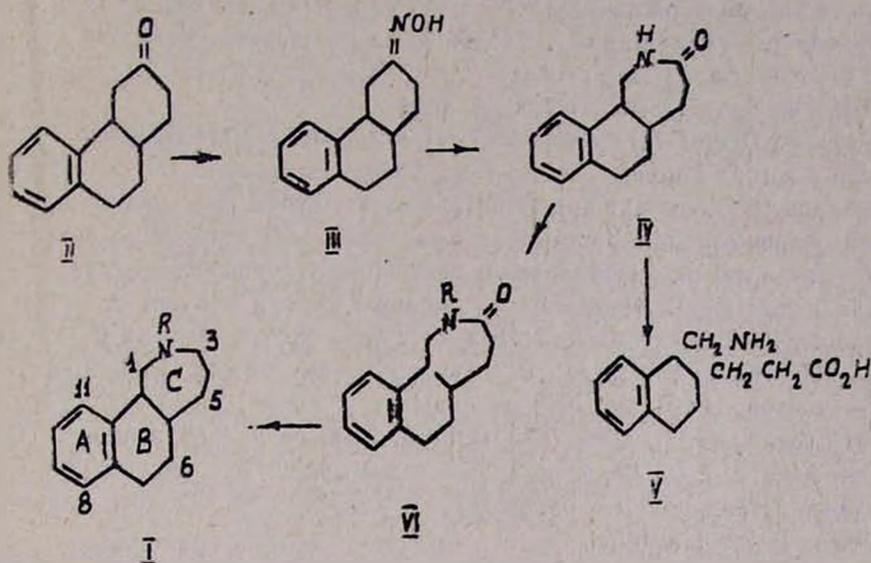
Носителями аналогичной фармакологической активности могут оказаться и трициклические производные азепина иного строения, в частности, соединения, в которых азепиновое кольцо конденсировано с нафталиновым ядром. В литературе имеются сведения о получении изомерных нафтазепинов [4—6], однако о фармакологических свойствах этих соединений нет никаких указаний.

Нами синтезируются трициклические производные азепина с целью последующего изучения их фармакологических свойств; в настоящей статье описываются N-замещенные *цис*-(1H)-2,3,4,5,5a,6,7,11b-октагидронафт(1,2-с)азепины (I). Исходным веществом в синтезе соединений I служил описанный ранее [7] *цис*-3-кето-1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидрофенантрен (II). Оксим этого кетона (III), полученный в виде одного из двух возможных изомеров, действием полифосфорной кислоты подвергнут бекмановской перегруппировке в нафтазепинон IV, также оказавшийся индивидуальным веществом.

Кислотным гидролизом последнего получена аминокислота, строение которой должно быть выражено формулой V (см. ниже).

Лактам IV метилирован диметилсульфатом [8], а также алкилированная хлористым бензилом и β-диметиламиноэтилхлоридом [9]. Восстановлением алкилированных лактамов VI алюмогидридом лития получены N-замещенные октагидронафтазепины I. Этильное производное I ( $R=C_2H_5$ ) получено ацелированием лактама IV и последующим восстановлением ацетильного производного VI ( $R=COCH_3$ ).

При тонкослойном хроматографировании оснований I, во всех случаях наблюдалось наличие небольшого количества примеси, возможно образовавшейся в результате изомеризации по месту сочленения колец В и С.



Строение оснований I и промежуточных соединений IV, V и VI установлено сравнением ПМР спектров лактама IV и его N-ацетильного производного VI ( $R = \text{COCH}_3$ )\*

Сигнал протонов метиленовой группы С-1 в спектре ацетильного производного смещен в слабое поле на 0,22 м. д., что говорит в пользу структуры I, а не другой возможной структуры с обратным расположением лактамной группировки. Поскольку при бекмановской перегруппировке обычно происходит *транс*-обмен, для оксима 3-кето-1,2,3,4,4а-9,10,10а-*цис*-октагидрофенантрена следует принять пространственно более благоприятное анти-строение III.

Основания I охарактеризованы в виде гидрохлоридов, о результатах фармакологического изучения которых будет сообщено отдельно.

### Экспериментальная часть

Оксим *цис*-3-кето-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрена (III).

Смесь раствора 5 г (0,025 моля) кетона II в 50 мл этанола и раствора 2,6 г (0,037 моля) солянокислого гидроксиламина и 3,03 г (0,037 моля) уксуснокислого натрия в 25 мл воды кипятилась 5 часов. Спирт частично отогнан, прибавлено 100 мл воды, выделившееся масло экстрагировано эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен

\* Авторы выражают благодарность проф. Р. Г. Костяновскому за ПМР спектральное исследование указанных соединений.

серноокислым натрием. Масло, оставшееся после отгонки растворителя, закристаллизовалось. Перекристаллизацией из водного этанола получено 5,1 г (94,8) оксима, плавящегося при 158°. При тонкостойном хроматографировании на окиси алюминия получено одно пятно в различных системах растворителей;  $R_f$  0,73 (гексан — ацетон, 3:1),  $R_f$  0,86 (хлороформ — этанол, 9:1),  $R_f$  0,66 (гептан — ацетон, 4:1). ИК спектр  $\nu$  3230—3300  $см^{-1}$  (ОН). Найдено %: С 78,53; Н 8,01; N 6,80.  $C_{14}H_{17}NO$ . Вычислено %: С 78,14; Н 7,90; N 6,51

*цис-3-Оксо-(1H)-2,3,4,5,5a,6,7,11b-октагидронафт(1,2-с)азепин (IV)*. Смесь 5 г (0,023 моля) оксима III и 150 г полифосфорной кислоты нагревалась 10—15 минут при 140°. Слегка остывшая масса слита на лед. Образовавшиеся при растирании кристаллы отфильтрованы, промыты на фильтре водой, разбавленным раствором углекислого натрия, вновь водой и высушены. Кипячением с эфиром лактам очищен от остатков непрореагировавшего оксима. Получено 4,1 г (82%) лактама IV с т. пл. 216—217° (из метанола).  $R_f$  0,36 (гексан — ацетон, 3:1),  $R_f$  0,12 (гептан — ацетон, 4:1),  $R_f$  0,68 (хлороформ — спирт, 9:1). ИК спектр:  $\nu$  1615 (бенз. ядро), 1665 (СО амидн.), 3200  $см^{-1}$  (NH амидн.). ПМР спектр: (CHCl<sub>3</sub>)  $\delta$  3,08 м. д. (дублет протонов CH<sub>2</sub> группы при С-1, J=15 гц). Найдено %: С 78,10; Н 8,04; N 6,45.  $C_{14}H_{17}NO$ . Вычислено %: С 78,14; Н 7,90; N 6,51.

*$\beta$ -(1-Аминометил-1,2,3,4-тетрагидронафт(1,2-с)пропионовая кислота (V)*. К раствору 1,5 г (0,0069 моля) лактама IV в 50 мл этанола добавлено 10 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь кипятилась 2 часа. Спирт отогнан, остаток выпарен досуха, несколько раз обработан абсолютным спиртом. После отгонки большей части растворителя гидрохлорид аминокислоты V осажден добавлением абсолютного эфира. Получено 0,8 г гидрохлорида с т. пл. 185°. Найдено %: С 62,72; Н 7,05; N 4,91; Cl 13,51.  $C_{14}H_{20}NO_2Cl$ . Вычислено %: С 62,33; Н 7,42; N 5,19; Cl 13,17.

*цис-2-Метил-3-оксо-(1H)-2,3,4,5,5a,6,7,11b-октагидронафт-(1,2-с)-азепин (VI, R=CH<sub>3</sub>)*. К раствору 4,2 г (0,019 моля) лактама IV в 70 мл сухого бензола добавлен по каплям раствор 3,475 г (0,027 моля) диметилсульфата в 30 мл того же растворителя. Смесь кипятилась 6 часов. После охлаждения прибавлен избыток 50%-ного раствора поташа, бензольный слой отделен, промыт водой и высушен серноокислым натрием. Масло, оставшееся после отгонки бензола, закристаллизовалось при растирании с эфиром. Перекристаллизацией из водного метанола получено 2,3 г (52%) белого кристаллического вещества с т. пл. 179—180°.  $R_f$  0,94 (хлороформ — спирт, 7:1)  $R_f$  0,50 (гептан — ацетон — спирт, 20:20:1). ИК спектр:  $\nu$  1660  $см^{-1}$  (СО амидн.). Найдено %: С 78,15; Н 8,27; N 6,05.  $C_{15}H_{19}NO$ . Вычислено %: С 78,60; Н 8,29; N 6,11.

*цис-2-Ацетил-3-оксо-(1H)-2,3,4,5,5a,6,7,11b-октагидронафт-(1,2-с)азепин (VI, R=CH<sub>3</sub>CO)*. Смесь 4 г (0,018 моля) лактама IV с избытком (25 мл) уксусного ангидрида кипятилась 4 часа. После уда-

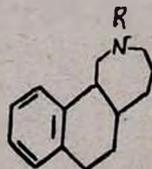
ления уксусного ангидрида в вакууме остаток в колбе закристаллизовался. Перекристаллизацией из петролейного эфира получено 3 г (64%) белых блестящих кристаллов с т. пл. 129—130°.  $R_f$  0,88 (хлороформ — ацетон, 1:1),  $R_f$  0,62 (петролейный эфир — ацетон, 1:1),  $R_f$  0,56 (гептан — ацетон, 3:1). ИК спектр:  $\nu$  1620 (бенз. ядро), 1680 (СО амидн.), 1705  $см^{-1}$  (СО амидн.). ПМР спектр:  $(CHCl_3)$   $\delta$  3,3 м. д. (дублет протонов  $CH_2$  группы С-1,  $J = 15$  гц). Найдено %: С 75,03; Н 6,88; N 5,38.  $C_{16}H_{19}NO_2$ . Вычислено %: С 74,70; Н 7,39; N 5,44.

*цис-2-Бензил-3-оксо-(1H)-2,3,4,5,5a,6,7,11b-октагидронафт-(1,2-с)-азепин* (VI,  $R = C_6H_5CH_2$ ). К алкоголяту натрия, приготовленному из 0,374 г (0,016 г-ат) натрия и 10 мл сухого спирта, прибавлено 3,5 г (0,016 моля) лактама IV и 15 мл сухого толуола. Избыток спирта отогнан и к остатку прибавлен раствор 2,05 г (0,016 моля) хлористого бензила в 10 мл толуола. Реакционная смесь кипятилась 5 часов. После охлаждения к ней прибавлено 100 мл воды и маслянистый слой экстрагирован хлороформом. Масло, полученное после удаления растворителя, закристаллизовалось при смешении с петролейным эфиром. Перекристаллизацией из этанола получено 2 г (40,8%) белого кристаллического вещества с т. пл. 228°.  $R_f$  0,89 (хлороформ — спирт, 9:1),  $R_f$  0,43 (гептан — ацетон — спирт, 20:20:1). ИК спектр:  $\nu$  1690  $см^{-1}$  (СО амидн.). Найдено %: С 82,50; Н 7,47; N 4,82.  $C_{21}H_{23}NO$ . Вычислено %: С 82,62; Н 7,54; N 4,59.

*цис-2-( $\beta$ -Диметиламиноэтил)-3-оксо-(1H)-2,3,4,5,5a,6,7,11b-октагидронафт(1,2-с)азепин* [VI,  $R = (CH_3)_2NCH_2CH_2$ ]. Описанным выше способом из 5 г (0,023 моля) лактама IV и 2,47 г (0,023 моля)  $\beta$ -диметиламиноэтилхлорида получен лактам VI [ $R = CH_2CH_2N(CH_3)_2$ ]. Выход составил всего 1,05 г (15,7%) несмотря на то, что продолжительность нагревания была увеличена до 20 часов. Получены белые пластинчатые кристаллы (из этилацетата) с т. пл. 220—221°.  $R_f$  0,635 (хлороформ — этанол, 9:1). ИК спектр:  $\nu$  1670 (СО амидн.), 1615  $см^{-1}$  (бенз. ядро). Найдено %: С 76,01; Н 8,98; N 9,23.  $C_{18}H_{26}N_2O$ . Вычислено %: С 75,52; Н 9,09; N 9,79. Гидрохлорид (из эфира), т. пл. 138—140°. Найдено %: Cl 11,14.  $C_{18}H_{26}N_2O \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 11,00.

*цис-(1H)-2,3,4,5,5a,6,7,11b-Октагидронафт(1,2-с)азепин* (I,  $R = H$ ). К раствору 2,28 г (0,06 моля) алюмогидрида лития в 100 мл эфира постепенно прибавлен раствор 6,45 г (0,03 моля) лактама IV в 200 мл сухого диоксана. Смесь кипятилась на водяной бане 18 часов, затем разложена 15 мл воды. Осадок гидроокисей металлов отфильтрован, несколько раз растерт с небольшими порциями эфира. Соединенный экстракт высушен серноокислым натрием. После отгонки растворителей получено 4,3 г (71%) основания, перегнавшегося при 171—173°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,5715;  $d_4^{20}$  1,0567;  $MR_D$  найдено 62,65, вычислено 62,79. ИК спектр:  $\nu$  3300  $см^{-1}$  (NH). Найдено %: С 83,58; Н 9,70; N 6,59; мол. вес (определен масс-спектрометрически) 201.  $C_{14}H_{19}N$ . Вычислено %: С 83,58; Н 9,45; N 6,96; мол. вес 201. Хроматографирование на окиси алюминия (гептан — ацетон, 3:1) дало два пятна:

Таблица



| R   | Выход, % | Т. кип.,<br>°С/мм | R <sub>f</sub> * | А н а л и з, % |       |      |           |       |      | Молекулярная формула              | Гидрохлорид   |          |           |
|---|----------|-------------------|------------------|----------------|-------|------|-----------|-------|------|-----------------------------------|---------------|----------|-----------|
|   |          |                   |                  | найденно       |       |      | вычислено |       |      |                                   | т. пл.,<br>°С | Cl, %    |           |
|   |          |                   |                  | С              | Н     | Н    | С         | Н     | Н    |                                   |               | найденно | вычислено |
| CH <sub>3</sub>   | 73,0     | 183—185/4         | 0,78 (0,63)      | 83,48          | 9,81  | 6,43 | 83,72     | 9,76  | 6,51 | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N | 156           | 14,08    | 14,11     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                       | 67,5     | 168—171/3         | 0,73 (0,60)      | 83,77          | 10,40 | 6,14 | 83,81     | 10,04 | 6,11 | C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N | 195—196       | 13,56    | 13,37     |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>                       | 45,0     | 200—205/1         | 0,58 (0,42)      | 86,30          | 8,27  | 4,91 | 86,59     | 8,59  | 4,81 | C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> N | 65—66         | 10,44    | 10,83     |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ** | 93,0     | —                 | —                | 62,35          | 8,81  | 8,01 | 62,31     | 8,69  | 8,11 | —                                 | 173—174       | 19,89    | 20,57     |

\* Окись алюминия, гептан—ацетон; в скобках указаны значения R<sub>f</sub> примесей.

\*\* Основание не перегнано, выход и анализы рассчитаны на гидрохлорид.

R<sub>f</sub> 0,75 (интенсивное). R<sub>f</sub> 0,56 (следы). Гидрохлорид (из эфира), т. пл. 179—180°. Найдено %: Cl 15,27. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N·HCl. Вычислено %: Cl 14,94. Йодметилат (из эфира) т. пл. 198—200°. Найдено %: J 37,73. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N·CH<sub>3</sub>I. Вычислено %: J 37,02.

*цис-2-Алкил-(1H)-2,3,4,5,5а,6,7,11b-октагидронафт(1,2-с)азепины (I)*. Описанным выше способом, восстановлением N-замещенных лактамов VI алюмогидридом лития (в случае N-ацетильного производного взято 3 моля алюмогидрида лития на 1 моль лактама) получены соответствующие основания, выходы и константы которых приведены в таблице.

**ՏեղԱԱԿԱԿԱՄ ցիս-(1H)-2,3,4,5,5а,6,7,11b-04SU-  
շիփրոնԱՅԹ(1,2-с)ԱԶԵՊԻՆՆԵՐ**

Ա. Փ. ԲՈՅԱԿՅԱՆ, Լ. Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Վ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

**Ա մ փ ո փ ու մ**

Դիրինյակայինի շարքի միացությունները հետաքրքիր ֆարմակոլոգիական հատկություններ ունեն՝ մասնավորապես ցուցարերում են սեղատիվ ադդեցություն:

Սպասվում է, որ նման ֆարմակոլոգիական հատկություններ կունենան և այլ կառուցվածքով տրիցիկլիկ ազիայինները, որոնցում ազիայինային օղակը կոնդենսված է նաֆթալինի կորիզի հետ:

Ներկա հոդվածում նկարագրված է ցիս-(1H)-2,3,4,5,5а,6,7,11b-օկտա-հիդրոնաֆթ(1,2-с)ազիայինի և նրա ածանցյալների սինթեզը:

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. М. Д. Машковский, А. И. Полежаева. Журнал невро. и псих., 8, 964 (1959).
2. P. Lambert, J. Guyotet, Presse Med., 31, 1425 (1961).
3. M. A. Davls, S. O. Wikthrop, R. A. Thomas, F. Herr, M. Charest, R. Gaudry, J. Med. Chem., 7, 88 (1964).
4. G. Schroeter, Ber., 63B, 1322 (1930).
5. F. Johnson, W. A. Nasutavicus, Пат. США 3,205,221 (1965); (С. А., 64, 2114f (1966))
6. D. H. Jones, J. Chem. Soc., С, 1969, 1642.
7. А. П. Болхчан, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 22, 955 (1969).
8. R. E. Benson, Th. L. Cairus, J. Am. Chem. Soc., 70, 2115 (1948).
9. П. А. Петюник, П. А. Безуглый, ХГС, 1970, 954.

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XXV. СИНТЕЗ 2-(4'-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-6-ХЛОР-8-МЕТИЛ- И 6-ОКСИПУРИНОВ

А. А. АРОЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН

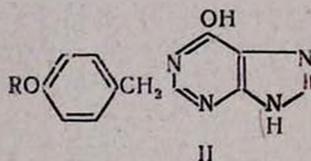
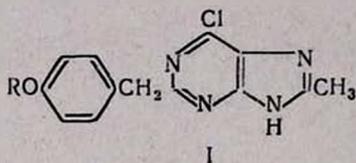
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 30 XII 1970

Синтезированы некоторые пириимидины и ряд 6-хлор-8-метил- и 6-оксипуринов содержащих во втором положении 4-алкоксибензильные радикалы.

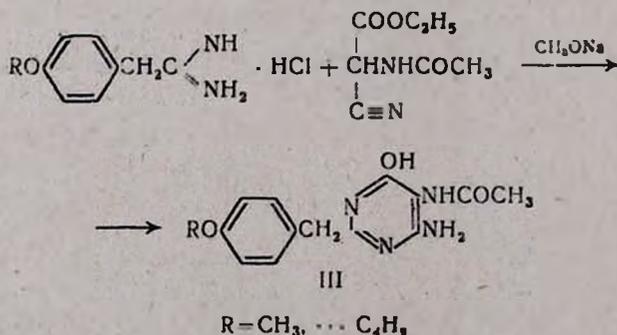
Табл. 3, библи. ссылок 4

Среди различных антиметаболитов, с успехом применяющихся в медицинской практике, определенное место занимают и антагонисты пурина. В качестве потенциальных антиметаболитов нуклеинового обмена нами синтезированы производные пурина I и II, содержащие в положении 2 *n*-алкоксибензильные радикалы.



Интерес к этим соединениям был вызван и тем, что некоторые из синтезированных нами производных пириимидина, содержащие 4-алкоксибензильные радикалы, обладают значительной противоопухолевой активностью [1].

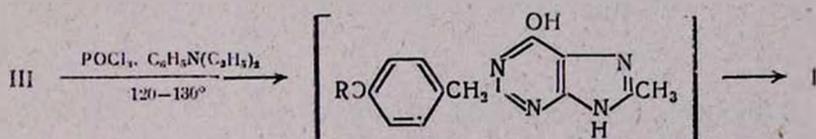
Исходными веществами для синтеза пуринов I и II являются пириимидины III, синтезированные по следующей схеме.



В первоначальных опытах конденсацию гидрохлоридов амидинов 4-алкоксифенилуксусных кислот [2] с этиловым эфиром ацетиламиноциануксусной кислоты [3] проводили в среде абсолютного этанола с использованием этилата натрия. Однако замыкания пиримидинового ядра не происходило. Увеличение количества этилата натрия и продолжительности реакции не привело к удовлетворительным результатам.

Аналогичная конденсация на примере ацетамидина и этилового эфира ацетиламиноциануксусной кислоты была впервые проведена в среде абсолютного этанола в присутствии метилата натрия [4]. В наших опытах хорошие результаты были получены также при использовании метилата натрия. Полученные 2-(4'-алкоксибензил)-4-амино-5-ацетиламино-6-оксипиримидины (III) представляют собой белые кристаллические вещества, не растворимые в эфире, бензоле, ацетоне. Чистота и индивидуальность соединений III установлена тонкослойной хроматографией на микропластинке ( $\text{SiO}_2, \text{G}$ , ацетон—вода, 49:1, проявление парами йода).

В литературе [4] описана циклизация 2-метил-4-амино-5-ацетиламино-6-оксипиримидина в 2,8-диметил-6-оксипурин; реакцию проводят 16-часовым нагреванием при  $55^\circ$  в присутствии хлорокиси фосфора. В аналогичных условиях нам не удалось осуществить синтез 2-(4'-алкоксибензил)-6-окси-8-метилпуринов. Однако при нагревании пиримидинов III с хлорокисью фосфора в присутствии диэтиламина и при температуре  $120\text{--}130^\circ$  происходит замыкание пуринового цикла с одновременным замещением гидроксильной группы на хлор.



Все хлорпурины I—светло-желтые кристаллические вещества, растворимые в эфире, бензоле, ацетоне. Хроматографированием на микропластинке  $\text{SiO}_2, \text{G}$  в системе ацетон—гептан выявлено только одно пятно (табл. 2).

Нагреванием 2-(4'-алкоксибензил)-4-амино-5-ацетиламино-6-оксипиримидинов (III) с формамидом при  $170\text{--}180^\circ$  в течение часа синтезировали 2-(4'-алкоксибензил)-6-оксипурины (II).

Так как 6-оксипурины (II) практически не растворимы в полярных и неполярных растворителях, нам не удалось их перекристаллизовать. Поэтому для очистки они были переведены в калиевые соли, а затем осаждены уксусной кислотой (табл. 3).

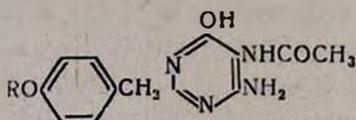
#### Экспериментальная часть\*

2-(4'-Алкоксибензил)-4-амино-5-ацетиламино-6-оксипиримидины (III). Смесь 0,1 моля гидрохлорида 4-алкоксифенилацетамидина, 17 г (0,1 мо-

\* В выполнении экспериментальной части участвовал студент Г. Г. Налбандян.

ля) этилового эфира ацетиламиноациануксусной кислоты и метилата натрия, приготовленного из 6,9 г (0,3 г-ат) натрия и 100 мл абсолютного метанола, при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 6—8 часов, отгоняют 2/3 спирта, добавляют 100 мл воды и подкисляют уксусной кислотой до pH 5. После охлаждения фильтруют, кристаллы промывают водой, перекристаллизовывают из 50%-ной уксусной кислоты и сушат при 100° (табл. 1).

Таблица 1

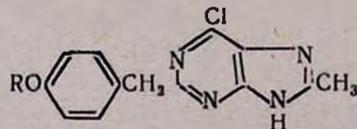


| R   | Т. пл.,<br>°С | Выход,<br>% | R <sub>f</sub> | Молекулярная<br>формула                                       | А н а л и з, % |                |              |                |              |                |
|---|---------------|-------------|----------------|---|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|   |               |             |                |   | С              |                | Н            |                | N            |                |
|   |               |             |                |   | найде-<br>но   | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| CH <sub>3</sub>                             | 320—321       | 60,8        | 0,36           | C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> | 58,40          | 58,36          | 5,74         | 5,58           | 18,97        | 19,43          |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>               | 327—328       | 62,5        | 0,37           | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> | 59,77          | 59,59          | 6,07         | 5,99           | 18,60        | 18,53          |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | 316—317       | 59,2        | 0,35           | C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> | 60,44          | 60,74          | 6,52         | 6,34           | 17,58        | 17,71          |
| <i>н.зо.</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 304—305       | 63,2        | 0,28           | C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> | 60,14          | 60,74          | 6,96         | 6,34           | 18,13        | 17,71          |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>               | 310—311       | 68,1        | 0,40           | C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> | 61,30          | 61,50          | 6,70         | 6,70           | 17,27        | 16,95          |
| <i>н.зо.</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 311—312       | 64,5        | 0,39           | C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> | 61,37          | 61,50          | 6,38         | 6,70           | 16,99        | 16,95          |

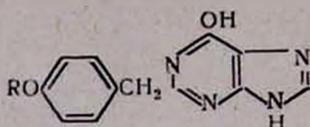
2-(4'-Аллоксибензил)-6-хлор-8-метилпурины (I). Смесь 0,01 моля 2-(4'-аллоксибензил)-4-амино-5-ацетамин-6-оксипиридина, 25 мл свежеперегнанной хлорокиси фосфора и 10 мл диэтиламина кипятят при 120—130° в течение 3 часов. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора и к оставшейся массе добавляют ледяную воду. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из 50%-ного метанола (табл. 2).

2-(4'-Аллоксибензил)-6-оксипурины (II). Смесь 0,01 моля 2-(4'-аллоксибензил)-4-амино-5-ацетамин-6-оксипиридина и 30 мл свежеперегнанного формамида кипятят при 170—180° в течение часа. После охлаждения отфильтровывают выпавший осадок, промывают 50 мл метанола и сушат (табл. 3).

Таблица 2



| R   | Т. пл.,<br>°C | Выход, % | R <sub>f</sub> | Молекулярная<br>формула                            | А н а л и з, % |                |              |                |              |                |              |                |
|---|---------------|----------|----------------|--|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|   |               |          |                |  | C              |                | H            |                | N            |                | Cl           |                |
|   |               |          |                |  | найде-<br>но   | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| CH <sub>3</sub>                           | 209—210       | 46,8     | 0,31           | C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O | 58,12          | 58,23          | 5,06         | 4,53           | 19,07        | 19,40          | 12,39        | 12,27          |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | 178—179       | 49,5     | 0,27           | C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> O | 60,05          | 59,83          | 5,09         | 4,99           | 18,65        | 18,50          | 11,76        | 11,70          |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>             | 184—185       | 75,9     | 0,34           | C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> O | 60,38          | 60,66          | 5,25         | 5,40           | 18,04        | 17,68          | 11,03        | 11,19          |
| <i>нзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 200—201       | 78,7     | 0,37           | C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> O | 61,03          | 60,66          | 5,24         | 5,40           | 17,48        | 17,68          | 11,27        | 11,19          |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>             | 175—176       | 66,6     | 0,40           | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O | 61,59          | 61,72          | 6,01         | 5,78           | 16,70        | 16,93          | 10,57        | 10,74          |
| <i>нзо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 198—199       | 63,2     | 0,37           | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O | 62,07          | 61,72          | 5,55         | 5,78           | 16,78        | 16,93          | 10,82        | 10,74          |



| R                                 | Т. пл., °С | Выход, % | Молекулярная формула  | А н а л и з, % |            |          |            |          |            |
|-----------------------------------|------------|----------|---|----------------|------------|----------|------------|----------|------------|
|                                   |            |          |   | С              |            | Н        |            | N        |            |
|                                   |            |          |   | найде-но       | вычис-лено | найде-но | вычис-лено | найде-но | вычис-лено |
| CH <sub>3</sub>                   | 252—253    | 82,0     | C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 61,07          | 60,92      | 4,57     | 4,73       | 21,76    | 21,86      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | 275—276    | 74,0     | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 62,51          | 62,21      | 5,12     | 5,22       | 20,53    | 20,72      |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     | 281—282    | 76,4     | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 63,28          | 63,36      | 5,85     | 5,67       | 20,11    | 19,70      |
| нзо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 304—305    | 77,4     | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 63,04          | 63,36      | 5,50     | 5,67       | 19,64    | 19,70      |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     | 298—299    | 77,2     | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 64,60          | 64,41      | 6,24     | 6,08       | 19,11    | 18,78      |
| нзо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 269—270    | 73,8     | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 64,70          | 64,41      | 6,17     | 6,08       | 18,58    | 18,78      |

### ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԿՆԵՐ

XXV. 2-(4'-ԱԿՈՔՍԻՐԵՆՉԻԼ)-6-ՔԼՈՐ-8-ՄԵԹԻԼ- ԵՎ 6-ՕՔՍԻՊԻՐԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ ԵՎ Ռ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ,

### Ա մ փ ն փ ն լ մ

Նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ 4-ալկոքսիֆենիլացետամիդների հիդրոլորիդների և ացետիլամինացիանքացախաթթվի էսթերի փոխազդմամբ 60—68% ելքերով սինթեզված են 2-(4'-ալկոքսիբենզիլ)-4-ամինա-5-ացետիլ-ամինա-6-օքսի պիրիմիդիններ (III): Վերջիններից ֆոսֆորի օքսիդորիդի ներկայությամբ 50—55° տաքացնելիս օքսիպուրիններ շեն առաջանում. սակայն ռեակցիան դիմեթիլանիլինի ներկայությամբ 120—130° կատարելիս փակվում է պուրինային օղակը միամամանակ հիդրօքսիլ խումբը փոխարինվում է քլորով և ստացվում են 2-(4'-ալկոքսիբենզիլ)-6-քլոր-8-մեթիլպուրիններ (I):

2-(4'-Ալկոքսիբենզիլ) պիրիմիդինները (III) ֆորմամիդի հետ 170—180° տաքացնելիս 73—82% ելքերով ստացվում են 2-(4'-ալկոքսիբենզիլ)-6-օքսիպուրիններ (II):

### Л И Т Е Р А Т У Р А

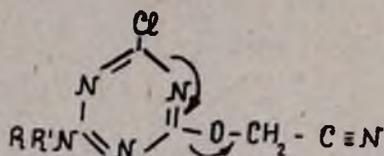
1. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, Арм. хим. ж., 21, 867 (1968).
2. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Авт. свид. 202122 (1967); Арм. хим. ж., 20, 314 (1967).
3. Брит. пат. 583, 307 (1946) [С. А., 41, 2747 (1947)].
4. D. S. Acker. J. E. Castle, J. Org. Chem., 23, 2010 (1958).



разуют III, которые под действием освобожденного триметилamina подвергаются гидролизу с образованием IV.

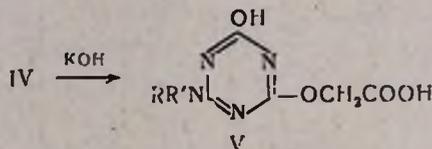
Строение полученных соединений подтверждено ИК спектроскопически; найдены полосы поглощения при частотах, характерных для групп:  $C\equiv N$  ( $2203\text{ см}^{-1}$ ),  $OH$  ( $3263\text{ см}^{-1}$ ).

Легкость, с которой промежуточные III подвергаются гидролизу за счет атома хлора в положении 2, по-видимому, следует объяснить наличием в положении 4 *симм*-триазинового кольца электроноакцепторной  $OCH_2CN$ -группы, отрицательная индукция которой уменьшает электронную плотность ядра триазина,  $C-Cl$ -связь становится более полярной, вследствие чего повышается подвижность хлора:



Эти соображения подтверждаются данными литературы [2], свидетельствующими о повышении активности атома хлора под влиянием алкоксигруппы. Так, например, при изучении реакции гидролиза 2-алкокси-4,6-дихлор- и 2-алкилтио-4,6-дихлорпроизводных *симм*-триазина установлено, что атом хлора в этих соединениях более подвижен, чем у алкиламинопроизводных.

Синтезированные IV под действием водного раствора едкого кали образуют ожидаемые кислоты V:

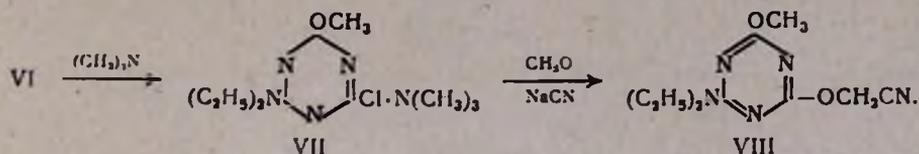


Строение полученных кислот также подтверждено ИК спектроскопически: найдены полосы поглощения при частотах, характерных для групп:  $C=O$   $1663$ ,  $OH$ — $3490$ ,  $OH$  в кислотах  $3299\text{ см}^{-1}$ .

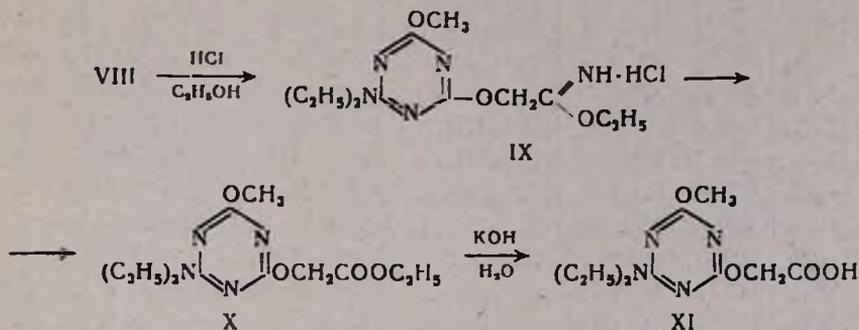
Испытание этих соединений показало, что они являются стимуляторами роста и развития растений. Активность 2-окси-6-диэтиламино-*симм*-триазинил-4-оксипукусной кислоты в известной мере выше, чем активность ранее синтезированной 4,6-бис-диэтиламино-*симм*-триазинил-2-оксипукусной кислоты [1].

Нами были продолжены изыскания по выявлению активаторов роста растений среди производных *симм*-триазина. С целью получения соединений, в которых липофильная алкоксильная группа сочеталась бы с аминной функцией, из 4-хлор-2-метокси-6-диэтиламино-*симм*-триазина (VI) был синтезирован хлористый триметиламмоний-2-метокси-6-диэтиламино-*симм*-триазинил-4 (VII). Последний под действием циан-

метилирующей смеси образует 4-цианметилокси-2-метокси-6-диэтил-амино-симм-триазин (VIII):



VIII был превращен в соответствующую кислоту с применением реакции Пиннера и омылением образующегося при этом этилового эфира:

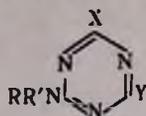


### Экспериментальная часть

*Хлористые триметиламмоний-2-хлор-(метокси)-6-алкил(диалкил)-амино-симм-триазинилы-4 (III и VII).* К 0,04 моля I и VI в 30 мл абсолютного эфира при охлаждении и перемешивании прибавляют 2,4 г (0,04 моля) триметиламина в 20 мл абсолютного эфира. Смесь оставляют на ночь, выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Получают II и VII (табл.).

*2-Окси(метокси)-4-цианметилокси-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины (IV и VIII).* К цианметилирующей смеси, полученной из 1,5 г (0,03 моля) цианистого натрия и 2,25 г (0,03 моля) 40%-ного формалина в 2 мл воды, при охлаждении и перемешивании по каплям прибавляют 0,025 моля II или VII, растворенного в 8 мл воды. Реакционную смесь перемешивают еще 2 часа при комнатной температуре, затем прибавляют 10 мл воды, осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе. Получают IV и VIII (табл.).

*2-Окси-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-4-оксиуксусные кислоты (V).* 0,01 моля IV и 0,62 г (0,011 моля) едкого кали в 6,2 мл воды при перемешивании нагревают при 100—110° в течение 20 минут. По окончании реакции смесь экстрагируют эфиром, отделяют водный слой и подкислением соляной кислотой pH раствора доводят до 4. Выпавший осадок V отфильтровывают и высушивают на воздухе (табл.).



| R                             | R'                            | X                | Y                                 | Молекулярная формула   | Выход, % | Т. пл., °С | Анализ, % |           |                 |           |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-----------------------------------|--|----------|------------|-----------|-----------|-----------------|-----------|
|                               |                               |                  |                                   |  |          |            | N         |           | Cl <sup>-</sup> |           |
|                               |                               |                  |                                   |  |          |            | найдено   | вычислено | найдено         | вычислено |
| H                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Cl               | Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>  | 80,7     | 112*       | 27,60     | 27,77     | 13,92           | 14,08     |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | Cl               | Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>  | 81,4     | 100*       | 27,52     | 27,77     | 13,70           | 14,08     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Cl               | Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> | 71,4     | 75—76*     | 25,44     | 25,00     | 12,44           | 12,64     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OCH <sub>3</sub> | Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O             | 83,3     | 130*       | 25,58     | 25,40     | 13,00           | 12,88     |
| H                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OH               | OCH <sub>2</sub> CN               | C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>    | 82,5     | 116—118    | 35,74     | 35,89     | —               | —         |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | OH               | OCH <sub>2</sub> CN               | C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>    | 89,4     | 114        | 36,24     | 35,89     | —               | —         |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OH               | OCH <sub>2</sub> CN               | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>   | 85,2     | 63—64      | 31,54     | 31,39     | —               | —         |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>2</sub> CN               | C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>  | 88,0     | 57—58      | 29,18     | 29,53     | —               | —         |
| H                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OH               | OCH <sub>2</sub> COOH             | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>   | 73,4     | 178        | 26,29     | 26,16     | —               | —         |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | OH               | OCH <sub>2</sub> COOH             | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>   | 56,0     | 160—162    | 26,38     | 26,16     | —               | —         |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OH               | OCH <sub>2</sub> COOH             | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>   | 70,6     | 85         | 22,92     | 23,14     | —               | —         |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>2</sub> COOH             | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>  | 83,3     | 119—121    | 21,52     | 21,87     | —               | —         |

\* Температура плавления.

*Гидрохлорид иминоэтилового эфира 2-метокси-6-диэтиламино-симм-триазинил-4-оксиуксусной кислоты (IX).* Через смесь 4,75 г (0,02 моля) соединения VIII и 1,2 г (0,026 моля) абсолютного этанола в 30 мл абсолютного эфира пропускают при охлаждении смесью лед—поваренная соль ток сухого хлористого водорода до насыщения. Оставляют на ночь, затем отфильтровывают выпавший гидрохлорид иминоэтилового эфира 2-метокси-6-диэтиламино-4-оксиуксусной кислоты (IX). Выход 6,4 г (75%), т. разл. 97—98°. Найдено %: N 21,62, Cl<sup>-</sup> 11,44. C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl. Вычислено %: N 21,90; Cl 11,11.

*Этиловый эфир 2-метокси-6-диэтиламино-симм-триазинил-4-оксиуксусной кислоты (X).* 3,5 г (0,011 моля) соединения IX растворяют в 10 мл воды и нейтрализуют содой. Эфир экстрагируют и высушивают над безводным сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме и получают 3,1 г (53,6%) X с т. кпп. 207°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5015. Найдено %: N 19,46, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: N 19,71.

*2-Метокси-6-диэтиламино-симм-триазинил-4-оксиуксусная кислота (XI).* Смесь 2 г (0,007 моля) X и 0,47 г (0,0084 моля) едкого кали в 2,7 мл воды перемешивают при комнатной температуре 2 часа (до исчезновения маслянистого слоя). По окончании реакции водный раствор

подкисляют и получают 1,5 г (83,3%) соединения XI с т. пл. 119—121° (бензол—гексан, 2:3). Найдено %: N 21,52.  $C_{10}H_{16}N_4O_4$ . Вычислено %: N 21,87.

**ՊԵՍՏԻՑԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ**

2-ՕՔՍԻ(ՄԵԹՕՔՍԻ)-6-ԱԿԻԼ(ՊԻԱԿԻԼ) ԱՄԻՆԱ-4-ՑԻԱՆՄԵԹԻԼՕՔՍԻ  
 սխմ-SPIԱԶԻՆՆԵՐ ԵՎ ԵՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Լ Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել է 2-քլոր(մեթօքսի)-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սխմ-տրի-ալինենի 4-տրիմեթիլամոնիումային քլորիդներին և ցիանմեթիլոզ խառնուրդի փոխադրման ռեակցիան, Հաստատվել է, որ նշված ռեակցիայի պայմաններում 2-քլոր-6-ալկիլ-(դիալկիլ)ամինա-սխմ-տրիալինենների 4-տրիմեթիլամոնիումային քլորիդները միաժամանակ ենթարկվում են և՛ ցիանմեթիլման և՛ հիդրոլիզի, առաջացնելով 2-օքսի-6-ալկիլ(դիալկիլ)-ամինա-4-ցիանմեթիլօքսի-սխմ-տրիալինեններ:

Ստացվել են նաև 2-օքսի(մեթօքսի)-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սխմ-տրիալինիլ-4-օքսիքսոցախաթթուներ. ուսումնասիրվել է նրանց ֆիզիոլոգիական ակտիվությունը:

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. В. В. Довлатян, К. А. Элизян, Арм. хим. ж. (в печати).  
 2. В. И. Мур., Усп. хим., 33, 185 (1964).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.41+546.46+620.193.42

КАУСТИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ  
 РАСТВОРОВ

VIII. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЙ-МАГНИЯ  
 МЕТОДАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Г. О. ГРИГОРЯН, Г. Г. МАРТИРОСЯН и О. В. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 27 I 1970

Изучены гидросиликаты магния и кальций-магния ( $\text{MeO} : \text{SiO}_2 = 1$ ), полученные при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов обожженными магнезитом и доломитом

Доказано, что синтезированные гидросиликаты—химические соединения: кальций-магний гидрометасиликат [предполагается юрупаит— $(\text{Ca}, \text{Mg})_6 \text{Si}_6 \text{O}_{17} (\text{OH})_2$ ] и гидрометасиликат магния, идентичный керолиту ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Установлено, что полученные гидрометасиликаты содержат адсорбированную и конституционную воду.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 12.

Ранее [1,2] нами были установлены условия получения гидросиликатов магния ( $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1$ ), и кальций-магния ( $\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 = 1$ ) при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов обожженными магнезитом и доломитом. В данной работе сделана попытка изучения фазового состава осадков, полученных при указанном процессе. Для изучения промытых и высушенных осадков был применен комплексный фазовый анализ.

*Гидрометасиликат магния.* Данные рентгенофазового анализа, приведенные в табл. 1, показывают, что гидрометасиликат магния, полученный при каустификации (образец А), идентичен с минералом керолитом ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [3] и с гидросиликатом магния ( $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 0,6:1$ ), синтезированным взаимодействием хлористого магния с тетраэтоксисиланом в среде спирта [4]. Полученный нами гидрометасиликат магния в основном имеет игольчатое строение [2], с показателем преломления 1,486, т. е. идентичен с  $\beta$ -керолитом [5].

Дифференциально-термический анализ гидрометасиликата магния (рис. 1) выявил четыре эндотермических эффекта при 100—300, 400—500, 500—680, 740—780° и один сильный экзотермический эффект с острым максимумом при 800°. Эндотермические эффекты соответствуют

выделению 1,07 мол. воды, содержащейся в молекуле гидрометасиликата магния ( $\text{CO}_2$  в осадке почти отсутствует), а экзотермический эффект соответствует превращению гидрометасиликата магния в энстатит ( $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ) [6] (табл. 1). Кривая термовесового анализа показывает, что при нагревании гидрометасиликата магния вода выделяется непрерывно до  $800^\circ$ . Количество воды, выделенной из каждой молекулы гидрометасиликата в интервалах температур  $100\text{--}300$ ,  $330\text{--}710$  и  $710\text{--}800^\circ$ , соответственно, составляет: 0,34, 0,58 и 0,1 моля.

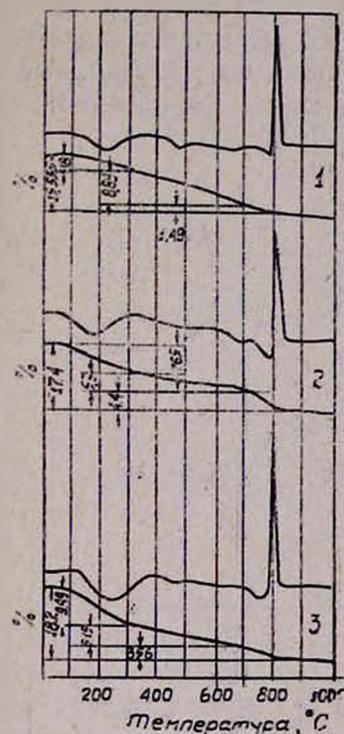


Рис. 1. Кривые ДТА и термовесового анализа гидрометасиликатов: 1 — магния; 2 — кальция; 3 — кальций—магния.

Таблица 1

Рентгенограмма образца А ( $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1$ )

| До прокаливания |     | После прокаливания при $900^\circ$ |     |       |     |
|-----------------|-----|------------------------------------|-----|-------|-----|
| $d/n$           | $J$ | $d/n$                              | $J$ | $d/n$ | $J$ |
| 4,450           | 5ш. | 4,284                              | 3   | 1,932 | 1   |
| 3,230           | 2ш. | 3,858                              | 3   | 1,774 | 3   |
| 2,590           | 8ш. | 3,463                              | 1   | 1,728 | 5   |
| 2,360           | 2   | 3,126                              | 8   | 1,605 | 8   |
| 2,100           | 1   | 2,825                              | 10  | 1,519 | 2   |
| 1,690           | 1   | 2,733                              | 1   | 1,472 | бш. |
| 1,530           | 10  | 2,473                              | 9ш. | 1,391 | 2   |
| 1,310           | 4   | 2,260                              | 2   |       |     |
| 1,007           | 2   | 2,106                              | 2ш. |       |     |
| 0,890           | 1   | 1,993                              | 1   |       |     |

Сопоставление данных дифференциально-термических анализов гидрометасиликатов магния, полученных путем каустификации и взаимодействием растворов хлористого магния с метасиликатом натрия, показало, что они отличаются только эндотермическим эффектом при  $400\text{--}500^\circ$ , который, по-видимому, соответствует дегидратации свободной гидроокиси магния.

Высушивая образец до постоянного веса при температурах, примерно соответствующих эндотермическим эффектам, выяснилось, что после сушки при  $200^\circ$  в каждом моле гидрометасиликата остается 0,66 мол. воды, при  $460^\circ\text{--}0,3$  мол. и при  $800^\circ\text{--}0$ . Эти данные, а также результаты дифференциально-термического анализа показывают, что

связь воды в гидрометасиликате магния имеет различный характер.

Для выяснения характера связи воды были изучены образцы, высушенные при различных температурах (110, 330, 700, 800°) методом ИК электроскопии. Данные, приведенные на рисунке 2, показывают, что полоса поглощения  $1600\text{ см}^{-1}$ , характерная для адсорбционной межслоевой воды [7], исчезает после сушки гидрометасиликата магния при 330°, а полоса поглощения  $3450\text{—}3640\text{ см}^{-1}$ , характерная для группы ОН, усиливается после сушки при 330° и становится незначительной при температуре выше 800°. Отсутствует полоса поглощения  $3730\text{ см}^{-1}$ , характерная для гидроокиси магния [8]. Из этого следует, что гидрометасиликат магния содержит как адсорбированную воду, находящуюся между слоями, так и конституционную, с природой связи, характерной для тоберморита и ксанотлита [7].

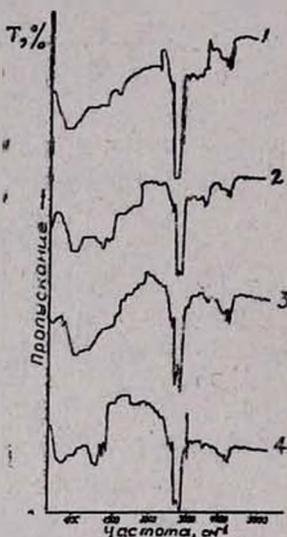


Рис. 2. ИК спектры кальций-магниевого гидрометасиликата, высушенного при температурах: 1—110; 2—330; 3—700; 4—800°.

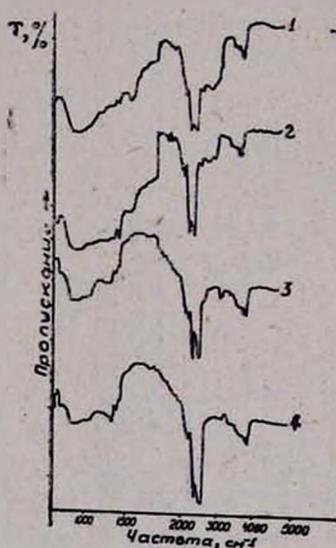


Рис. 3. ИК спектры кальций-магниевого гидрометасиликата, высушенного при температурах: 1—100; 2—350; 3—680; 4—800°.

**Кальций-магниевый гидрометасиликат.** Продукт, полученный при взаимодействии щелочно-кремнеземистого раствора с обожженным доломитом и по химическому составу соответствующий кальций-магниевому гидрометасиликату (образец Б), рентгенографически (табл. 2) не идентичен с тремолитом ( $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{OH}]_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ ) [6], гидрометасиликатом кальция [9] и магния (табл. 1) и их стехиометрической смесью (табл. 2). Образец полученного осадка, прокаленный при 900° (табл. 2), рентгенографически идентичен диопсиду [3]. Предполагается, что полученный кальций-магниевый гидрометасиликат представляет собой юрупанит

$(Ca, Mg)_6Si_6O_{17}(OH)_2$  [10], однако идентифицировать их было невозможно из-за отсутствия эталонных данных.

Таблица 2

Рентгенограммы образца Б и смеси гидрометасиликатов кальция и магния

| До прокаливании |    |           |     | После прокаливании при 900° |     |           |    |       |     |
|-----------------|----|-----------|-----|-----------------------------|-----|-----------|----|-------|-----|
| образец Б       |    | с м е с ь |     | образец Б                   |     | с м е с ь |    |       |     |
| d/n             | J  | d/n       | J   | d/n                         | J   | d/n       | J  | d/n   | J   |
| 3,620           | 1  | 2,592     | 3   | 3,278                       | 3   | 3,787     | 2  | 1,591 | 1ш. |
| 3,304           | 3  | 2,391     | 10  | 2,962                       | 10  | 3,420     | 1  | 1,469 | 1   |
| 3,014           | 10 | 2,170     | 1   | 2,491                       | 9   | 3,213     | 2  | 1,455 | 3   |
| 2,770           | 2  | 2,074     | 2   | 2,266                       | 1   | 2,932     | 10 | 1,371 | 1   |
| 2,083           | 2  | 1,440     | 2   | 2,178                       | 1   | 2,724     | 3  | 1,325 | 2   |
| 1,820           | 4  | 1,332     | 2ш. | 2,096                       | 1ш. | 2,465     | 7  | 1,294 | 1   |
| 1,660           | 2  | 1,215     | 8   | 2,022                       | 2   | 2,411     | 3  |       |     |
| 1,529           | 4  | 1,038     | 1ш. | 1,830                       | 1   | 2,301     | 1  |       |     |
| 1,480           | 1  |           |     | 1,743                       | 3   | 2,227     | 1  |       |     |
| 1,400           | 1  |           |     | 1,609                       | 8   | 2,142     | 1  |       |     |
| 1,307           | 1  |           |     | 1,494                       | 2   | 1,991     | 1  |       |     |
| 1,110           | 1  |           |     | 1,412                       | 5   | 1,893     | 1  |       |     |
| 0,938           | 1  |           |     | 1,316                       | 3   | 1,800     | 2  |       |     |
|                 |    |           |     | 1,269                       | 3   | 1,722     | 9  |       |     |
|                 |    |           |     | 1,237                       | 1   | 1,642     | 1  |       |     |

Дифференциально-термические и термовесовые кривые кальций-магниевого гидрометасиликата (рис. 1) показывают, что потери веса продолжают непрерывно до 1000°. Вода, содержащаяся в молекуле кальций-магниевого гидрометасиликата (2 мол.), выделяется при различных температурах (100—350; 350—700; 700—800°), а потеря веса при 800—1000° падает на долю CO<sub>2</sub>, выделившегося из CaCO<sub>3</sub>.

Исходя из идентичности термических кривых гидрометасиликатов магния, кальция и кальций-магния (рис. 1), а также и результатов исследования адсорбционных свойств гидрометасиликата кальция по методу БЭТ [11], можно предположить, что I и II эндотермические эффекты (100—350 и 350—700°) соответствуют выделению воды, адсорбированной соответственно в порах и между слоями, а вода выделившаяся при 700—800°, является конституционной.

В подтверждение сказанного осадок был высушен до постоянного веса при температурах, соответствующих эндотермическим эффектам. Полученные образцы исследовались химическим и ИК спектроскопическим методами. Данные химического анализа показывают, что после сушки при 100, 350, 680° количество воды в 1 молекуле гидросиликата снизилось до 2,1; 1,0; 0,45 мол., а в образце, высушенном при 800°, вода

отсутствует, т. е. характер связи воды в гидрометасиликате различен. Данные ИКС, приведенные на рисунке 3, показывают, что полоса поглощения  $1600 \text{ см}^{-1}$  исчезает после кушки при  $350^\circ$ , а полоса поглощения  $3450 \text{ см}^{-1}$ , при  $800^\circ$ . Таким образом, кальций-магниевый гидрометасиликат, полученный при каустификации, содержит как адсорбированную воду, находящуюся между слоями, так и конституционную с природой связи воды, характерной для тоберморита.

Исходя из идентичности гидрометасиликатов магния и кальций-магния с тоберморитом по характеру связи воды и ее выделению при нагревании, предполагается, что упомянутые гидрометасиликаты, подобно тобермориту [12], состоят из слоев кремнекислородных лент, между которыми находятся ионы магния или кальция и магния и часть воды.



Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок кальций-магниевый гидрометасиликата  $\times 17000$ .

Кальций-магниевый гидрометасиликат, подобно гидрометасиликату кальция, состоит из хлопьевидных агрегатов [2], однако отличается от него показателями преломления  $N_{\text{ср}} = 1,510$ , против  $1,534-1,537$ .

Кальций-магниевый гидрометасиликат с мольным соотношением  $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} = 1,1$  был исследован на электронном микроскопе ЭМ-5 методом суспензии при электрооптическом увеличении 4400 х. Образец состоит как из прозрачных, так и непрозрачных бесформенных зерен величиной в среднем около  $1 \mu$ . (рис. 4). Наименьшие частицы имеют размеры примерно  $0,1 \mu$ .

ՀԻՄՔԱՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻ ԿԱՌՆՍՏԻՖԻԿԱՑՈՒՄ

VIII. ՄԱԳՆԵՋԻՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ՄԱԳՆԵՋԻՈՒՄԻ ՀԻԳՐՈՍԿՈՒԿԱՏՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ՅԻՋԻԿԱՔԻՄՆԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻՋԻ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

Գ. Զ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու ռ

Իենտղենսպրաֆիական, դիֆերենցիալ, թերմիկ, բյուրեղաօպտիկական և ինֆրակարմիր սպեկտրակոպիական կոմպլեքսային ֆազլոյին անալիզով ուսումնասիրվել են հիմքասիլիկատային լուծույթների կառուտիֆիկացմամբ ստացված մագնեզիումի և կալցիում-մագնեզիումի հիդրոսիլիկատները:

Պարզվել է, որ ստացված հիդրոսիլիկատները բիմիական միացութուններ են՝ կալցիում-մագնեզիումային հիդրոմեթասիլիկատ (ենթադրվում է յուրուպսիտ  $(Ca, Mg)_6Si_6O_{17}(OH)_2$ ) և մագնեզիումի հիդրոմեթասիլիկատ, որը նույնական է կերոլիտի  $(MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O)$  հետ:

Հաստատվել է, որ սինթեզված հիդրոմեթասիլիկատները ստրեբմորիտի նման պարունակում են ինչպես աղսորբված (միջշերտային), նույնպես և բիմիալիս միացած ջուր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Մ. Գ. Մանվելյան, *ЖПХ*, 39, 266 (1966); Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *ЖПХ*, 40, 36 (1967); Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Օ. Յ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 849 (1967).
2. Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 753 (1967).
3. A. S. T. M (*X-ray diffraction data Cards. Am. Soc. Testing Materials*), 1959.
4. J. Wiegmann, C. H. Horte, *Silicatechnik*, 11, 380 (1960).
5. S. Henln, O. Roblchet, *Clay Minerals Bulletin*, 2, 110 (1954).
6. В. И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат; Москва, 1957 г., стр. 488.
7. C. L. Kalousek, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 236 (1957).
8. З. А. Констант, А. Я. Вайвод. Изв. АН Латв. ССР, *сер. хим.*, № 1,5 (1965).
9. Գ. Ի. Մարտիրոսյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 454 (1967).
10. Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович. Твердение вяжущих при повышенных температурах. Стройиздат, Москва, 1965 г.
11. Т. В. Кржоян, Г. И. Микаелян. Изв. АН Арм. ССР, *ХН*, 11, 307 (1958).
12. H. D. Megaw, C. H. Kelsey, *Nature*, 117, 390 (1958).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 54-161.6+666.112.2

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ  $\text{SiO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$   
 И  $\text{SiO}_2\text{—La}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$

А. А. МАРГАРЯН, М. Г. МАНВЕЛЯН и Р. В. АКОПЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 1 III 1971

Высокая прозрачность в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра кварцевого стекла позволяет осуществлять генерацию стимулированного излучения, активированного ионами редкоземельных элементов, а также получать кварцевые светофильтры, применяемые в оптике и космонавтике [1—3].

Цель наших исследований—изыскание путей расширения областей стеклообразования окиси неодима и лантана в системах  $\text{SiO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2\text{—La}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$ .

Система  $\text{SiO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$  изучалась в вакуумной печи сопротивления ТВВ-4 и солнечной печи. Исследованию подвергались смеси синтетического аморфного кремнезема, получаемые комплексной переработкой нефелиновых сиенитов Армении в ИОНХ АН Армянской ССР, и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в следующих пропорциях:  $\text{SiO}_2\text{—}97,0 + 99,5$ ;  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—}0,5 + 3$  (вес. %).

Температура солнечной печи колебалась в пределах 2300—2500°. Между данными, полученными на гелиоустановке и на печи ТВВ-4, принципиальной разницы не наблюдается. Образцы, содержащие более 2,5 вес. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , получались неоднородными по составу всей массы, а образцы, содержащие не более 2 вес. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , —прозрачными, окрашенными в сиреневый цвет.

Сделан вывод о том, что на вид оптического спектра  $\text{Nd}^{3+}$  большое влияние оказывает не только симметрия локального окружения, но и характеры химических связей  $\text{Nd}^{3+}$  с лигандами.

Наши данные согласуются с работой [4], согласно которой неодим входит в решетку кварцевого стекла крайне неоднородно. По-видимому, в области стекол системы  $\text{SiO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$  образуется собственная микрофаза, чем объясняется очень слабая интенсивность люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в кварцевом стекле.

Учитывая результаты [5—9], дальнейшие исследования нами проводились на образцах следующих составов:  $\text{SiO}_2\text{—}94\text{—}98$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—}3\text{—}4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—}1\text{—}2$  (вес. %).

Наличие в расплаве третьего компонента ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{AlF}_3$ ) даже в малых количествах снижает его вязкость. Показано [5], что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 2 вес. % незначительно влияет на ультрафиолетовую прозрачность кварцевого стекла. С другой стороны,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляет качества стеклообразователя с координационным числом четыре. Тетраэдры ( $\text{AlO}_4$ ) изотопно могут заменять ( $\text{SiO}_4$ ) в кристаллических силикатах и силикатных стеклах. Учитывая тесную взаимозависимость угла  $\text{Si—O—Si}$  и межатомного расстояния  $\text{Si—O}$ , можно предположить, что введение в состав кварцевого стекла окиси алюминия в ограниченных количествах образует в решетке неравноценные связи атомов кислорода, что приводит к разрыхлению жесткоковалентной матрицы кварцевой основы.

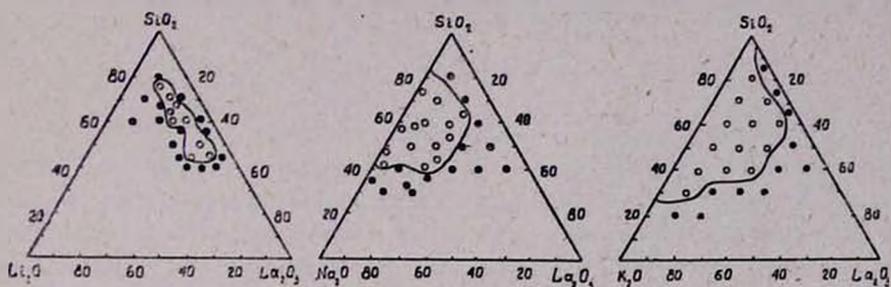


Рис. Концентрационные треугольники областей стеклообразования.  $\circ$  — стекло;  $\odot$  — част. кристалл;  $\bullet$  — кристалл.

Определены также области стеклообразования в системах  $\text{SiO}_2$ — $\text{La}_2\text{O}_3$ — $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ — $\text{La}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ — $\text{La}_2\text{O}_3$ — $\text{K}_2\text{O}$ , найдены в них границы кристаллизующихся составов (рис.).

В системе  $\text{SiO}_2$ — $\text{La}_2\text{O}_3$ — $\text{Li}_2\text{O}$  стекло образуется в узкой области составов, смещенной в сторону  $\text{SiO}_2$ — $\text{La}_2\text{O}_3$ . Содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  колеблется в пределах 8—18 вес. %.

В системе  $\text{SiO}_2$ — $\text{La}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{O}$  область стеклообразования больше, чем в литиевой, смещена в сторону  $\text{SiO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$ .  $\text{Na}_2\text{O}$  составляет 12—50, максимальное содержание  $\text{La}_2\text{O}_3$  — 20 вес. %. В этой системе в области составов  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2$  стекло образуется в пределах  $\text{Na}_2\text{O}$  — 20 — 50 и  $\text{SiO}_2$  — 50 — 80 вес. %. В третьей системе  $\text{SiO}_2$ — $\text{La}_2\text{O}_3$ — $\text{K}_2\text{O}$  имеется широкая область стеклообразования, которая расширяется в ряду  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ . Увеличение силы поля модификатора ( $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ ) ведет к росту степени ковалентности связей стеклообразователь — лиганд — модификатор. Влияние модификатора в стеклах проявляется, как правило, через тетраэдрические узлы стеклообразователей, т. е. стеклообразователь — лиганд.

Чем прочнее связь стеклообразователь — лиганд — модификатор, тем более вероятен вариант наименьшего энергетического состояния системы, что характерно в основном для кристаллических композиций. В действительности, литиевая система находится энергетически в более выгодном положении, чем натриевая и калиевая, о чем свидетельствуют границы стеклообразования.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Ф. Бурмистров, И. А. Жмырева, А. А. Каленов, В. П. Колобков, В. Т. Корнез, П. И. Кудряшов, ЖПС, 10, 73 (1966).
2. E. F. James, W. J. Alexander, Brit. pat., № 1036726 (1966).
3. Конай Сигэмаца, Тогава Эйдзи, Яп. пат., № 2638 (1966).
4. А. В. Амосов, В. К. Захаров, Г. Т. Петровский, Т. И. Прохорова, Д. М. Юдин, ЖПС., 11, 742 (1969).
5. Б. В. Тарасов, Л. Н. Козлова, Г. А. Юманкина, Материалы к Всес. симпозиуму по исследованию новых стеклообразных систем и стекол на их основе, Минск, 1967.
6. G. R. Levi, G. Petronel, Z. Kristallogr., 92, 190 (1935).
7. В. Эйтель, Физическая химия силикатов, Изд. ИЛ, Москва, 1962.
8. J. F. MacDowall, G. H. Beall, J. Amer. Ceram. Soc., 52, 17 (1969).
9. А. А. Маргарян, А. Ф. Мелик-Ахназарян, А. Б. Погосян-Мелконян, «Промышленность Армении», № 6, (1971).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

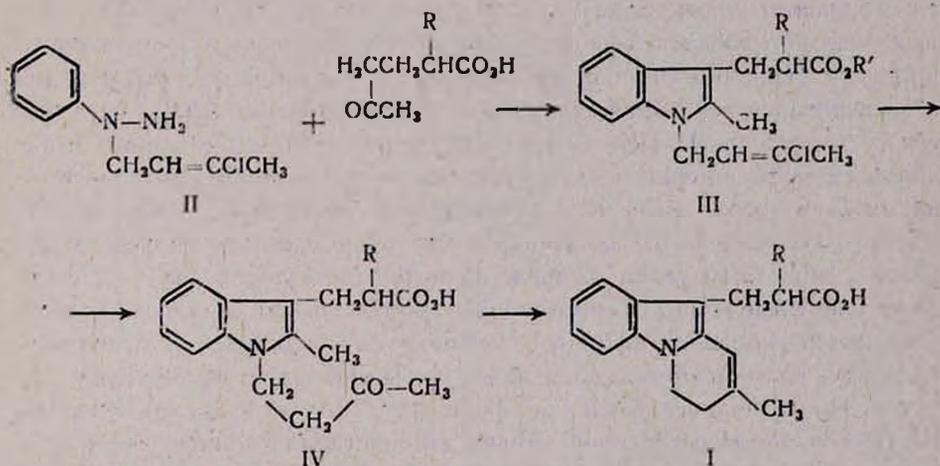
XXXIV.  $\alpha$ -АЛКИЛ- $\beta$ -[8-МЕТИЛ-6,7-ДИГИДРОПИРИДО(1,2-а)ИНДОЛИЛ-10]-ПРОПИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Ж. Г. АКОПЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 20 V 1971

В отличие от соединений карболинового строения, производные пиридо(1,2-а)индола мало изучены, что, по-видимому, объясняется их малой доступностью. Описываемые ниже  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -[8-метил-6,7-дигидропиридо(1,2-а)индолил-10]пропионовые кислоты (I) синтезированы с целью последующего получения их некоторых производных, представляющих интерес с фармакологической точки зрения.



Исходным веществом в синтезе кислот (I) служил  $\alpha$ -(3-хлорпропил)фенилгидразин (II), полученный по рецепту [1]. Нам не удалось, однако, получить это вещество с выходом, указываемым названными авторами (81,8%). В рекомендуемых ими условиях соединение (II) получалось с выходами порядка 50%. Фишеровской конденсацией замещенного фенилгидразина (II) с  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -ацетилмасляными кислотами в спиртовом растворе серной кислоты и последующим щелочным гидролизом образующихся эфиров III, (R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) получены  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -(1- $\gamma$ -хлорпропил-2-метил-индолил-3)пропионовые кислоты (III, R' = H); кис-

лоты III ( $R'=H$ ) выделены в виде темно-окрашенных вязких масел, для которых, однако, удалось получить удовлетворительные аналитические данные. Серноокислотный гидролиз соединений III ( $R'=H$ ), вопреки ожиданиям, не сопровождался циклизацией образующихся кетокислот IV, которые также оказались густыми маслообразными веществами. Их циклизацию в I удалось осуществить нагреванием с водной щелочью.

Строение кислот I, на примере соединения с  $R=H$ , подтверждено спектроскопически: УФ спектр этой кислоты сходен со спектром 2-фенилиндола, имеющего родственный хромофор. В ИК спектре обнаружена широкая полоса поглощения в области 2500—3400 ( $OH$  в  $CO_2H$ ), поглощение при 1700 ( $CO$  в  $CO_2H$ ), 1635 (сопряж.  $C=C$  связь) и 1616  $cm^{-1}$  (ароматическое ядро).

### Экспериментальная часть

*$\alpha$ -Алкил- $\beta$ -(1- $\gamma'$ -хлоркротил-2-метилиндолил-3)пропионовые кислоты (III,  $R'=H$ ).* Смесь 12 г (0,06 моля) замещенного фенилгидразина II, 0,06 моля  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -ацетилмасляной кислоты, 65 мл безводного спирта и 5 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 18 часов, после чего отгонялась большая часть спирта и остаток, охлажденный до комнатной температуры, смешивался с большим количеством воды. Маслообразный слой отделялся, водный—экстрагировался эфиром, который присоединялся к основному продукту. Эфирный раствор промывался раствором соды, затем водой и высушивался серноокислым натрием. После удаления эфира оставшееся густое масло III ( $R'=C_2H_5$ ) смешивалось с 50 мл 10%-ного метанольного раствора едкого кали, смесь кипятилась с обратным холодильником 5—6 часов, после чего прибавлялось 50 мл воды и метанол отгонялся. Охлажденный щелочной раствор промывался эфиром, кипятился с животным углем и, после фильтрования, подкислялся соляной кислотой. Выделившееся маслообразное вещество отделялось, водный слой экстрагировался эфиром, экстракт присоединялся к основному продукту, раствор промывался водой и высушивался серноокислым натрием. После полного удаления эфира остается густое масло. Кислоты III ( $R'=H$ ,  $R=H$  и  $CH_3$ ) при стоянии закристаллизовались; после промывания петролевым эфиром получены кристаллы светло-розового цвета (табл. II).

*$\alpha$ -Алкил- $\beta$ -(1- $\gamma'$ -кетобутил-2-метилиндолил-3)пропионовые кислоты (IV).* К 0,03 моля кислоты III ( $R'=H$ ) при помешивании постепенно прибавлялось 90 мл серной кислоты с уд. весом 1,74; прибавление кислоты сопровождалось выделением хлористого водорода. Время от времени помешиваемая смесь оставлялась при комнатной температуре на двое суток, после чего сливалась на лед. Выделившийся маслообразный слой отделялся, водный—экстрагировался эфиром, который присоединялся к основному продукту, раствор промывался водой и высуши-

Таблица 1

| III<br>(R'=H),<br>R           | Выход, % | Молекулярная<br>формула                            | А н а л и з, % |      |      |                   |      |      |
|-------------------------------|----------|--|----------------|------|------|-------------------|------|------|
|                               |          |  | н а й д е н о  |      |      | в ы ч и с л е н о |      |      |
|                               |          |  | С              | Н    | Н    | С                 | Н    | Н    |
| H                             | 58,0*    | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> NCI | 65,96          | 6,32 | 4,62 | 65,86             | 6,17 | 4,80 |
| CH <sub>3</sub>               | 65,4**   | C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> NCI | 66,65          | 7,01 | 4,35 | 66,77             | 6,54 | 4,58 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 53,9     | C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> NCI | 67,40          | 7,11 | 3,99 | 67,60             | 6,88 | 4,38 |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 61,9     | C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> NCI | 68,47          | 7,29 | 4,17 | 68,36             | 7,19 | 4,19 |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 60,0     | C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> NCI | 69,42          | 7,79 | 4,16 | 69,06             | 7,48 | 4,12 |

\* Т. пл. 91—92°.

\*\* Т. пл. 116—117°.

вался сернокислым натрием. Остаток после удаления эфира растворялся в сухом бензоле и раствор пропускался через колонку с окисью алюминия. После полного удаления бензола кетокислота IV (R=H) получена в виде светло-кремовых кристаллов, а остальные кислоты IV оказались вязкими маслами (табл. 2).

Таблица 2

| IV,<br>R                      | Выход, % | Молекулярная<br>формула                          | А н а л и з, % |      |      |                   |      |      |
|-------------------------------|----------|--|----------------|------|------|-------------------|------|------|
|                               |          |  | н а й д е н о  |      |      | в ы ч и с л е н о |      |      |
|                               |          |  | С              | Н    | Н    | С                 | Н    | Н    |
| H                             | 54,6*    | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> N | 70,66          | 7,16 | 5,50 | 70,32             | 6,95 | 5,12 |
| CH <sub>3</sub>               | 57,3     | C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N | 70,71          | 7,10 | 5,09 | 71,08             | 7,31 | 4,87 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 58,3     | C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> N | 71,54          | 8,01 | 4,38 | 71,76             | 7,64 | 4,65 |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 56,4     | C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> N | 72,18          | 7,99 | 4,48 | 72,38             | 7,93 | 4,44 |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 56,4     | C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> N | 72,63          | 8,59 | 4,46 | 72,94             | 8,20 | 4,25 |

\* Т. пл. 94—95°.

*α*-Алкил-β-[8-метил-6,7-дигидропиридо(1,2-а)индолил-10]пропионо-вые кислоты (I). Смесь 0,006 моля кетокислоты IV и 30 мл 5%-ного раствора едкого натра кипятилась с обратным холодильником 5—6 часов. Охлажденный щелочной раствор после фильтрования подкислялся соляной кислотой. Выделившийся маслообразный слой отделялся, водный—экстрагировался эфиром, присоединившимся к основному продукту. Эфирный раствор промывался водой и высушивался сернокислым натрием. После удаления эфира кристаллический или маслообразный остаток обрабатывался смесью эфира с петролевым эфиром. Кислоты I получались в виде кристаллов кремового цвета (табл. 3).

Таблица 3

| 1.       | Выход, % | Т. пл., °С | Молекулярная формула          | А н а л и з. % |      |      |                   |      |      |
|----------|----------|------------|-------------------------------|----------------|------|------|-------------------|------|------|
|          |          |            |                               | най д е н о    |      |      | в ы ч и с л е н о |      |      |
|          |          |            |                               | С              | Н    | Н    | С                 | Н    | Н    |
| H        | 81,0     | 125—126    | $C_{16}H_{17}O_2N$            | 75,57          | 6,89 | 5,64 | 75,29             | 6,66 | 5,49 |
| $CH_3$   | 64,3     | 75—76      | $C_{17}H_{19}O_2N$            | 75,58          | 7,52 | 5,30 | 75,83             | 7,06 | 5,20 |
| $C_2H_5$ | 62,5     | 82—83      | $C_{18}H_{21}O_2N \cdot H_2O$ | 71,90          | 7,94 | 4,45 | 71,76             | 7,64 | 4,65 |
| $C_3H_7$ | 60,5     | 89—90      | $C_{19}H_{23}O_2N$            | 76,80          | 7,80 | 4,79 | 76,76             | 7,74 | 4,71 |
| $C_4H_9$ | 61,6     | 101—102    | $C_{20}H_{25}O_2N$            | 76,79          | 8,40 | 4,58 | 77,17             | 8,03 | 4,50 |

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 23, 61 (1970).



*Оксиэтиламид  $\alpha$ -метил- $\beta'$ -метоксипропионовой кислоты (II,  $R=CH_3$ )* получали аналогично из метоксиэфира I ( $R=CH_3$ ) [4]. Выход 85,1%; т. кип. 150—151°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4680;  $d_4^{20}$  1,0901. Найдено %: N 8,41;  $MR_D$  41,11.  $C_7H_{15}O_2N$ . Вычислено %: N 8,69;  $MR_D$  41,31.

*$\beta$ -Хлорэтиламид  $\beta'$ -метоксипропионовой кислоты (III,  $R=H$ )* К смеси 22 г метоксиамида II ( $R=H$ ) и 22 мл бензола прибавляли 18 г хлористого тионила так, чтобы температура не превышала 35°, после чего перемешивание продолжали 4 часа. После удаления бензола и промывки остатка гексаном получено 24 г (96,9%) бесцветных кристаллов с т. пл. 51—53°. Найдено %: Cl 21,48.  $C_6H_{12}O_2NCl$ . Вычислено %: Cl 21,45.

*$\beta$ -Хлорэтиламид  $\alpha$ -метил- $\beta'$ -метоксипропионовой кислоты (III,  $R=CH_3$ )* получили аналогично из метоксиамида II ( $R=CH_3$ ). Выход 76,5%; т. кип. 118—120°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4752;  $d_4^{20}$  1,1243. Найдено %: Cl 19,75;  $MR_D$  45,00.  $C_7H_{14}O_2NCl$ . Вычислено %: Cl 19,76;  $MR_D$  44,65.

*2-( $\beta$ -Метоксиэтил)оксазолин (IV,  $R=H$ )*. Смесь 23,5 г хлорэтиламида III ( $R=H$ ), 9 г метилата натрия и 100 мл сухого бензола перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. После обычной обработки продукт перегнали в вакууме. Выход 15,5 г (84,6%); т. кип. 71°/11 мм;  $n_D^{20}$  1,4515;  $d_4^{20}$  1,0338. Найдено %: N 11,00;  $MR_D$  33,67,  $C_6H_{11}O_2N$ . Вычислено %: N 10,84;  $MR_D$  33,81.

*2-( $\alpha$ -Метил- $\beta$ -метоксиэтил)оксазолин (IV,  $R=CH_3$ )* получили аналогично из хлорэтиламида III ( $R=CH_3$ ). Выход 68,8%; т. кип. 76—77°/12 мм;  $n_D^{20}$  1,4457;  $d_4^{20}$  1,0186. Найдено %: N 10,45;  $MR_D$  37,46.  $C_7H_{13}O_2N$ . Вычислено %: N 9,69;  $MR_D$  38,46.

*2-Винилоксазолин (V,  $R=H$ )*. а) 6,1 г оксазолина IV ( $R=H$ ) и 0,5 г порошкообразного едкого натра нагревали в колбе для перегонки при 110—130° в вакууме (120—130 мм) таким образом, чтобы расщепившийся продукт медленно отгонялся. Выход 3,7 г (81,2%); т. кип. 37—38°/14 мм;  $n_D^{20}$  1,4799;  $d_4^{20}$  1,0221 [3].

б) Смесь 16,6 г хлорэтиламида III ( $R=H$ ) диэтиленгликолята натрия, полученного растворением 2,8 г натрия в 40 г диэтиленгликоля, нагревали в колбе для перегонки при 140—160° в вакууме (120—130 мм). После повторной перегонки отгона получено 6,6 г (68,1%) 2-винилоксазолина.

*2-Изопропенилоксазолин (V,  $R=CH_3$ )* получили аналогично из оксазолина IV ( $R=CH_3$ ) и хлорэтиламида III ( $R=CH_3$ ) с выходами 74,7 и 67,5%, соответственно; т. кип. 51—52°/18 мм;  $n_D^{20}$  1,4795;  $d_4^{20}$  1,003 [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Дарбинян, А. Х. Махмудян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 22, 421 (1969).
2. Э. Г. Дарбинян, А. Х. Махмудян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 22, 508 (1969).
3. W. Seeltger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Felner, R. Nehring, W. Theil, H. Hellmann, Ang. Chem., 78, 913 (1966).
4. C. F. Koelsh, J. Am. Chem. Soc., 65, 437 (1943).

**Ըճգիւմուր և Ծիգիկուպեք Բիմիւս**

- 2. Կ Դաւրյան, Ռ. Վ. Տիխոնյուկ — Ջրածնի քիմիական աղբյուրներ՝ էլեկտրաքիմիական ղեկարարների համար: IV. Համեմատաբար բարձր ճնշման տակ մեթանայի փոխարկման ուսումնասիրութիւն . . . . . 957
- Ա. Ջ Հակոբյան, Յու. Պ. Տառլակով, Ա. Մ. Շեվյակով, Ա. Ա. Կոստանյան —  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{BeO}$ — $\text{GeO}_2$  և  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{BaO}$ — $\text{GeO}_2$  ապակիների ինֆրակարմիր սպեկտրները . . . . . 958

**Անօրգանական և անալիտիկ Բիմիւս**

- 2. Դ. Բաբայան, Կ. Ա. Տեր-Առաքելյան — Հազվագոյտ ալկալիական մետաղների ֆտորալյուսմինտաներ պարունակող համակարգի ֆիզիկա-քիմիական հետազոտութիւններ: IV.  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Cs}_3\text{AlF}_6$  եռակի սխտեմի մի շարք կարլածքների հալման ղեպրամները . . . . . 960
- Վ. Մ. Թառայան, Ե. Ն. Հովսեփյան, Ա. Ա. Պետրոսյան — Ուրանի (VI) էքստրակցիան հիմնային ներկանյութ՝ ալիբիդինային նարնջադույն  $\text{NO}$ -ի միջոցով . . . . . 968

**Օրգանական Բիմիւս**

- Դ. Թ. Մարտիրոսյան, Է. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան —  $\beta$ , $\gamma$ -2հազեցած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ: XIII. Ալկալիական մետաղների ազդեցութեամբ  $\beta$ , $\gamma$ -2հազեցած ամինների իզոմերացումը էնամինների . . . . . 971
- Յ. Ա. Մարտիրոսյան, Ռ. Մ. Իսպիրյան, Վ. Հ. Բաբայան — 2-Ֆլոր-3-մեթիլլուուազիեն -1,3-ի կոնդենսումը 2հազեցած ալկինիլ և դեալկիլդիէնիլ կետոնների հետ . . . . . 975
- Գ. Մ. Պողոսյան, Լ. Մ. Հակոբյան, Վ. Ս. Ասլամսզյան, Ս. Գ. Մացոյան — Ստիրոլի ածանցյալներ: XXV. 2-Վինիլ-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթանների սինթեզ և պոլիմերացում . . . . . 978

**Ա. Լ. Մնջոյան**, Տ. Ռ. Հակոբյան — Հետազոտութիւններ ամինների սինթեզի ընդարձակում: XX. Մի քանի երրորդային ամինների սինթեզ . . . . . 983

2. Ա. Հարոյան, Մ. Ա. Իրադյան — N-երկ- և- N,N'-բառատեղակալված բուտիլենդի-ամիններ . . . . . 987

**Ա. Լ. Մնջոյան**, Լ. Շ. Պիրսնով, Մ. Թ. Բիսիյան — Իզոքինոլինի ածանցյալներ: VII. N-Տեղակալված 1-մեթիլ-6,7-գլիմեթօքսի-1,2,3,4-տետրահիդրոիզոքինոլիններ . . . . . 995

Ա. Փ. Բոյալսյան, Լ. Լ. Հովհաննիսյան, Գ. Տ. Թաղևոսյան — Տեղակալված ցիւ- $(1H)$ -2,3,4,5,6a,6,7,11b-օկտահիդրոնաֆթ(1,2-c)-ալկալիններ . . . . . 1000

2. Ա. Հարոյան, Ռ. Գ. Մելիք-Օհանջանյան — Պիրիմիդինի ածանցյալներ: XXV. 2-(4'- $\text{N}$ -ալկոքսիբենզիլ)-6-բլոր-8-մեթիլ- և -6-օքսիպոլիմերի սինթեզ . . . . . 1008

Վ. Վ. Դովլարյան, Կ. Ա. Էլիազյան — Պետտիցիդներ սինթեզ. 2-Օքսի(մեթօքսի)-6-ալիլ(դիալիլ)ամինա-4-ցիանմեթիլօքսի-սիմ-տրիազիններ և նրանց մի քանի փոխարկումները . . . . . 1011

**Քիմիական օնթոնոլոգիա**

Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Օ. Վ. Գրիգորյան — Հիմքստիլիկաալին լուծույթների կառուսիֆիկացումը: VIII. Մազնիդիումի և կալցիում-մազնիդիումի հիդրօսիլիկատների ուսումնասիրութիւն և ֆիզիկա-քիմիական անալիզի մեթոդներով . . . . . 1016

**Կարճ հազորումներ**

Ա. Ա. Մարգարյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ռ. Վ. Հակոբյան — Ապակազոյացում  $\text{SiO}_2$ — $\text{Nd}_2\text{O}_3$  և  $\text{SiO}_2$ — $\text{La}_2\text{O}_3$ — $\text{R}_2\text{O}$  համակարգերում . . . . . 1022

|  |      |
|--|------|
| ժ. Գ. Հակոբյան, Գ. Տ. Թադևոսյան — Ինդուլի ամանյալների XXXIV. 2-Ալիլ-3-<br>-[8-մեթիլ-6,7-դիհիդրոպիրիմիլ-10]-պրոպիոնալդեհիդներ . . . . .   | 1023 |
| Է. Գ. Կարրիջյան, Գ. Լ. Էլիսայան, Մ. Գ. Սահակյան, Ս. Գ. Մարտյան — Ալիլների<br>ամանյալների ու նրանց էիման վրա պոլիմերների սինթեզ, XI. 2-Վինիլ- և<br>2-իդրոպրոպիլթիոբառյուրիների սինթեզ . . . . . | 1029 |

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

### Общая и физическая химия

|   |     |
|---|-----|
| Օ. Կ. Դավթյան, Բ. Վ. Կիսլոյկո — Химические источники водорода для электро-<br>химических генераторов. IV. Исследование конверсии метанола при по-<br>вышенном давлении . . . . .                          | 951 |
| Ա. Դ. Առուսյան, Յ. Ս. Կարապետյան, Ա. Մ. Շեյնյան, Կ. Ա. Կոստյան — Инфра-<br>красные спектры $\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$ և $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{GeO}_2$ стекол . . . . . | 956 |

### Неорганическая и аналитическая химия

|   |     |
|---|-----|
| Գ. Գ. Բաբայան, Կ. Ա. Կարապետյան — Физико-химические исследования сис-<br>темы фторалюминатов редких щелочных металлов. IV. Диаграммы плав-<br>кости ряда разрезов тройной системы $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{Rb}_3\text{AlF}_6-\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ . . . . . | 960 |
| Վ. Մ. Կարապետյան, Ե. Ն. Օսեպյան, Ա. Ա. Կարապետյան — Экстракция урана(VI) основ-<br>ным красителем «акридиновым оранжевым $\text{NO}^+$ » . . . . .  | 966 |

### Органическая химия

|   |     |
|---|-----|
| Գ. Կ. Կարապետյան, Յ. Ա. Կարապետյան, Ա. Կ. Կարապետյան — Синтез и превращения 3,7-<br>-непредельных аминов. XIII. Изомеризация 3,7-непредельных аминов в<br>енамины под действием щелочных металлов . . . . . | 971 |
| Փ. Ա. Կարապետյան, Բ. Մ. Կարապետյան, Վ. Օ. Կարապետյան — Конденсация 2-хлор-3-ме-<br>тилбутадисна-1,3 с 2,5-ненасыщенными кетонами . . . . .  | 975 |
| Գ. Մ. Կարապետյան, Լ. Մ. Առուսյան, Վ. Ս. Առուսյան, Ս. Գ. Կարապետյան — Производные<br>стирола. XXV. Синтез и полимеризация некоторых 2-винил-4'-алкоксиди-<br>фенилметанов . . . . .                          | 978 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Ա. Լ. Կարապետյան</b> , Կ. Ս. Առուսյան — Исследования в области синтеза аминов.<br>XX. Синтез некоторых третичных аминов . . . . . | 983 |
|--|-----|

|  |     |
|--|-----|
| Ա. Ա. Կարապետյան, Մ. Ա. Կարապետյան — N-Ди- и N,N'-тетразамещенные бутилендиамины | 987 |
|--|-----|

|   |     |
|---|-----|
| <b>Ա. Լ. Կարապետյան</b> , Լ. Մ. Կարապետյան, Մ. Կ. Կարապետյան — Производные изохи-<br>нолина. VII. N-Замещенные 1-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохи-<br>нолины . . . . . | 995 |
|---|-----|

|   |      |
|---|------|
| Ա. Ս. Կարապետյան, Լ. Լ. Կարապետյան, Գ. Կ. Կարապետյան — Замещенные цис-(1Н)-2,3,4,<br>5,5a,6,7,11b-октагидронафт(1,2-с)ацетилены . . . . . | 1000 |
|---|------|

|  |      |
|--|------|
| Ա. Ա. Կարապետյան, Բ. Գ. Կարապետյան — Производные пиримидина. XXV. Синтез<br>2-(4'-алкоксбензил)-6-хлор-8-метил- и -6-оксипуринов . . . . . | 1006 |
|--|------|

|   |      |
|---|------|
| Վ. Վ. Կարապետյան, Կ. Ա. Կարապետյան — Синтез пестицидов. 2-Окси(метокси)-6-ал-<br>кил (диалкил)амино-4-цианметилокси-симм-триазины и некоторые их пре-<br>вращения . . . . . | 1011 |
|---|------|

### Химическая технология

|   |      |
|---|------|
| Գ. Օ. Կարապետյան, Գ. Գ. Կարապետյան, Օ. Վ. Կարապետյան — Каустификация щелочно-<br>кремнеземистых растворов. VIII. Изучение гидросиликатов магния и каль-<br>ций-магния методами физико-химического анализа . . . . . | 1016 |
|---|------|

Краткие сообщения

|   |      |
|---|------|
| <i>А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, Р. В. Акопян</i> — Стеклообразование в системах $\text{SiO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{—La}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$ . . . . . | 1022 |
| <i>Ж. Г. Акопян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные индола. XXXIV. $\alpha$ -Алкил-5-[8-метил-6,7-дигидропиридо(1,2-а)индолиа-10]пропионовые кислоты . . . . .                               | 1025 |
| <i>Э. Г. Дарбинян, Г. А. Элиазян, М. Г. Восканян, С. Г. Мацюян</i> — Синтез производных азолов и полимеров на их основе. XI. Синтез 2-винил- и 2-изопропенилоксазолинов . . . . .           | 1029 |

C O N T E N T S .

General and Physical Chemistry

|  |     |
|--|-----|
| <i>И. К. Давтян, Р. В. Тikhonyuk</i> — Chemical Sources of Hydrogen for Electrochemical Generators. IV. Methanol Conversion at High Pressure . . . . .                         | 951 |
| <i>А. Д. Hakopian, Yu. P. Tarlakov, A. M. Shevyakov, K. A. Kostanian</i> — IR-Spectra of $\text{Al}_2\text{O—BeO—GeO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O—BaO—GeO}_2$ Glasses . . . . . | 960 |

Inorganic and Analytical Chemistry

|   |     |
|---|-----|
| <i>И. Г. Babayan, K. A. Ter-Arakellan</i> — Physico-Chemical Studies of Systems Consisting of Rare Alkali Metal Fluoroaluminates. IV. Melting Diagram of $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$ System . . . . . | 960 |
| <i>V. M. Tarayan, Ye. N. Hovseplian, A. A. Petrossian</i> — Extraction of Uranium(VI) by „Acridine Orange $\text{NO}^+$ “ . . . . .   | 966 |

Organic Chemistry

|  |      |
|--|------|
| <i>G. T. Martirosian, E. A. Grigorian, A. T. Babayan</i> — Synthesis and Transformations of $\beta,\gamma$ -Unsaturated Amines. XIII. Isomerization of $\beta,\gamma$ -Unsaturated Amines to Enamines by Alkali Metals . . . . . | 971  |
| <i>F. A. Martirosian, R. M. Ispirian, V. H. Babayan</i> — Condensation of 2-Chloro-3-methylbutadiene-1,3 with $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones . . . . .  | 975  |
| <i>G. M. Poghosian, L. M. Hakopian, V. S. Aslamuzian, S. G. Matsoyan</i> — Styrene Derivatives. XXV. Synthesis and Polymerization of some 2-Vinyl-4'-alkoxydiphenylmethanes . . . . .  | 978  |
| <b>A. L. Mnjoyan</b> , <i>T. R. Hakopian</i> — Studies on Amine Synthesis. XX. Synthesis of some Tertiary Amines . . . . .   | 983  |
| <i>H. A. Haroyan, M. A. Iradlan</i> — N-Di- and N,N-Tetrasubstituted Butylenediamines . . . . .  | 987  |
| <b>A. L. Mnjoyan</b> , <i>L. Sh. Pirjanov, M. T. Bkhlan</i> — Isoquinoline Derivatives. VII. N-Substituted 1-Methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines . . . . .  | 995  |
| <i>A. P. Boyakhchian, L. L. Hovantssian, G. T. Tatevosian</i> — Substituted <i>cts</i> -(1H)-2,3,4,5,5a,6,7,11b-Octahydronaphth(1,2-c)azepins . . . . .  | 1000 |
| <i>H. A. Haroyan, R. G. Melik-Ohanjantian</i> — Pyrimidine Derivatives. XXV. Synthesis of 2-(4'-Alkoxybenzyl)-6-chloro-8-oxo-3-methylpurines . . . . .   | 1006 |
| <i>V. V. Doulatian, K. A. Ellazian</i> — Pesticide Synthesis. Synthesis and Transformations of 2-Oxy(methoxy)-6-alkyl(dialkyl)amino-4-cyanmethoxy-sim-triazines . . . . .  | 1011 |

## Chemical Technology

- G. H. Grigorian, G. G. Martirosian, H. V. Grigorian* — Caustification of Alkali Silicate Solutions. VIII. Study on Magnesium and Calcium Hydrosilicates by the Method of Physico-Chemical Analysis . . . . . 1016

## Short Communications

- A. A. Margarian, M. G. Manvelian, R. V. Hakopian* — Glass Formation in  $\text{SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  Systems . . . . . 1022
- Zh. G. Hakopian, G. T. Tatevossian* — Indole Derivatives. XXXIV.  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -[8-methyl-6,7-dihydropyrindo(1,2-a)indolyl-10]propionic Acids . . . . . 1025
- E. G. Darbinian, G. A. Ellazian, M. G. Voskanian, S. G. Matsoyan* — Synthesis of Azole Derivatives and Their Polymers. XI. 2-Vinyl- and 2-Isopropenyl-oxazolines . . . . . 1026