

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Թադևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Չալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրճոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Азбалаян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, Г. О. Григорян, С. А. Вартанян, Т. В. Кр-моян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Та-раян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. сек-ретарь), О. А. Чалтыкян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутьян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.4+547.316.4

ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОЛОС
 ПОГЛОЩЕНИЯ ИК СПЕКТРОВ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛ- И
 АЛЛИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. В. МУШЕГЯН и Ф. С. КИНОЯН

Ереванский государственный университет,
 Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 IX 1970

Исследованием интенсивностей кратных связей получены экспериментальные значения мольного погашения двойных и тройных связей некоторых сопряженных винил- и аллилацетиленовых карбинолов, хлоридов, бромидов и ацетоксисоединений.

Показано, что интенсивность тройной связи сильно зависит от характера замещенных групп; если у третичного углерода находится атом с неподеленной парой электронов, наблюдается сильное пространственное экранирование тройной связи.

Дано возможное объяснение этого эффекта.

Табл. 1, библиограф. ссылок 14.

Как известно, интенсивность ИК и КР спектров поглощения зависит от изменения дипольных моментов и поляризуемости групп, характеризующихся определенным распределением электронных плотностей, а также от геометрического строения данного соединения.

В литературе немало работ, посвященных изучению связи между реакционной способностью винилацетиленовых соединений и их ИК и КР спектрами, показывающих, что интенсивность поглощения двойных и тройных связей сильно зависит от электронного эффекта заместителей в винилацетиленовых углеводородах [1, 2, 3]. Так, например, электронодонорные свойства алкильных заместителей, находящихся в различных положениях винилацетиленовых систем, приводят к изменению интенсивности ИК полос ацетиленовых и винильных групп [1, 2].

Было найдено, что наличие электроноакцепторных атомов или групп как в ацетиленовых [4], так и винилацетиленовых и диацетиленовых системах [5], приводит к сильному увеличению интенсивности ИК поглощения кратных связей. Аналогичное явление наблюдается также у алкенилацетиленовых соединений, содержащих электроноакцепторные заместители, в то время как изомерные этинилацетиленовые соединения характеризуются слабыми полосами поглощения тройной связи. Наблюдаемое явление хорошо согласуется с экспериментальными данными относительно избирательного присоединения различных реагентов по отдельным кратным связям [1, 2].

Сильное изменение интенсивности кратных связей наблюдается также в тех случаях когда в α -положении относительно ацетиленовой или винильной группы находится атом с неподеленной парой электронов [6, 7]. Расчет электрооптических параметров таких систем приводит авторов к заключению, что имеет место взаимодействие меж-

ду неподделенными парами электронов с π -связью, приводящее к перераспределению электронной плотности.

В ранее опубликованных работах [8, 9] нами было обнаружено, что при полимеризации ряда винилацетиленовых карбинолов с увеличением объема алкильных групп у третичного углерода энергия водородных связей уменьшается. Одновременно нами наблюдалось, что наличие карбинольной группы в винилацетиленовых системах сильно уменьшает интенсивность поглощения тройной связи. Следовательно, можно предположить, что энергия водородных связей является не только функцией стерических факторов, но и полярности гидроксильных групп, влияющей также на интенсивность кратной связи. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что дипольные моменты ряда винилацетиленовых карбинолов [10] меняются незначительно при варьировании заместителей от метила к циклогексилу.

Из вышесказанного следует, что исследование интенсивности ИК полос поглощения кратных связей в винил- и аллилацетиленовых карбинолах, хлоридах, эфирах и ацетатах даст возможность объяснить так называемый эффект экранирования кратных связей, который тесно связан с реакционной способностью винилацетиленовых систем.

Экспериментальная часть

Работа выполнена на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре Hitachi —225. Спектральная ширина щели в областях 3000—3,15, 1700—2,85, 700—3,43 см^{-1} . Интенсивность поглощения была определена по максимуму и минимуму полос пропускания, при помощи которых найдены коэффициенты молярного погашения отдельных групп.

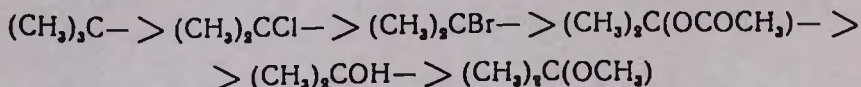
Обсуждение результатов

Результаты, приведенные в таблице, характеризуют основные частоты поглощения, а также молярные коэффициенты погашения, относящиеся к CH , $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ группам в винил- и аллилацетиленовых соединениях. Как видно из приведенных данных, частоты колебаний ацетиленовой и винильной группировок мало зависят от характера замещающих радикалов. Однако сопряжение сильно влияет на частоту винильной группы, которая снижается в пределах 30—40 см^{-1} , а для ацетиленовой связи смещение составляет 30—50 см^{-1} .

Более интересные закономерности получаются при сопоставлении интенсивностей кратных связей. Если принять за стандарт интенсивность ацетиленовой и винильной групп в трет-бутилвинилацетилене (XVII), то для всех сопряженных карбинолов получается сильное понижение интенсивности, которое изменяется в пределах от двух до трех единиц. Примерно такие же значения интенсивности получаются для метокси- и ацетоксигрупп, а для хлор- и бромзамещенных сопряженных систем интенсивность ацетиленовой связи чуть завышена. Интенсивность уменьшается в ряду:

Таблица

№ соединения	Соединение	$\nu_{\text{C-H}}, \text{CH}_2=\text{CH}_2, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{л/моль} \cdot \text{см}$	$\delta_{\text{C-H}}, \text{CH}_2=\text{CH}_2, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{л/моль} \cdot \text{см}$	$\delta_{\text{C-H}}, \text{CH}_2=\text{CH}_2, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{л/моль} \cdot \text{см}$	$\nu_{\text{C=C}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{л/моль} \cdot \text{см}$	$\nu_{\text{C=C}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{л/моль} \cdot \text{см}$
I	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	8	930	146	970	88	1605	56	2210	2,1
II	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3095	16	930	113	980	121	1600	43	2210	6,05
III	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3090	20	910	160	940 985	154 71	1640	74	2235	14,2
IV	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	8	920	151	970	126	1605	53	2210	2,9
V	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3090	19	910	180	985	57	1640	83	2235	13,7
VI	$(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	9	915	159	970	91	1605	65	2210	3,2
VII	$(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3090	16	915	151	940 990	119 80	1640	86	2235	13,6
VIII	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	19	920	127	970	86	1605	59	не обнаружено	
IX	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	11	930	150	980	68	1605	43	2225	5,45
X	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3095	34	920	191	990	101	1645	126	2240	21,2
XI	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCOCH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3110	14	920	85	950	154	1610	59	2210	2,8
XII	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCOCH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3090	31	920	126	955 990	51 64	1640	199	2240	13,6
XIII	$(\text{CH}_3)_2\text{CClC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3110	16	925	103	975	103	1612	50	2220	9,3
XIV	$(\text{CH}_3)_2\text{CClC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3095	38	915	187	990	93	1645	106	2240	40,4
XV	$(\text{CH}_3)_2\text{CBrC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	21	920	124	970	90	1610	73	2210	8,5
XVI	$(\text{CH}_3)_2\text{CBrC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3095	39	915	180	990	102	1640	205	2240	42,9
XVII	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	3100	22	920	119	980	77	1600	55	2210	47,7



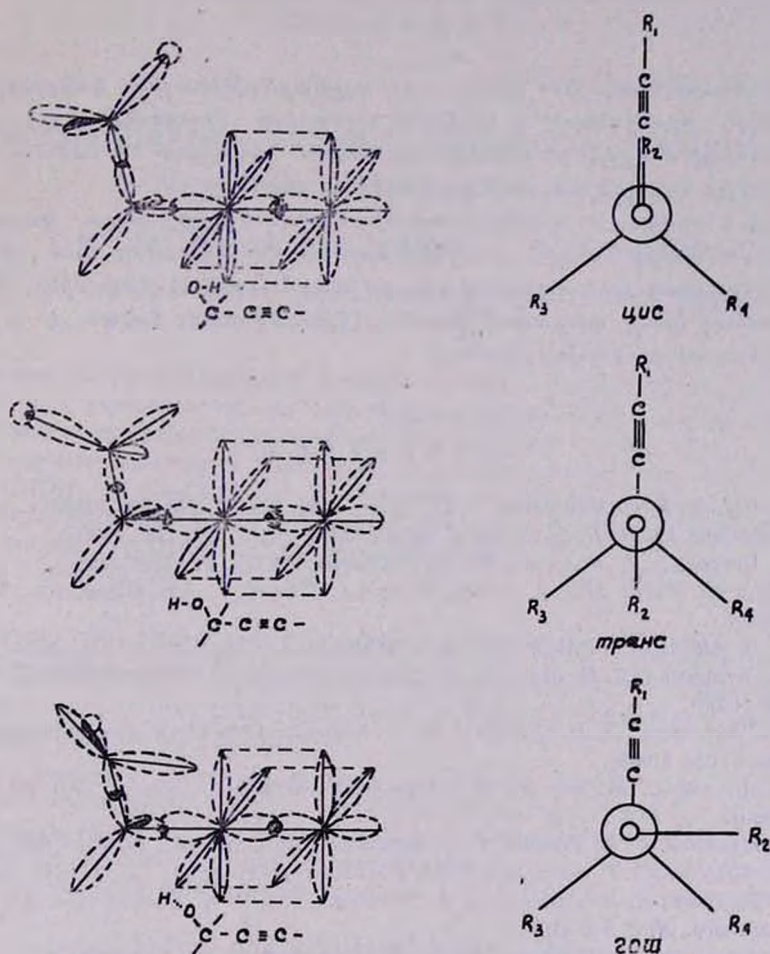
Как видим, сильное уменьшение интенсивности ацетиленовой связи наблюдается главным образом в тех случаях, когда у третичного углерода находится гетероатом с неподеленной парой электронов. Интенсивность винильной группы, несмотря на сопряжение в этом ряду, изменяется меньше. Если принять во внимание работы [11—12], то получается, что в основном изменяется интенсивность той непредельной группы, у которой находится гетероатом. Значение интенсивности тройной связи в аллилацетиленовых карбинолах тоже понижено. Это значение примерно в 6 раз больше по сравнению с сопряженными системами, что, естественно, можно приписать делокализации электронной плотности в названных системах. Интересно заметить, что интенсивность тройной связи в хлор- и бромаллилацетиленовых соединениях повышается и почти достигает предельного значения.

Исходя из литературных данных, а также из полученных нами количественных измерений, мы попытались дать возможное объяснение эффекту экранирования кратных связей гидроксильной группой. Известно, что межмолекулярная водородная связь может оказывать определенное действие на интенсивность кратных связей. Однако образующаяся межмолекулярная водородная связь в винилацетиленовых спиртах не влияет на интенсивность ацетиленовой связи. Это доказано отдельным опытом—определением интенсивности ацетиленовой связи в названных спиртах при бесконечном разбавлении в инертном растворителе. С другой стороны, к числу измеряемых веществ относятся такие соединения (VIII, IX, X, XI и т. д.), где исключается возможность образования водородной связи. Из сказанного следует, что явление «экранизации» носит чисто внутримолекулярный характер, где существенную роль должны играть индуктивный эффект, эффект поля и масс, а также другие эффекты, от которых зависит пространственная конформация молекул.

Введение групп с различной электроотрицательностью в β -положение к тройной связи не оказывает существенного влияния на частоту и интенсивность двойных связей, в то время как интенсивность тройной связи заметно увеличивается в сопряженных и несопряженных системах, соответственно. Другим основным фактором, влияющим на активность тройной связи, является пространственное расположение групп и атомов (т. е. геометрическое строение—COR связи по отношению к тройной связи).

На примере пропаргилового спирта Гирота [13], исходя из данных микроволновых измерений, обнаружены три геометрические структуры, где устойчивое состояние характеризуется *гош*-конформацией, а *цис*-конформация является промежуточной между *гош*- и *транс* (неустойчивое состояние)-конформациями. Несмотря на то, что при *цис*-конформации должна образоваться π -водородная связь внутренняя энергия *цис*-

конформации превосходит по своему значению энергию *гош*-конформации. Исходя из sp^3 -гибридизации кислорода, распределение электронных облаков по отношению к тройной связи, по нашему мнению, можно представить следующей схемой.



Образование *гош*-конформации должно осуществляться путем внутримолекулярного пространственного взаимодействия свободных пар электронов кислорода с диффузным π -электронным облаком тройной связи, вследствие чего, по-видимому, образуется циклическая устойчивая система, приводящая к уменьшению активности ИК полос поглощения тройной связи.

ՎԻՆԻԼ- ԵՎ ԱԼԼԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՎ ԿԼԱՆՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ԲՆՈՒԹԱԳՐԱԿԱՆ ՄԱՐՋՆՐԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ Ե Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են վինիլ- և ալլիլացետիլենային կարբինոլների, քլորիդների, բրոմիդների, եթերների և ալցոհոլի միացությունների կլրկ- նակի և հոակի կապերի ինտենսիվությունները. ստացված են համապատաս- խան խմբերի մոլային մարման գործակցի արժեքները:

Ցույց է տրված, որ հոակի կապի ինտենսիվությունը խիստ կապված է տեղակալված խմբի բնույթի հետ: Եթե երրորդային ածխածնի մոտ գտնվում է չընդհանրացված էլեկտրոնային զույգով ատոմ (օրինակ թթվածին) նկատ- վում է հոակի կապի տարածական ուժեղ էկրանավորում: Տրված է այդ է- ֆեկտի հնարավոր բացատրությունը:

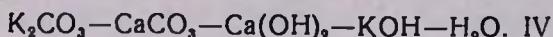
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Петров, К. С. Мингалева, Б. С. Купин, ДАН СССР, 123, 298 (1958).
2. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, Г. И. Семенов, ЖОХ, 27, 1167 (1957).
3. А. А. Петров, В. А. Колесова, Ю. И. Порфирьева, ЖОХ, 27, 2081 (1957).
4. By John H. Wotiz, Foll A. Miller, Robert J. Palchak, J. Am. Chem. Soc., 72, 5055 (1950).
5. J. L. H. Allan, G. D. Meaking, M. L. Whitting, J. Chem. Soc., 1874, 1955.
6. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, К. В. Жуков, Оптика и спектроскопия, IX, вып. 5, 769 (1968).
7. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Н. В. Коморов, Оптика и спектроскопия, XIX, вып. 3, 354 (1965).
8. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян, Высокомол. соед., т. VII, № 7, 1159 (1965).
9. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Т. К. Карапетян, Арм. хим. ж., 21, 754 (1968).
10. Н. М. Кочарян, С. Т. Барсамян, В. Н. Пикалова, ДАН Арм. ССР, 38, 295 (1964).
11. Н. И. Шергина, Н. И. Голованова, А. Н. Никольская, А. Н. Волков, Изв. АН СССР, серия хим., № 3, 546 (1970).
12. Л. В. Богданова, А. Н. Долих, М. Р. Шостаковский, № 2, 359, 363 (1965).
13. E. Hirota, J. Molec. Spectrosc., 26, 335 (1968).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+546.32+546.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНО-ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ



Г. О. ГРИГОРЯН, М. С. МОВСЕСЯН и Р. М. КИРАКОСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 11 VII 1969

Изучена изотерма растворимости системы $Ca(OH)_2 - CaCO_3 - H_2O$ при 95° . Установлено, что в изучаемой системе образования двойных солей не происходит, а в эвтонической точке совместно кристаллизуются $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$.

Исследование диаграммы растворимости взаимно-четверной системы $K_2CO_3 - CaCO_3 - Ca(OH)_2 - KOH - H_2O$ при 95° показало образование твердых фаз состава $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$; $KOH \cdot H_2O$; $Ca(OH)_2$; $CaCO_3$ и двух видов двойных карбонатных солей калия и кальция ($K_2CO_3 \cdot CaCO_3$; $K_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$).

Рис. 1, табл. 2, библи. ссылок 10.

Данные по растворимости взаимно-четверной системы $K_2CO_3 - CaCO_3 - Ca(OH)_2 - KOH - H_2O$ в литературе нами не обнаружены. Некоторые сведения по каустификации поташных растворов известны приведены в работах [1—6].

Для исследования взаимно-четверной системы $K_2CO_3 - CaCO_3 - Ca(OH)_2 - KOH - H_2O$ ранее были изучены изотермы растворимости в системах: $K_2CO_3 - KOH - H_2O$; $K_2CO_3 - CaCO_3 - H_2O$; $KOH - Ca(OH)_2 - H_2O$ [6]. Исследование скорости процесса каустификации, а также скоростей осаждения, фильтрации и промывки осадков показало, что высокая интенсивность процесса каустификации обеспечивается при $90-95^\circ$ [6, 8].

В настоящей работе приводятся изотермы растворимости трехкомпонентной системы $Ca(OH)_2 - CaCO_3 - H_2O$ при 95° и на основании данных указанных систем построена и изучена диаграмма взаимно-четверной системы $K_2CO_3 - CaCO_3 - Ca(OH)_2 - KOH - H_2O$ при 95° .

Диаграмма растворимости системы $Ca(OH)_2 - CaCO_3 - H_2O$ при 95° . Исследование велось по методике [6, 7]. Наличие $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ в твердой фазе двухкомпонентных систем $Ca(OH)_2 - H_2O$, $CaCO_3 - H_2O$ подтверждено в работах [9, 10]. Так как построение линии изотермы тройной системы представляет большую трудность из-за малой растворимости компонентов, нами найдена только эвтоническая точка. Для проведения опытов в дистиллированную воду добавлялись $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$ марки «х. ч.» с большим их избытком в твердой фазе. Состояние равновесия системы проверялось параллельными опытами. После оконча-

ния опыта пульпа фильтровалась и подвергалась отдельному анализу (осадок и фильтрат). В фильтрате определялись OH^- и CO_3^{2-} титрованием 0,05 *н* соляной кислотой в присутствии индикаторов фенолфталеина и метилоранжа; Ca^{++} определялся объемным методом [6]. Для каждого анализа было употреблено 3–10 *л* насыщенного раствора по методике [2]. Количества CaCO_3 и Ca(OH)_2 рассчитаны по принципу связывания ионов в менее растворимые соли. Результаты опытов сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Растворимость в системе $\text{Ca(OH)}_2\text{—CaCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 95°

Жидкая фаза				Влажный осадок			Твердая фаза
вес. %		моли на 1000 г воды		%			
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaCO}_3 \cdot 10^{-3}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10^{-2}$	$\text{CaCO}_3 \cdot 10^{-2}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3	H_2O по разности	
0,0760	—	1,080	—	—	—	—	
0,0716	0,13	0,968	0,013	35,40	30,30	34,30	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$
—	0,20	—	0,021	—	—	—	CaCO_3

Учитывая незначительную растворимость компонентов в изучаемой тройной системе, для четкого изображения эвтонической точки линия изотермы построена в увеличенном масштабе. Как видим (табл. 1), в эвтонической точке Е, соответствующей концентрации $\text{Ca(OH)}_2\text{—}0,0716$ вес. % и $\text{CaCO}_3\text{—}0,0013$ вес. %, в твердой фазе совместно кристаллизуются Ca(OH)_2 и CaCO_3 . В изучаемой системе двойные соли отсутствуют.

Диаграмма растворимости взаимно-четверной системы $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3\text{—Ca(OH)}_2\text{—KOH—H}_2\text{O}$ при 95°. При исследовании взаимно-четверной системы возникли экспериментальные трудности, обусловленные тем, что наибольшее число фаз на диаграмме сосредоточено в области концентрированных щелочных растворов. Выделяющиеся твердые осадки плохо отделялись от маточника; поэтому, помимо указанных методов, для идентификации твердых фаз был применен метод «остатков».

Исследование велось методом добавления к раствору, насыщенному двумя компонентами, третьего компонента и установления состава раствора, из которого начинает кристаллизоваться новая фаза. Выяснено, что при добавлении гидроокиси кальция в раствор, насыщенный K_2CO_3 и KOH , образуется двойная карбонатная соль состава $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при добавке CaCO_3 образуется $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Результаты опытов приведены в таблице 2. На рисунке приведены области кристаллизации $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ограниченные линиями, расположен-

Таблица 2

Растворимость взаимно-четверной системы при 95°

Жидкая фаза				Влажный осадок					Твердая фаза
вес. %				вес. %					
K ₂ CO ₃	KOH	Ca(OH) ₂ ·10 ⁻²	CaCO ₃ ·10 ⁻²	K ₂ CO ₃	KOH	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	H ₂ O по разности	
53,56	7,51	—	0,023	57,60	0,68	—	26,75	15,97	K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O + K ₂ CO ₃ ·CaCO ₃
49,14	10,63	—	0,028	56,48	1,02	—	24,31	18,19	.
45,14	14,56	—	0,030	51,13	3,75	—	23,56	21,56	.
31,78	27,79	—	0,041	18,57	13,14	—	31,80	36,49	.
21,35	41,00	—	0,050	11,53	23,40	—	30,02	35,05	.
16,15	51,13	0,082	0,053	9,87	33,36	1,67	19,00	36,10	K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O + KOH·H ₂ O + CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
10,75	56,50	0,075	—	2,48	55,61	5,20	—	36,71	KOH·H ₂ O + Ca(OH) ₂
8,99	58,22	0,056	—	1,97	57,35	4,60	—	36,08	.
8,01	60,22	0,060	—	0,96	58,55	4,59	—	35,90	.
33,88	6,16	—	0,056	14,84	3,12	—	38,60	38,44	CaCO ₃ + K ₂ CO ₃ ·CaCO ₃
18,58	20,07	—	0,057	5,34	9,41	—	44,53	40,72	.
35,43	5,14	—	0,055	15,58	3,10	—	41,76	39,56	.
36,46	4,06	—	0,055	16,36	2,95	—	41,19	39,50	.
27,05	1,14	—	0,057	12,00	0,75	—	43,78	43,47	.
0,08	2,68	0,421	0,017	0,06	4,98	10,55	37,57	49,85	Ca(OH) ₂ + CaCO ₃
0,22	5,14	0,416	0,011	0,09	2,45	11,64	37,12	48,70	.
0,45	7,70	0,262	0,010	0,22	3,60	9,89	36,93	49,36	.
0,68	9,39	0,186	0,007	0,28	5,85	12,83	36,39	50,20	.
1,08	11,19	0,140	0,008	0,72	7,16	8,94	36,00	47,38	.

ными между точками 1, 2, 3, 1; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ —4, 5, 7, 4; CaCO_3 —4, 7, 8, 6, 4; $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ —2, 4, 5 и двойной соли карбонатов калия и кальция—1, 3, 4, 6, 1.

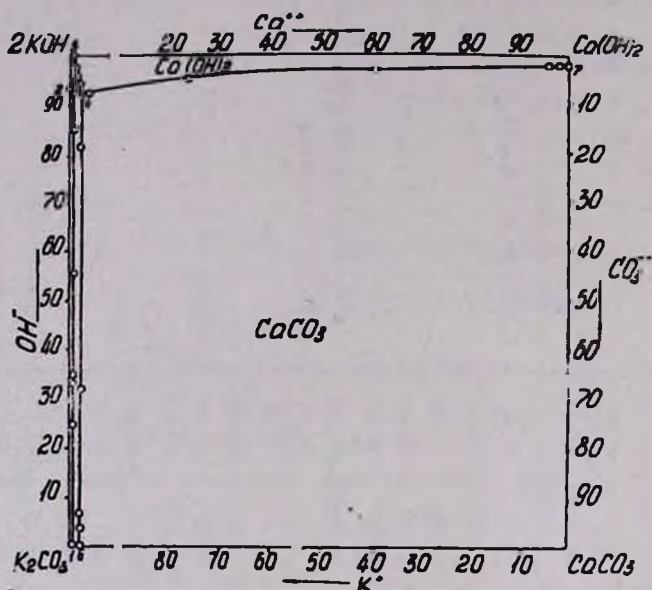
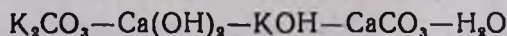


Рис.

Образование двух видов двойных карбонатных солей калия и кальция: $K_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ и $K_2CO_3 \cdot CaCO_3$ установлено методом «остатков» и подтверждено химическим, термографическим, кристаллооптическим, рентгенографическим анализами [6, 7]. Поле $CaCO_3$, вследствие наименьшей растворимости этой соли, занимает большую часть площади четырехугольника. Поля $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, $KOH \cdot H_2O$ и двух видов двойных солей: $K_2CO_3 \cdot CaCO_3$ и $K_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ невелики и вытянуты вдоль стороны K_2CO_3 — KOH четырехугольника. Поля кристаллизации обеих двойных солей совпадают и ограничиваются линиями, расположенными между точками 1, 3, 4, 6, 1.

Таким образом, диаграмма растворимости взаимно-четверной системы $K_2CO_3-CaCO_3-Ca(OH)_2-KOH-H_2O$ имеет пять полей кристаллизации, ограниченных четырьмя линиями одновременной кристаллизации двух соединений. Выяснено образование двух видов двойных карбонатных солей калия и кальция ($K_2CO_3-CaCO_3 \cdot 2H_2O$ и $K_2CO_3-CaCO_3$), области сосуществования которых совпадают.



ՔԱՌԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՓՈԽԱՂԱՐՉ ՄԻՍՏԵՄԻ ՌԻՍՈԻՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ: IV.

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Ռ. Մ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ

Ա ք փ ռ փ ռ ւ ք

Ուսումնասիրված է 95°-ում $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ սխառեմի լուծելիության դիագրամը: Պարզված է, որ ուսումնասիրվող սխառեմում կրկնակի

աղեր չեն առաջանում, իսկ էվոդնիկ կետում տեղի է ունենում $\text{Ca}(\text{OH})_2$ և CaCO_3 -ի համատեղ բյուրեղացում:

Ուսումնասիրված եռփուլայոնենտ սիստեմների ($\text{K}_2\text{CO}_3\text{—KOH—H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—CaCO}_3\text{—H}_2\text{O}$; $\text{KOH—Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—CaCO}_3\text{—H}_2\text{O}$) տվյալների հիման վրա կառուցված և ուսումնասիրված է 95° -ում քառակուսի պոնենտ փոխադարձ սիստեմի լուծելիության դիագրամը և ցույց է տրված, որ ուսումնասիրվող սիստեմում պինդ ֆազում անջատվում են $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{KOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; CaCO_3 և կալիումի ու կալցիումի երկու տիպի՝ $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot \text{CaCO}_3$ և $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot \text{CaCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ կրկնակի կարբոնատային աղեր: Սրանց գոյացման սահմանները նույնն են: Այդ աղերը կալույն են միայն $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—KOH}$ -ի խիտ՝ 41,82 կ2. % (376 գ/լ ըստ K_2O -ի) լուծելիքներում:

Ստացված կրկնակի աղերի գոյությունը հաստատված է քիմիական, շերմաքիմիական, բյուրեղագոպտիկական և ռենտգենագրաֆիական անալիզներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Badlander, Z. anorg. Chem., 18, 1134 (1905).
2. M. Le Blanc, K. Novotny, Z. anorg. Chem., 51, 181, 191 (1906).
3. П. П. Бунников, Л. К. Сыркин, Z. anorg. Chem., 128, 131 (1923).
4. П. П. Федотьев. Сб. исслед. работ, ОНТИ, Химтеорет., 1936, стр. 62.
5. М. И. Усакович, С. Б. Боровик, Укр. хим. ж., 4, 483 (1929).
6. М. С. Мовсесян, Г. О. Григорян, А. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., 22, 300 (1969), 23, 568 (1970).
7. Г. О. Григорян, М. С. Мовсесян, ЖПХ, 52, 2409 (1969).
8. Г. О. Григорян, Р. М. Қиракосян, Арм. хим. ж., 22, 518 (1969).
9. Н. М. Страхов. Тр. ин-та геол. наук, Изд. АН СССР, геол. секция № 45, 1955, стр. 8.
10. А. Б. Здановский, Е. Ф. Соловьева, А. Л. Эзрохи, Е. Е. Ляховская, Справочник эксперимент. данных по растворимости солевых систем, т. 3, ГОНТИХЛ., Ленинград, 1960.

ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМАТО- ГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА(VI), ВОЛЬФРАМА(VI) И ВАНАДИЯ(V)

Д. С. ГАЙБАКЯН и З. З. ТЕРМЕНДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 VII 1971

Методом электрохроматографии на бумаге исследовано разделение микрограммовых количеств MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} ионов из растворов органических кислот и их солей. Установлено, что растворы винной, лимонной и щавелевой кислот и их солей являются сильными комплексообразующими агентами в отношении ионов молибдена(VI), вольфрама(VI) и ванадия(V). Для разделения ионов наиболее эффективным электролитом является раствор виннокислого калия в 0,01 М концентрации.

Табл. 3, библиограф. ссылки 10.

Электрохроматография является одним из перспективных методов исследования состояния ионов в растворах.

Опубликован ряд работ, посвященных изучению вопросов разделения молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) электрохроматографией на бумаге. С использованием в качестве электролита раствора соляной кислоты молибден(VI) был отделен от рения(VII) [1, 2]. Указание на возможность разделения молибдена(VI), технеция(VII) и рения(VII) имеется в статье [3], авторами которой в качестве электролита предложены растворы: гидразинсульфат—гидразингидрат, 0,1 М НВг и 1 М НЖ. Удовлетворительные результаты по разделению ионов молибдена(VI) и ванадия(V) были получены на бумаге при использовании в качестве электролита раствора едкого натра [4].

Склонностью органических кислот, особенно оксикислот, к образованию прочных комплексных соединений с катионами металлов, объясняется широкое использование этих реагентов в практике электрохроматографии. Для разделения элементов пятой аналитической группы был применен раствор N-2-оксизэтилимина диуксусной кислоты [5]. Разделение титана(VI), ванадия(V) и молибдена(VI) проводилось с применением 0,05 М раствора лимонной кислоты [6]. Раствор щавелевой кислоты применялся для разделения молибдена(VI) и вольфрама(VI) [7].

Следует отметить, что в указанных работах для разделения применен в основном метод низковольтной электрохроматографии, которая часто очень длительна.

Представлялось интересным исследовать электрохроматографическое поведение ионов молибдена(VI), вольфрама(VI) и ванадия(V) в растворах щавелевой, винной и лимонной кислот, а также их солей различной концентрации методом высоковольтной электрохроматографии.

Экспериментальная часть

Исследование электрохроматографического поведения ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в растворах органических кислот производилось методом высоковольтной электрохроматографии на приборе для препаративного электрофореза ЭФПБ-1.

Опыты проводили с использованием бумаги для хроматографии Ленинградской фабрики № 1. В качестве электролита применяли растворы щавелевой, винной и лимонной кислот и их солей различной концентрации при различной кислотности. После пропитывания полоски хроматографической бумаги электролитом и частичной сушки ее между листами фильтровальной бумаги на середину ее на расстоянии 2 см друг от друга градуированным шприцом наносили растворы исследуемых ионов. Полоску бумаги присоединяли к электродам. Прибор накрывали крышкой, после чего к электродам подавали электрический ток. Объем нанесенных растворов составлял 4 мкл и содержал 4 мкг элементного молибдена, ванадия и вольфрама.

Для фиксации места анализируемых ионов после электрохроматографирования и сушки бумаги при комнатной температуре хроматографическую бумагу опрыскивали сначала 1%-ным раствором солянокислого раствора хлористого олова, а затем 50%-ным водным раствором роданистого калия или натрия; молибден окрашивается в розовый цвет. Для проявления же вольфрама и ванадия применяли 10%-ный раствор хлористого олова и 50%-ный водный раствор роданистого калия или натрия. При этом зоны ионов ванадия и вольфрама соответственно окрашиваются в желтый или желто-зеленый цвет.

Для сопоставления поведения исследуемых ионов в различных растворах электролитов электрофорез каждого иона и их смеси проводили таким образом, чтобы продолжительность опыта (t) была обратно пропорциональна подаваемому напряжению (v), т. е. соблюдалось постоянство произведения $v \cdot t = 45000 - 50000$, где v выражено в вольтах, а t — в минутах.

Полученные результаты

Вольфрам(VI), молибден(VI) и ванадий(V) амфотерны. В кислых растворах при $pH < 3$ они находятся в катионной форме в виде молибденила (MoO_2^{2+}), вольфрамила (WO_2^{2+}) и ванадила (VO_2^{2+}), а в растворах щавелевой, винной и лимонной кислот, образуются анионные формы [8, 9].

Концентрация анионов слабых кислот, в особенности оксикислот, оказывает большое влияние на подвижность и комплексообразование. Поэтому представлялось интересным исследовать влияние концентрации указанных кислот и их солей на подвижность ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI).

Расстояния, пройденные ионами в растворах щавелевой, винной и лимонной кислот, представлены в таблице 1. Эти данные показывают,

что максимальная подвижность ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в растворах винной и лимонной кислот наблюдается при их концентрации 0,05 М.

В растворе лимонной и винной кислот подвижность уменьшается в ряду: вольфрам > молибден > ванадий.

Таблица 1

Подвижность ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в растворах щавелевой, винной и лимонной кислот

К и с л о т а			Условия опыта		Пройденное расстояние, мм		
название	концентр., г-моль/л	pH	время, минуты	напряжение, в	Mo(VI)	W(VI)	V(V)
Щавелевая	0,25	1,15	50	900	16	0—230	16
	0,10	1,25	50	900	17—32	42—227	17—31
	0,05	1,37	45	1000	19—34	—	25—39
	0,01	1,88	45	1000	45	170—184	26
	0,001	2,70	45	1000	0—45	0	0
	0,0001	3,65	45	1000	0—42	0	0
Винная	0,25	1,52	45	1000	41	41	21
	0,10	1,80	45	1000	70	75	45
	0,05	1,95	45	1000	80	83	60
	0,01	2,10	45	1000	55	—	50
	0,001	3,15	45	1000	18	20	—
	0,0001	3,70	45	1000	0	0	0
Лимонная	0,25	1,40	45	1000	30	43	0—30
	0,10	1,80	45	1000	37	46	33
	0,05	2,00	45	1000	43	48	40
	0,01	2,32	45	1000	38	37	30
	0,001	2,70	45	1000	7	20	0
	0,0001	3,40	45	1000	0	14	0

Примечания: 1) Если длина зоны больше 1 см, то отмечены начало и конец зоны. 2) Знак минус означает, что ион передвигается к катоду. В остальных случаях, вследствие отрицательного заряда исследуемого иона, он направляется к аноду.

Значительно бо́льшая подвижность вольфрама наблюдается в растворе щавелевой кислоты.

В таблице 2 приведены расстояния, пройденные ионами в растворах калиевых солей щавелевой, винной и лимонной кислот различной концентрации.

Из данных таблицы 2 видно, что максимальные подвижности ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в растворах указанных солей наблюдаются при их концентрации 0,01 М, т. е. при концентрации в 5 раз меньшей, чем для соответствующих растворов кислот. В электрическом поле ионы перемещаются в сторону анода, т. е. они имеют отрицательный заряд. Для разделения наиболее эффективно применение раствора виннокислого калия в области концентрации 0,01 М; при этом по подвижности ионы располагаются в следующий ряд: вольфрам > молибден > ванадий. Зоны же ионов не перекрываются.

Таблица 2

Подвижность ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI)
в растворах оксалата, тартрата и цитрата

С о л ь			Условия опыта		Пройденное расстояние, мм		
название	г-моль/л	pH	время, минуты	напря- жение, в	Mo(VI)	W(VI)	V(V)
Щавелевокис- лый калий	0,25	7,55	45	1000	18	25	13
	0,10	7,0	45	1000	25	32	21
	0,05	6,77	45	1000	30	33	21
	0,01	6,15	45	1000	58	37—52	23
	0,001	6,0	45	1000	0—50	20—41	14
	0,0001	5,57	45	1000	0—9	19	0
Виннокислый калий	0,25	6,95	53	850	20	21	10
	0,10	6,70	45	1000	29	27	15
	0,05	6,65	45	1000	40	33	20
	0,01	6,30	45	10000	25—43	45—56	5—22
	0,001	6,05	45	1000	0—20	40	0
	0,0001	5,75	45	1000	0—18	38	0
Лимоннокис- лый калий	0,25	8,30	40	200	21	15	16
	0,10	8,28	60	600	38	34	23
	0,05	8,26	45	1000	43	36	26
	0,01	8,20	45	1000	82	—	73
	0,001	7,57	45	1000	82	14	69
	0,0001	6,80	45	1000	0—88	0	20

Была также изучена зависимость подвижности ионов от кислотности 0,01 М растворов щавелевокислого, виннокислого и лимоннокислого калия.

Таблица 3

Подвижность ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI)
в солянокислых растворах солей

Состав электролита			Условия опыта		Пройденное расстояние, мм		
Соль органиче- ской кислоты, 0,01 М	соляная кислота		время, минуты	напря- жение, в	Mo(VI)	W(VI)	V(V)
	г-моль/л	pH					
Виннокислый калий	0,100	1,10	53	850	0	0	—1—13
	0,010	3,55	45	1001	12	10	—5
	0,000	5,01	45	1000	40	47	3—17
Щавелевокис- лый калий	0,100	1,25	45	1000	10	0—18	0
	0,010	3,75	45	1000	48	48	0
	0,001	5,25	45	1000	57	57	68
Лимоннокис- лый калий	0,010	1,16	53	850	10	1—11	31
	0,010	6,10	45	1000	24—33	40	30
	0,001	6,90	45	1000	60	63	30

В присутствии соляной кислоты диссоциация виннокислого калия сильно подавляется. Вследствие этого сильно снижается концентрация тартрат-иона; ванадий в этих условиях присутствует в равновесии не в виде его виннокислого комплекса, а преимущественно представлен ионом ванадила (VO_2^+). Последнее подтверждается и экспериментальными данными [11].

Данные таблицы показывают, что подвижность молибдена (VI) и вольфрама (VI) с уменьшением концентрации соляной кислоты увеличивается. При концентрации HCl 0,001 М в присутствии 0,01 М раствора виннокислого калия ванадий перемещается к аноду, находясь в анионной форме. В более кислых растворах ванадий перемещается к катоду вследствие образования катионов ванадия, что согласуется с литературными данными [10].

ՀԱՋՎԱԳՅՈՒՏ ՏԱՐԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՅԻՒ

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԹՔՈՒՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՄՈՒԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԵՎ ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ (V) ԷԼԵԿՏՐԱՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՅԻՒԱԿԱՆ ԶԱՏՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ և Զ. Զ. ՏԵՐՄԵՆԺՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Քղթյա էլեկտրաքրոմատագրաֆիական եղանակով ուսումնասիրվել է մոլիբդենի (VI), վոլֆրամի (VI) և վանադիումի (V) միկրոգրամային քանակների զատումն օրգանական թթուների և նրանց աղերի ջրային լուծույթներում:

Հաստատվել է, որ գինեթթուն, կիտրոնաթթուն և թրթնշկաթթուն ու նրանց կալիումական աղերն ուժեղ կոմպլեքսագոյացուցիչ ազենտներ են մոլիբդենի (VI), վոլֆրամի (VI) ու վանադիումի (V) վերաբերմամբ և նրանց իոնների հետ առաջացնում են անիոնային կոմպլեքսային իոններ:

Իոնների բաժանման համար որպես էլեկտրալիտ նպատակահարմար է կիրառել գինեթթվի կալիումական աղի 0,01Մ ջրային լուծույթը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ying Pe-Hai, Cheng Te Tun, Hua Huseh Tung Pao, 375 (1964); С. А., 62, 2229с (1965).
2. Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян, Арм. хим. ж., 19, 27 (1966).
3. L. Blum, Rev. chim. (Roumaine), 9, 28 (1958); С. г., 52, 19668 (1958).
4. Д. С. Гайбакян, С. Н. Саградян, ЖАХ, 25, 2386 (1970).
5. V. Jokl, M. Undentsch, J. Majer, J. Chromatogr., 26, 208 (1966).
6. D. Gross, Nature, 180, 596 (1957).
7. E. Blasius, A. Czekay, Z. anal. Chem., 156, 81 (1957).
8. Н. В. Пятниций, Л. Ф. Кравцова, Укр. хим. ж., 34, 231, 706 (1968).
9. Д. С. Гайбакян, З. З. Терменджян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 23, 128 (1970).
10. И. А. Церковницкая, В. А. Лугинин, Применение органических реагентов в аналит. химии, Изд. Лен. Ун-та, 1969, стр. 165.
11. Д. С. Гайбакян, З. З. Терменджян, Арм. хим. ж., 23, 22 (1970).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.759.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXII. КИНЕТИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ
 ДИАЛКИЛПРОПАРГИЛ- γ -АРИЛ (ИЛИ АЛКЕНИЛ)-
 ПРОПАРГИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

И. А. АБРАМЯН-БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

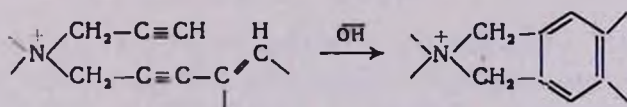
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 20 V 1971

Показано, что катализируемая едким кали внутримолекулярная циклизация четвертичных аммониевых солей, содержащих пропаргильную и γ -фенил- или γ -алкенил-пропаргильную группы, протекает по первому порядку по каждому из реагентов. Найдена температурная зависимость констант скорости циклизации ряда аммониевых солей. Вычислены значения энтропий и энтальпий активации.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 2.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с пропаргильной группой γ -арил(или алкенил)пропаргильную группу, под каталитическим действием водных растворов щелочей подвергаются внутримолекулярной циклизации, образуя производные изоиндолина [1].



Настоящая работа посвящена изучению кинетики циклизации ряда аммониевых солей.

Так как исходные аммониевые соли и продукты их циклизации поглощают ультрафиолетовый свет в различных областях спектра, то оказалось возможным следить за ходом циклизации по изменению оптической плотности реакционной смеси.

Путем варьирования начальных концентраций аммониевой соли и щелочи в интервалах 0,07—0,300 и 0,007—0,750 М соответственно (табл. 1) было показано, что скорость (W) и константа скорости (k) циклизации выражаются уравнениями:

$$w = k \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot C = k' \cdot c \quad (1)$$

$$k = \frac{2,303}{t \cdot C_{\text{OH}^-}} \lg \frac{C_0}{C} \quad (2)$$

где C_{OH^-} — концентрация едкого кали; C_0 — начальная концентрация соли; C — концентрация соли ко времени t .

Таблица 1

Константы скорости циклизации четвертичных аммониевых солей при варьировании исходных концентраций соли и щелочи

С о л ь	Т°, С	C_0 , М	C_{OH^-} , М	$C_0 : C_{\text{OH}^-}$	$k \cdot 10^3$, л/моль·сек
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	39,5	0,3004	0,1540	2:1	3,51
		0,1502	0,0770	2:1	3,34
		0,1502	0,1153	1,3:1	3,33
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	44,0	0,0750	0,7500	1:10	3,94
		0,3750	0,3750	1:5	3,94
		0,0750	0,1810	1:2,4	3,88
		0,0750	0,0750	1:1	3,84
		0,0750	0,0370	1:0,5	3,99
		0,0750	0,0075	1:0,1	3,89
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	34,0	0,1680	0,0730	2,3 : 1	3,18
		0,1680	0,1460	1,15:1	3,30

Так как измеряемыми непосредственно параметрами являются оптические плотности реакционной смеси, то отношение C_0/C удобнее заменить отношением $D_0 - D_\infty / D - D_\infty$ и привести уравнение (2) к виду:

$$k = \frac{2,303}{t \cdot C_{\text{OH}^-}} \lg \frac{D_0 - D_\infty}{D - D_\infty} \quad (3)$$

где D_0 и D_∞ — начальная и конечная оптические плотности реакционной смеси при избранной длине волны, которые могут быть найдены по градуировочным прямым в координатах C , D ; D — оптическая плотность ко времени t .

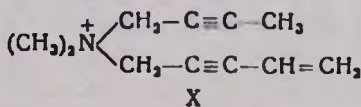
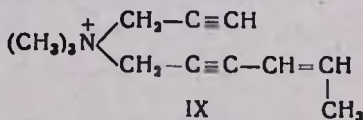
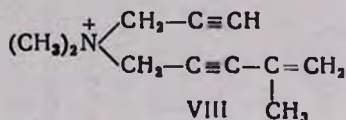
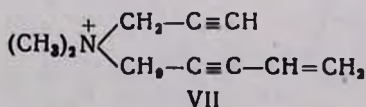
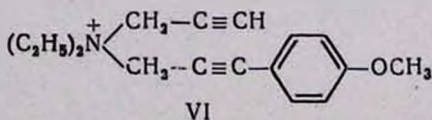
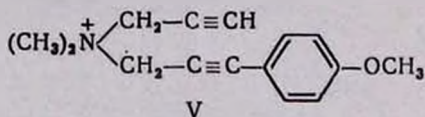
Чтобы выяснить, зависят ли результаты измерений от выбора длины волны, оптические плотности для расчета константы скорости циклизации бромистого диэтилпропаргил-(γ-фенилпропаргил)-аммония при 39,5° были измерены при 242 и 277 нм — в максимумах поглощения исходной и циклизованной солей. Оказалось, что значения констант одинаковы и равны $3,34 \cdot 10$ и $3,51 \cdot 10^{-3}$ л/мол. сек, соответственно.

Константы скорости циклизации всех изученных аммониевых солей приведены в таблице 2. В этой же таблице приведены вычисленные значения энергий, энтальпий и энтропий активации и констант скорости при 25°.

Таблица 2

Результаты циклизации четвертичных амминовых солей. λ — длина волны, при которой велись измерения;
 E — энергия активации; A — предэкспоненциальный множитель; $\Delta H^\ddagger$ — энтальпия активации; $\Delta S^\ddagger$ — энергия активации;
 k_{25° — константа скорости циклизации при 25°

С о л ь	λ , нм	T, °C	$k \cdot 10^3$, л/моль·сек	E, ккал	lg A	$\Delta H^\ddagger$, ккал	$\Delta S^\ddagger$, энтр. ед.	$k \cdot 10^3$, л/моль·сек (25°)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ I	242,0	39,5 44,5 49,0	1,020 2,100 3,630	26,6	15,63	26,02	10,99	0,1318
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ II	242,0	18,5 29,5 35,0 39,5 44,5 49,6 59,5 71,8	0,310 1,130 2,150 3,340 6,310 8,750 32,900 98,930	22,4	13,24	21,82	10,05	0,6266
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ III	242,0	29,8 44,5 49,5 54,5 60,0 70,5	0,460 3,920 7,000 13,300 22,600 83,600	25,0	14,82	24,45	7,28	0,2754
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{cases}$ IV	246,0	40,3 44,4 49,6 54,6 62,0	0,654 1,152 2,450 4,850 11,200	27,4	15,98	26,85	12,59	0,0692



Продолжение таблицы 2

2	3	4	5	6	7	8	9
254,0	50,5 60,3 70,5 79,5	0,238 0,930 3,610 14,070	32,9	18,55	32,34	24,36	0,0245
254,0	29,9 50,0 60,2 70,1 79,8	0,390 5,850 18,198 57,380 180,200	25,9	15,30	25,33	9,46	0,1928
270,0	24,5 29,2 34,0	0,820 1,490 3,300	26,5	16,34	25,89	14,22	0,8072
273,4	20,0 24,0 30,0 34,5 40,0 50,0 70,0	0,545 1,159 2,125 4,440 7,260 29,800 272,000	24,8	15,26	24,24	9,29	1,1020
273,4	34,0 40,5 45,4 50,6	2,570 6,500 12,700 24,800	27,4	16,95	26,85	17,03	0,6457
232,0	49,5 54,8 59,3	0,246 0,435 0,620	20,9	10,56	20,32	-12,19	0,0167

Зависимость между $\lg A$ и E для всех изученных солей не является линейной (рис.), однако точки, соответствующие солям I—V, содержащим γ -арилпропаргильную группу, ложатся на одну прямую и, по-видимому, образуют изокинетическую серию. График зависимости $\lg k = f(1/T)$ для этих солей образует пучок прямых, пересекающихся в точке, соответствующей изокинетической температуре ($\beta_1 \approx 400^\circ\text{K}$), рассчитанной по уравнению $\beta = \frac{dE/d \lg A}{4,574}$. Возможно, что соли VII—

IX, содержащие γ -алкенилпропаргильную группу, также образуют изокинетическую серию, так как соответствующие им точки в координатах $\lg A$, E ложатся на одну прямую, наклон которой равен изокинетической температуре, найденной по точке пересечения пучка прямых в координатах $1/T$, $\lg k$ ($\beta_2 \approx 335^\circ\text{K}$). Исключение составляет соль X, для которой наблюдается отрицательное значение ΔS^* .

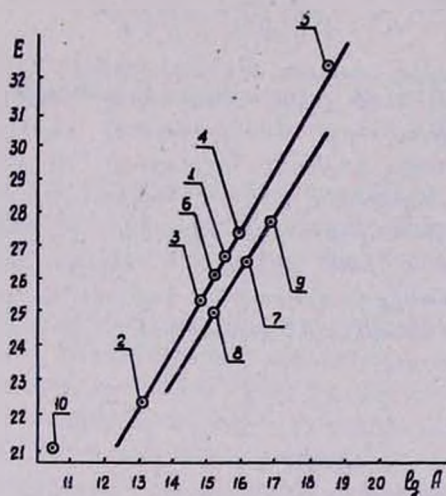


Рис. Зависимость между $\lg A$ и энергией активации аммониевых солей I—X.

Вполне вероятно, что изменение структуры изученных солей приводит к изменению механизма циклизации.

Описание эксперимента

Исходные аммониевые соли получены по известным прописям [2]. Применялась следующая методика эксперимента. Смесь титрованных водных растворов аммониевой соли и едкого кали термостатировалась. Через определенные промежутки времени отбирались пробы, которые разбавлялись до концентраций $10^{-3} - 10^{-4}$ М, удобных для определения оптических плотностей на спектрофотометре СФ-4А при длинах волн, соответствующих максимальной разности поглощения исходной и циклизованной солей. Константы скорости вычислялись согласно уравнению

(3)—по наклону логарифмических анаморфоз кинетических кривых в координатах $t, \lg \frac{D_0 - D_\infty}{D - D_\infty}$. Для каждой выбранной длины волны предварительно находилась зависимость между концентрацией растворов исходной и циклизованной солей и их оптической плотностью, то есть строились градуировочные прямые для нахождения D_0 и D_∞ .

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ՍՒԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

ԼՒՒՄՆԻ. ԴԻԱԿԻԼՊՐՈՊԱՐԴԻԼ- ԴԱՐԻԼ (ԿԱՄ ԱԿԵՆԻԼ)-ՊՐՈՊԱՐԴԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐՄՈՆԿՈՒԱՑԻՆ ՑԻԿԼԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ի. Հ. ԱՐԲԱՀԱՄՅԱՆ-ԲԱՐԱՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված են մի շարք ամոնիումական աղերի ներմուծկուլային ցիկլացման արագությունները: Ամոնիումական աղերի և ցիկլացման կատալիզատոր հանդիսացող կալիումի հիդրօքսիդի սկզբնական կոնցենտրացիաների փոփոխելու հղանակով ցույց է տրված, որ ռեակցիան առաջին կարգի է ըստ աղի և ըստ հիդրօքսիդի: Տվյալները բերված են 1 աղյուսակում:

Ուսումնասիրված է նաև ցիկլացման արագության հաստատունների կախումը շերմաստիճանից (աղյուսակ 2): Գտնված են ակտիվացման էներգիան և էնտրոպիան: Գրաֆիկորեն կառուցված է $\lg A$ -ի և E -ի միջև հղած կախումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, И. А. Абрамян, ДАН Арм. ССР, 48, 54 (1969).
2. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, ЖОРХ, 6, 1161 (1970).

УДК 542.92+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXVI. РЕАКЦИЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЯХ С α- ИЛИ γ-АЛКИЛАЛЛИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Р. А. АЙВАЗОВА, М. Г. ИНДЖИКЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

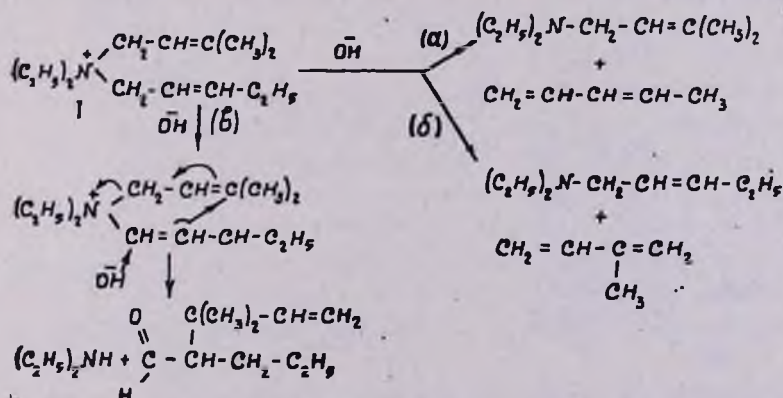
Поступило 2 XII 1969

Установлено, что алкильный заместитель в α-положении аллильной группы четвертичной аммониевой соли затрудняет ее изомеризацию в пропенильную.

Библ. ссылки 3.

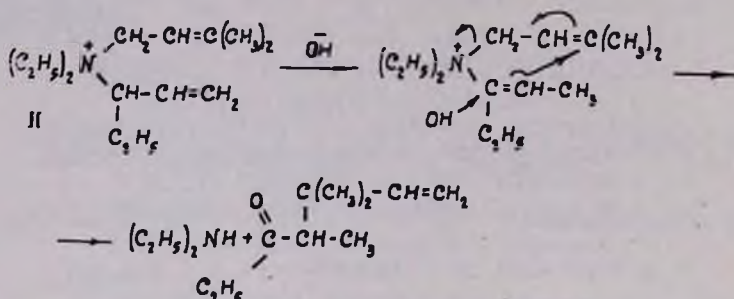
С помощью реакции перегруппировки-расщепления показано, что наличие метильного заместителя в γ-положении аллильной группы четвертичной аммониевой соли препятствует ее изомеризации в пропенильную [1].

В настоящем сообщении установлено, что при переходе к солям с γ-этильным заместителем незначительное протекание изомеризации аллильной группы все-таки имеет место. Так, при щелочном расщеплении хлористого диэтил (γ, γ - диметилаллил) - (γ - этилаллил) аммония [1], наряду с продуктами отщепления, было выделено 3% продукта реакции перегруппировки-расщепления—3,3-диметил-2-пропилпентен-4-аля.

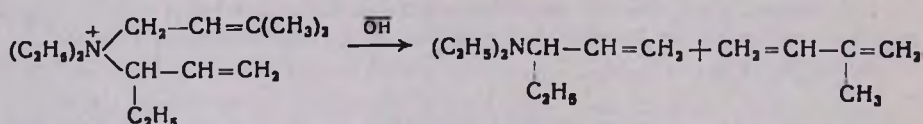


Интересно было исследовать влияние α-алкильного заместителя на реакцию изомеризации в щелочной среде аллильной группы четвертичной аммониевой соли. Для этого были подвергнуты щелочному расщеп-

лению соли II и III с α -этилаллильной группой. Взаимодействие соли II с водной щелочью привело к образованию небольших количеств продуктов реакции перегруппировки-расщепления—диэтиламина (18%) и соответствующего кетона (8%).

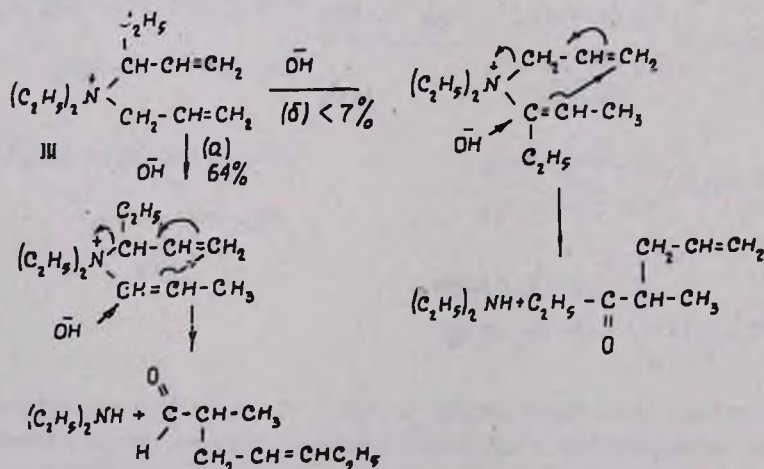


Одновременно были получены продукты отщепления за счет γ,γ -диметиаллильной группы ($\sim 70\%$).



Следует отметить, что воднощелочное расщепление аналогично построенной соли без α -алкильного заместителя в аллильной группе приводит к образованию продуктов реакции перегруппировки-расщепления с выходом 50% [1].

Щелочное расщепление соли III привело к образованию 64% продукта реакции перегруппировки-расщепления, образовавшегося за счет изомеризации незамещенной аллильной группы в пропенильную. Одновременно было получено небольшое количество ($< 7\%$) карбонильного соединения, образовавшегося в результате изомеризации α -замещенной аллильной группы.



Полученные данные говорят о затормаживающем влиянии α -алкильного заместителя на реакцию изомеризации аллильной группы четвертичной аммониевой соли.

Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли получены смешением эквимолекулярных количеств третичных аминов и галоидных аллилов. Выходы почти количественные. Температуры плавления солей из-за их гигроскопичности определить не удалось. Для I найдено %: $\overline{Cl}$ 14,60, вычислено 14,46; для II — найдено %: $\overline{Cl}$ 14,39; вычислено 14,44; для III — найдено %: $\overline{Br}$ 31,27, вычислено 30,53;

1-Диэтиламинопентен-2 [2] и 1-диэтиламино-1-этилпропен-2 [3] получены по прописям.

Щелочное расщепление хлористого диэтил(3-метилбутен-2-ил)-пентен-2-иламмония (I). Смесь 22,9 г (0,0935 моля) соли и двойного мольного количества 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане в колбе, соединенной с нисходящим холодильником, приемником и склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. Расщепление происходило в основном при 110—115°. Верхний слой отгона был отделен, высушен и перегнан. Получено 4,5 г смеси, перегнавшейся при 30—40°/680 мм, состоящей по данным хроматографического анализа из 2,1 г (33,4%) пиперилена и 2,4 г (37,7%) изопрена. Хроматографирование проводилось на хроматографе «ЛХМ-7А» на колонке 250×0,4 см², заполненной 20%-ным ПЭГ с мол. весом 4000 на целите-545. Скорость газа-носителя (гелий) 36 мл/мин, температура 190°.

Получено также 0,5 г (3,4%) 3,3-диметил-2-пропилпентен-4-оля с т. кип. 67—70°/50 мм; d_4^{20} 0,8610; n_D^{20} 1,4669; M_{RD} 47,77, вычислено 47,92. Найдено %: С 77,50; Н 11,60. $C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: С 77,92; Н 11,68. По данным ИК спектра вещество содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной (1718, 3070 см⁻¹). 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 72° (из спирта). Найдено %: С 57,00; Н 6,56; N 17,00. $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: С 57,48; Н 6,55; N 16,46.

В солянокислом растворе титрованием обнаружено 0,08415 моля амина. Подщелочением, экстрагированием эфиром и перегонкой получено 11,7 г смеси аминов, перегнавшейся при 150—160°/680 мм. Хроматографическим анализом показано, что смесь состоит из 5,5 г (41,8%) 1-диэтиламинопентена-2 и 6,2 г (43,9%) 1-диэтиламино-3-метилбутена-2. Хроматографирование проводилось на хроматографе «Цвет-1» на колонке 300×0,4 см², заполненной 10%-ным ПЭГ с мол. весом 10000 на диатомитовом кирпиче фракции 0,25—0,5 мм. Скорость газа-носителя (гелий) 5 л/час, температура 210°.

Щелочное расщепление хлористого диэтил(3-метилбутен-2-ил)-(1-этилпропен-2-ил)аммония (II). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 18,4 г (0,074 моля) соли получено 3,5 г (68,9%) изопрена с т. кип. 30—35°; n_D^{20} 1,4170 и 0,8 (7%) 3,3,4-триметилгептен-

1-она-5 с т. кип. $84-90^{\circ}/40$ мм; d_4^{20} 0,8610; n_D^{20} 1,4456; MR_D 47,92, вычислено 47,65. Найдено %: С 77,52; Н 11,80. $C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: С 77,92; Н 11,68. По данным ИК спектра вещество содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной группой ($1720, 3070$ см $^{-1}$). 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. $115-116^{\circ}$. Найдено %: N 16,72. $C_{17}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: N 16,76. Получено 0,073 моля амина. Из этого количества выделен 1 г (18,5%) диэтиламина с т. кип. $50-60^{\circ}/680$ мм; гидрохлорид, т. пл. $217-218^{\circ}$, не дал депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Выделено также 8,6 г смеси аминов, перегнавшейся при $142-190^{\circ}/680$ мм. Хроматографическим анализом показано, что смесь состоит из 7,6 г (73,3%) 1-диэтиламино-1-этилпропена-2 и 1 г вещества, строение которого определить не удалось.

Расщепление бромистого диэтил-(1-этилпропен-2-ил)аллиламмония (III). Опыт проводился аналогично предыдущим. Из 20,3 г (0,077 моля) соли получено 6,2 г (63,9%) 2-метилгептен-4-ола с т. кип. $58-62^{\circ}/42$ мм; d_4^{20} 0,8350; n_D^{20} 1,4360; MR_D 38,68, вычислено 39,45. Найдено %: С 76,10; Н 10,90. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 76,11; Н 11,11. По данным ИК спектра вещество содержит двойную связь, карбонильную группу и альдегидный водород и не содержит незамещенной винильной группы ($1640, 1730, 2720$ см $^{-1}$). 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 70° . Найдено %: С 54,93; Н 6,11; N 18,13. Вычислено %: С 54,90; Н 5,55; N 18,30. Получено также 0,7 г вещества с т. кип. $62-73^{\circ}/42$ мм. Найдено %: С 75,40; Н 10,00. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 76,11; Н 11,11. По данным ИК спектра вещество содержит незамещенную винильную группу и карбонильную группу ($1640, 1720, 3070$ см $^{-1}$). В спектрах наблюдается также частота альдегидного водорода слабой интенсивности, т. е. жидкость является смесью 2-метилгептен-4-ола и 4-метилгептен-6-ола-3 (<7%).

Получено 0,06765 моля амина. Из этого количества выделено 0,0539 моля (70%) диэтиламина с т. пл. гидрохлорида 217° , не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXVI. ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ-ՃԵՂՔՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ α - ԿԱՄ γ -ԱԿԻԼԱՅԻՆ ԽՐԱՐԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Ռ. Ա. ԱՅՎԱԶՈՎԱ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ Լ Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում ցույց է տրվել, որ շորորդային ամոնիումային աղի ալիլ խմբի γ -դիրքում գտնվող մեթիլ տեղակալիչը հիմնային միջավայրում արգելք է հանդիսանում նրա՝ պրոպենիլի իզոմերացվելուն [1],

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ ալիլ խմբի γ -մեթիլ տեղակալիչը էթիլով փոխարինելիս ալիլ խումբը չնչին չափով իզոմերանում է պրոպենիլի:

Ուսումնասիրված է նաև շորրորդային ամոնիումային աղի ալիլ խմբի α -դիրքում գտնվող α -ալկիլ տեղակալիչի ազդեցությամբ իզոմերացման վրա հիմնային միջավայրում: Ցույց է տրված, որ α -ալկիլ տեղակալիչը դժվարացնում է ալիլ խմբի իզոմերացումը պրոպենիլի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН Арм. ССР 38, 95 (1963).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 20, 423 (1967).
3. H. Hellmann, J. M. Scheytt, Lieb. Ann., 654, 39 (1962).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXVII. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И НУКЛЕОФИЛЬНОГО АГЕНТА НА СКОРОСТЬ ЦИКЛИЗАЦИИ ДИЭТИЛПРОПАРГИЛ(γ-ФЕНИЛПРОПАРГИЛ)АММОНИЯ

И. А. АБРАМЯН-БАБАЯН, А. В. АТОМЯН и А. Т. БАБАЯН

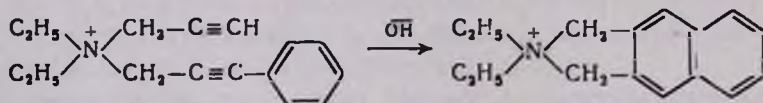
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 28 VI 1971

Изучено влияние природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость циклизации бромистого диэтилпропаргил (γ-фенилпропаргил)аммония. Скорость циклизации повышается с уменьшением способности растворителя создавать водородные связи с катализатором. Каталитическое действие нуклеофильного агента зависит от степени его основности и от степени экранированности свободной электронной пары.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

Целью настоящей работы является изучение влияния внешних факторов—природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость циклизации бромистого диэтилпропаргил (γ-фенилпропаргил)-аммония [1].



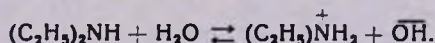
Кинетика циклизации указанной соли в воде под действием едкого кали была изучена ранее [2]. В настоящей статье излагаются результаты изучения скорости ее циклизации в других растворителях.

Оказалось, что при переходе от водного раствора к 96%-ному этанолу скорость циклизации возрастает. Так, при 30° 70% исходной соли циклизуется в этаноле под действием едкого кали за 30 минут при концентрациях соли и щелочи 0,0734 и 0,0168 М, соответственно, а в воде—за 60 минут при больших концентрациях реагентов—0,3004 и 0,3075 М.

В качестве растворителей были использованы также ацетонитрил (АН), диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФ). Из-за нерастворимости в них едкого кали в качестве нуклеофильного агента был применен диэтиламин. Оказалось, однако, что последний не вызывает циклизации ни в одном из перечисленных растворителей. Циклизация начинается лишь после добавления в реакционную смесь значительных количеств воды (в присутствии следов воды циклизация не про-

текает, например, при использовании невысушенных растворителей или влажной соли).

Чтобы выяснить, не апротонный ли характер растворителя является причиной отсутствия циклизации, в смесь, состоящую из растворов соли и диэтиламина в АН, в качестве донора протонов был введен гидрохлорид диэтиламина в мольном количестве, равном количеству воды, вызвавшему циклизацию в вышеописанном случае. Однако и после добавления гидрохлорида циклизация не произошла. Кроме этого, соль под действием диэтиламина не циклизовалась и в протонном растворителе—абсолютном этаноле. С другой стороны, в ДМСО циклизация протекает под действием *трет*-бутилата калия и гидроокиси тетраметиламмония. Следовательно, причина отсутствия циклизации в АН, ДМСО, ДМФ и абсолютном этаноле кроется не в природе растворителей, а в самом диэтиламине. Для выяснения этой причины в качестве нуклеофильных частиц были использованы амины с различной степенью основности и различными стерическими возможностями: диметиламин, триэтиламин, пиперидин, пиридин. В качестве растворителя был использован АН. Диметиламин, являющийся менее сильным основанием, чем диэтиламин (константы диссоциации равны при 25° $5,20 \cdot 10^{-4}$ и $9,6 \cdot 10^{-4}$, соответственно [3]), но и с менее экранированной свободной электронной парой азота, вызывает циклизацию; триэтиламин, близкий по степени основности к диметиламину ($5,6 \cdot 10^{-4}$ при 25°), но отличающийся от него большей экранированностью электронной пары азота, не вызывает циклизации; пиперидин, наиболее основный ($1,6 \cdot 10^{-3}$ при 25°) и в стерическом отношении наиболее выгодный из примененных аминов, катализирует циклизацию; пиридин, также стерически выгодный, но являющийся очень слабым основанием ($1,7 \cdot 10^{-9}$ при 20°) не вызывает циклизации. Эти данные говорят о том, что циклизацию могут катализировать частицы, достаточно основные и обладающие незэкранированной свободной электронной парой. Добавление воды к смеси, состоящей из растворов соли и диэтиламина в АН, вызывает циклизацию благодаря образованию гидроксильных ионов по реакции



Влияние среды на скорость реакции изучалось на примерах смешанных растворителей АН+вода и ДМСО+вода переменного состава (табл. 1). Для смеси 1,2 мл воды и 0,8 мл АН была определена температурная зависимость константы скорости (табл. 2). Как видно из таблицы 1, циклизация ускоряется при увеличении в растворе относительного содержания АН или ДМСО. Так как при этом уменьшается как диэлектрическая постоянная среды, так и ее способность создавать водородные связи с катализатором, то было интересно выяснить, который из этих факторов способствует ускорению реакции. С этой целью циклизация была проведена в растворителях с приблизительно одинаковыми диэлектрическими постоянными, но с различной способностью соз-

давать водородные связи с гидроксильными ионами. В качестве таких растворителей были избраны смеси ДМФ+вода, АН+вода и метанол+вода одинакового мольного состава. Оказалось, что за промежуток времени, в течение которого в первых двух растворителях циклизация почти полностью завершается, в метанольном растворе она успевает произойти всего лишь на 40%. Эти результаты говорят о том, что степень основности катализатора является его важной характеристикой.

Таблица 1

Константы скорости циклизации диэтилпропаргил(γ-фенилпропаргил)аммония в смешанных растворителях АН+вода и ДМСО+вода под действием едкого кали

Т, °С	Второй компонент	Количество воды, мл	Количество второго компонента, мл	$k \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹
23	АН	0,6	1,4	12,90
		1,2	0,8	2,53
	ДМСО	1,2	0,8	8,54
		1,6	0,4	1,54

Таблица 2

Результаты циклизации диэтилпропаргил(γ-фенилпропаргил)аммония в смеси 1,2 мл воды и 0,8 мл АН под действием едкого кали

Т°, С	$k \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	E, ккал	lg A	$\Delta S^\ddagger$, энтр. ед.	$\Delta H^\ddagger$, ккал
23,0	2,53				
29,8	5,15	18,7	11,2	-9,1	18,1
34,5	8,60				

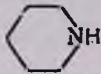
С этим предположением согласуются результаты циклизации изучаемой соли в ДМСО под действием трет-бутилата калия и гидроокиси тетраметиламмония (табл. 3). Как видно из таблицы, циклизация замедляется при переходе от трет-бутоксид-аниона к менее основным гидроксильным ионам. Под действием пиперидина в АН циклизация протекает еще медленнее: при 40° за 2 часа циклизуется всего 17% соли при больших начальных концентрациях реагентов.

Оказалось также, что в присутствии таких малоосновных частиц, как йод и ацетат-ионы в воде, аммониевая соль не циклизуется, а введение ионов йода в реакционную смесь, состоящую из растворов соли и едкого кали, не вызывает изменения скорости циклизации: величина $k'/C_{\text{ОН}^-}$, найденная для циклизации соли при 44,5° под действием 0,078 М едкого кали, равна $6,81 \cdot 10^{-3}$, а в присутствии 0,078 М едкого кали и 0,100 М йодистого натрия — $6,12 \cdot 10^{-3}$ л·моль⁻¹·сек⁻¹ (k' — эффективная константа скорости циклизации).

Была изучена скорость циклизации в воде под действием диэтил-аминна и пиперидина. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Константы скорости циклизации диэтилпропаргил-
-(γ -фенилпропаргил)аммония при использовании
различных катализаторов и растворителей

Т°, С	Растворитель	Нуклеофильный агент	$k \cdot 10^{-3}$, $л \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$
44,5	вода	КОН	6,810 [2]
34,0	вода	$(C_2H_5)_3NH$	0,094
39,3	вода	$(C_2H_5)_3NH$	0,231
44,5	вода	$(C_2H_5)_3NH$	0,564
35,0	вода		0,334
45,0	вода	$(CH_3)_4N^+OH^-$	6,480
45,0	вода	NaOH	6,760
30,0	ДМСО	$(CH_3)_3COK$	45,740
30,0	ДМСО	$(CH_3)_4N^+OH^-$	15,210

Применение в качестве катализаторов едкого кали, едкого натра и гидроокиси тетраметиламмония в воде показало, как и следовало ожидать, что скорость циклизации не зависит от природы катиона (табл. 3).

Описание эксперимента

Бромистый диэтилпропаргил (γ -фенилпропаргил)аммоний получен по известной прописи [4].

При кинетических измерениях применялась следующая методика: реакционная смесь, состоящая из титрованных растворов соли и катализатора, термостатировалась. Через определенные промежутки времени отбирались пробы, которые разбавлялись до концентрации $0,6 \cdot 10^{-4}$ М, удобной для определения оптических плотностей на спектрофотометре СФ-4А. Измерения велись при волне 242 нм. Константа скорости рассчитывалась по формуле

$$k = \frac{2,303}{t \cdot C_{OH}} \cdot \lg \frac{D_0 - D_{\infty}}{D - D_{\infty}},$$

где D_0 , D_{∞} , D — начальная, конечная и текущая оптические плотности. Результаты приведены в таблицах 1—3. В опытах, где циклизация не наблюдалась, реакционная смесь выдерживалась при 40—45° в течение 6—8 часов.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXII. ՆՈՒՎԵՈՑԻՆԻ ՌԵԱԴԵՆՏԻ ԵՎ ԼՈՒՄԻՆԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻԷԹԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ-
(Դ-ՑԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՂԻ ՑԻԿԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻԱՑԻ ԱՐԱԴՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ի. Հ. ԱՐՐԱՀԱՄՏԱՆ-ԲԱՐԱՑԱՆ, Հ. Վ. ԱՏՈՄՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է նուկլեոֆիլ ռեագենտների և լուծիչների ազդեցությամբ դիէթիլպրոպարգիլ(չ-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումական աղի ցիկլացման ռեակցիայի արագության վրա: Ցույց է տրված, որ արագությունը մեծանում է նուկլեոֆիլ ռեագենտի հիմնայնության մեծացմամբ: Արագության մեծանում է նույնպես լուծիչի դիէլեկտրիկական հաստատունի փոքրանալու, ինչպես նաև լուծիչի և նուկլեոֆիլ ռեագենտի մոլեկուլների միջև ջրածնական կապի բացակայության դեպքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, И. А. Абрамян, ДАН Арм. ССР, 48, 54 (1964).
2. И. А. Абрамян-Бабаян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 19 (1972).
3. Справочник химика, том III, М.-Л., 1952, стр. 507.
4. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, ЖОрХ, 8, 1161 (1970).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXVII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАРАФОРМАЛЬДЕГИДА С ДИВИНИЛ-β-МЕТОКСИПРОПИЛВИНИЛ-, β-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПИЛВИНИЛКЕТОНАМИ И ЦИКЛОПЕНТЕНОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ 40%-НОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Р. В. ТОКМАДЖЯН, С. К. ПИРЕНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

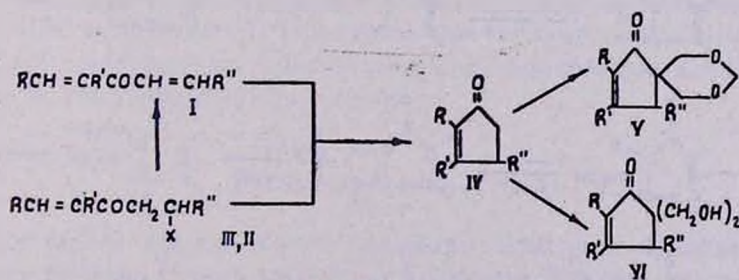
Поступило 3 VI 1970

Дивинилкетоны(I), β-метоксипропилвинилкетоны(II), β-диметиламинопропилвинилкетоны(III) и цикlopентеноны(IV) вступают в реакцию конденсации с параформальдегидом в присутствии 40%-ной серной кислоты при 100° с образованием *м*-диоксановых цикlopентенов(V).

Табл. 1, библиографические ссылки 7.

Благодаря способности дивинил-, β-алкоксиэтилвинил-, β,β-диалкоксиэтил- и β-диметиламиноэтилвинилкетонов вступать в конденсацию с формальдегидом в присутствии кислых агентов, нами был синтезирован целый ряд ранее неизвестных и труднодоступных *м*-диоксановых и *бис-м*-диоксановых соединений [1—3].

В настоящей работе установлено, что дивинилкетоны(I), β-метокси- (II) и β-диметиламинопропилвинилкетоны(III) вступают в конденсацию с параформальдегидом при нагревании с 40%-ной серной кислотой в течение 6 часов при 100°, образуя смесь *м*-диоксановых соединений (V), диоксиметилциклопентенов(VI) и цикlopентенонов(IV), являющихся продуктами циклизации дивинилкетонов.



$X = OCH_3$ (II) ; $N(CH_3)_2$; $R = R' = R'' = CH_3$;

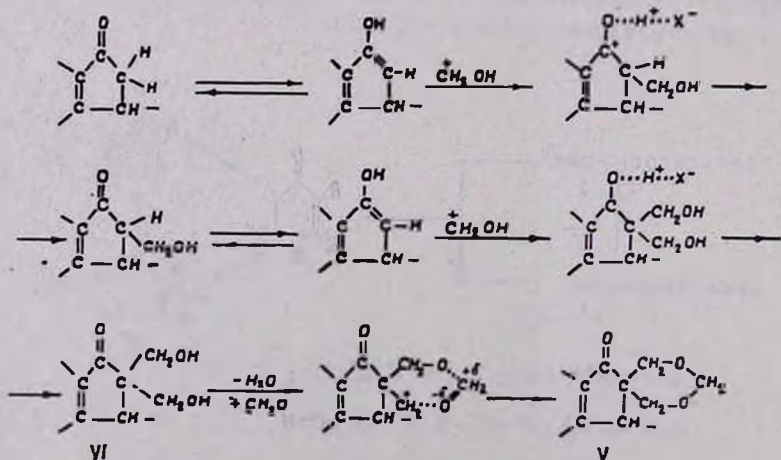
$R \text{ or } R' = (CH_2)_4$; $R'' = CH_3$; $R = R' = CH_3$; $R'' = H$.

При проведении реакции в течение 12 часов в реакционной смеси цикlopентеноны отсутствуют, уменьшаются выходы диоксиметилциклопентенонов и увеличиваются выходы *m*-диоксановых соединений. При проведении реакции в течение 20 часов единственными продуктами реакции являются *m*-диоксановые цикlopентеноны (V). Эти факты свидетельствуют о том, что первоначальным актом конденсации является присоединение параформальдегида к IV с образованием цикlopентеноновых и диоксиметиленовых соединений. Последние, по-видимому, дальше реагируют с молекулой формальдегида, превращаясь в *m*-диоксаны. Доказательством этого предположения является конденсация параформальдегида с цикlopентенонами, полученными по методу Назарова [4—6], а также выделенными нами из реакционной смеси и хроматографически очищенными цикlopентенонами. Очищение велось методом тонкослойной хроматографии с использованием Al_2O_3 (фракция 25 меш, II степени активности) в качестве абсорбента и смеси бензол—эфир (3,5 : 1,5) в качестве растворителя; для цикlopентенона IV ($\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$) $R_f=0,75$, а для IV [$\text{R}''=\text{CH}_3$, R и $\text{R}'=(\text{CH}_2)_1$] $R_f=0,62$. Ранее выделенный нами цикlopентенон VI [3] имел $R_f=0,77$.



Продукты конденсации в обоих случаях оказались идентичными.

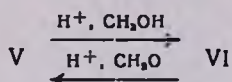
Образование *m*-диоксановых цикlopентенонов происходит, по-видимому, через ряд стадий по следующему предполагаемому механизму. Сначала исходные I, II и III (последние после отщепления спирта и амина) в условиях реакции циклизуются в IV. Благодаря наличию карбонильной группы в сильноокислой среде за счет енолизации образуется нуклеофильный центр, способствующий замещению двух атомов водорода у α -углеродного атома в цикlopентенонах на метилольные группы с образованием VI. При длительном проведении реакции все соединения VI, постепенно дегидратируясь присоединяют молекулу формальдегида, образуя V по схеме:



Предложенный механизм хорошо согласуется с полученными нами данными. Так, при проведении реакции в течение 1,5—2 часов основными продуктами являются цикlopентеноны, а в течение 4—6 часов количество последних резко уменьшается, но с достаточно хорошими выходами образуются диоксиметилциклопентеноны и незначительное количество *м*-диоксановых цикlopентенонов. При проведении реакции в течение 20 часов единственными продуктами реакции, как уже отмечалось, являются *м*-диоксановые цикlopентеноны.

Выделенные из реакционной смеси диоксиметилциклопентеноны подвергнуты хроматографической очистке по вышеописанному методу (абсорбент Al_2O_3 той же фракции и активности, растворитель бензол—эфир, 1,7:1,3); для соединения VI ($R=R'=R''=CH_3$), $R_f=0,55$, для VI [R и $R'=(CH_2)_4$, $R''=CH_3$], $R_f=0,65$ и IV (R и $R'=CH_3$, $R''=H$), $R_f=0,72$ и введены в реакцию Принса.

Единственными продуктами конденсации оказались *м*-диоксановые цикlopентеноны, идентичные *м*-диоксановым соединениям V. Для подтверждения строения соединений V *м*-диоксановые кольца указанных продуктов были расщеплены по известному методу [7] и выделены с 30—40% выходами диоксиметилциклопентеноны VI. Последние в свою очередь были введены в конденсацию с параформальдегидом и вновь получены соответствующие *м*-диоксановые цикlopентеноны.



Строение полученных соединений доказано спектральным анализом и химическим путем. Цикlopентеноны IV идентифицированы в виде кристаллических производных [4—6]. В соединениях VI обнаружены две гидроксильные группы (по Цереветинovu). В них найдены частоты сопряженной с карбонильной группой двойной связи (1650 см^{-1}), карбонильной группы (1700 см^{-1}), гидроксильной группы (в пределах $3350\text{—}3540\text{ см}^{-1}$). В *м*-диоксановых цикlopентенонах V обнаружены полосы поглощения при частотах сопряженной двойной связи (1650 см^{-1}), карбонильной группы (1700 см^{-1}) и *м*-диоксанового кольца (1070 , 1090 и 1170 см^{-1}). Продукты, полученные различными путями, оказались идентичными. Кристаллические производные идентифицированы с помощью смешанных проб.

Экспериментальная часть

Все опыты конденсации с параформальдегидом проводились следующим образом. Смесь требуемых количеств 40%-ной серной кислоты и параформальдегида при интенсивном перемешивании нагревалась до полного его растворения, и по каплям, в течение 30—60 минут, в зависимости от рассчитанного количества, прибавлялся соответствующий

Таблица

Конденсация параформальдегида с различными дивинилкетонами и соответствующими им метоксикетонами, аминокетонами, циклопентенонами и диоксиметилциклопентенонами при 100°. Количество исходного вещества 0,1 моля, формальдегида 0,4 моля, а количество 40%-ной H_2SO_4 равно числу граммов исходного вещества

Радикалы исходных веществ	Продолжительность реакции, часы	Выход полу- ченного ве- щества, г (%)	Радикалы исходных веществ	Продолжительность реакции, часы	Выход полу- ченного ве- щества, г (%)
I, $R=R'=R''=CH_3$	6	IV, 1,5 (12,1) ^x V, 4,5 (22,9) ^{2x} VI, 5,2 (28,3) ^{3x}	III, R и $R'=(CH_2)_4$ $R''=CH_3$, $X=N(CH_3)_2$	3	V, 8,8 (38,6) VI, 9,0 (41,8)
	12	V, 5,0 (25,5) VI, 5,6 (25,5)	IV, $R=R'=R''=CH_3$	6	V, 3,2 (16,3) VI, 7,6 (11,3)
	20	V, 11,9 (60,7)		20	V, 10,4 (53,1)
I, R и $R'=(CH_2)_4$, $R''=CH_3$	1,5	IV, 10,5 (70,0) ^{4x}	IV, R и $R'=(CH_2)_4$, $R''=CH_3$	6	IV, 1,7 (11,3) V, 7,4 (33,3) VI, 8,5 (40,5)
	6	IV, 6,0 (40,0) V, 2,5 (11,2) ^{5x} VI, 4,7 (22,4) ^{6x}		8	IV, 0,5 (3,3) V, 9,4 (42,3) VI, 7,5 (35,7)
	12	IV, 1,7 (11,3) V, 8,5 (38,3) VI, 6,2 (29,5)		12	V, 10,6 (47,7) VI, 6,5 (30,9)
	14	V, 12,7 (57,2) VI, 7,5 (35,7)	[6]	20	V, 16,5 (74,3)
	20	V, 17,5 (78,8)	IV, $R=R'=R''=CH_3$ [5]	20	V, 10,5 (57,0)
II, $R=R'=R''=CH_3$, $X=OCH_3$	6	V, 6,9 (35,2) VI, 8,7 (47,2)	IV, $R=R'=CH_3$, $R''=H$	8	V, 9,2 (50,5) ^{7x} VI, 5,7 (33,5) ^{8x}
	20	V, 9,8 (50,0)	[4]	12	V, 9,0 (49,7) VI, 6,5 (38,2)
II, R и $R'=(CH_2)_4$, $R''=CH_3$, $X=OCH_3$	6	IV, 4,8 (32,0) V, 2,7 (12,1) VI, 4,5 (21,3)	[3]	20	V, 10,2 (60,2)
	12	V, 9,2 (41,4) VI, 8,8 (41,8)	VI, $R=R'=R''=CH_3$	10	V, 13,6 (61,4)
	20	V, 18,7 (83,2)	VI, R и $R'=(CH_2)_4$, $R''=CH_3$	10	V, 12,8 (70,3)
III, $R=R'=R''=CH_3$, $X=N(CH_3)_2$	6	V, 5,8 (29,6) VI, 6,7 (36,4)	VI, $R=R'=CH_3$, $R''=H$		
	20	V, 10,7 (54,6)			

Циклопентеноны, указанные с ссылками, получены циклизацией соответствующих дивинилкетонов [4—6].

^{*} Семикарбазон, т. пл. 199° [5].

2^x Т. кип. 119°/2 мм; n_D^{20} 1,4950. Найдено %: С 67,25; Н 8,15.

$C_{11}H_{10}O_3$. Вычислено %: С 67,32; Н 8,21. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 129° (из этанола). Найдено %: С 54,19; Н 5,90; N 15,02.

$C_{10}H_{10}O_3N_4$. Вычислено %: С 54,22; Н 5,35; N 14,88.

3^x Т. кип. 141°/2 мм; n_D^{20} 1,5130. Найдено %: С 65,15; Н 8,97.

$C_{10}H_{10}O_3$. Вычислено %: С 65,19; Н 8,75. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 213° (из этанола). Найдено %: С 53,05; Н 5,70; N 15,25.

$C_{10}H_{10}O_3N_4$. Вычислено %: С 52,74; Н 5,50; N 15,37.

4^x Семикарбазон т. пл. 205° [6].

5^x Т. кип. 137°/2 мм; n_D^{20} 1,5180. Найдено %: С 69,95; Н 7,90.

$C_{11}H_{10}O_3$. Вычислено %: С 70,24; Н 8,16. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 252° (из этанола). Найдено %: С 56,71; Н 5,47; N 13,93.

$C_{10}H_{12}O_3N_4$. Вычислено %: С 56,70; Н 5,51; N 13,92.

6^x Т. кип. 167°/2 мм; n_D^{20} 1,5380. Найдено %: С 68,80; Н 8,70.

$C_{12}H_{10}O_3$. Вычислено %: С 68,44; Н 8,62. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 183° (из этанола). Найдено %: С 55,38; Н 5,64; N 14,36.

$C_{18}H_{22}O_3N_4$. Вычислено %: С 55,37; Н 5,68; N 14,34.

7^x Т. кип. 102°/2 мм; n_D^{20} 1,4970. Найдено %: С 65,95; Н 7,70.

$C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено %: С 68,89; Н 7,74. 2,4-Динитрофенилгидразон т. пл. 165° (из этанола). Найдено %: С 53,10; Н 5,00; N 15,40.

$C_{18}H_{18}O_3N_4$. Вычислено %: С 53,03; Н 5,00; N 15,46.

8^x Т. кип. 117°/2 мм; n_D^{20} 1,5050. Найдено %: С 63,40; Н 8,35.

$C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: С 63,50; Н 8,28. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 134° (из этанола). Найдено %: С 51,45; Н 5,15; N 16,05.

$C_{13}H_{18}O_3N_4$. Вычислено %: С 51,44; Н 5,15; N 15,99.

кетон. Затем смесь перемешивалась в течение заданного времени при 100°. После окончания реакции смесь экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния, эфир удалялся и остаток перегонялся в вакууме.

Условия опытов и полученные результаты, а также анализы полученных соединений и кристаллических производных приведены в таблице.

Расщепление *m*-диоксанового кольца [7]

а) К смеси 8 г метанола и 0,8 г 98%-ной серной кислоты при интенсивном перемешивании в течение 30—40 минут по каплям прибавлено 9,2 г *m*-диоксана ($V, R=R'=R''=CH_3$), перемешивание продолжалось 8 часов при кипении смеси. Затем из реакционной массы отогнан метанол, остаток тщательно нейтрализован водным раствором поташа, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 4,4 г (47,8%) диоксиметилциклопентенона VI ($R=R'=R''=CH_3$), т. кип. 141°/2 мм;

n_D^{20} 1,5130. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 213° (из этанола). Смешанная проба с известным образцом не дала депрессии точки плавления.

б) Аналогично из 22,2 г *m*-диоксана V [R и $R'=(CH_2)_4$, $R''=CH_3$] 20 г метанола и 2 г 98%-ной серной кислоты получено 6,49 г (30,9%) диоксиметилтетрагидроинданона VI [R и $R'=(CH_2)_4$, $R''=CH_3$], т. кип. $167^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5380. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 183° (из этанола). Смешанная проба с известным образцом не дала депрессии точки плавления.

в) Из 18,2 г *m*-диоксана V ($R=R'=CH_3$, $R''=H$), 20 г метанола и 2 г 98%-ной серной кислоты получено 6,5 г (38,2%) 2,4-диметил-5,5-диоксиметилциклопентен-2-она (VI, $R=R'=CH_3$, $R''=H$), т. кип. $117^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5050. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 154° (из этанола). Смешанная проба с известным образцом не дала депрессии точки плавления.

ՀՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXVII. ՊԱՐԱՑՈՐՄԱԼԻԴԶԻԿԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ ԴԻՎԻՆԻԼ-, β -ՄԵԹՔՍԻԴՐՈՊԻԼՎԻՆԻԼ- և β -ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱՊՐՈՊԻԼՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ու ՑԻԼԻՊԹԵՆՏԵՆՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ, 40%-ԱՆՈՑ ԾԾՄԲԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ռ. Վ. ԹՈՔՄԱԶՅԱՆ, Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ցույց է տրված, որ դիվինիլկետոնները (I), β -մեթօքսիպրոպիլվինիլկետոնները (II), β -դիմեթիլամինապրոպիլվինիլկետոնները (III) և ցիկլոպենտենոնները (IV) 40%-անոց ծծմբական թթվի ներկայությամբ կոնդենսվում են պարաֆորմալդեհիդի հետ, առաջացնելով α -դիօքսանային ցիկլոպենտենոններ (V) և դիօքսիմեթիլցիկլոպենտենոններ (VI):

Նշված նյութերի ելքերը փոխվում են կախված ռեակցիայի տևողությունից: Ռեակցիայի 6 ժամյա տևողության դեպքում ստացվում են հետևյալ երեք նյութերը՝ ցիկլոպենտենոններ, α -դիօքսանային ցիկլոպենտենոններ և դիօքսիմեթիլցիկլոպենտենոններ: 12 ժամյա տևողության դեպքում՝ միայն α -դիօքսանային ցիկլոպենտենոն: Մեթօքսիկետոններն ու ամինակետոնները ռեակցիայի պարամաներում անջատելով համապատասխան սպիրտ և ամիններ, առաջացնում են վերոհիշյալ նյութերը: Ցիկլոպենտենոնների ճեղքմամբ ստացվել են դիօքսիմեթիլցիկլոպենտենոններ: Վերջիններս կոնդենսվելով պարաֆորմալդեհիդի հետ, առաջացնում են նույն α -դիօքսանային ցիկլոպենտենոնները:

Ստացված միացությունների մի քանի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 19, 634 (1966).
2. С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 21, 401 (1968).
3. С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 21, 704 (1968).
4. И. Н. Назаров, Л. А. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, 65.
5. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 529.
6. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 535; ЖОХ, 18, 675 (1948), ЖОХ, 18, 681 (1948).
7. E. Arundale, L. A. Mikeska, Пат. США, 2,367,324; [С. А., 39, 2765 (1945)].

ПРОИЗВОДНЫЕ ГУАНИДИНА

ХИМ. СИНТЕЗ β -(3-ХЛОР-4-АЛКОКСИБЕНЗИЛ-МЕРКАПТО)ЭТИЛГУАНИДИНОВ

Т. Р. ОВСЕПЯН, П. Р. АКОПЯН и А. А. АРОЯН

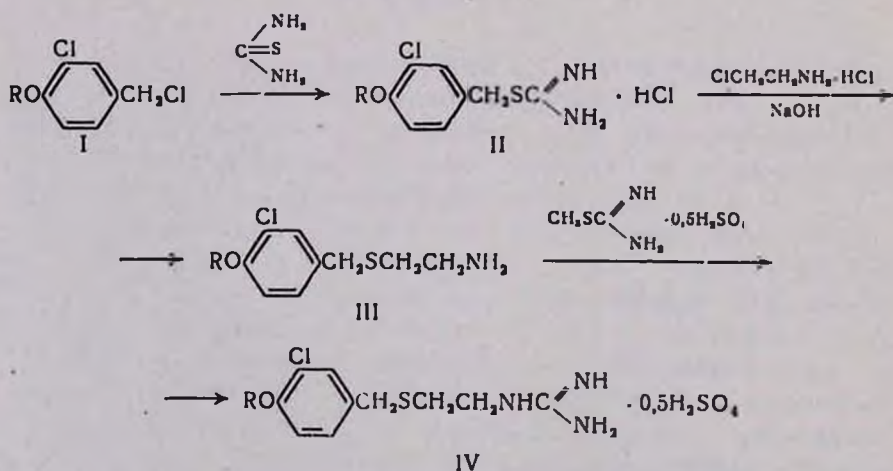
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 20 V 1971

Для изучения симпатолитических свойств синтезирован ряд β -(3-хлор-4-алкоксибензилмеркапто)этилгуанидинов (IV), в ходе синтеза которых получены и охарактеризованы некоторые производные изотиомочевинны (II) и тиомочевинны (V), а также замещенные первичные амины (III).

Табл. 4, библи. ссылок 5.

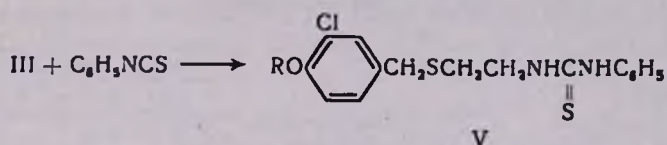
Продолжая начатые ранее [1] поиски новых симпатолитических средств, мы предприняли синтез некоторых замещенных гуанидинов (IV), содержащих атом хлора в ароматическом кольце. Синтез осуществлялся по схеме:



Исходными веществами служили 3-хлор-4-алкоксибензилхлориды, полученные хлорметилированием *o*-хлорбензолов в присутствии формалина в среде ледяной уксусной кислоты [2]. Взаимодействие соединений I с тиомочевинной привело к гидрохлоридам S-замещенных изотиомочевин II, которые далее были переведены в β -(3-хлор-4-алкоксибензилмеркапто)этиламина (III) реакцией с гидрохлоридом β -хлорэтиламина в ще-

лочной среде. Амины III на воздухе быстро карбонизируются, поэтому они охарактеризованы в виде гидрохлоридов. Замещенные гуанидины IV получались кипячением смеси аминов и сульфата S-метилизотиомочевин в диметилформамиде. Сульфаты гуанидинов выделяются в виде белых кристаллических веществ.

Для изучения антибактериальных свойств взаимодействием соединений III с фенилизотиоцианатом получены замещенные тиомочевинны V [3].

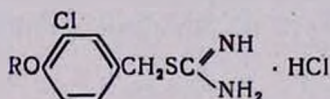


Данные элементного анализа и физико-химические параметры полученных соединений II, III, IV, V приведены в таблицах 1, 2, 3, 4, соответственно.

Экспериментальная часть

Гидрохлориды S-(3-хлор-4-алкоксибензил)изотиомочевин (II). Получены по описанному ранее методу [4] (табл. 1).

Таблица 1

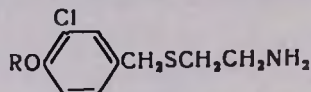


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
				N		S	
				най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH ₃	73,5	194—196	C ₉ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ OS	10,14	10,48	12,61	12,00
C ₂ H ₅	63,2	187—189	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ OS	10,20	9,96	10,93	11,40
C ₃ H ₇	79,7	181—184	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ OS	9,09	9,49	10,52	10,86
изо-C ₃ H ₇	76,2	177—179	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ OS	9,50	9,49	10,97	10,86
C ₄ H ₉	66,7	165—167	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ OS	8,85	9,06	9,92	10,36
изо-C ₄ H ₉	79,1	192—194	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ OS	9,42	9,06	10,26	10,36
C ₅ H ₁₁	36,9	190—191	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ OS	8,89	8,67	10,25	9,91
изо-C ₅ H ₁₁	73,8	202—203	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ OS	8,53	8,67	10,01	9,91

β-(3-Хлор-4-алкоксибензилмеркапто)этиламыны (III). К раствору 0,1 моля II в 50 мл этанола при нагревании и перемешивании прикапывают раствор 0,5 моля едкого натра в 200 мл 50%-ного этанола. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 0,15 моля гидрохлорида β-хлорэтиламина и продолжают перемешивание 2 часа при

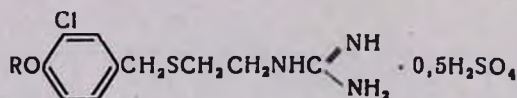
комнатной температуре и 4 часа при нагревании на водяной бане. Отгоняют этанол, маслянистый слой экстрагируют эфиром, сушат и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Гидрохлориды III получены обработкой эфирных растворов аминов эфирным раствором хлористого водорода (табл. 2).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Гидрохлорид, т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ гидрохлоридов, %					
					Cl		N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	63,2	185—187	155—160	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ NOS	26,83	26,43	5,09	5,25	11,74	11,95
C ₂ H ₅	32,6	189—191	208—210	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₂ NOS	25,00	25,12	4,76	4,99	10,66	10,36
C ₃ H ₇	59,8	198—200	228—230	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₂ NOS	23,69	23,93	4,80	4,75	10,87	10,82
изо-C ₃ H ₇	56,8	199—201	215—217	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₂ NOS	23,58	23,93	4,66	4,75	10,68	10,82
C ₄ H ₉	71,5	207—209	242—245	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₂ NOS	22,46	22,84	4,70	4,54	10,59	10,33
изо-C ₄ H ₉	59,1	192—194	240—241	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₂ NOS	22,63	22,84	4,93	4,54	10,66	10,33
C ₅ H ₁₁	71,3	210—212	245—246	C ₁₄ H ₂₃ Cl ₂ NOS	21,64	21,86	4,28	4,34	9,72	9,89
изо-C ₅ H ₁₁	64,1	205—207	225—227	C ₁₄ H ₂₃ Cl ₂ NOS	21,58	21,86	4,38	4,34	9,48	9,89

Таблица 3

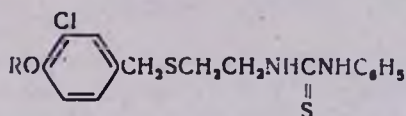


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	86,9	118—422	C ₁₁ H ₁₆ ClN ₃ OS · 0,5H ₂ SO ₄	13,18	13,02	14,99	14,90
C ₂ H ₅	80,3	169—171	C ₁₂ H ₁₈ ClN ₃ OS · 0,5H ₂ SO ₄	13,22	12,47	13,76	14,28
C ₃ H ₇	92,8	127—131	C ₁₃ H ₂₀ ClN ₃ OS · 0,5H ₂ SO ₄	11,69	11,98	13,38	13,70
изо-C ₃ H ₇	67,1	163—166	C ₁₃ H ₂₀ ClN ₃ OS · 0,5H ₂ SO ₄	12,24	11,98	14,14	13,70
C ₄ H ₉	71,4	148—150	C ₁₄ H ₂₂ ClN ₃ OS · 0,5H ₂ SO ₄	11,59	11,52	13,51	13,18
изо-C ₄ H ₉	64,4	195—197	C ₁₄ H ₂₂ ClN ₃ OS · 0,5H ₂ SO ₄	11,32	11,52	12,89	13,18
C ₅ H ₁₁	40,9	240—242	C ₁₅ H ₂₄ ClN ₃ OS · 0,5H ₂ SO ₄	10,83	11,09	12,37	12,70
изо-C ₅ H ₁₁	56,7	245—247	C ₁₅ H ₂₄ ClN ₃ OS · 0,5H ₂ SO ₄	11,44	11,09	12,61	12,70

Сульфаты β -(3-хлор-4-алкоксибензилмеркапто)этилгуанидинов (IV). Смесь 0,02 моля III в 15 мл диметилформамида и 0,02 моля сульфата S-метилизотиомочевины в 10 мл воды кипятят в течение 8 часов и оставляют стоять 3—4 часа. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают сухим ацетоном и сушат. Перекристаллизацию проводят из смеси спирта с водой. В случаях, когда гуанидин не выпадает в осадок, отгоняют часть растворителей и оставшееся масло кристаллизуют из ацетона. Далее обрабатывают как описано выше (табл. 3).

N- β -(3-хлор-4-алкоксибензилмеркапто)этил-N'-фенилтиомочевины (V). Синтезированы по прописи [5]. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
				N		S	
				найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	89,9	99—101	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ OS ₂	7,65	7,64	16,81	17,48
C ₂ H ₅	84,2	80—82	C ₁₈ H ₂₁ ClN ₂ OS ₂	7,22	7,36	17,11	16,84
C ₃ H ₇	91,3	77—79	C ₁₉ H ₂₃ ClN ₂ OS ₂	6,89	7,10	16,32	16,24
C ₄ H ₉	83,3	81—83	C ₂₀ H ₂₅ ClN ₂ OS ₂	7,36	6,85	15,69	15,68
изо-C ₄ H ₉	80,8	102—104	C ₂₀ H ₂₅ ClN ₂ OS ₂	6,98	6,85	16,08	15,68
C ₅ H ₁₁	90,0	88—90	C ₂₁ H ₂₇ ClN ₂ OS ₂	7,02	6,62	15,25	15,16
изо-C ₅ H ₁₁	64,1	85—87	C ₂₁ H ₂₇ ClN ₂ OS ₂	5,83	6,62	14,86	15,16

ԳՈՒԱՆԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XIII. β -(3-քլոր-4-ալկոքսիբենզիլմերկապատ) էթիլ-ԳՈՒԱՆԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Պ. Ռ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն ի մ

Սինթատրիտիկ հատկությունների հետազոտման նպատակով β -(3-քլոր-4-ալկոքսիբենզիլմերկապատ)էթիլամինների (III) և S-մեթիլիզոթիոմիզանյութի սուլֆատի փոխազդմամբ սինթեզված են մի շարք β -(3-քլոր-4-ալկոքսիբենզիլմերկապատ)էթիլգուանիդիններ (IV): Ելանյութային ամիններն (III) ստացվում են հիմնային միջավայրում β -քլորէթիլամինի հետ S-(3-քլոր-4-ալկոքսիբենզիլ)իզոթիոմիզանյութի հիդրոքլորիդների (II) ռեակցիայով:

Սինթեզված առաջնային ամինները (III) կիրառված են նաև մի քանի N-β-(3-քլոր-4-ալկոքսիբենզիլմերկապտա)էթիլ-N'-ֆենիլթիոմիզանոլթերի (V) ստացման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Овсепян, П. Р. Акопян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 23, 534 (1969).
2. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, В. В. Ледяев, Арм. хим. ж., 23, 1025 (1969).
3. М. Н. Щукина, ЖВХО, 10, 637, (1965).
4. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 45 (1958).
5. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Арм. хим. ж., 21, 858 (1968).

УДК 541.69+542.91+547.435+547.372

СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АМИНОКЕТОНОВ И АМИНОСПИРТОВ

А. А. АРОЯН, Р. К. АНТОНЯН, О. М. АВАКЯН и А. В. ПОГОСЯН

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

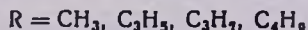
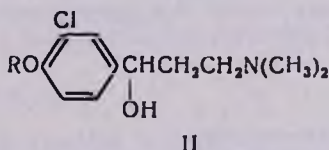
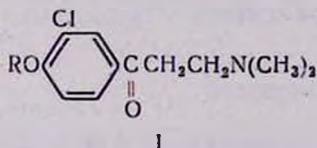
Поступило 6 VI 1969

Взаимодействием *o*-алкоксихлорбензолов с хлористым ацетилом в присутствии безводного хлористого алюминия синтезированы 3-хлор-4-алкоксиацетофеноны, которые реакцией Манниха переведены в 3-хлор-4-алкокси-β-диметиламинопропиофеноны (I). Восстановление последних алюмогидридом лития приводит к 1-(3'-хлор-4'-алкоксифенил)-3-диметиламинопропанолам (II).

Фармакологическое исследование гидрохлоридов оснований I и II показало, что они лишены α- и β-адренолитических свойств, но проявляют симпатолитическое действие, которое усиливается с увеличением алкоксильного радикала.

Рис. 1, табл. 5, библи. ссылок 4.

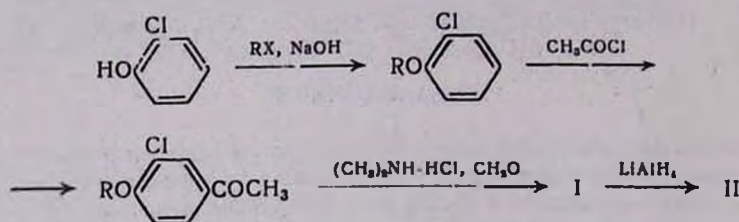
Структура норадреналина и ацетилхолина, являющихся медиаторами нервного возбуждения, служила исходной моделью для создания соединений, оказывающих выраженное влияние на адренергические и холинергические процессы [1]. Нами синтезирован ряд 3-хлор-4-алкокси-β-диметиламинопропиофенонов (I) и 1-(3'-хлор-4'-алкоксифенил)-3-диметиламинопропаноламов (II), являющихся аналогами норадреналина.



Синтез I и II проведен, исходя из *o*-алкоксихлорбензолов, полученных с 75—85% выходами взаимодействием *o*-хлорфенола, алкилгалогенида и спиртового раствора едкого натра [2]. Действием на алкоксихлорбензолы хлористым ацетилом в присутствии безводного хлористого алюминия с 65—75% выходами получены 3-хлор-4-алкоксиацетофеноны, представляющие собой перегоняющиеся в вакууме без разложения кристаллические продукты. Последние охарактеризованы в виде оксимов. Положение ацетильной группы установлено на примере 3-хлор-4-меток시아цетофенона окислением перманганатом калия в известную 3-хлор-4-алкоксибензойную кислоту.

Аминокетоны I синтезированы из 3-хлор-4-алкоксиацетофенонов реакцией Манниха—действием гидрохлорида диметиламина и формальдегида. Продукты реакции получают в виде гидрохлоридов. Хотя свободные основания и устойчивы в эфирном растворе, перегонять их в вакууме не удастся. При этом, как показал Манних [3] и на других аналогичных примерах, основное количество аминокетонов I разлагается с образованием 3-хлор-4-алкоксифенилвинилкетонов.

Аминоспирты II синтезированы восстановлением эфирных растворов аминокетонов I алюмогидридом лития.



В отличие от аминокетонов I аминоспирты II перегоняются в вакууме без разложения.

Фармакологические свойства гидрохлоридов I и II исследовались в опытах на наркотизированных гексеналом кошках (в дозах 1 и 10 мг/кг внутривенно) и на изолированном семьявыносящем протоке крысы (в концентрации $1 \cdot 10^{-5}$). О симпатолитической и адренолитической активности судили по уменьшению реакции мигательной перепонки кошки и семьявыносящего протока крысы на электрические раздражения постганглионарных симпатических нервов и на введение адреналина и изадрина.

В испытанных дозах препараты не оказывают существенного влияния на дыхание, кровяное давление и тонус мигательной перепонки кошки. Они не изменяют заметно реакцию мигательной перепонки и кровяного давления на адреналин и на изадрин т. е. лишены α - и β -адренолитических свойств. Согласно данным опытов на семьявыносящем протоке крысы, соединения обеих групп проявляют симпатолитическое действие, которое усиливается с увеличением алкоксильного радикала (табл. 1). В опытах на кошках значительная симпатолитическая активность выявлена у гидрохлорида 3-хлор-4-этоксидиметиламинопропиофенона (рис.).

Таблица 1

Симпатолитическое действие препаратов в концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл

№ препарата (гидрохлориды аминокетонов, табл. 4)	Через 15 минут	Через 90 минут	№ препарата (гидрохлориды аминоспиртов, табл. 5)	Через 15 минут	Через 90 минут
1	44	60	5	6	37
2	36	67	6	+48*	0
3	74	81	7	55	52
4	90	85	8	86	78

* Это соединение в отличие от других вызывало увеличение реакции органа на электрическое раздражение постганглионарных симпатических нервов.

Цифры показывают уменьшение сокращений семявыносящего протока крысы в % к исходным сокращениям, вызванных трансмуральным раздражением органа прямоугольными электрическими импульсами с частотой 20 имп/сек, длительностью 0,1 мсек в течение 1 сек, через каждые 1,5 мин.

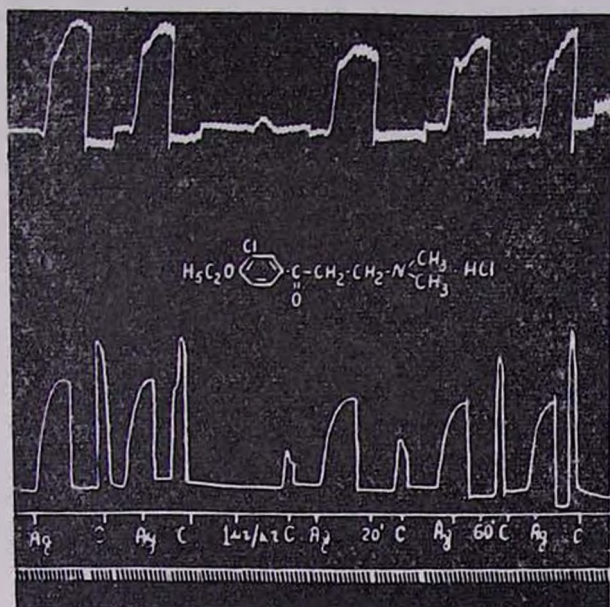


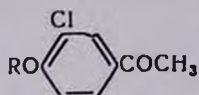
Рис. Опыт на наркогизированной гексеналом кошке. Сверху вниз: запись кровяного давления, тонуса тимпанальной перепонки, отметки времени (5 сек). Препарат вводился внутривенно в дозе 1 мг/кг; Ад — введение адреналина в дозе 5 мкг. С — раздражение шейного постганглионарного симпатического нерва.

Экспериментальная часть

2-Хлор-4-алкоксиацетофеноны. К 0,4 моля 2-алкоксихлорбензола при перемешивании и охлаждении льдом добавляют 35 г безводного хлористого алюминия, а затем, поддерживая температуру смеси не выше 4—5°, в течение 1 часа приливают 23,5 г (0,3 моля) хлористого ацетила. Реакционную смесь перемешивают 1 час, нагревают на водяной бане в течение 3 часов при 40° и оставляют на ночь. Затем, охлаждая льдом, при перемешивании вносят в колбу 100—150 г колотого льда и выделившееся масло экстрагируют эфиром, экстракты высушивают сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. После небольшой фракции исходного *о*-алкоксихлорбензола перегоняются 2-хлор-4-алкоксиацетофеноны, которые при стоянии кристаллизуются (табл. 2).

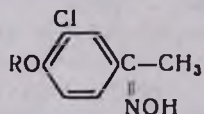
Оксимы 3-хлор-4-алкоксиацетофенонов. К раствору 0,1 моля замещенного ацетофенона и 10,4 г (0,15 моля) солянокислого гидроксил-амина в 50 мл 75%-ного этанола при встряхивании и охлаждении водой прибавляют 20 г (0,5 моля) измельченного в порошок едкого натра. Затем реакционную смесь кипятят в течение 5—10 минут. По охлаждении осторожно приливают 50 мл концентрированной соляной кислоты и 400 мл воды, выпавший осадок отсасывают, тщательно промывают водой и сушат (табл. 3).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	77,6	150—151/3	74—75	C ₉ H ₉ ClO ₂	59,00	58,55	5,25	4,91	18,90	19,20
C ₂ H ₅	65,3	138—139/1	62—63	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₂	60,79	60,46	5,95	5,58	18,03	17,84
C ₃ H ₇	63,6	141—142/1	54—55	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₂	62,48	62,12	6,03	6,16	16,50	16,67
C ₄ H ₉	70,6	148—150/1	57—59	C ₁₂ H ₁₅ ClO ₂	63,52	63,57	6,93	6,66	15,75	15,63

Таблица 3



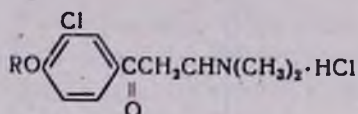
R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	88,5	107—109	C ₉ H ₉ ClNO ₂	54,50	54,12	5,06	5,04	7,00	7,01
C ₂ H ₅	92,2	119—120	C ₁₀ H ₁₁ ClNO ₂	56,47	56,21	5,93	5,66	6,15	6,55
C ₃ H ₇	91,2	94—95	C ₁₁ H ₁₃ ClNO ₂	58,36	58,02	6,25	6,19	6,51	6,15
C ₄ H ₉	92,3	104—105	C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₂	59,24	59,62	6,41	6,67	5,63	5,79

Окисление 3-хлор-4-метоксиацетофенона. К смеси 9,2 г (0,05 моля) 3-хлор-4-метоксиацетофенона, 8,4 г (0,15 моля) едкого кали и 150 мл воды при энергичном перемешивании и нагревании на водяной бане в течение 2 часов небольшими порциями прибавляют 21 г перманганата калия. Перемешивание и нагревание продолжают еще 4 часа. По охлаждении фильтруют, фильтр промывают 10—15 мл воды, затем 20—30 мл

эфира. Отделяют эфирный слой, водный подкисляют соляной кислотой и отсасывают полученные кристаллы. Выход 6,5 г (70%), т. пл. 213—214°. По литературным данным [4] т. пл. 3-хлор-4-метоксибензойной кислоты 214°.

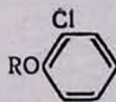
Гидрохлориды 3-хлор-4-алкокси-β-диметиламинопропиофенонов (I). Смесь 0,25 моля замещенного ацетофенона, 26 г (0,32 моля) солянокислого диметиламина, 9,9 г (0,33 моля) параформа, 40 мл 95%-ного этанола и 1 мл концентрированной соляной кислоты кипятят в течение 3 часов, затем оставляют на ночь в холодильнике. Полученные кристаллы отсасывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из абсолютного этанола (табл. 4).

Таблица 4



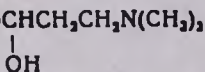
№ препарата	R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
					С		Н		N		N	
					най­дено	вы­чис­лено	най­дено	вы­чис­лено	най­дено	вы­чис­лено	най­дено	вы­чис­лено
1	CH ₃	66,8	188—189	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₂ NO ₂	52,01	51,81	5,96	6,15	5,38	5,03	25,37	25,49
2	C ₂ H ₅	76,3	119—120	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₂ NO ₂	53,15	53,43	6,08	6,55	4,53	4,79	24,72	24,26
3	C ₃ H ₇	60,3	131—132	C ₁₄ H ₂₁ Cl ₂ NO ₂	55,03	54,90	6,70	6,91	5,01	4,57	23,46	23,15
4	C ₄ H ₉	80,0	121—122	C ₁₅ H ₂₃ Cl ₂ NO ₂	55,96	56,25	7,39	7,23	4,70	4,37	22,59	22,14

1-(3'-Хлор-4'-алкоксифенил)-3-диметиламинопропано­лы. К раство­ру 0,05 моля гидрохлорида 3-хлор-4-алкокси-β-диметиламинопропанона в 50 мл воды приливают сначала 150 мл эфира, а затем при охлаждении водой—50%-ный раствор едкого натра до сильнощелочной реакции. От­деляют эфирный слой, водный же 2—3 раза экстрагируют эфиром (по 50 мл) и экстракты тщательно высушивают над прокаленным сульфатом натрия. Полученный таким образом эфирный раствор аминокетона в те­чение 1 часа прикапывают к перемешиваемому раствору 6,4 г (0,17 мо­ля) алюмогидрида лития в 200 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь при перемешивании кипятят в течение 12—13 часов. Затем при ох­лаждении и перемешивании приливают 50—60 мл 10%-ного раствора едкого натра, декантируют эфирный слой, а осадок несколько раз про­мывают абсолютным эфиром. Эфирный экстракт высушивают над суль­фатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в ваку­уме (табл. 5). Гидрохлориды получают действием эфирного раствора хлористого водорода на аминпропано­лы в среде абсолютного эфира.



№ препарата	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}
5	CH ₃	78,5	168—171/1	C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₂	1,1738
6	C ₂ H ₅	81,8	178—179/2	C ₁₃ H ₂₀ ClNO ₂	1,1050
7	C ₃ H ₇	80,7	189—191/4	C ₁₄ H ₂₂ ClNO ₂	1,0719
8	C ₄ H ₉	78,9	195—198/2	C ₁₅ H ₂₄ ClNO ₂	1,0706

Таблица 5



n_D^{20}	А н а л и з, %				Т. пл. солей, °C	
	Cl		N		гидро- хлориды	под- метилаты
	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено		
1,5440	14,50	14,54	5,56	5,74	95—96	118—120
1,5272	13,42	13,75	5,21	5,43	120—121	—
1,5209	13,30	13,05	5,25	5,15	105—107	97—98
1,5162	12,09	12,40	5,17	4,90	122—123	—

ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ
ԵՎ ՖԱՐՄԱԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Ռ. Ք. ԱՆՏՈՆՅԱՆ, Հ. Մ. ԱՎԱԳՅԱՆ Ե Ա. Վ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Անշուր ալյումինիումի քլորիդի ներկայությամբ *o*-ալկոքսիքլորբենզոլների և ացետիլքլորիդի փոխազդմամբ սինթեզված են 3-քլոր-4-ալկոքսիացետոֆենոններ, որոնք Մաննիխի ռեակցիայով վեր են ածված 3-քլոր-4-ալկոքսի-β-դիմեթիլամինապրոպիոֆենոնների: Վերջիններս լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնված են մինչև 1-(3'-քլոր-4'-ալկոքսիֆենիլ)-3-դիմեթիլամինապրոպանոլներ:

Ֆարմակոլոգիական հետազոտությունները ցույց են տվել, որ սինթեզված ամինակետոնների և ամինասպիրտների հիդրոքլորիդները ցուցաբերում են սիմպատոլիտիկ ազդեցություն, որը ուժեղանում է ալկոքսիոադիկալի մեծացման հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. V. Khromov-BorISOV, M. J. Michelson, Pharm. Rev., 18, 1051 (1966); D. J. Triggle, Chemical Aspects of the Autonomic Nervous System. Academ. Press., N. Y., 1965.
2. A. A. Ароян, Т. Р. Овсепян, Р. Л. Мелик-Оганджаниян, В. В. Ледяев, Арм. хим. ж. 22, 406 (1969).
3. C. Mannich, D. Lammoring, Ber., 55, 3510 (1922).
4. Bl., 10, 176.

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XXXVI. ЗАМЕЩЕННЫЕ 3-(β -БЕНЗИМИДАЗОЛИЛ-2')ЭТИЛИНДОЛЫ

К. С. КАРАГЕЗЯН, Л. В. ХАЖАКЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 30 VI 1971

Описан синтез 2-метил-3-(β -бензимидазолил-2')- и 2-метил-3-(β -метил- β -бензи-
 дазолил-2')этилиндолов, полученных с целью их фармакологического изучения.

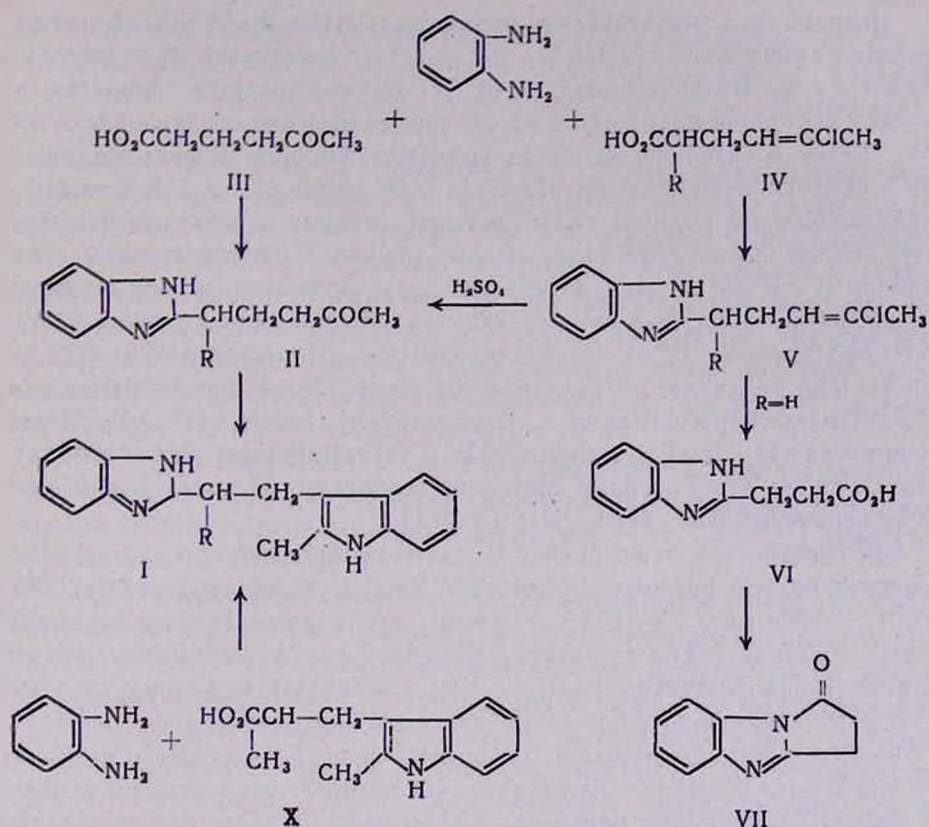
Библ. ссылки 9.

Один из путей изыскания новых соединений, перспективных в фармакологическом отношении, заключается в синтезе веществ, содержащих в молекуле фрагменты биологически активных соединений различных рядов. С этой точки зрения представлялось интересным синтезировать соединения, имеющие в своем составе ядра индола и бензимидазола, производными которых являются многочисленные природные и синтетические биологически активные вещества.

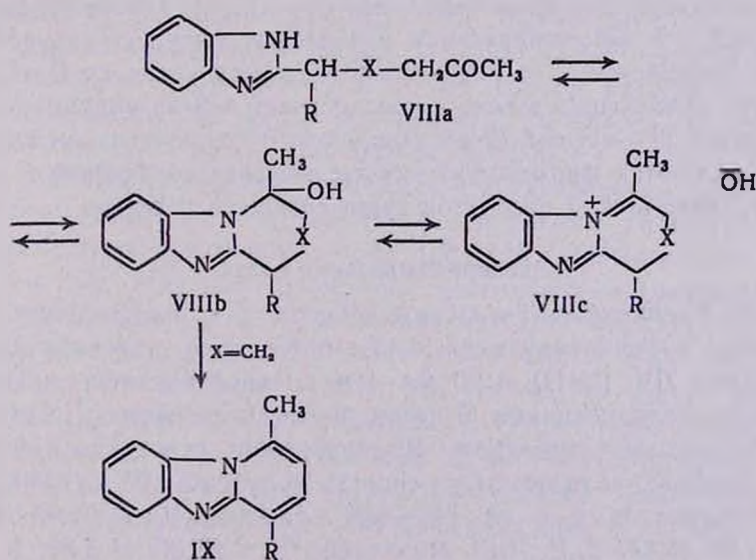
Исходными веществами в синтезе описываемых ниже 2-метил-3-(β -бензимидазолил-2')этилиндолов (I) служили 2-(β -кетопентил)бензимидазолы (II), которые могли быть получены конденсацией *o*-фенилендиамина с γ -ацетилмасляными кислотами (III). Следовало, однако, учесть возможность конденсации кетокислот III с диамином по карбоксильной группе [1] с образованием оснований Шиффа. Поэтому первые синтезы замещенных бензимидазолов II были проведены конденсацией в солянокислой среде [2] *o*-фенилендиамина с структурными аналогами кетокислот III с потенциальной кетогруппой— γ -хлоркротилуксусной кислотой (IV, R=H) и ее α -метил-гомологом (IV, R=CH₃), с последующим сернокислотным гидролизом продуктов конденсации (V).

УФ спектры продуктов конденсации V по положению максимумов и минимумов поглощения аналогичны спектру 2-метилбензимидазола [3]. Строение оснований V, на примере соединения с R=H, подтверждено окислением перманганатом калия в β -(бензимидазолил-2)-пропионовую кислоту (VI) [4] и циклизацией последней в 1-оксо-2,3-дигидро-1H-пирроло(1,2-а)бензимидазол (VII) [5].

Сернокислотным гидролизом оснований V получены кетооснования II. Соединение II с R=H получено также конденсацией в солянокислой среде *o*-фенилендиамина с γ -ацетилмасляной кислотой (III). Таким образом, в указанных условиях кетокислота III конденсируется с диамином по карбоксильной группе.



Аминокарбонильные соединения типа VIIIa находятся, как известно, в кольчато-цепном таутомерном равновесии с карбиноламинами VIII b. Согласно Гадамеру [6] имеется одновременная таутомерия последних с соответствующими четвертичными основаниями VIIIc



Недавно было показано, что соединения VIII с $R=H$ и $X=S$ имеют строение аминокетонов VIIIa [7]. ИК спектры соединений II свидетельствуют о том, что они, в отличие от их серусодержащих аналогов, в твердом состоянии находятся в форме трициклических соединений; спектры, снятые в вазелиновом масле, содержат широкие полосы поглощения в области $2800-3200$ (II, $R=H$) и $3150-3490\text{ см}^{-1}$ (II, $R=CH_3$), указывающие на наличие гидроксильной группы; в спектрах отсутствуют полосы поглощения карбонильной группы. С другой стороны, соединение II с $R=H$ не дегидратируется при кипячении с водной щавелевой кислотой, между тем как третичные карбиноламины строения VIIIb ($X=CH_2$) должны легко дегидратироваться. Только при $280-300^\circ$ в присутствии палладиевого катализатора соединения II подвергаются дегидратации-дегидрогенизации с образованием 1-метил-(IX, $R=H$) и 1,4-диметил-(IX, $R=CH_3$)-пиридо(1.2-а)бензимидазолов. Это приводит к заключению, что в твердом состоянии соединения II находятся в форме четвертичных оснований VIIIc ($X=CH_2$).

ИК спектры тех же оснований II, снятые в хлороформных растворах, содержат полосы поглощения кетонной карбонильной группы при 1735 ($R=H$) и 1700 см^{-1} ($R=CH_3$), а также широкое поглощение иминной и гидроксильной групп в области $3150-3490\text{ см}^{-1}$. Наличие в растворе и аминокетонного таутомера ($II = VIIIa$, $X=CH_2$) подтверждается также образованием производных по карбонильной группе.

Фишеровская циклизация оснований II в 2-метил-3-(β -бензимидазолил-2')-(I, $R=H$) и 2-метил-3-(β -метил- β -бензимидазолил-2')-(I, $R=CH_3$)-этилиндолы проведена в спиртовом растворе в присутствии серной кислоты. УФ спектр соединения I с $R=H$, снятый в спиртовом растворе, практически идентичен со спектром эквимольной смеси 2-метил-бензимидазола и 2,3-диметилиндола [8]. Фишеровская конденсация, как известно, происходит преимущественно по метиленовой (а не метильной) группе карбонильного компонента; поэтому для продуктов конденсации соединений II с фенилгидразином наиболее вероятна структура I. Это строение подтверждено встречным синтезом соединения I с $R=CH_3$, полученного с небольшим выходом конденсацией *о*-фенилендиамин с описанной ранее [9] α -метил- β -(2-метилиндолил-3)пропионовой кислотой (X).

О результатах фармакологического изучения соединений I и некоторых промежуточных продуктов будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

2-(4'-Хлорпентен-3'-ил)бензимидазол (V, $R=H$). Смесь 2,16 г (0,02 моля) *о*-фенилендиамина, 4,45 г (0,03 моля) γ -хлоркротилуксусной кислоты (IV, $R=H$) и 20 мл 4 н соляной кислоты, кипятилась с обратным холодильником 5 часов, после чего раствор охлажден и слабо подщелочен аммиаком. Выделившиеся кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из спирта. Получено 3,26 г (73,8%) кремовых кристаллов с т. пл. $145-146^\circ$. Найдено %: C 64,90; H 5,89; N 12,58; Cl 16,44. $C_{12}H_{13}N_2Cl$. Вычислено %: C 65,30; H 5,89; N 12,69;

Cl 16,09. УФ спектр, $m\mu$ ($lg \epsilon$): $\lambda_{\max}$ 244 (2,81), 274 (2,84), 280 (2,85); $\lambda_{\min}$ 278 (2,58), 257 (2,54). Гидрохлорид осажден из эфирного раствора, т. пл. 190°. Найдено %: Cl⁻ 13,48. C₁₂H₁₃N₂Cl·HCl. Вычислено %: Cl⁻ 13,81.

Окисление. К смеси 2,3 г соединения V (R=H) и небольшого количества воды при перемешивании по каплям прибавлен раствор 3,3 г перманганата калия и 0,6 г едкого кали в 85 мл воды. Смесь перемешивалась до обесцвечивания, после чего раствор отфильтрован и осадок перекиси марганца несколько раз промыт горячей водой. Фильтрат выпарен досуха, остаток обработан небольшим количеством соляной кислоты и экстрагирован спиртом. После удаления спирта получены белые кристаллы β-(бензимидазолил-2)пропионовой кислоты VI с т. пл. 235°; в литературе указана т. пл. 235° [4].

При нагревании бензимидазолилпропионовой кислоты на металлической бане при 230—240° сублимировались белые кристаллы 1-оксо-2,3-дигидро-1Н-пирроло(1,2-а)бензимидазола VII с т. пл. 171°; в литературе указана т. пл. 170—171° [5].

2-(1'-Метил-4'-хлорпентен-3'-ил)бензимидазол (V, R=CH₃). Смесь 13,65 г (0,08 моля) метил-γ-хлоркритилуксусной кислоты (IV, R=CH₃) и 9,1 г (0,08 моля) о-фенилендиамина нагревалась на металлической бане при 160—170° в течение 5 часов. После охлаждения стекловидная масса растворена в спирте, к спиртовому раствору прилит эфир, раствор обработан водой для удаления спирта и высушен сернокислым натрием. Вещество, оставшееся после удаления эфира, перекристаллизовано из спирта. Получено 15,5 г (78,5%) светложелтых кристаллов с т. пл. 133—135°. Найдено %: C 66,04; H 6,49; N 11,90; Cl 15,21. C₁₂H₁₃N₂Cl. Вычислено %: C 66,43; H 6,39; N 11,94; Cl 15,14. УФ спектр, $m\mu$ ($lg \epsilon$): $\lambda_{\max}$ 248 (2,83), 274 (2,85); $\lambda_{\min}$ 278 (2,61), 258 (2,54). Гидрохлорид осажден из эфирного раствора, т. пл. 196°. Найдено %: Cl⁻ 13,06. C₁₂H₁₃N₂Cl·HCl. Вычислено %: Cl⁻ 13,10.

2-(4'-Кетопентил)бензимидазол (R=H). а) 4 г (~0,018 моля) соединения V (R=H) растворено в 15 мл серной кислоты уд. веса 1,75. Смесь, выделявшая хлористый водород, оставлена при комнатной температуре на 4 дня, затем разбавлена 250 мл воды и подщелочена содой. Выделившиеся кристаллы отфильтрованы, промыты и перекристаллизованы из воды (кипчение с углем). Получено 2,3 г (62,8%) бесцветных кристаллов с т. пл. 122—123°. Найдено %: C 71,69; H 7,20; N 13,42. Мол. вес (определен масс-спектрометрически) 202. C₁₂H₁₄N₂O. Вычислено %: C 71,28; H 6,93; N 13,86. Мол. вес 202. ИК спектр, в вазелиновом масле: ν 2800—3200 (ОН); в хлороформе: ν 1735 (СО кетон.). 3150 cm^{-1} (NH). УФ спектр, $m\mu$ ($lg \epsilon$): $\lambda_{\max}$ 280 (3,81), 248 (3,78); $\lambda_{\min}$ 262 (3,58), 278 (3,57). Гидрохлорид осажден из спиртового раствора, т. пл. 125°. Найдено %: Cl⁻ 14,91. C₁₂H₁₄N₂O·HCl. Вычислено %: Cl⁻ 14,88. 2,4-Динитрофенилгидразон осажден из подкисленного уксусной кислотой спиртового раствора, т. пл. 109°. Най-

лено %: С 56,42; Н 4,45; N 21,71. $C_{18}H_{18}N_8O_4$. Вычислено %: С 56,54 Н 4,71; N 21,98.

б) Смесь 14 г ($\sim 0,13$ моля) *о*-фенилендиамин, 25 г ($\sim 0,2$ моля) γ -ацетилмасляной кислоты (III) и 130 мл 4 г соляной кислоты кипятилась с обратным холодильником 5 часов. Охлажденный раствор слабо подщелочен аммиаком. Выделившееся вещество перекристаллизовано из воды. Получено 23,5 г (82,1%) соединения II ($R=H$), идентичного описанному выше образцу.

2-(1'-Метил-4'-кетопентил)бензимидазол (II, $R=CH_3$). Аналогично описанному выше (см. а), действием 16 мл серной кислоты уд. веса 1,75 на 6,5 г соединения V ($R=CH_3$) получено 3,8 г (64,4%) бесцветных кристаллов с т. пл. 118—120°. Найдено %: С 72,44; Н 7,49; N 12,88. $C_{13}H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 72,22; Н 7,40; N 12,96. ИК спектр, в вазелиновом масле: ν 2800—3200 (ОН); в хлороформе: ν 1700 (СО кетон.), 3000—3450 cm^{-1} (NH и ОН). Гидрохлорид, осажденный из спиртового раствора, гигроскопичен. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 112°. Найдено %: N 21,14. $C_{18}H_{20}N_8O_4$. Вычислено %: N 21,21.

1-Метилпиридо(1,2-а)бензимидазол (IX, $R=H$). Смесь 1,3 г (0,0062 моля) соединения II ($R=H$) и 0,5 г 5%-ного палладия на угле нагревалась в токе азота при 300° в течение 5 часов. Из охлажденной смеси продукт извлечен кипящим ацетоном. После отгонки ацетона остаток перекристаллизован из эфира. Получен 1 г (85,4%) желтоватых кристаллов с т. пл. 90°. Найдено %: С 79,08; Н 5,89; N 14,97. Мол. вес 182. $C_{13}H_{10}N_2$. Вычислено %: С 79,12; Н 5,49; N 15,38. Мол. вес 182. УФ спектр, $m\mu$ (I_{ge}): λ_{max} 240 (4,78), 246 (4,74), 258 (4,17); λ_{min} 244 (4,71), 256 (4,13). Гидрохлорид осажден из эфирного раствора, т. пл. 259—261°. Найдено %: Cl^- 16,34. $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl^- 16,24.

1,4-Диметилпиридо(1,2-а)бензимидазол (IX, $R=CH_3$). Дегидрированием 0,5 г соединения II ($R=CH_3$) в присутствии 0,3 г палладинированного угля получено 0,3 г (66,6%) светложелтых кристаллов с т. пл. 84°. Найдено %: С 79,27; Н 6,52; N 14,22. $C_{13}H_{12}N_2$. Вычислено %: С 79,59; Н 6,12; N 14,28. Гидрохлорид (из эфирного раствора), т. пл. 232°. Найдено %: Cl^- 14,07. $C_{13}H_{12}N_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl^- 14,06.

2-Метил-3-(β -бензимидазоллил-2')этилиндо (I, $R=H$). Смесь 3 г ($\sim 0,0148$ моля) соединения II ($R=H$), 1,6 г ($\sim 0,0148$ моля) фенилгидразина, 1,2 мл серной кислоты и 15 мл сухого спирта кипятилась с обратным холодильником 18 часов, после чего часть спирта отогнана, остаток слит на воду и нейтрализован аммиаком. Выпавшие кристаллы отфильтрованы, промыты водой и перекристаллизованы из спирта. Получено 2,5 г (61,6%) желтоватых кристаллов с т. пл. 130°. Найдено %: С 78,27; Н 6,18; N 14,87. $C_{18}H_{17}N_3$. Вычислено %: С 78,54; Н 6,18; N 15,34. УФ спектр, $m\mu$ (I_{ge}): λ_{max} 242 (4,05), 276 (4,02); λ_{min} 280 (4,03), 238 (3,93). Гидрохлорид (из эфирного раствора), т. пл. 226°. Найдено %: Cl^- 11,70. $C_{18}H_{17}N_3 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl^- 11,39.

2-Метил-3-(β -метил- β -бензимидазолил-2')этилиндол (I, R=CH₃).

а) Кипячением смеси 1 г (0,0045 моля) соединения II (R=CH₃), 0,5 г (0,0045 моля) фенилгидразина, 0,5 мл серной кислоты и 5 мл безводного спирта получено 1,1 г (82,0%) белых кристаллов с т. пл. 152°. Найдено %: С 79,14; Н 6,58; N 14,59. C₁₈H₁₉N₃. Вычислено %: С 78,89; Н 6,57; N 14,53. УФ спектр, $m\mu$ (lg ϵ): $\lambda_{\max}$ 276 (4,18); $\lambda_{\min}$ 258 (3,84). Гидрохлорид (из эфирного раствора), т. пл. 245°. Найдено %: Cl⁻ 11,99. C₁₈H₁₉N₃·HCl. Вычислено %: Cl⁻ 10,59.

б) Смесь 8,7 г (0,04 моля) α -метил- β -(2-метилиндолил-3) пропионовой кислоты (X) [9], 4,32 г (0,04 моля) *о*-фенилендиамина и 40 мл 4 н соляной кислоты кипятилась 6 часов. После охлаждения смесь отфильтрована от нерастворившейся части кристаллов, фильтр промыт небольшим количеством воды. Фильтрат подщелочен, выделившиеся кристаллы растворены в эфире и раствор высушен сульфатом натрия. После удаления эфира получено 1,9 г (16,4%) промытых эфиром светлокремевых кристаллов с т. пл. 150—152°. Проба смешения с описанным выше образцом плавилась при той же температуре.

ԻՆԴՈՒԼԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXXVI. ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ 3-(β -ԲԵՆԶԻՄԻԴԱԶՈՒԼԻ-2')ԷԹԻԼԻՆԴՈՒՆԵՐ

Վ. Ս. ՂԱՐԱԳՅՈՋՅԱՆ, Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ, Ռ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Տ. ՔԱՆԵՎՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարագրված է ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության նպատակով ստացված 2-մեթիլ-3-(β -բենզիմիդազոլիլ-2')-(I, R=H) և 2-մեթիլ-3-(β -մեթիլ- β -բենզիմիդազոլիլ-2')-(I, R=HC₃) էթիլինդոլների սինթեզը:

Այդ նյութերի սինթեզում ելանյութեր են հանդիսացել 2-(4'-կետոպենտիլ)- (II, R=H) և 2-(1'-մեթիլ-4'-կետոպենտիլ)- (II, R=CH₃)-բենզիմիդազոլները, որոնք ստացվել են *о*-ֆենիլբենզիամինի հետ γ -քլորկրոտիլքացախաթթվի ու մեթիլ- γ -քլորկրոտիլքացախաթթվի կոնդենսումով և ստացված միացությունների ծծմբաթթվական հիդրոլիզով:

Ֆենիլհիդրազինի հետ 2-(4'-կետոպենտիլ)- և 2-(1'-մեթիլ-4'-կետոպենտիլ)բենզիմիդազոլների ֆիշերյան կոնդենսումով ստացվել են սինթեզիվերջնական արգասիքները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. B. Crippa, S. Maffei, Gazz. chim. Ital., 71, 194 (1941); R. C. Elderfield, F. J. Kreysa, J. Am. Chem. Soc., 70, 44 (1948); R. C. Elderfield, J. R. McCarthy, J. Am. Chem. Soc., 73, 975 (1951).
2. M. A. Phillips, J. Chem. Soc., 1928, 172, 2393, 3143; 1929, 2820; 1930, 1409; 1931, 1143.

3. Г. Ф. Большаков, В. С. Ватаго, Ф. Б. Агрест, УФ спектры гетероциклических соединений, «Химия», Ленинград, 1969, стр. 202.
4. М. А. Phillips, J. Chem. Soc., 1928, 2328; В. Chatterjee, J. Chem. Soc., 1929, 2966.
5. R. Neyer, H. Loders, Lieb. Ann., 415, 42 (1918).
6. J. Gadamer, Arch. Pharm., 243, 12 (1905); J. pr. Chem., 84 (2) 817 (1911).
7. H. Singh, S. Singh, Tetrahed. Lett., 1970, 585.
8. З. В. Есаян, Л. А. Манучарова, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж. (в печати).
9. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, С. П. Экмеджян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 127 (1958).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

Ф. Р. ШИРОЯН и В. Т. АВЕЛЯН

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

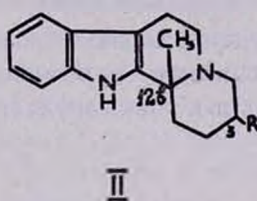
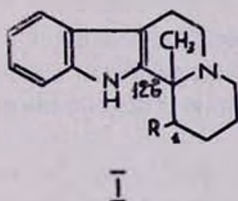
Поступило 30 VI 1971

С целью изучения фармакологических свойств синтезированы 1-алкил-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-а)хинолизины, полученные в виде двух стереомеров. Рассмотрение ИК спектров показало преобладание *транс*-конформации хинолизинового ядра.

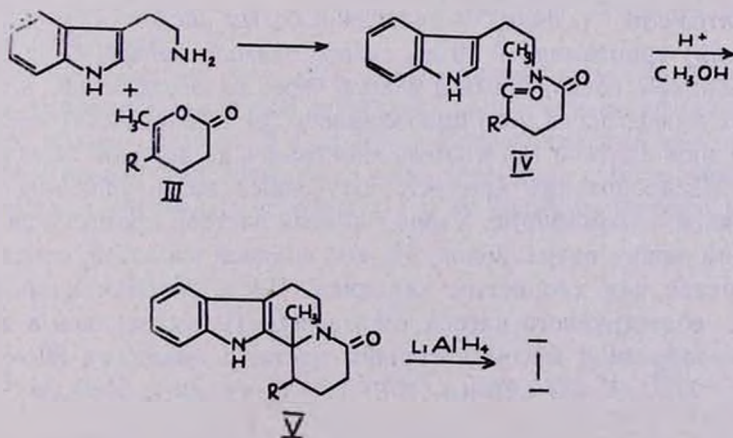
Табл. 2. библ. ссылок 2.

При изучении биологических свойств синтезированных ранее [1] 3-алкил-12b-метилоктагидроиндолохинолизинов (II), были найдены соединения с высокой психофармакологической активностью.

В настоящем сообщении описывается синтез 1-алкил-12b-метилоктагидроиндоло(2,3-а)хинолизинов (I), изомерных основаниям II.



Основания I синтезированы по приведенной ниже схеме; этим же путем ранее получены замещенные в положении 3 12b-метилоктагидроиндолохинолизины II.



Триптамыды γ -алкил- γ -ацетилмасляных кислот (IV) получались кипячением бензольных растворов эквимольных количеств триптамина и энол-лактона III. Триптамыды выделялись в виде некристаллизующихся масел с выходами, колеблющимися в пределах 90—98%. Соединения IV без дальнейшей очистки использовались в следующей стадии синтеза.

Внутримолекулярная циклизация в тетрациклические лактамы V осуществлялась кипячением метанольных растворов амидов IV, содержащих небольшое количество концентрированной серной кислоты.

Конечные продукты синтеза—основания I получались восстановлением тетрациклических лактамов V алюмогидридом лития в эфирно-тетрагидрофурановом растворе. Основания I очищались пропусканием их эфирных растворов через колонку с окисью алюминия. Благодаря наличию центров асимметрии при C-1 и C-12b углеродных атомах возможно существование диастереомерных рацематов. При хроматографировании оснований I в тонком слое окиси алюминия (бензол—спирт, 10:1) в присутствии свидетеля—исходного лактама V, обнаружены два пятна с значениями R_f отличными от R_f исходного лактама; во всех случаях пятна сильно отличались друг от друга по своей интенсивности, что свидетельствовало о значительном преобладании одного из стереомеров.

В ИК спектрах хлороформных растворов, оснований I, в области 2720—2770 см^{-1} обнаружены «больмановские» полосы поглощения, что указывает на преобладание *транс*-конформации хинолизидинового ядра в основном или обоих стереомерах.

Предварительное биологическое испытание гидрохлоридов оснований I показало, что введение углеводородного заместителя в положение 1 приводит к понижению активности по сравнению с основаниями строения II.

Экспериментальная часть

Исходные энол-лактоны III синтезировались по имеющимся в литературе прописям [1,2].

Триптамыды γ -алкил- γ -ацетилмасляных кислот (IV). Раствор 4г (0,02 моля) триптамина в 80 мл сухого бензола кипятится с обратным холодильником, соединенным с колбой через водоотделитель, до полного удаления влаги, после чего прибавлялось 3,4 г (0,02 моля) свежеперегнанного энол-лактона III, и смесь кипятится на водяной бане в течение 1 часа. Маслообразный продукт, полученный после удаления бензола, растворялся в хлороформе. Хлороформный раствор промывался 5%-ным раствором едкого натра, водой, 5%-ной соляной кислотой, снова водой и высушивался над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа в вакууме водоструйного насоса триптамыды IV выделялись в виде вязкой смолообразной массы янтарного цвета, с выходами 90—98%. ИК-спектр: ν 1730 ($\text{C}=\text{O}$ кетон.), 1670 ($\text{C}=\text{O}$ амидн.), 3470 см^{-1} (NH).

1-Алкил-12b-метил-4-оксо-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло-(2,3-а)хинолизины (V). Раствор 0,02 моля триптамида IV в 360 мл метанола, содержащий 7,2 мл концентрированной серной кислоты, кипятился с обратным холодильником 4 часа, после чего большая часть спирта отгонялась. Остаток, охлажденный до комнатной температуры, при перемешивании сливался в четырехкратный объем воды. Выделившиеся светло-желтые кристаллы, отфильтровывались и промывались небольшим количеством метанола. ИК спектр ν : 1635—1640 (C=O), 3470 см^{-1} (NH). Выходы и константы лактамов V даны в таблице 1.

Таблица 1'

V, R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
				C	H	N	C	H	N
CH ₃	72,4	272—273	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	76,63	7,01	10,51	76,11	7,46	10,44
C ₂ H ₅	81,3	259—261	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O	76,89	7,80	9,98	76,59	7,80	9,92
C ₃ H ₇	90,1	218—220	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O	76,80	8,08	9,09	77,02	8,10	9,45
C ₄ H ₉	94,0	173—175	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O	77,85	8,63	9,30	77,41	8,38	9,03

1-Алкил-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло-(2,3-а)хинолизины (I). К раствору 3,5 г (0,09 моля) алюмогидрида лития в 125 мл эфира, при перемешивании быстрыми каплями прибавлялся раствор 0,01 моля лактама V в 150 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь кипятилась на водяной бане 14 часов, затем охлаждалась до комнатной температуры и разлагалась при перемешивании осторожным прибавлением 10%-ного раствора едкого натра. Жидкость декантировалась с осадка, последний переносился на фильтр и несколько раз промывался эфиром. Соединенный эфирный экстракт высушивался над едким кали и большая часть эфира отгонялась. Гидрохлорид продукта восстановления осаждался прибавлением к оставшемуся раствору эфирного раствора хлористого водорода.

Обработкой водного раствора гидрохлорида щелочью выделялось свободное основание I, которое очищалось пропусканием эфирного раствора через колонку с окисью алюминия. После удаления эфира, оставшееся масло закристаллизовывалось при растирании с петролейным эфиром. Выходы и константы оснований I и их солей приведены в таблице 2.

Таблица 2

I, R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Гидрохлорид			R _f *	
				на й д е н о			в ы ч и с л е н о			т. пл., °C	Cl, %		основной изомер	примесь
				C	H	N	C	H	N		найденно	вычис- лено		
CH ₃	71,4	78—81	C ₁₇ H ₂₃ N ₂	80,13	8,70	10,71	80,31	8,66	11,02	250—252	12,48	12,22	0,81	0,64
C ₂ H ₅	76,0	73—75	C ₁₈ H ₂₄ N ₂	80,23	8,56	10,70	80,59	8,95	10,44	248—250	11,40	11,65	0,82	0,62
C ₃ H ₇	75,5	80—83	C ₁₉ H ₂₆ N ₂	80,48	9,06	10,01	80,85	9,22	9,92	240—242	11,15	11,14	0,81	0,61
C ₄ H ₉	77,0	60—62	C ₂₀ H ₂₈ N ₂	80,73	9,15	9,12	81,08	9,46	9,45	236—237	10,43	10,67	0,84	0,66

* Окись алюминия, растворитель: Сензол—спирт, 10:1, проявитель—пары йода.

ԻՆԴՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXV. 1-ԱԼԿԻԼ-12Ե-ՄԵԹԻԼ-1,2,3,4,6,7,12,12Ե-ՕԿՏԱԶԻԴՐՈՒՆԴՈԼԱ(2,3-Ձ) ՔԻՆՈԼԻԶԻՆՆԵՐ

Յ. Ռ. ՇԻՐՈՅԱՆ Լ Վ. Տ. ԱՎԵՏՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության նպատակով սինթեզված են անկյունային մեթիլ խումբ պարունակող 1-ալկիլօկտահիդրոինդոլա(2,3-Ձ)-քինոլիզիններ, նրբաշերտ քրոմատագրաֆիան ցույց տվեց, որ այդ նյութերը գոյանում են երկու ստերեոմերների ձևով: Ինֆրակարմիր սպեկտրների օգնությամբ պարզված է, որ այդ միացություններում քինոլիզինային կոորիզը հիմնականում տրանս-կոնֆորմացիա ունի: Սինթեզված նյութերի աղերի նախնական ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ նրանք կենսաբանորեն ակտիվ չեն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Փ. Ր. Широян, А. Г. Терзян, Л. В. Хажакян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 20, 649 (1967).
2. Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье, ЖОХ, 24, 1439 (1964); Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, З. С. Сиденко, там же, 29, 398 (1959).

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

V. НЕКОТОРЫЕ СПИРТЫ РЯДА ЛУПИНАНА И ЭПИЛУПИНАНА

В. А. МНАЦАКАНЯН, Л. С. АРУТЮНЯН, Р. А. АЛЕКСАНЯН
 и Э. С. МАРАШЯН

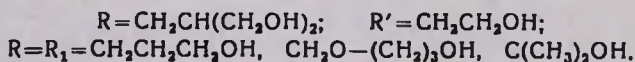
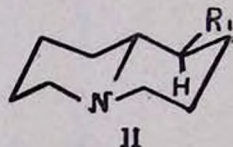
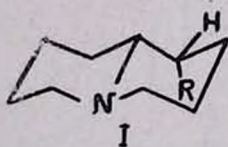
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 30 VI 1971

Из (—)-лупинина получен ряд аминоспиртов—гомологов и производных (—)-лупинина и (+)-эпилупинина. Изучено действие их йодметилатов на коронарное кровообращение.

Библ. ссылок 15.

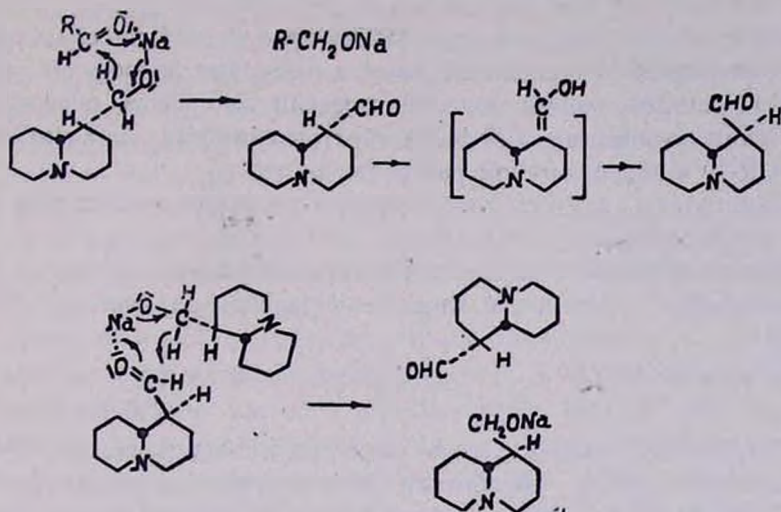
Исследование коронарорасширяющей активности йодметилатов и гидрохлоридов синтезированных ранее [1] лупининовых и гомолупининовых эфиров ряда алкоксизамещенных бензойных кислот выявило отсутствие таковой у этих соединений. Йодметилаты же (—)-лупинина и (—)-гомолупинина дали отчетливый эффект увеличения коронарного кровотока. Это побудило нас к синтезу ряда аминоспиртов (I и II)—гомологов и производных (—)-лупинина и его диастереомера—(+)-эпилупинина.



(—)-Лупинин (III) (I, $R = CH_2OH$) и (+)-эпилупинин (IV) (II, $R_1 = CH_2OH$) являются производными *транс*-хинолизидина [2, 3], причем IV, оксиметильная группа которого связана экваториально — более стабильный изомер.

По данным Крига [4,5] III количественно превращается в IV трехдневным кипячением с натрием в бензольном растворе. Однако, неоднократное повторение этой реакции дало лишь 10—15%-ное превращение III в IV, отмеченное ранее Клемо и Рудингером [6]. Проведение реакции при более высокой температуре (в *m*-ксилоле) привело к 72%-ному превращению, но выход смеси III и IV понижался вследствие значительного разложения и, очевидно, окисления III.

Эпимеризация и стерическая изомеризация оптически активных спиртов, содержащих в α -положении к карбинольной группе атом водорода, рассматривается [7,8] как окислительно-восстановительный процесс, протекающий с участием альдегидов или кетонов. Следовательно, для изомеризации III в IV предполагается механизм гидридного перемещения, имеющий место в реакции Меервейна-Пондорфа-Варлея [9,10], и превращение представляется схемой:



Вышесказанное подтверждается изомеризацией III в IV в атмосфере азота. Продолжительное нагревание *m*-ксилольного (или бензольного) раствора III с натрием в токе азота не приводит к изменению состава смеси. Однако, после добавления каталитического количества альдегида (лупиналя, гелиотропина или вератрового альдегида) тонкослойной хроматографией и измерением оптической активности через 1 и 4 часа в реакционной смеси фиксируется изомеризация на 33 и 83%, соответственно (IV отделялся от III дробной кристаллизацией).

(+)-Гомоэпилупинин (II, $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) получен как и (-)-го-молупинин [1, 6], а (-)-*бис*-оксиметилметиллупинан (I, $R = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$), (-)- β -оксиэтиллупинан (I, $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) и (+)- β -оксиэтилэпилупинан (II, $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) — малоновым синтезом и восстановлением алюмогидридом лития эфиров соответствующих кислот по методу [6]. γ -Оксипропиловые эфиры (-)-лупинина и (+)-эпилупинина (I и II, $R = R_1 = \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3\text{OH}$) получены восстановлением β -карбэтоксиэтиловых эфиров (I и II, $R = R_1 = \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$).

Диметиллупинин и диметилэпилупинин (I и II, $R = R_1 = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) синтезированы в виде диастереомерной смеси из III окислением до лупининовой и эпилупининовой кислот (I и II, $R = R_1 = \text{COOH}$) по [11] и взаимодействием их этиловых эфиров с метилмагниййодидом.

Сравнительное изучение влияния йодметилатов полученных соединений на коронарный кровоток показало, что наблюдаемая заметная активность соединений ряда лупинана исчезает при переходе к ряду эпилупинана. Смесь йодметилатов диметиллупинина и диметилэпилупинина даже в дозах до 3 мг/кг вовсе лишена коронарорасширяющей активности.

Экспериментальная часть

Тонкослойная хроматография (ТСХ) проводилась на пластинках с окисью алюминия II степени активности в системе хлороформ—этанол (30:1). Проявитель—пары йода. Оптическая активность определялась на круговом поляриметре СМ-1. ИК спектры снимались на спектрофотометре UR-10 в хлороформном растворе.

Йодметилаты получены добавлением к ацетоновым растворам веществ йодистого метила.

Влияние препаратов на коронарное кровообращение изучали на наркотизированных уретаном с хлоралозой кошек по методу Каверичной [12].

Изомеризация III в IV. а) К раствору 3,4 г (0,02 моля) III (с т. пл. 68—69°; R_f 0,34; $[\alpha]_D^{17} -22,8^\circ$) в 50 мл *м*-ксилола прибавили 0,46 г (0,02 г-атм) натрия. Смесь кипятили и перемешивали 18 часов. Охлажденный раствор обработали 50 мл разбавленной соляной кислоты. Воднокислый раствор подщелочили и экстрагировали эфиром. После сушки эфирного раствора сульфатом натрия и отгонки эфира получили 2,24 г (66%) светлоокрашенной кристаллической массы с т. пл. 42—55°, R_f 0,34 и 0,31 (с соотношением площадей пятен 1:2); $[\alpha]_D^{17} +19,9^\circ$ (ацетон). Трехкратной перекристаллизацией из смеси эфир—петролейный эфир получили 0,51 г IV с т. пл. 76—77°; R_f 0,31; $[\alpha]_D^{17} +36,2^\circ$ (ацетон). По [5] т. пл. IV 77—78°; $[\alpha]_D +38,2^\circ$.

Для вычисления содержания IV в продукте реакции по значению $[\alpha]_D$ составили уравнение:

$$36,2a - 22,8(100 - a) = 100b,$$

где $a = \%$ IV в смеси III с IV, $b = [\alpha]_D$ смеси, отсюда $36,2a - 22,8(100 - a) = 100 \cdot 19,9$. $a = 72,4$ или содержание IV в продукте реакции соответствует 72,4%.

б) 3,4 г III в 50 мл бензола, 0,46 г натрия кипятили и перемешивали 58 часов и обрабатывали вышеуказанным способом. Получили 2,55 г (75%) кристаллической смеси с т. пл. 63—66°; R_f 0,34 и 0,31 (в соотношении 10:1); $[\alpha]_D^{17} -16,5^\circ$ (ацетон), что соответствует 10,7%-ному содержанию IV.

в) 16,9 г (0,1 моля) III, 2,3 г (0,1 г-атм) натрия, 200 мл бензола кипятили и перемешивали при пропускании азота 20 часов. ТСХ реакционной смеси показала одно пятно с R_f 0,34 (III), $[\alpha]_D$ пробы, после

ее обработки (см. выше) $-22,4^{\circ}$. К реакционному раствору прибавили 0,5 г альдегида (лупиналя, полученного по [13], вератрового альдегида или гелиотропина) и продолжали кипячение с перемешиванием. Через 1 час ТСХ обнаружила в пробе пятна с R_f 0,34 и 0,31 (2:1); $[\alpha]_D$ пробы -4° (23% IV), через 4 часа соответственно $-R_f$ 0,34 и 0,31 (1:4); $[\alpha]_D$ пробы 26° (83% IV). Кипячение продолжали 6 часов до постоянной $[\alpha]_D$ проб, достигшей $30,6^{\circ}$ (92% IV). Реакционную смесь обработали как указывалось выше. Получили 15,3 г (90,6%) светло-желтой кристаллической массы, из которой перекристаллизацией из смеси эфир—петролейный эфир выделили 9,5 г чистого IV. Из фильтрата, после отделения IV, отгонки растворителя и перекристаллизации остатка получено еще 1,7 г IV. Выход чистого IV составил 66,3%. Светлооранжевая кристаллическая смесь, оставшаяся после отгонки растворителя от маточного раствора составила 3,95 г; R_f 0,34 и 0,31 (1:2); $[\alpha]_D$ 14° (70% IV).

(+)-Гомоэпилупинин (II, $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) получили по методу [1, 6] переходом IV — бромэпилупинан — цианэпилупинан — карбэтоксипилупинан — гомоэпилупинин.

а) Из 19 г (0,112 моля) IV и 8 мл трехбромистого фосфора получили 21 г (81%) бромэпилупинана (V) с т. кип. $131-132^{\circ}/1$ мм; n_D^{18} 1,5275; R_f 0,73.

б) Из 23,2 г (0,1 моля) V и 10 г цианистого калия получили 16,6 г (93,5%) цианэпилупинина (VI) с т. кип. $130^{\circ}/5$ мм; т. пл. $64-65^{\circ}$; R_f 0,62; $[\alpha]_D^{18}$ $56 \pm 0,5^{\circ}$ (с 3,0; ацетон). Найдено %: С 74,19; Н 9,65. N 15,76. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Вычислено %: С 74,10; Н 10,18; N 15,71.

в) Смесь 15 г (0,084 моля) VI, 50 мл спирта, 30 г концентрированной серной кислоты кипятили с перемешиванием 14 часов, охладили, разбавили 100 мл воды, подщелочили содой и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор высушили, эфир отогнали, остаток перегнали. Получили 11,8 г (62,5%) карбэтоксипилупинана (VII) с т. кип. $130-134^{\circ}/10$ мм; n_D^{18} 1,4853; R_f 0,57; $[\alpha]_D^{18}$ $52,6 \pm 0,5^{\circ}$ (с 2,7; ацетон). Найдено %: С 69,32; Н 10,60; N 6,21. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 69,29; Н 10,28; N 6,23. Йодметилат $147-148^{\circ}$.

г) 10,6 г (0,047 моля) VI восстановили 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в эфире. Получили 7,8 г (91%) (+)-гомоэпилупинина с т. кип. $147-149^{\circ}/5$ мм; n_D^{15} 1,5147; R_f 0,24; $[\alpha]_D^{18}$ 66 ± 1 (с 1,6. ацетон). Найдено %: С 72,12; Н 11,74; N 7,15. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}$. Вычислено %: С 72,02; Н 11,54; N 7,64. В ИК спектре—широкая полоса поглощения в интервале $3310-3490 \text{ см}^{-1}$ (ОН). Йодметилат с т. пл. $163-165^{\circ}$.

(-)-β-Оксиэтиллупинан (I, $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) получили по [6], т. кип. $156^{\circ}/6$ мм; R_f 0,18; $[\alpha]_D^{18}$ $-20,4^{\circ} \pm 0,8$ (с 1,3; ацетон). Найдено %: С 72,82; Н 11,94; N 6,76. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}$. Вычислено %: С 73,04; Н 11,75; N 7,09. Йодметилат с т. пл. $181-182^{\circ}$. По [6] β-оксиэтиллупинан с т. пл. $134-136^{\circ}/2$ мм, йодметилат с т. пл. 184° .

(—)-*бис-Оксиметилметиллупинан* (I, $R=CH_2CH(CH_2OH)_2$) получили восстановлением 12,5 г (0,04 моля) диэтиллупинилмалоната (синтезированного по [6]) 7,6 г (0,2 моля) алюмогидрида лития в абсолютном эфирном растворе. Для полноты выделения продукта осадок на фильтре, полученный после разложения реакционного комплекса, обрабатывали этанолом в аппарате Сокслета. Остаток после отгонки этанола и эфира перегнали. Получили 3,9 г (43%) *бис-оксиметилметиллупинана* с т. кип. 203—207°/6 мм; R_f 0,1; $[\alpha]_D^{20} -19,4 \pm 0,5$ (с 4,6; эфир). В ИК спектре имеется широкая полоса поглощения в интервале 3280—3500 $см^{-1}$. Найдено %: С 58,33; Н 10,52; N 6,33. $C_{12}H_{25}NO_2$. Вычислено %: С 68,67; Н 11,08; N 6,17. Йодметилат с т. пл. 124—126°.

(+)-*β-Оксиэтилэпилупинан* (II, $R_1=CH_2CH_2CH_2OH$) получили по методу синтеза β-оксиэтиллупинана [6].

а) Из 15 г (0,065 моля) бромэпилупинана, 11,5 г (0,07 моля) малонового эфира, 1,6 г (0,07 моля) натрия и 50 мл абсолютного этанола получили 16 г (79,4%) диэтилэпилупинилмалоната (VIII) с т. кип. 202—207°/6 мм; R_f 0,41; $[\alpha]_D^{20} +74 \pm 1$ (с 0,6; ацетон). Найдено %: С 66,11; Н 9,65; N 4,40. $C_{17}H_{29}NO_4$. Вычислено %: С 65,75; Н 9,39; N 4,01.

б) Из 12,4 г (0,04 моля) VIII солянокислым гидролизом, декарбоксилизацией и этерификацией получили 6,5 г (68,5%) карбэтоксиметилэпилупинана (IX) с т. кип. 157—163°/10 мм; n_D^{20} 1,4927; R_f 0,57; $[\alpha]_D^{20} 39,7 \pm 0,5$ (с 4,25; эфир).

в) 2,4 г (0,01 моля) IX восстановили 1 г алюмогидрида лития в 50 мл абсолютного эфира. Получили 1,87 г (96%) β-оксиэтилэпилупинана с т. кип. 154—156°/6 мм; n_D^{20} 1,5091; R_f 0,23; $[\alpha]_D^{18} 30 \pm 1^\circ$ (с 2,1; ацетон). В ИК спектре—полоса в интервале 3290—3485 $см^{-1}$ (ОН). Найдено %: С 73,24; Н 12,08; N 6,75. $C_{12}H_{23}NO$. Вычислено %: С 73,04; Н 11,75; N 7,09. Йодметилат с т. пл. 167—169°.

(—)-*γ-Оксипропиловый эфир лупинина* (I, $R=CH_2O(CH_2)_3OH$). 12,3 г (0,046 моля) β-карбэтоксипропилового эфира лупинина [14] восстановили 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в эфире. Получили 8,6 г (84%) γ-оксипропилового эфира лупинина с т. кип. 158—162°/4 мм; n_D^{18} 1,5050; R_f 0,36; $[\alpha]_D^{18} -23 \pm 0,5$ (с 8,4; ацетон). Найдено %: С 68,10; Н 10,69; N 6,15. $C_{13}H_{25}NO_2$. Вычислено %: С 68,67; Н 11,08; N 6,17. Йодметилат аморфен.

(+)-*γ-Оксипропиловый эфир эпилупинина* (II, $R_1=CH_2O(CH_2)_3OH$).

в) β-Цианэтиловый эфир эпилупинина (II, $R_1=CH_2OCH_2CH_2CN$) (X) получили по методу [14] из 8,5 г (0,05 моля) IV, 5,3 г (0,1 моля) акрилонитрила в тетрагидрофурановом растворе в присутствии 1 мл 40%-ного едкого кали. Выход 6,8 г (61%). Т. кип. 168°/4 мм; n_D^{18} 1,4957; R_f 0,42; $[\alpha]_D^{17} 36,5 \pm 0,5$ (с 4,75; ацетон). В ИК спектре—полоса поглощения при 2250 $см^{-1}$ ($C \equiv N$). Найдено %: С 69,81; Н 10,40; N 12,88. $C_{13}H_{23}N_2O$. Вычислено %: С 70,23; Н 9,97; N 12,60.

б) Алкоголизом в этанольно—сернистой среде из 8 г X получили по методу [14] 6,4 г (66%) β -карбэтоксипропилового эфира (XI) (II, $R_1 = \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) с т. кип. $155-162^\circ/5 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4825; R_f 0,50; $[\alpha]_D^{20}$ $28,5 \pm 0,5^\circ$ (с 3,5. Эфир). Найдено %: С 66,86; Н 10,12; N 5,19. $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 67,08; Н 10,28; N 5,65.

в) Из 4 г XI восстановлением алюмогидридом лития получили 2,3 г (68%) γ -оксипропилового эфира эпилупинина с т. кип. $164^\circ/5 \text{ мм}$; n_D^{18} 1,5037; R_f 0,35; $[\alpha]_D^{19}$ $28 \pm 1^\circ$ (с 1,72; ацетон). Найдено %: С 68,22; Н 10,90; N 5,85. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 68,67; Н 11,08; N 6,17. Иодметилат аморфен.

Смесь диметиллупинина и диметилэпилупинина (I и II, $R = R_1 = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) (XII).

а) Смесь лупининовой и эпилупининовой кислот, полученная по [11], этерифицировали этанолом по методу [15]. Выход 72%, т. кип. $102-104^\circ/3 \text{ мм}$; R_f 0,65 и 0,72 $[\alpha]_D \pm 0^\circ$; n_D^{18} 1,4851. Найдено %: С 68,54; Н 10,37; N 6,90. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 68,21; Н 10,01; N 6,63.

б) 10 г (0,048 моля) смеси эфиров прибавили при перемешивании к эфирному раствору метилмагниййодида (из 3,9 г магния, 21,3 г йодистого метила). Смесь кипятили с перемешиванием 5 часов. Прибавили при охлаждении 100 мл 25%-ной уксусной кислоты. Раствор подщелочили едким кали, эфирный слой отделили, водный экстрагировали эфиром. Сбъединенный эфирный раствор высушили, эфир отогнали, остаток перегнали. Получили 5,1 г продукта с т. кип. $120-121^\circ/6 \text{ мм}$; R_f 0,31, 0,36, 0,70 и 0,78. Продукт растворили в 20 мл абсолютного эфира и хроматографировали на колонке с окисью алюминия II степени активности. Элюировали эфиром, затем метанолом. Из фракции 10—20 (метанол) получили после отгонки растворителя и перегонки остатка 3,5 г (37%) смеси XII с т. кип. $124-125^\circ/6 \text{ мм}$; n_D^{18} 1,5049; $[\alpha]_D \pm 0^\circ$; R_f 0,31 и 0,36. В ИК спектре—полоса поглощения $3320-3430 \text{ см}^{-1}$. Найдено %: С 72,70; Н 11,38; N 6,96. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}$. Вычислено %: С 73,04; Н 11,75; N 7,09. Йодметилат с т. пл. $220-229^\circ$.

ԱԼԿԱԼՈՒԴՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ՁԵՎԱԲՈՆՈՒՄ

V. ԼՈՒՊԻՆԱՆԻ ԵՎ ԷՊԻԼՈՒՊԻՆԱՆԻ ՇԱՐՔԻ ՈՐՈՇ ԱԼԿՈՀՈԼՆԵՐ

Վ. Հ. ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ, Լ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ռ. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ և Է. Ս. ՄԱՐԱՇՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Լուպինինից սինթեզի միջոցով ստացված են հոմոէպիլուպինին, β -օքսիէթիլլուպինան (և էպիլուպինան), դիմեթիլլուպինին (և էպիլուպինին), լուպինինի (և էպիլուպինինի) γ -օքսիպրոպիլալին էթերը և β -բիս-օքսիմեթիլմեթիլլուպինինը: Մշակված է էպիլուպինինի ստացումը լուպինինի իզոմերացման միջոցով և առաջարկված է իզոմերացման մեխանիզմ: Սինթեզ-

ված ամինաակոհոնների ֆարմակոլոգիական ստուգումը ցույց է տվել, որ լուպինիների շարքի միացությունների յոգմեթիլատները, հակառակ էպիլուպինիների շարքի ածանցյալների, օժտված են կորոնար անոթները լայնացնելու հատկությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. А. Мнацаканян, Л. С. Арутюнян, М. С. Мурадян, Арм. хим. ж., 24, 271 (1971).
2. G. Bolt, „Ergebnisse der Alkaloidchemie bis 1960“, Akademie Verlag, Berlin, 1961.
3. A. F. Thomas, H. J. Vipond, L. Marton, Can. J. Chem., 33, 1290 (1955).
4. K. Kriegl, Dissertat. Marburg, 1928.
5. K. Winterfeld, F. W. Holschneider, Ber., 64, 137 (1931).
6. G. R. Clemo, J. Rudinger, J. Chem. Soc., 1951, 2714.
7. W. V. E. Doering, T. S. Aschner, J. Am. Chem. Soc., 71, 878 (1949).
8. W. Hackel, H. Naab, Ber., 64, 2137 (1931).
9. А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов, «Начала органической химии», т. 1, Изд. Химия, Москва, 1969, стр. 134.
10. Ж. Матье, А. Алле, «Принципы органического синтеза», 340, Изд. ИЛ, Москва, 1962.
11. R. Willstätter, E. Fourneau, Ber., 35, 1910 (1902).
12. Н. В. Каверина, Фармакол. и токсикол., 21, 39 (1958).
13. С. А. Забоев, ЖОХ, 18, 194 (1948).
14. В. А. Мнацаканян, Л. С. Арутюнян, Арм. хим. ж., 24, 632 (1971).
15. Cl. Schöpf, Lieb. Ann., 465, 108 (1928).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.183.7

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛОЙ САЖИ ПЕРЕРАБОТКОЙ ЕРЕВАНИТА
 НАТРИЕВОГО-25

М. Г. МАНВЕЛЯН и С. Б. БАДАЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 14 I 1971

Разработан непрерывный способ получения белой сажи переработкой ереванита натриевого-25, выделенного комплексной переработкой нефелиновых сиенитов с полным использованием содовых растворов.

Характеристика полученной белой сажи: насыпной вес $0,1-0,12 \text{ г/см}^3$, удельная поверхность $80-100 \text{ м}^2/\text{г}$ (по адсорбции фенола) и $260-400 \text{ м}^2/\text{г}$ (по низкотемпературной адсорбции азота-метод БЭТ).

Результаты испытания в резиновых смесях положительны и полностью удовлетворяют требованиям стандарта.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 2.

В настоящее время белую сажу в производстве получают периодическим методом: карбонизацией разбавленного раствора жидкого стекла с модулем $2,6-2,7$.

Далматская и Зеликин [1] первые предложили непрерывный способ карбонизации, сущность которого заключается в проведении процесса в три стадии. Исходным материалом служит состав, соответствующий метасиликату натрия в ряде химических процессов, потребляющих гидроокись натрия. Однако, после выделения из метасиликата натрия белой сажи разбавленные содовые растворы вместе со сточными водами выбрасываются.

Существенным недостатком белой сажи, полученной этим способом, является то, что осаждение силикагеля в процессе карбонизации осуществляется в присутствии сильного электролита, а содержание окиси кремния в растворе составляет не более 5%.

Далматская и Зеликин предложили осуществлять растворение метасиликата натрия в содовом растворе, получаемом после отмывания силикагеля, благодаря чему часть содовых растворов путем повышения концентрации становится пригодной для дальнейшего использования; полное же использование разбавленных содовых растворов практически невозможно. Получаемая белая сажа обладает высоким насыпным весом (более $0,17 \text{ г/см}^3$), но легко подвергается старению [2]; поэтому она не рекомендуется к применению в производстве резины.

По предлагаемому нами непрерывному методу (см. рис.) содовые растворы без предварительного выпаривания используются в технологических процессах комплексной переработки нефелиновых сиенитов; одновременно обеспечиваются условия получения высокоактивной белой сажи из ереванита натриевого-25 с отношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=5,6$, взамен-

2,7, в случае получения из жидкого стекла. Растворенный в содовом растворе девятиводный метасиликат натрия и ереванит натрия-25 при 75—80° и продолжительности перемешивания 10—15 минут превращаются в силикатно—содовый щелочной раствор с содержанием SiO_2 126 г/л, т. е. 12% и модулем, равным 3. Из такого раствора силикагель осаждается перемешиванием с раствором бикарбоната натрия при 65° в пенном аппарате непрерывного действия, в котором температура смеси повышается до 85°.

Схема производства белой сажи переработкой ереванита натрия-25

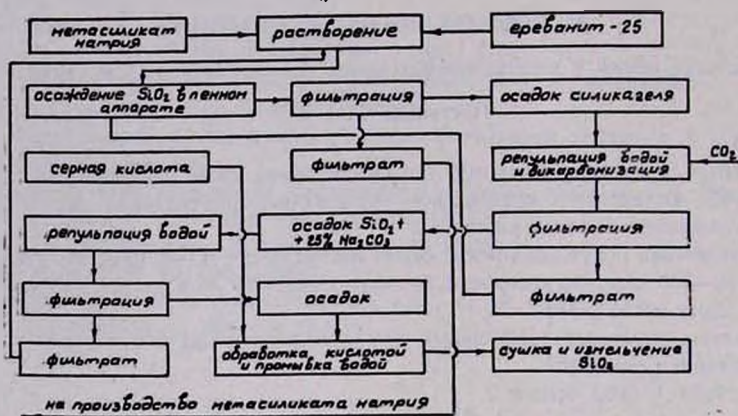


Рис.

Для перемешивания в пенный аппарат снизу подается горячий (65°), насыщенный парами, воздух при скорости 0,5 м/сек. Перемешивание осуществляется в турбулентном режиме без потери CO_2 . Высокая температура реакционной смеси и турбулентное движение способствуют ускорению диффузионных процессов на границе раздела твердой и жидкой фаз, т. е. приводят к увеличению скорости реакции, количественно выделения кремнезема и его коагуляции, а также скорости дегидратации, в результате чего образуется бесструктурный осадок, способствующий осуществлению непрерывного процесса и получению кремнекислоты из рекомендуемых растворов силиката натрия с повышенным силикатным модулем. Полученная из пенного аппарата пульпа силикагеля (содержащая 126 г/л SiO_2 и 43,4 г/л Na_2O в виде Na_2CO_3), фильтруется в горячем виде в вакууме 500 мм рт. ст., а осадок без промывки рекуперируется и бикарбонизируется при отношении Ж:Т, равном 5:1. Осадок при его фильтровании промывается водой. Фильтрат направляется на пенный аппарат для осаждения SiO_2 и силикатного раствора, а осадок — на переработку 5%-ным раствором серной кислоты (рН среды 2,5) для удаления натриевой щелочи и окончательного выделения белой сажи. Осадок промывается до полного удаления растворимых солей. После

водной промывки силикагеля из аппарата первой карбонизации фильтрат, содержащий 43,4 г/л Na_2O , используется для производства метасиликата натрия и ереванита.

Отфильтрованный и промытый осадок кремнекислоты, содержащий около 75—80% влаги, высушивается до влажности не более 6,5%. Сушка кремнезема осуществляется как в камерной сушилке, так и в кипящем слое, в результате чего получают одинаковые физико-механические характеристики белой сажи. После сушки ее подвергают тонкому измельчению для получения порошка требуемой дисперсности. Размол целесообразнее осуществлять с помощью воздушудки-дисамбрата, который не только размалывает продукт, но и передает пневмотранспортом размолотый продукт в циклон. Далее белая сажа поступает на упаковку, а воздух вновь возвращается на воздушудку, совершая круговой цикл по замкнутой герметизированной системе, исключаяющей потери с отходящим воздухом.

Таблица

Результаты физико-механических испытаний вулканизатов, наполненных белой сажей

Условия вулканизации	№ с м е с и			
	1	2	3	4
Температура, °С	142±1	142±1	142±1	142±1
Продолжительность, мин.	20	30	40	80
Степень наполнения	50	50	50	50
Тип каучука	СКБ-35	СКБ-35	СКСМ-30 АРКМ-15	СКМС-30 АРКМ-15
Тип сажи	Сер. БС-50	Получен из нефелино- вых сиени- тов	БС-50	Получен из нефелиновых сиенитов непрерывным методом

Физ.-хим. показатели вулканизатов

Прочность на разрыв, кг/см ²	95	109	120	138
Относительное удлинение, %	500	450	740	875
Остаточное удлинение, %	нб 40	36	16	50

Физ.-хим. показатели вулканизатов после старения (3 суток, 100°)

Прочность на разрыв, кг/см ²	—	109	—	138
Относительные удлинения, %	—	—	—	660

Коэффициент старения

По прочности	—	0,10	—	1,0
По относительному удлинению	0,71	0,70	—	0,79
По остаточному удлинению	0,71	0,71	—	0,79

Разработанная схема получения белой сажи при комплексной переработке нефелиновых сиенитов дает возможность достаточно упростить и удешевить ее производство, исключает необходимость применения высокой концентрации соды в растворе, потери кремневой кислоты и специальный источник газа. В результате белая сажа получается очень низкой себестоимости, около 50 рублей за тонну. Она имеет объемный вес порядка $0,1-0,12 \text{ г/см}^3$, удельную поверхность $80-110 \text{ м}^2/\text{г}$ (по адсорбции фенола) и $260-400 \text{ м}^2/\text{г}$ (по низкотемпературной адсорбции азота—метод БЭТ).

Предложенный способ получения белой сажи проверялся на укрупненной опытной установке и испытывался во Всесоюзном научно-исследовательском институте резиновой промышленности (табл.).

Ниже приведены количественные составы (в вес. частях) изучаемых смесей:

а) каучук СКБ-35 100, стеариновая кислота 2,5, каптакс 0,85, дифенилгуанидин 1,0, белила цинковые 5,0, белая сажа 60, сера 3,0,

б) каучук СКМС-30 АРКМ-15—100, стеариновая кислота 1,0, алтакс 3, белила цинковые 6, белая сажа 50, сера 2,0.

Таким образом, полученная предложенным способом белая сажа по физико-механическим и физико-химическим свойствам полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым производством резины. Полученные данные, а также масштаб изучения вполне достаточны для производственной характеристики разработанного способа.

ՍՊԻՏԱԿ ՄՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԵՐԵՎԱՆԻՏ-25-Ի ՎԵՐԱՄՇԱԿՈՒՄՈՎ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ և Ս. Գ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է նեֆելինային սիենիտների կոմպլեքսային մշակման ժամանակ անջատվող նատրիումական երեանիտ-25-ի վերամշակմամբ սպիտակ մրի ստացման անընդհատ եղանակ, գոյացող կարբոնատային լուծույթների լրիվ օգտագործմամբ:

Ըստ մշակված եղանակի, նատրիումական երեանիտ-25-ը լուծվում է նատրիումի մեթասիլիկատի լուծույթում. ստացվող սիլիկատային լուծույթում սիլիկահողի կոնցենտրացիան կազմում է 126 գ/լ , իսկ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3$: Ստացված լուծույթից սիլիկագելը նստեցվում է անընդհատ գործող փրփրեցման ապարատում, նատրիումի բիկարբոնատի լուծույթ ավելացնելով: Ստացված սիլիկագելային պուպան ֆիլտրվում է: Պահանջվող մանրատվածության սպիտակ մուր ստանալու նպատակով նստվածքը ենթարկվում է վերապուլպացման, բիկարբոնիդացիայի, ֆիլտրման և մշակվում է ծծմբական թթվի 5%-ոց լուծույթով ու ջրով, չորացվում և մանրացվում է:

Ստացվող 0,1—0,12 գ/սմ³ ծավալային կշռով ըստ ազոտի ադսորբցիայի
БЭТ 260—400 մ²/գ տեսակարար մակերեսով սպիտակ մրի փորձարկումը ռե-
զինային ստանդարտ խառնուրդում լրիվ բավարարում է ստանդարտի պահանջ-
ներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. И. Далматская, М. Б. Зеликин, Авт. св. 167493 (310642/23—26 от 27. XII—1962 г.).
Бюлл. изобретений и товарных знаков, № 2, 1965.
2. Е. И. Далматская—Канд. дисс., ЖПХ, 1966.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.821+547.93

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

VI. НЕКОТОРЫЕ N-ЗАМЕЩЕННЫЕ АНАБАЗИНЫ

Л. С. АРУТЮНЯН, А. С. ЦАТИНЯН, О. М. АВАКЯН, С. Г. КАРАГЕЗЯН,
В. Г. САРАФЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

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

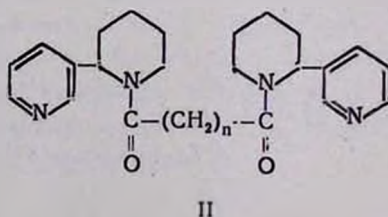
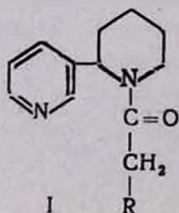
Поступило 20 V 1971

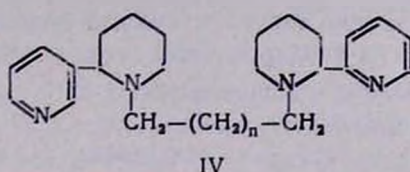
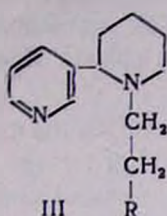
С целью испытания биологических свойств и в продолжение синтезов на основе алкалоида анабазина получен ряд анабазиновых амидов алкокси-замещенных фенилуксусных кислот (I) и некоторых двуосновных кислот (II). Восстановлением амидов I и II алюмогидридом лития получены замещенные фенилэтиланабазины (III) и полиметиленбисанабазины (IV).

Синтез амидов I и II осуществлен реакцией анабазина с хлорангидридами соответствующих кислот.

Изучение адренолитических и симпатолитических свойств гидрохлоридов соединений III и ранее [1] синтезированных N-(алкоксизамещенных бензил)анабазинов показало отсутствие адренолитической активности при наличии кратковременного симпатолитического действия. Несколько более длительное симпатолитическое действие оказывают гидрохлориды N-(3-пропоксибензил)- и N-(2-пропоксифенилэтил)анабазинов.

Исследованы также противотуберкулезные свойства амидов I и II и N-(алкоксизамещенных бензоил)анабазинов [1]. Вся группа этих соединений лишена какой-либо заметной противотуберкулезной активности. Рост туберкулезных штаммов подавлялся только значительными концентрациями препаратов порядка 100—500 γ /мл.





Таблица

R	n	Амиды I и II			Соединения III и IV			
		$[\alpha]_D^{22}$	R_f	выход, %	т. кип., °C/мм	$[\alpha]_D^{22}$	R_f	выход, %
4-метоксифенил	—	—88	0,48	93,3	220—225/8	—53	0,67	66,5
4-этоксифенил	—	—47	0,49	93,6	216—219/8	—55	0,70	61,9
4-пропоксифенил	—	—50	0,42	88,6	220—224/8	—49	0,79	64,9
4-изопропоксифенил	—	—51	0,53	82,6	219—223/8	—63	0,79	67,2
4-бутоксифенил	—	—46	0,53	79,9	221—225/8	—59	0,75	60,3
3-метоксифенил	—	—70	0,72	91,7	204—207/2	—65	0,86	49,3
3-этоксифенил	—	—65	0,72	90,4	210—213/2	—67	0,87	51,7
3-пропоксифенил	—	—67	0,71	76,4	215—216/2	—78	0,85	58,3
3-изопропоксифенил	—	—60	0,74	76,6	214—216/2	—75	0,88	56,7
3-бутоксифенил	—	—72	0,79	93,6	208—210/2	—70	0,86	52,9
2-метоксифенил	—	—58	0,73	63,9	201—204/2	—70	0,78	50,1
2-этоксифенил	—	—60	0,75	64,1	195—203/2	—74	0,81	47,7
2-пропоксифенил	—	—60	0,74	68,4	205—209/2	—71	0,80	48,1
2-изопропоксифенил	—	—58	0,73	67,3	220—223/4	—59	0,78	46,7
2-бутоксифенил	—	—66	0,74	69,1	—	—45	0,79	45,0
—	3	—75	0,49	90,2	—	—	—	—
—	4	—129	0,50	89,9	—	—78	0,61	53,5
—	5	—85	0,48	86,4	—	—69	0,64	47,3
—	6	—72	0,47	84,2	—	—81	0,65	51,9
—	7	—80	0,48	76,9	—	—71	0,66	48,6
—	8	—94	0,49	83,1	—	—	—	—

Экспериментальная часть

Тонкослойная хроматография (ТСХ) веществ проводилась на окиси алюминия (активность II) в системе хлороформ—этанол (30:1), проявитель—пары йода. ИК спектры сняты в хлороформном растворе на опектрофотометре UR-10. Оптическая активность определялась на поляриметре СМ в хлороформном растворе.

Чистота и индивидуальность соединений I—IV проверена ТСХ, ИК, спектрами и получением удовлетворительных данных при выборочном элементном анализе.

Изменение адренолитической и симпатолитической активности проводилось на изолированном семявыносящем протоке крысы. Препараты испытывались в концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ г/л.

Туберкулоостатические свойства изучались на яично-агаровой среде Герольда на четырех штаммах—Academia, БЦЖ, H₃R₁ и 4d.

Амиды I и II. Получены по методу [1]; представляют собой густые светлые масла, индивидуальные на ТСХ, с R_f, отличным от R_f анабазина (0,36—0,38). В ИК спектре I и II имеется полоса в интервале 1640—1660 см⁻¹ и отсутствует полоса активного водорода.

Выходы и константы приведены в таблице.

Соединения III и IV. Получены восстановлением I и II по [1]. В случае получения IV на 0,01 моля II расходовали 0,03 моля алюмогидрида лития. Соединения III очищались фракционированием в вакууме, а IV—хроматографированием на колонке с окисью алюминия (активность II), элюэнт—абсолютный эфир.

Соединения III и IV—светложелтые густые масла, проявляющиеся на ТСХ единичными пятнами. В ИК спектрах отсутствуют полосы амидного карбонила и активного водорода.

Гидрохлориды соединений III и IV легко образуются в виде трудно кристаллизирующихся густых гигроскопичных масел при смешении эфирных растворов хлористого водорода и соединений III и IV.

Л И Т Е Р А Т У Р А

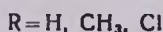
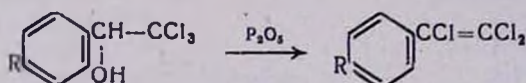
1. Л. С. Арутюнян, М. А. Кайтанджян, В. А. Мнацаканян, А. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 23, 923 (1970).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.952.1+542.936

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ
ТРИХЛОРМЕТИЛАРИЛКАРБИНОЛОВ
ПЯТИОКИСЬЮ ФОСФОРА

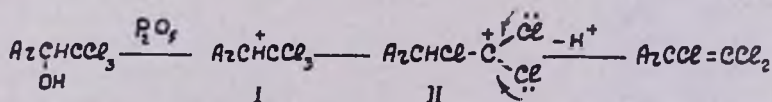
Нами предлагается метод синтеза трихлорстиролов дегидратационной изомеризацией трихлорметиларилкарбинолов пятиокисью фосфора.



Методика проведения реакции очень проста: смесь карбинола и фосфорного ангидрида (1:1,5) медленно перегоняют в слабом вакууме (водоструйный насос). После вторичной перегонки выделяют чистые продукты с высокими выходами (70—80%).

Структура полученных соединений подтверждена ИК спектрами и сопоставлением физико-химических констант с литературными данными, а также отрицательной реакцией на пробу Фуэявара, характерную для трихлорметильной группы [1]. Индивидуальность соединений доказана методом ГЖХ (хроматограф ЛХМ-8М с детектором катарометром, жидкая фаза ПЭГ-4000 и SE 301 в количестве 5% на хромосорбе W, длина колонки 3 м, температура 190—205°).

Предлагается схема дегидратации, заключающаяся в образовании и перегруппировке иона карбония I в термодинамически более устойчивый ион II.



Стабильность II по сравнению с I объясняется +M эффектом атомов Cl в II и дестабилизирующим —I эффектом —CCl₃ группы в I. 1,1,2-Трихлорстирол, выход 83%; т. кип. 230°/680 мм; n_D²⁰—1,5830. Лит. данные [2], т. кип. 235°; n_D²⁰—1,5833.

1,1,2-Трихлор-(*n*-метил)стирол, выход 73%; т. кип. 108—109°/5 мм;
 n_D^{20} —1,5750; MR найдено 55,84, вычислено 55,00.

1,1,2-Трихлор-(*n*-хлор)стирол, выход 90%; т. кип. 117°/5 мм;
 n_D^{20} —1,5940; d_4^{20} —1,4717; MR найдено 55,71, вычислено 55,44.

Г. М. ШАХНАЗАРЯН,
А. О. ГУКАСЯН,
М. Т. ДАНГЯН,
В. С. ВОСКАНЯН

Ереванский государственный
университет

Поступило 8 IX 1971

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. S. Moss, H. J. Rylance, *Nature*, 210, 945 (1966).
2. Biltz. *Ann*, 296, 259 (1897).

СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

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

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

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

Ըճգիւմենաւ և ֆիզիկական բիւիա

Մուշեղյան Ա. Վ., Գինոյան Յ. Ս. — Վէրնիլ- և ալիւրացեալիննային միացութիւններ
իւ կլանման սպեկտրների բնութագրական մարգերի ինտենսիւթիւթիւնները

3

Անօրգանակաւ և անալիթիկ բիւիա

Գրիգորյան Գ. Լ., Մովսիսյան Մ. Ս., Կիրակոսյան Ռ. Մ. — $K_2CO_3 - Ca(OH)_2 - KOH -$
 $- CaCO_3 - H_2O$ ջրաակոմպոնենտ փոխադարձ օրոտեմի ուսումնասիրութիւն,
IV.
Գայրակյան Գ. Ս., Տերմինջյան Զ. Զ. — Հաղվադուտ տարրերի էլեկտրաքրոմատա-
գրաֆիա: Օրգանական թթուների օգտագործումը մոլիբդենի(VI), վոլֆրա-
մի(VI) և վանադիումի(V) էլեկտրաքրոմատագրաֆիական դատման համար

9

14

Օրգանակաւ բիւիա

Աբրահամյան-Բաբայան Ի. Լ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտութիւններ ամինների
և ամոնիումական միացութիւնների բնագալստում: LXXXII. Դիալիզարո-
պարզիլ-Դ-աբիլ(կամ ալկենիլ)պրոպարգիլամոնիումական աղերի ներմոլեկու-
լային ցիկլացման կինետիկան
Այվազովա Ռ. Ա., Իճնիկյան Մ. Լ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտութիւններ ամին-
ների և ամոնիումային միացութիւնների բնագալստում: LXXVI. Վերա-
խմբավորման-ճեղքման ռեակցիան α- կամ γ-ալիլային խմբեր պարունակող
չօրրոգային ամոնիումային միացութիւններում
Աբրահամյան-Բաբայան Ի. Լ., Ատոմյան Զ. Վ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտութիւն-
ներ ամինների և ամոնիումական միացութիւնների բնագալստում: LXXXII.
Նուկլեոֆիլ ռեակցիան և լուծիչի ազդեցութիւնը դիէթիլպրոպարգիլ(γ-ֆենիլ-
պրոպարգիլ)ամոնիումական աղի ցիկլացման ռեակցիայի արագութեան վրա
Թաքմաշյան Ռ. Վ., Փիրեկյան Ս. Կ., Վարդանյան Ս. Լ. — Զնգեցեալ միացութիւն-
ների քիմիա: XXVII. Պարաֆորմալդեհիդի փոխադրումը դիվինիլ-, β-մեթօքսի-
պրոպիլվինիլ- և β-դիմեթիլամինապրոպիլվինիլկետոնների ու ցիկլոպենտե-
նոնների հետ, 40%-անոց ծծմբական թթվի ներկայութեամբ
Հովսեփյան Թ. Ռ., Հակոբյան Պ. Ռ., Հարոյան Զ. Ա. — Գուանիդինի ածանցյալներ:
XIII. β-(3-Գլու-4-ալկօքսիէնիլմեթիլապտա)էթիլուանիդինների սինթեզ
Հարոյան Զ. Ա., Անտոնյան Ռ. Ք., Ավագյան Զ. Մ., Պողոսյան Ա. Վ. — Մի քանի
ամինակետոնների և ամինապիրոլների սինթեզ և ֆարմակոլոգիական հաա-
կութիւնները
Ղարազոյան Կ. Ս., Խաժակյան Լ. Վ., Գրիգորյան Ռ. Թ., Թադևոսյան Գ. Տ. — Ին-
դուլի ածանցյալներ: XXXVI. Տեղակալման 3-(β-բենզիլմիդազոլիլ-2')էթիլէն-
դուլներ
Շիրոյան Յ. Ռ., Ավնայան Վ. Տ. — Ինդուլի ածանցյալներ: XXXV. 1-Ալիլ-12β-մե-
թիլ-1,2,3,4,6,7,12,12β-օկտաբիդրոինդուլ(2,3-α)քիմիկիներ
Մնացականյան Վ. Զ., Հարությունյան Լ. Ս., Ալեքսանյան Ռ. Ա., Մարաշյան Է. Ս. —
Ալիլալիդների կառուցվածքի ձեւափոխում: V. Լուպինիլի և էպիլուպինիլի
շարքի որոշ ալկոհոլներ

19

25

30

35

42

47

54

61

66

Բիւիական օեխնուգիա

Մանվիկյան Մ. Գ., Բաղայան Ս. Բ. — Սպիտակ մրի ստացում նատրիումական երեա-
նիա-25-ի վերամշակումով

73

Կարն և անօրգանական

Հարությունյան Լ. Ս., Մատինյան Ա. Ս., Ավագյան Զ. Մ., Կարապետյան Ս. Գ., Սա-
րաֆյան Վ. Գ., Մնացականյան Վ. Զ. — Ալիլալիդների կառուցվածքի ձեւափո-
խում: VI. Որոշ N-տեղակալման անալոգներ

78

Համակերպիչ խմբագրությունը

Շահնազարյան Գ. Մ., Գուկասյան Ա. Հ., Դանդում Լ. Տ., Ոսկանյան Վ. Ս. — Իզոմերային փոխանակման քիմիայի հարցերի քննարկումները	81
Քիմիական հանդեսների և տեղեկատվության անվանումների համառոտագրությունները	83

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Мушегян А. В., Киоян Ф. С. — Об интенсивности характеристических полос поглощения ИК спектров некоторых винил- и аллилацетиленовых соединений	3
---	---

Неорганическая и аналитическая химия

Григорян Г. О., Мовсесян М. С., Киракосян Р. М. — Исследование взаимно — четверной системы $K_2CO_3 - CaCO_3 - Ca(OH)_2 - KOH - H_2O$. IV	9
Гайбакян Д. С., Терменджян З. З. — Электрохроматография редких элементов. Использование органических кислот для электрохроматографического разделения молибдена (VI), вольфрама (VI) и ванадия (V)	14

Органическая химия

Абрамян-Бабаян И. А., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXXXII. Кинетика внутримолекулярной циклизации диалкилпропаргил-γ-арил (или алкенил)пропаргиламмониевых солей	19
Айвазова Р. А., Инджикян М. Г., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXXVI. Реакция перегруппировки-ресщепления в четвертичных аммониевых солях с α- или γ-алкилаллильной группой	25
Абрамян-Бабаян И. А., Атомян А. В., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXXXVII. Влияние природы растворителя на скорость циклизации диэтилпропаргил(γ-фенилпропаргил)аммония	30
Токмаджян Р. В., Пиреян С. К., Вартанян С. А. — Химия непредельных соединений. XXVII. Взаимодействие параформальдегида с дивинил-, β-метоксипропилвинил-, β-диметиламинопропилвинилкетонами и цикlopентенонами в присутствии 40%-ной серной кислоты	35
Овсепян Т. Р., Акопян П. Р., Ароян А. А. — Производные гуанидина. XIII. Синтез β-(3-хлор 4-алкоксибензилмеркапто)этилгуанидинов	42
Ароян А. А., Антонян Р. К., Авакян О. М., Погосян А. В. — Синтез и фармакологические свойства некоторых аминокетонов и аминокспиртов	47
Карагезян К. С., Хажакян Л. В., Григорян Р. Т., Татевосян Г. Т. — Производные индола. XXXVI. Замещенные 3-(β-бензимидазол-2')этилиндолы	54
Широян Ф. Р., Аветян В. Т. — Производные индола. XXXV. I-Алкил-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндол-2(3a)-хинолизины	61
Мнацаканян В. А., Арутюнян Л. С., Алексанян Р. А., Марашян Э. С. — Модификация структур алкалоидов. V. Некоторые спирты ряда лупинина и эпилупинина	66

Химическая технология

Манвелян М. Г., Бадалян С. Б. — Получение белой сажи переработкой ереванита натриевого-25	73
---	----

<i>Арутюнян Л. С., Цатинян А. С., Авакян О. М., Карагезян С. Г., Сафарян В. Г., Мнацаканян В. А.</i> — Модификация структур алкалоидов. VI. Некоторые γ -замещенные анабазины	78
--	----

Письма в редакцию

<i>Шахназарян Г. М., Гукасян А. С., Дангян М. Т., Восканян В. С.</i> — Изомеризация при дегидратации трихлорметиларилкарбинолов пятиокисью фтора	81
Сокращения названий химических журналов и справочников	83

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Musheghlian A. V., Kinoyan F. S.</i> — On the Intensity of Characteristic Absorption Bands in IR Spectra of some Vinyl- and Allylacetylenic Compounds	3
--	---

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Grigorian G. H., Movsessian M. S., Kirakossian R. M.</i> — Study on Mutually Quaternary System K_2CO_3 — $CaCO_3$ — $Ca(OH)_2$ — KOH — H_2O . IV	9
<i>Gatbakian D. S., Termenjian Z. Z.</i> — Electrochromatography of Rare Elements. The Use of Organic Acids in Electrochromatographic Separation of Molybdenum(VI), Tungsten (VI) and Vanadium (V)	14

Organic Chemistry

<i>Abramian-Babayan I. A., Babayan A. T.</i> — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXXXII. Kinetics of Intramolecular Cyclization of Dialkylpropargyl- γ -aryl(alkenyl)propargylammonium Salts	19
<i>Atvazova R. A., Injtkian M. H., Babayan A. T.</i> — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXXVI. Rearrangement-Splitting Reaction of Quaternary Ammonium Salts Containing α - or γ -Alkylallyl Group	25
<i>Abramian-Babayan I. A., Atomian A. V., Babayan A. T.</i> — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXXXVII. Effect of Solvents on the Rate of Cyclization of Diethylpropargyl(γ -phenylpropargyl) ammonium	30
<i>Tokmajian R. V., Pirenian S. K., Vartanian S. A.</i> — Chemistry of Unsaturated Compounds. XXVI. Interaction of Paraformaldehyde with Divinyl-, β -Methoxypropylvinyl-, β -Dimethylaminopropylvinyl Ketones and Cyclopentanones in 40% Sulphuric Acid	35
<i>Hovsepiant T. R., Hakopian P. R., Haroyan H. A.</i> — Guanidine Derivatives. XIII. Synthesis of β -(3-Chloro-4-alkoxybenzylmercapto)ethylguanidines	42
<i>Haroyan H. A., Antonian R. K., Avakian H. M., Poghosian A. V.</i> — Synthesis and Pharmacological Properties of some Amino Ketones and Amino Alcohols	47
<i>Karagyezian K. S., Khazhakian L. V., Grigorian R. T., Tatevosian G. T.</i> — Indole Derivatives. XXXVI. Substituted 3-(β -Benzimidazolyl-2')ethylindoles	54
<i>Shiroyan F. R., Avetian V. T.</i> — Indole Derivatives. XXXV. 1-Alkyl-12b-methyl-1,2,3,4,6,7,12,12b-octahydroindole(2,3-a)quinolizines	61
<i>Mnatsakanian V. H., Harutyunian L. S., Alexanian R. A., Marashian E. S.</i> — Modification of Alkaloid Structures. V. Some Alcohols of Lupinine and Epilupinine Series	66

Chemical Technology

<i>Manvelian M. G., Badallan S. B.</i> — Production of Silica Gel from Yerevanite-25	73
--	----

Short Communications

<i>Harutyunian L. S., Tsatintan A. S., Avakian H. M., Karagyezian S. G., Safarian V. G., Mnatsakanian V. H.</i> — Modification of Alkaloid Structures. VII. Some N-Substituted Anabazines	78
---	----

Letters to the Editor

<i>Shakhnazarian G. M., Ghukassian L. S., Danzhian M. S., Voskantan V. S.</i> — Isomerization during Dehydration of Trichloromethylarylcarbinols by Phosphorus Pentoxide	81
Abbreviations of Chemical Periodicals and Reference Books	83