

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Պ Գ Բ 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. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, **Հ. Հ. Զալթիկյան**, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+546.11+546.21+547.284.3

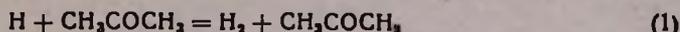
КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА  
 И КИСЛОРОДА С АЦЕТОНОМ

В. В. АЗАТЯН, Ж. Х. ГЮЛБЕКЯН, А. Б. НАЛБАНДЯН и Л. Б. РОМАНОВИЧ

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 15 IV 1971

Исследовано влияние ацетона на воспламенение водородом кислорода, а также окиси углерода и кислорода. Из величины эффекта ингибирования воспламенения смеси водорода и кислорода определена константа скорости реакции



в области 570—655, равная

$$K_1 = (3,8 + 1,5) \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{13900 \pm 1500}{RT}\right) \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$$

В присутствии небольших добавок (до 1%) ацетона облегчается самовоспламенение смеси CO и O<sub>2</sub>. Показано, что это инициирование обусловлено реакцией

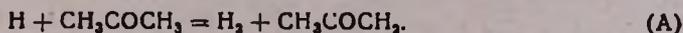


При увеличении количества ацетона в первоначальной смеси эффект ингибирования становится значительным и первый предел воспламенения повышается. Согласно полученным данным, при 600°  $K_2 = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ .

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Кинетика реакций атомов водорода и кислорода с ацетоном представляет интерес с точки зрения горения органических соединений, связи строения и реакционной способности.

Известны два исследования реакции ацетона с атомарным водородом. В работе [1] эта реакция изучалась при комнатной температуре. Атомы H генерировались при помощи электрического разряда. За кинетикой реакции следили по расходу ацетона и атомов H. Концентрация последних определялась при помощи манометра Вреде-Гартека. Было показано, что расход атомов водорода лимитируется первичной стадией:



Энергию активации этой реакции авторы получили равной 9 ккал/моль в предположении, что стерический множитель константы скорости равен 0,1. В этой работе, однако, механизм реакции установлен неточно. Поэтому принятую в работе величину стехиометрического коэффициента

реакции, равную 2, сами авторы считают несколько произвольной. Кроме того, при изучении зависимости скорости реакции от концентрации исходных веществ проводилось усреднение концентрации атомарного водорода до и после реакционного сосуда. Но при усреднении в разных опытах необходимо учитывать разные концентрации ацетона и, следовательно, разное соотношение скоростей увода атомов Н в реакции с ацетоном и при гетерогенной рекомбинации. Для этого требуется знание констант скоростей этих процессов. Возможно такое усреднение проводилось правильно, но обоснование этого в статье не приведено.

В работе [2] кинетика реакции (А) изучалась по ингибирующему действию ацетона на горение водорода. Мерой ингибирования служило уменьшение концентрации атомов Н в пламени при добавлении ацетона. Приводимая константа скорости равна:

$$K_A = 0,47 \cdot 10^{-10} \exp(-7800/RT) \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$$

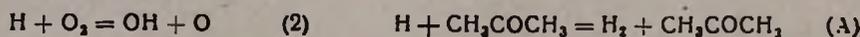
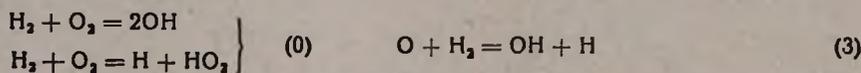
Авторы, однако, не учитывали реакцию  $\text{OH} + \text{O} = \text{H} + \text{O}_2$ . Между тем, в условиях опытов рассматриваемой работы эта реакция отрицательного взаимодействия цепей играет важную роль. Следует отметить также, что при определении  $K_A$  использовалась величина нижнего предела самовоспламенения водородо-кислородных смесей с добавками ацетона. Обрыв цепей протекал в кинетической области, т. е. в условиях, в которых положение предела могло зависеть от состояния поверхности. Однако о воспроизводимости значений предела в статье не говорится. Кроме того, участок реакционного сосуда с высокой температурой ( $\approx 800^\circ$ ) был мал по сравнению с сообщаемой с ним необогреваемой зоной. Поэтому предел мог быть определен недостаточно точно.

В настоящей работе кинетика реакций атомов Н и О с ацетоном изучалась методом пределов воспламенения. Измерялись нижние пределы самовоспламенения смесей  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}$  с  $\text{O}_2$  в присутствии различных добавок ацетона.

В присутствии ацетона в богатых водородом смесях  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  наряду с реакцией разветвления цепей



протекает также реакция (А). В этой реакции один из носителей цепей— атомарный водород, заменяется на ацетонильный радикал, который практически не приводит к регенерации активных центров. Поэтому протекание реакции (А) равносильно обрыву цепей. Механизм горения  $\text{H}_2$  при давлениях, близких к нижнему пределу самовоспламенения, можно представить следующей схемой:



Из-за больших величин констант скорости реакций (1) и (3) и большого содержания  $\text{H}_2$  в данной системе реакции атомов О и радикалов

ОН с  $H_2$  протекают намного быстрее их гетерогенной рекомбинации [3]. Поэтому эти гетерогенные процессы в схеме не учтены. Поскольку рассматривается случай малых добавок ингибитора, в схеме процесса не учтены также реакции атомарного кислорода и гидроксильных радикалов с ацетоном. Согласно принятому механизму, уравнение нижнего предела ингибированного самовоспламенения водорода можно представить в следующем виде:

$$(O_2) = \frac{K_4}{2K_2} + \frac{K_A}{2K_2} (Ac), \quad (I)$$

где  $K_i$  — константы скорости соответствующих реакций. Измерив нижний предел воспламенения смеси  $H_2$  с  $O_2$  в присутствии различных добавок ацетона, из линейной зависимости  $(O_2)$  от  $(Ac)$  (I) можно определить величину  $K_4/2K_2$ .

### Экспериментальная часть

Процедура проведения опытов и статическая вакуумная установка описаны ранее [4,5]. Использовались электролитические водород и кислород. Окись углерода получалась по методике, описанной в [6]. Перед впуском в установку все газы тщательно очищались [4,7]. Ацетон, содержащий, согласно хроматографическому анализу, лишь следы (0,025%) ацетальдегида, при составлении газовых смесей испарялся из специальной ловушки на вакуумной установке. Использовалась средняя фракция. Поверхность реакционного сосуда покрывалась окисью магния, обеспечивающей обрыв цепей в диффузионной области [5]. В этом случае уравнение (1) можно представить в виде:

$$Pp_{O_2} = \frac{K_4^0 T^{2.5}}{2K_2 \cdot 10^{19}} + \frac{K_A}{2K_2} Pp_{RH}, \quad (II)$$

где  $P$ ,  $p_{O_2}$  и  $p_{RH}$  — давление смеси и парциальные давления  $O_2$  и  $RH$ , соответственно. Величина  $K_4^0$  равна:

$$K_4^0 = \frac{23,2}{d^2} \cdot \frac{760}{(273)^{1.5}} D^0, \quad (III)$$

где  $D^0$  — коэффициент диффузии атомов H при нормальных условиях,  $d$  — диаметр цилиндрического реакционного сосуда.

Специальными опытами было показано, что адсорбция ацетона на поверхности колб и коммуникаций, а также поглощение ацетона смазкой на кранах незначительны. Таким образом, изменением мольной доли ацетона в газовой смеси в колбе по мере расходования можно пренебречь\*.

Наряду со стехиометрическими смесями  $H_2$  с  $O_2$ , содержащими различные добавки ацетона, использовались также смеси, в которых

\* Авторы выражают благодарность проф. З. К. Майзус за полезное обсуждение.

( $H_2$ )/( $O_2$ ) равнялось четырем. На рис. 1 представлены результаты одной из серий опытов. Величины пределов воспламенения смеси данного состава различались в различных сериях опытов не более, чем на 3%. В каждой данной серии воспроизводимость результатов была еще лучше. Линейная зависимость  $Pp_{O_2}$  от  $Pp_{RH}$  (рис. 2) для различных температур свидетельствует о том, что уравнение II находится в согласии с экспериментальными данными. Величина  $K_A$  определялась из отношения углового коэффициента этой зависимости к свободному члену. В таблице приводятся значения  $K_A$  при 610°, полученные в различных сериях опытов:

Таблица

Серия	$H_2 : O_2$	$K_A \cdot 10^{13}$	$K_0^2 \cdot 10^{11}$	$E_2$ ккал/моль
		$см^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}$	$см^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}$	
1	2	1,39	1,51	15,2
2	2	1,11	1,51	15,3
3	4	1,15	1,60	15,5

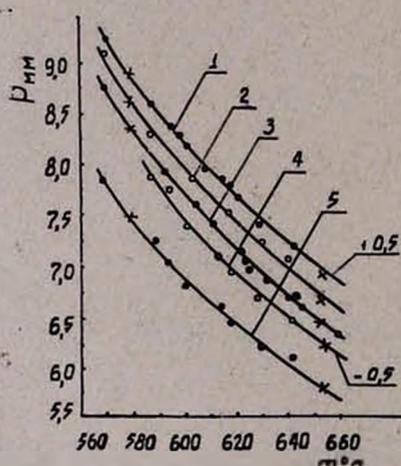


Рис. 1. Зависимость пределов воспламенения смесей  $2H_2 + O_2 + nCH_3COCH_3$  (1 серия) от температуры. Значения  $n$  в %: 1—0,27; 2—0,47; 3—0,18; 4—0,69; 5—0,35%; крестики на графике относятся к контрольным опытам, проведенным после окончания серии.

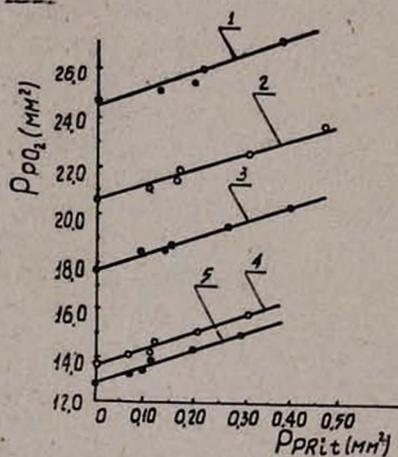
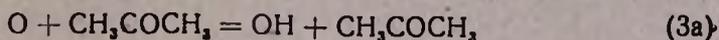


Рис. 2. Зависимость  $Pp_{O_2}$  от  $Pp_{RH}$  при температурах: 1—570; 2—590; 3—610; 4—650; 5—660°.

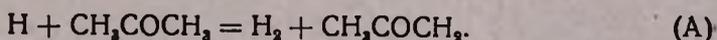
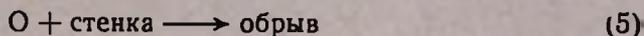
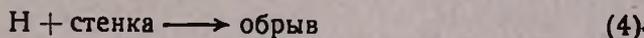
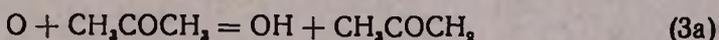
Оцененные из температурной зависимости  $K_A$  значения  $E_A$  и  $K_A^0$  для всех трех серий практически совпадают,  $K_A = (3,75 \pm 1,5) \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{13900 \pm 1500}{RT}\right) \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ . Относительно боль-

шие погрешности в величинах энергии активации и предэкспоненциального множителя обусловлены в первую очередь узостью температурного интервала. Из отрезков, отсекаемых на оси ординат, в разных сериях из уравнения II определялись значения  $K_2$  (табл.). Полученные значения  $K_2$  находятся в хорошем согласии с литературными данными [8]. Отметим, что эта константа определена точнее, чем  $K_A$ , т. к. пересечение прямых с осью ординат соответствует нулевой концентрации ацетона.

Полученная нами величина  $K_A$  была использована для оценки величины константы скорости реакции



Как известно [см., например, 4,9,10], водородсодержащие вещества индуцируют горение CO. В непосредственной близости от предела воспламенения механизм индуцированного ацетоном воспламенения CO можно представить следующими реакциями:



Согласно приведенному механизму, зависимость предела воспламенения окиси углерода от содержания ацетона должна носить экстремальный характер [7]. Действительно, при малых добавках эффективная скорость разветвления лимитируется реакцией (3a). Поэтому в этой области концентраций с увеличением содержания ацетона первый предел воспламенения снижается несмотря на то, что протекает также реакция (A). При дальнейшем увеличении содержания добавки, когда лимитирующая роль реакции (3a) в разветвлении цепей уменьшается, а ингибирующее влияние реакции (A) сказывается все сильнее, предел должен повышаться. Как видно из рис. 3, зависимость предела воспламенения смеси 2CO с O<sub>2</sub> от содержания ацетона действительно носит экстремальный характер.

На основании приведенного механизма получается следующее уравнение нижнего предела воспламенения CO в присутствии ацетона в диффузионной области обрыва цепей:

$$1 + \frac{Pp_{\text{O}_2}}{K_A Pp_{\text{RH}} \cdot 10^{19}} = \frac{K_4^0 T^{2,5}}{K_2 \cdot 10^{19}} \left[ 1 + \frac{K_5^0 T^{2,5}}{10^{19} K_{3a} Pp_{\text{RH}}} \right] \quad (IV)$$

Понижение предела воспламенения с увеличением добавки в области малых концентраций Ас указывает на то, что реакция между атомами О и Ас протекает по (3а), в ходе которой образуется активный центр—радикал ОН. Образование радикала ОН при взаимодействии атомов О с ацетоном нами было непосредственно обнаружено методом ЭПР. В этих опытах к струе атомарного кислорода, полученного в электрическом разряде, добавлялись пары ацетона в кварцевой трубке, служащей реакционным сосудом. Методика опытов с использованием спектрометра ЭПР описана ранее [11, 12].

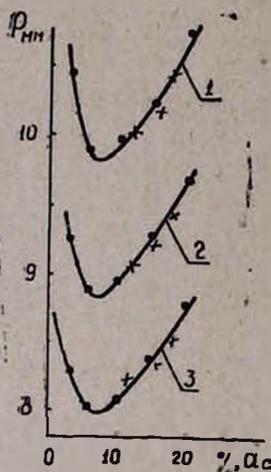


Рис. 3. Зависимость пределов воспламенения смесей  $2\text{CO} + \text{O}_2 + n\text{CH}_3\text{COCH}_3$  от содержания ацетона. 1—600; 2—630; 3—665°. Крестики и точки на графике относятся к различным сериям опытов.

Из значений пределов воспламенения смеси  $2\text{CO}$  с  $\text{O}_2$ , содержащей различные добавки Ас, по уравнению IV была определена константа скорости реакции (3а), оказавшаяся равной  $1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}$  при  $600^\circ$ .

В принципе величину  $K_A$  можно определить из значений пределов воспламенения смесей  $\text{CO}$  с  $\text{O}_2$ , содержащих добавки Ас, не пользуясь величиной  $K_{3a}$ . Действительно, из условия минимума зависимости предела от содержания ацетона (рис. 3) получаем:

$$\sqrt{\frac{(\text{O}_2)_{\min} K_2}{K_A}} - 1 = \frac{K_2}{K_A} (\text{RH})_{\min} \quad (\text{V})$$

Согласно этому выражению, зная  $K_2$  и рассчитав  $K_2^0$  по уравнению III, можно определить величину  $K_A$  [7]. Однако с достаточной точностью определить  $K_A$  не удалось, т. к. в данном случае левая часть уравнения V представляет собой разность близких величин.

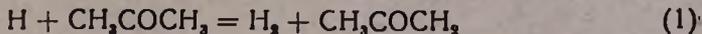
С другой стороны, при относительно больших содержаниях (1% и больше) ацетона меняется состояние поверхности реакционного сосуда, что в некоторой степени сказывается на величине предела воспламенения.

ԱՅՆՏՈՆԻ ՀՆՏ ԶՐԱՄՆԻ ԵՎ ԹԹՎԱՄՆԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՑԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Վ. Վ. ԱԶԱՏԻԱՆ, Ժ. Խ. ԴՅՈՒՆԻՐԵԿՅԱՆ, Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴԻԱՆ և Լ. Բ. ՌՈՄԱՆՈՎԻՉ

Ա մ փ ո փ ու մ

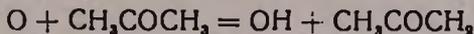
Ուսումնասիրված է ացետոնի ազդեցությունը ջրածնի ու թթվածնի, ինչպես նաև ածխածնի օքսիդի ու թթվածնի բոցավառման վրա: Զրածնի ու թթվածնի խառնուրդի բոցավառման արգելակման էֆեկտի մեծությունից որոշված է



ռեակցիայի արագության հաստատումը, որը 570—655°C միջակայքում հավասար է՝

$$K_1 = (3,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{13900 \pm 1500}{RT}\right) \text{ սմ}^3 \text{ մոլեկ}^{-1} \text{ վրկ}^{-1},$$

Ացետոնի փոքրաքանակ հավելուցքների ներկայությամբ մինչև 1% CO և O<sub>2</sub>-ի խառնուրդի ինքնաբոցավառումը հեշտանում է: Ցույց է տրված, որ բոցավառման այդ հարուցումը պայմանավորված է



ռեակցիայով: Սկզբնական խառնուրդում ացետոնի քանակության ավելացման դեպքում արգելակման էֆեկտն զգալի է դառնում և բռնկման առաջին սահմանը բարձրանում է:

Ստացված տվյալների համաձայն 600°-ում

$$K_2 = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ սմ}^3 \text{ մոլեկ}^{-1} \text{ վրկ}^{-1},$$

THE REACTIONS OF HYDROGEN AND OXYGEN WITH ACETON

V. V. AZATIAN, G. Kh. GULBEKIAN, A. B. NALBANDIAN and L. B. ROMANOVITCH

The effect of acetone on the inflammation of hydrogen and carbon monoxide by oxygen has been studied. On the basis of the magnitude of inhibition effect of hydrogen-oxygen mixture inflammation data the

rate constant of the reaction  $H + CH_3 - \overset{O}{\parallel} C - CH_3 = H_2 + CH_3 - \overset{O}{\parallel} C - CH_3$  has been determined for the interval of temperature 570—655°C which is equal to  $K_1 = (3,8 \pm 1,5) \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{13900 \pm 1500}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ molecu-$

les<sup>-1</sup> sec.<sup>-1</sup>. In the presence of small amounts of acetone in mixtures up to 1% CO and O<sub>2</sub> autoinflammation takes place more easily. It has been

shown that the inflammation initiation is determined by the following

reaction  $O + CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3 = OH + CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3$ . Increasing the amount of acetone in the original mixture brings about a rise of inhibition effect and the first limit of inflammation increases. According to the experimental results  $K_2 = 1,44 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. Harries, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., 13, 554 (1945).
2. В. Н. Панфилов, В. В. Воеводский, Кин. и кат., 6, вып. 4, 577 (1965).
3. Н. Н. Семенов, «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1958.
4. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 2, 340 (1961).
5. В. В. Азатян, Арм. хим. ж., 20, 577 (1967).
6. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Брауэра, ИЛ, М., 1956.
7. В. В. Азатян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1963.
8. В. Н. Кондратьев, «Константы скорости газофазных реакций», Изд. «Наука», М., (1970).
9. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, Изд. АН СССР, М., 1944.
10. А. Б. Налбандян, Н. С. Ениколопов, Сб. «Цепные реакции окисления», Изд. АН СССР, М., 1950.
11. Э. Н. Саркисян, В. В. Азатян, Кин. и кат., 7, 362 (1966).
12. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, ДАН СССР, 184, 625 (1969).

УДК 54.386+54.39+547.821

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ МЕЖДУ ПЕРЕКИСЬЮ  
БЕНЗОИЛА И ПИРИДИНОМ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕО. А. ВАРТАПЕТЯН, **О. А. ЧАЛТЫКЯН** и С. А. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 VI 1971

Получено комплексное соединение перекиси бензоила и пиридина в молекулярных отношениях 1:1 со значением константы стойкости  $K = (2,82 \pm 0,23) \cdot 10^2$ . Исследования проводились спектрофотометрическим методом в интервале 289—293 нм при температуре 14°.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Механизм образования свободных бензоильных радикалов в системе перекись бензоила—амины, а также скорость их реакции сильно изменяются с изменением природы аминов и растворителей [1—2]. Это наводит на мысль, что между амином и перекисью возможно образование промежуточного комплекса, который распадается на радикалы [3].

До сих пор в литературе известна только одна работа [4] по изучению комплексообразования между диметиланилином и перекисью бензоила спектральным методом. Указывается [2], что пиридин не вступает в реакцию с перекисью бензоила (ПБ) в метанольном растворе до 40°; при 50° система пиридин—перекись не инициирует полимеризацию винилацетата.

Известно [5], что смесь ПБ с пиридином снижает полимеризацию диметакрилатолигосилоксанов. При смешении в олигомере перекиси бензоила и пиридина образуется молекулярный комплекс (пиридин—перекись бензоила), распадающийся медленнее, чем сам ПБ. В области УФ в растворе диметилформамида смесь ПБ с пиридином дает более низкие поглощения, чем чистые компоненты, т. е. имеет место комплексообразование между перекисью бензоила и пиридином. В данной работе изложены результаты исследования комплекса между перекисью бензоила и пиридином.

## Экспериментальная часть

Перекись бензоила была очищена путем растворения в хлороформе, осаждения метанолом и сушки в вакууме при 40° после тщательного промывания холодным метанолом. Степень чистоты препарата проверялась йодометрически (содержание перекиси > 99%).

Пиридин очищен двукратной перегонкой с использованием фракции, перегоняющейся при  $103^\circ$ . Оптические плотности  $D$  измерены на спектрофотометре СФ-4А, толщина кюветы  $l=1$  см.

Состав комплекса и расчет его константы стойкости при  $14^\circ$  выполнен методом «непрерывного изменения» [6]. Спектры чистых компонентов в ДМФ (рис. 1) показали, что поглощение ПБ намного сильнее, чем пиридина в области 273—289 нм. С целью уравнивания поглощения чистых компонентов брались очень большие добавки пиридина по сравнению с ПБ. Кривые зависимостей оптической плотности смеси ПБ—пиридин от их состава дают довольно четкий минимум поглощения (рис. 2).

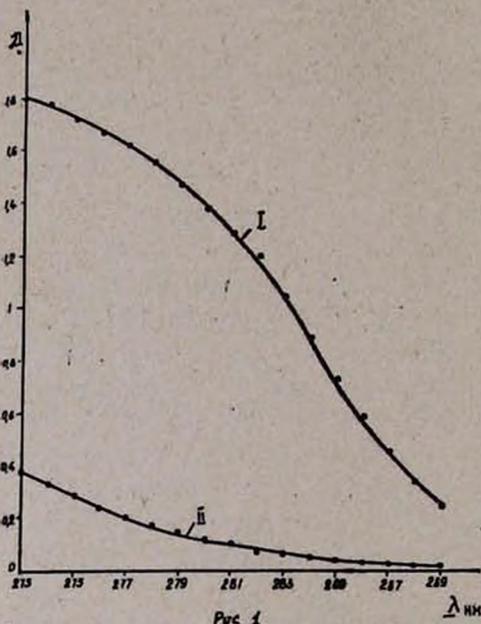


Рис. 1. Зависимость оптической плотности  $D$  от длины волны  $\lambda$ . I — спектр поглощения ПБ (0,001 м); II — спектр поглощения пиридина (0,001 м).

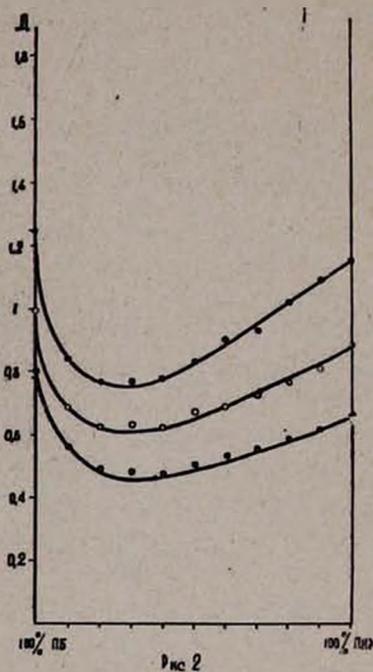
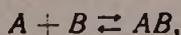


Рис. 2. Кривые зависимости оптической плотности смеси от их состава.  $[ПБ]_0 = 0,001$  М,  $[Пир]_0 = 0,03$  М,  $t = 14^\circ$ ,  $\bullet \lambda = 285$  нм,  $\circ \lambda = 286$ ,  $\ominus \lambda = 287$ .

Из рис. 3\* видно, что отклонения от закона аддитивности для оптической плотности точно определяют положение этого минимума. Начальные и конечные точки соответствуют чистым компонентам, остальные — смеси с постоянным объемом (10 мл).

Предполагая, что комплекс образуется по схеме:

\* На оси ординат отложены отклонения  $\Delta D$  кривых (рис. 2) от прямой, соединяющей начальные и конечные точки кривых, на оси абсцисс — состав смесей ПБ—пиридин.



где  $A$  — перекись бензоила,  $B$  — пиридин, имеем:

$$K = \frac{[AB]}{[B] \cdot [A]}. \quad (1)$$

Уравнения материального баланса имеют вид:

$$\Gamma(1-x) = [B] + [AB], \quad (2)$$

$$p\Gamma x = [A] + [BA], \quad (3)$$

где  $x$  — изменяющийся объем пиридина, ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\Gamma$  — начальная мольная концентрация перекиси бензоила,  $p\Gamma$  — начальная мольная концентрация пиридина.

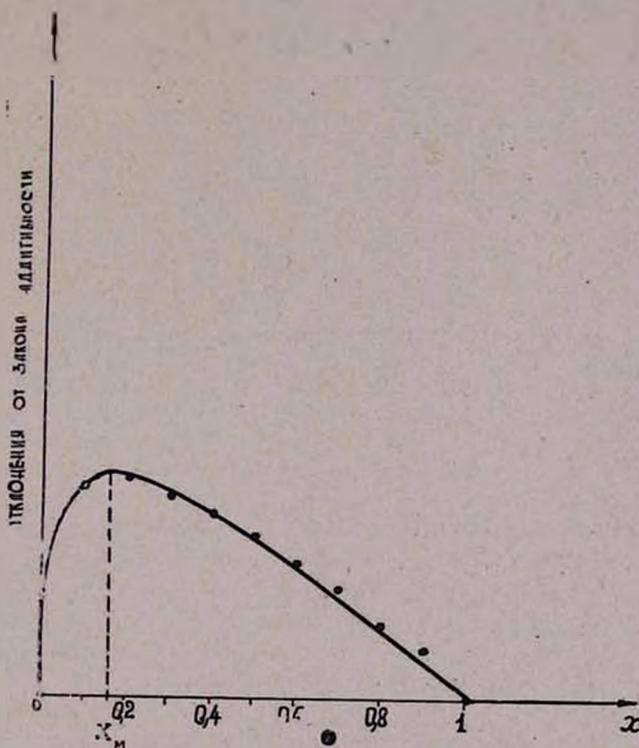


Рис. 3. Отклонения от закона аддитивности для оптической плотности от состава смеси (ПБ—пиридин)  $[ПБ]_0 = 0,003$  М,  $[Пир]_0 = 0,12$  М,  $t = 14^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 289$  нм.

Минимум кривой  $D = f(x)$  соответствует максимальному количеству  $[BA]$  комплекса и определяется условием:

$$d[BA]/dx = 0. \quad (4)$$

Из уравнений (1)—(4) легко получить выражения для  $K$  через экспериментально определяемые параметры:

$$K = \frac{(1 - 2x_m)(P - 1)}{\Gamma[(P + 1)x_m - 1]^2}, \quad (5)$$

где  $x_m$  соответствует минимуму на кривых  $D = f(x)$ .

В таблице приведены рассчитанные по уравнению (5) константы стойкости комплекса АВ при  $t = 14^\circ$ .

Таблица

$\Gamma$ , моль/л	$P$	$x_m$	$K \cdot 10^{-2}$
$10^{-3}$	30	0,26	2,79
$10^{-3}$	50	0,22	2,63
$3 \cdot 10^{-3}$	40	0,16	2,86
$3 \cdot 10^{-3}$	3,33	0,40	2,89
$10^{-3}$	100	0,16	2,93

Относительная ошибка рассчитана по уравнению

$$\frac{dK}{K} \leq 2 \left[ \frac{1}{1 - 2x_m} + \frac{P + 1}{(P + 1)x_m - 1} \right] dx,$$

где  $dx \leq 0,005$ .

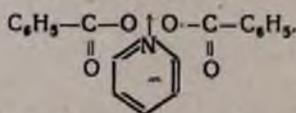
$$K = (2,82 \pm 0,23) \cdot 10^2.$$

Из вышесказанного можно заключить, что ПБ и пиридин в диметилформамиде образует комплекс состава 1:1 с  $K_{ст.} = (2,82 \pm 0,23) \cdot 10^2$ .

### Обсуждение результатов

Комплексообразующая способность пиридина обуславливается наличием свободной электронной пары у атома азота [7].

Учитывая литературные данные [2], [5], можно представить, что молекулярный комплекс имеет строение



ԴԻՄԵՔԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՊԻՐԻԴԻՆԻ ՄԻՋԵՎ  
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՑԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Օ. Չ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ, **Չ. Չ. ՉԱԼԹԿՅԱՆ** և Ս. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Մեր խնդիրն էր պարզել, թե ի՞նչ է գոյանում ամինների և գերօքսիդների  
փոխազդման ժամանակ, սկզբնական ակտում:

Դիմեթիլֆորմամիդային լուծույթներում ՈՒՄ սպեկտրոֆոտոմետրիկ մեթոդով ուսումնասիրված է պիրիդին-բենզոիլի գերօքսիդ սիստեմը: Նշված մեթոդով հայտնաբերված է կոմպլեքսագոյացում պիրիդինի և բենզոիլի գերօքսիդի միջ 280—290 նմ ալիքի երկարությունների դեպքում: Ստացված կոմպլեքսի կլանումն ավելի փոքր է, քան մաքուր նյութերինը: Ստացված է 1:1 հարաբերությամբ կոմպլեքս, հաշված է կայունության հաստատունը՝

$$K = (2,82 \pm 0,23) \cdot 10^3.$$

## ON COMPLEX FORMATION BETWEEN BENZOYL PEROXIDE AND PYRIDINE IN DIMETHYLFORMAMIDE

O. H. VARTAPETIAN, **H. H. CHALTYKIAN**, C. A. KHACHATURIAN

Using ultra-violet spectrophotometric method, the complex formation between benzoyl peroxide and pyridine dissolved in dimethylformamide has been studied at 14°C.

Stability constant has been calculated and found to be:

$$K = (2,82 \pm 0,23) \cdot 10^3$$

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Walling, N. Indictor, J. Am. Chem. Soc., 80, 5814 (1958).
2. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, XVI, 527 (1963).
3. M. Imoto, S. Choe, J. Pol. Sci., 15, 485 (1955).
4. K. F. O'Driscoll, E. N. Richezza, J. Pol. Sci., 46, 211 (1960).
5. Э. Г. Новицкий Г. В. Королев. Пластмассы, № 7, 27, (1969)
6. P. Job, Ann. Chim., 9, 113 (1928).
7. А. Картицкий, Дж. Лаговская, ХГС, ИЛ, М., 1965.

## КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. Г. БАБАЯН, Г. С. ЧТЯН, Г. С. ПАНОСЯН и К. А. ДЕРЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VI 1971

Установлены кинетические параметры взаимодействия в диффузионной области окислов железа и меди с серной кислотой. Выведены эмпирические выражения зависимости констант скорости взаимодействия от температуры.

Рис. 2, табл. 4, библиографические ссылки 6.

Кинетические параметры, определяющие скорость и механизм процессов взаимодействия окислов железа и меди с серной кислотой, помимо теоретического, представляют практический интерес при гидрометаллургической переработке металлургических пылей в меднохимических предприятиях.

Установлено, что количество этих соединений превалирует в содержании пылей; их склонностью к растворению определяется общая скорость гидрометаллургической переработки.

Из общей постановки вопроса целесообразно установить кинетические параметры именно в диффузионной области взаимодействия. Решение такой задачи дает возможность уравнение (1)

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

где  $K$  — константа скорости взаимодействия;  $C_0$  — концентрация раствора в начале взаимодействия;  $C$  — текущая концентрация раствора;  $V$  — объем раствора;  $n$  — число оборотов диска, приготовленного из исследуемого вещества;  $S$  — поверхность диска.

### Экспериментальная часть

*Кинетические данные взаимодействия меди с серной кислотой.* Убыль концентрации серной кислоты установлена по концентрации меди колориметрическим методом [2]. В табл. 1 приведены значения константы скорости при различных начальных концентрациях и исходного объема серной кислоты.

Таблица 1

Изменение концентрации серной кислоты в зависимости от продолжительности времени выщелачивания окиси меди. Площадь диска  $7,065 \text{ см}^2$ , температура в реакторе  $25^\circ$

Объем раство- ров, л	Число оборо- тов диска, об/мин	Исходная кон- центрация, N	Время выщела- чивания, сек	Концентра- ция в конце выщелачи- вания, N	Константа скорости взаимодействия за данный период времени, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , $\text{об}^{-1/2} \cdot 10^7$	Среднее значение константы скорости взаимодействия за период выделения, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , $\text{об}^{-1/2} \cdot 10^7$
0,30	60	1,380	9300	0,132	1,99	0,202
			12900	0,130	1,95	
			16500	1,270	1,98	
			20100	1,260	2,20	
0,14	120	0,844	7200	0,720	2,10	0,216
			20700	0,630	2,11	
			41700	0,263	2,33	

В пределах допускаемой ошибки измерения постоянство численного значения константы скорости выщелачивания при различных исходных концентрациях серной кислоты, объем раствора, число оборотов диска и четкая линейная зависимость функции логарифма концентрации серной кислоты от продолжительности выщелачивания окиси меди доказывают справедливость расчетного выражения константы выщелачивания. Установлено также влияние температуры на скорость реакции. Выявление такой закономерности позволит не только интенсифицировать процесс выщелачивания, но и выбрать такие температурные условия, при которых в раствор перейдет минимальное количество соединений, присутствие которых осложняет процесс выделения ценных элементов из маточного раствора.

Экспериментальные данные влияния температуры на скорость выщелачивания окиси меди приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость влияния температуры на скорость выщелачивания. Объем раствора  $0,30 \text{ л}$ , исходная концентрация кислоты  $1,38 \text{ N}$

$1/T, ^\circ\text{K}$	Среднее значение констант скорости выщелачивания при данной температуре, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , $\text{об}^{-1/2} \cdot 10^7$
0,00335	2,02
0,00314	8,80
0,00307	16,20
0,00289	30,30
0,00283	36,70

На основании данных табл. 2 построен график зависимости логарифма константы скорости выщелачивания от обратного значения температуры (рис. 1).

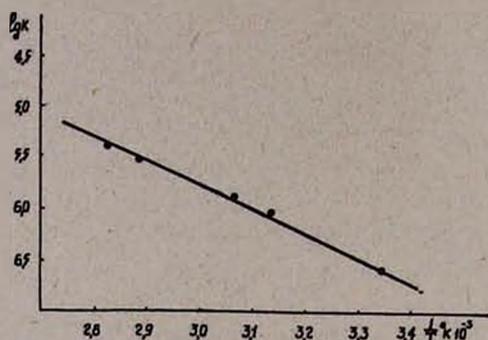


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости выщелачивания от обратного значения температуры при взаимодействии окиси меди с серной кислотой.

Данные табл. 2 дают возможность рассчитать константы уравнения Аррениуса:

$$\lg K = -5,94 - \frac{2613}{T}, \quad (2)$$

значение экспериментальной энергии активации процесса

$$E = \frac{2613 \cdot 1,987}{1000} = 5,19 \text{ ккал/моль.}$$

Сравнительно невысокие значения температурного коэффициента и энергии активации [3] подтверждают, что изучаемый процесс протекает в диффузионной области взаимодействия.

*Кинетические данные взаимодействия окиси железа с серной кислотой.* Убыль концентрации серной кислоты установлена по количеству окиси железа, определенному меркурометрическим методом [4]. В табл. 3 приведены значения константы скорости реакции при различной начальной концентрации кислоты, исходного объема и числа оборотов диска. Постоянство значения константы взаимодействия и в этом случае доказывает справедливость выбранного уравнения (табл. 3).

Значение зависимости в логарифмах константы скорости от обратного значения температуры (в<sup>3</sup>К) приведено в табл. 4, данные нанесены на график (рис. 2).

Четкая линейная зависимость значений логарифма константы скорости реакции от обратного значения температуры доказывает не только справедливость выбранного выражения, но и дает возможность определить область данного взаимодействия. Эмпирическое значение ло-

гарифма константы скорости в зависимости от температуры имеет следующий вид:

$$\lg K = -2,70 - \frac{1417}{T} \quad (3)$$

Энергия активации процесса

$$E = \frac{1,982 \cdot 1417}{1000} = 2,81 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 3

Изменения концентрации серной кислоты в зависимости от продолжительности времени выщелачивания окиси железа. Площадь диска  $7,0877 \text{ см}^2$ , температура реактора  $-25^\circ$

Объем раствора, л	Число оборотов диска, об/мин	Исходная концентрация, N	Время выщелачивания, сек	Концентрация в данный период времени, N	Константа скорости взаимодействия за данный период времени, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot 10^8$	Среднее значение константы скорости реакции за весь период выщелачивания, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot 10^8$
0,25	60	1,650	3600	1,644	3,70	3,9
			7500	1,640	4,30	
			2850	1,600	3,80	
0,3	120	2,50	3600	2,487	3,80	
			7200	2,479	3,54	
			9000	2,474	3,95	

Таблица 4

Зависимость влияния температуры на скорость взаимодействия. Объем раствора 0,25 л, исходная концентрация 1,65 N

$1/T, ^\circ\text{K}$	Среднее значение констант скорости выщелачивания при данной температуре, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot 10^8$
0,00333	4,30
0,00324	4,97
0,00313	5,76
0,00305	6,28
0,00294	7,07
0,00287	8,38

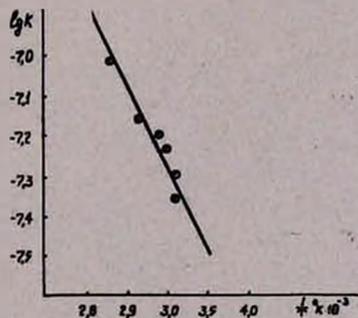


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости выщелачивания от обратного значения температуры при взаимодействии окиси железа с серной кислотой.

### Обсуждение результатов

Из пяти основных этапов, определяющих суммарную скорость гетерогенного взаимодействия, в обсуждаемых случаях скорость реакции:

окислов с серной кислотой не является доминирующей, ибо установлен диффузионный характер взаимодействия в обоих случаях.

Ионы гидроксония и сульфата в водных растворах обладают сравнительно высоким диффундирующим свойством. Коэффициент диффузии сульфат иона  $= 13,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  [5]. Растворимость сульфатов железа и меди [6] даже при обычных температурах настолько велика, что оба соединения после образования, а также скорость диффузии исходных ионов не могут иметь определяющего значения на величину суммарной скорости взаимодействия. Очевидно, доминирующим могут являться скорость десорбции образовавшихся ионов железа и меди или скорость диффузии этих ионов в раствор.

Экспериментальные значения констант скорости взаимодействия окиси меди с серной кислотой при  $25^\circ$  приблизительно в 20 раз больше взаимодействия окиси железа с серной кислотой. Данные табл. 2 и 4 показывают, что с увеличением температуры это расхождение сравнительно уменьшается. Расхождения экспериментального значения констант скорости взаимодействия окислов меди и железа с серной кислотой обусловлены различием скорости диффузии этих ионов после образования и десорбцией от твердой поверхности окислов.

## ԾՄՄՐԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՀԵՏ ԵՐԿԱԹԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԿԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Ս. ԶԹՅԱՆ, Գ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Գ. Ա. ԴԵՐԶՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պղնձաքիմիական ձեռնարկությունների արտադրման փոշիներում երկաթի և պղնձի զգալի մասը գտնվում է օքսիդների վիճակում:

Ծմբական թթվի հետ նրանց փոխազդման հակումով էլ բնորոշվում է փոշիների հիդրոմետալուրգիական մշակման գումարային արագությունը. Փոխազդման կինետիկական չափումները ներկա աշխատանքում կատարվել են պտտվող սկավառակի եղանակով: Ցույց է տրված, որ փոխազդումը երկու դեպքում էլ կինետիկական առումով ենթարկվում է առաջին կարգի օրինաչափությանը: Հաշվարկված են երկու առանձին փոխազդումների արագությունների հաստատունների արժեքները և նրանց կախումը ջերմաստիճանից՝

$$\lg K_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -2,70 - \frac{1417}{T}, \quad \lg K_{\text{CuO}} = -5,94 - \frac{2613}{T},$$

Փոխազդման հաստատունների ջերմաստիճանային գործակիցների, ինչպես նաև գործնական ակտիվացման էներգիայի թվական արժեքները հաստատել են, որ կինետիկական չափումները կատարվել են դիֆֆուզիոն տիրույթում:

Համառոտակի քննարկված են անմիջական չափումների տվյալները:

THE KINETICS OF THE REACTION OF SULFURIC ACID  
WITH THE OXYDES OF COPPER AND IRON

H. G. BABAYAN, G. S. TCHTIAN, G. S. PANOSSIAN and K. A. DERZIAN

It has been established that the reaction of sulfuric acid with the oxydes of copper and iron occurs by the way of diffusion controlled intermediate formation.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Левич, «Физико-химическая гидродинамика», Физматгиз, М., 1959, стр. 61.
2. И. Кольгоф, Е. Сендел, «Количественный анализ», М., Госхимиздат, 1943, стр. 697.
3. М. С. Захаревский, Кин. и кат., Ленингр. ун-т, 1963, стр. 106.
4. В. М. Тараян, «Меркуроредуктометрия», Ереван, Ер. гос. ун-т, 1958, стр. 113.
5. С. Г. Бабаян, И. В. Мелихов, М. С. Меркулова, Ж., радиохимии, IV, 381 (1962).
6. В. И. Перилман, «Краткий справочник химика», Гсс. науч. тех. изд-во, хим. лит., Л., 1951, стр. 88, 90.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+546.722+546.723+663.632.75

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  НА ПОВЕРХНОСТИ  
 КРИСТАЛЛОВ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

С. Г. БАБАЯН, А. М. АРУТЮНЯН и М. А. БАЛАЯН

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов  
 ВНИИ ИРЕА

Постулило 1 I 1971

Исследована адсорбция двух- и трехвалентного железа на стабилизированной поверхности кристаллов  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ . Показано, что процесс адсорбции осуществляется совместно с гетерогенным обменом воды насыщенного раствора с твердой фазой.

На основании данных о состоянии  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в насыщенном растворе сделан вывод о возможном механизме и характере адсорбции примеси; показана возможность раздельного определения действительной кинетики этих процессов.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 7.

Исследование гетеровалентного микроизоморфизма, а также адсорбционного распределения элементов в системе  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ —насыщенный раствор имеет большое практическое значение, поскольку метасиликат натрия является исходным продуктом, на основе которого синтезируется ряд соединений, получивших большое применение в производстве полупроводниковых материалов, а также используемых при варке некоторых специальных видов стекол.

С другой стороны, как указывалось нами ранее [1], система  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ —насыщенный раствор может служить моделью для выявления общих закономерностей распределения микропримеси в силикатах вообще [2].

Глубокая очистка кристаллов  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  от микровключений двух- и трехвалентного железа является чрезвычайно важной задачей, т. к. при практическом использовании конечного продукта, синтезированного на основе метасиликата натрия, суммарное содержание валентных состояний Fe в количествах  $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  % уже является недопустимым, поскольку сильно влияет на физические свойства конечного материала.

Цель настоящей работы—исследование адсорбции  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  из насыщенных растворов на стабилизированной поверхности кристаллов девятиводного метасиликата натрия.

### Экспериментальная часть

Опыты по исследованию адсорбции Fe на поверхности кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  производились по методике, описанной нами ранее [3] при температуре 14 и 25°. Из пересыщенных растворов осаждались кристаллы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , которые в насыщенном растворе при заданной температуре стабилизировались в течение 48 часов. В качестве микропримеси использовался радиоактивный изотоп железа— $\text{Fe}^{55-59}$ , вводимый в исследуемую систему совместно с 50 мл насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в виде  $\text{FeCl}_2$  в индикаторном количестве ( $\sim 0,3$  мл активного раствора концентрации  $\sim 70$  г/л). По паспорту радиоактивный препарат железа содержал  $\text{Fe}^{55}$ —85,  $\text{Fe}^{59}$ —14,71%. Оставшиеся 0,29% составляли примеси  $\text{Mn}^{51}$ —0,05,  $\text{Co}^{60}$ —0,23% (возможны следы  $\text{S}^{35}$ ). Поскольку  $\text{FeCl}_2$  вводился в индикаторных количествах, влиянием радиоактивного излучения  $\text{Mn}^{51}$  и  $\text{Co}^{60}$  на результаты радиометрического анализа образцов насыщенного раствора можно полностью пренебречь.

Радиоактивный препарат  $\text{FeCl}_2$  получен восстановлением в редуторе Джонса амальгированным цинком [4]. Количество вводимого в систему  $\text{FeCl}_2$  с концентрацией  $\sim 7,0$  г/л составляло  $\sim 0,3$  мл.

Результаты опытов представлены на рис. 1.

### Обсуждение результатов

Несмотря на большое число работ, посвященных проблеме изоморфизма в широком понимании этого слова, до настоящего времени не имеется единых критериев, с помощью которых можно было бы однозначно интерпретировать экспериментальные данные. В большинстве случаев основным признаком изоморфного замещения принимается геометрическое подобие замещающихся элементов кристаллической структуры. Согласно этому признаку, разница в ионных радиусах замещающихся элементов не должна превышать  $\sim 15\%$ . Приняв эту величину за основу, рассмотрим возможность изоморфного замещения  $\text{Na}^+$  на  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Ионные радиусы  $\text{Na}^+ - r_{\text{Na}^+} = 0,95 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}^{2+} - r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,80 \text{ \AA}$ . Разница в ионных радиусах для пары  $\text{Na}^+ - \text{Fe}^{2+}$  составляет  $16\%$ , для пары  $\text{Na}^+ - \text{Fe}^{3+} \simeq 32\%$ . Из общих предпосылок, очевидно, должно следовать, что  $\text{Fe}^{2+}$  имеет больше шансов на явление микроизоморфизма, чем  $\text{Fe}^{3+}$ . С другой стороны, подобно  $\text{Al}^{3+}$ , ион  $\text{Fe}^{3+}$  может проявить амфотерность путем вхождения в кристаллическую решетку „хозяина“ как компонент анионного радикала  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]^{5-}$  [5].

Таким образом, даже при совершенно поверхностном ознакомлении с сутью вопроса следует, что для выяснения явлений изоморфизма и адсорбции самый надежный подход—это апеллировать к экспериментальным данным, как наиболее верным источникам информации. Однако и в этом случае однозначная интерпретация экспериментальных данных не всегда представляется возможной вследствие одновременного протекания и частичного влияния на изоморфное или адсорбционное замещение

микропримеси других побочных гетерогенных процессов. При исследовании явления изоморфизма и адсорбции микропримеси на поверхности стабилизированных кристаллов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и т. д. таким процессом может быть временная акватация молекулами воды насыщенного раствора катиона щелочного металла в твердой фазе [6]. К числу подобных относится и система  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  — насыщенный раствор. Используя метод фиксации концентрации насыщенного раствора в каждый момент времени изотопного обмена и адсорбции  $\text{Ca}^{2+}$ , а также с помощью данных по изотопному обмену дейтерия и трития с поверхностью кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  нами показано, что квазипериодические колебания концентрации микропримеси в насыщенном растворе, имеющие затухающий характер, лимитируются не стадией микрогетерогенного процесса, а связаны с микроэффектом временной акватации кристаллов Na водой насыщенного раствора. Большая лабильность  $\text{H}_2\text{O}$  способствует, в основном, скорости установления изотопного или адсорбционного равновесия [6].

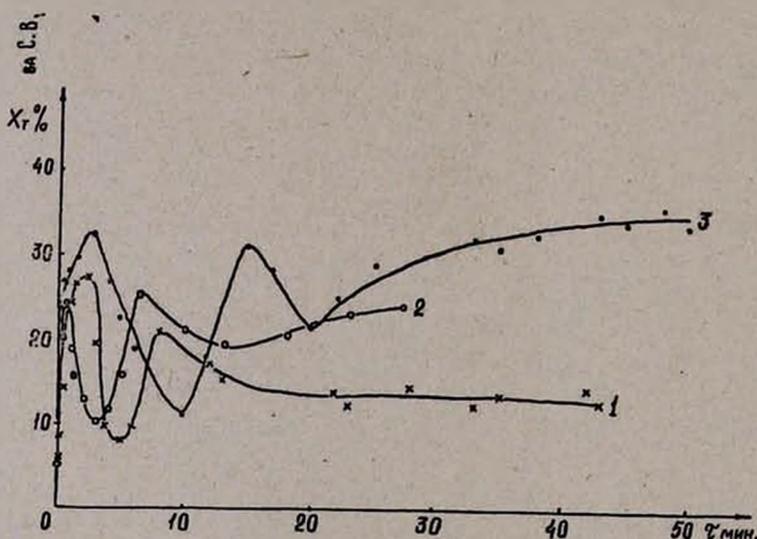


Рис. 1. Адсорбция железа на поверхности кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от времени. 1 —  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $t = 14^\circ$ ; 2 —  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $t = 25^\circ$ ; 3 —  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $t = 14^\circ$ .

Таким образом, сложную зависимость  $X_T$  от  $\tau$  (рис. 1) можно рассматривать как суммарную из двух кривых: функции  $X_T' = F'(\tau)$ , где  $X_T'$  — количество микропримеси в твердой фазе в % в момент времени  $\tau$ , и функции  $X_T'' = F''(\tau)$ , где  $X_T''$  — убыль или приращение  $X_T$  в твердой фазе в %, при изменении концентрации микропримеси  $X_p$  в растворе вследствие временной акватации, т. е.

$$X_T = F'(\tau) + F''(\tau). \quad (1)$$

Вид функции  $X_{\tau}^* = F''(\tau)$  определяется при анализе квазипериодических колебаний, представленных на рис. 1.

$$X_{\tau}^* = d \cdot \cos \varphi \cdot e^{-K_1' \tau}, \quad (2)$$

где  $d$  и  $K_1'$  — эмпирические постоянные. Значения постоянных  $d$  и  $K_1'$  представлены в таблице.

Таблица

Условия опыта	$d$	$K_1'$
$\text{Fe}^{3+}$ , $t = 14^\circ$	7,5	0,085
$\text{Fe}^{3+}$ , $t = 25^\circ$	7,0	0,055
$\text{Fe}^{2+}$ , $t = 14^\circ$	11,1	0,090

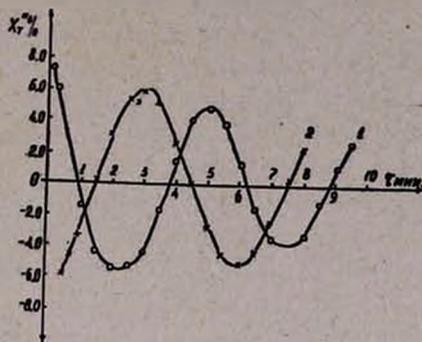


Рис. 2. Кинетика временной акватации твердой фазы  $\text{H}_2\text{O}$  насыщенного раствора. 1 —  $t = 14^\circ$ ; 2 —  $t = 25^\circ$ .

При определении функции  $X_{\tau}^* = F''(\tau)$  кривых, представленных на рис. 1 (кр. 2 и 3), использовалось приведенное время  $\tau'$ . ( $\tau' = \tau + 3,0$ ). Значения функции  $F''(\tau)$ , вычисленные для двух температур, представленные на рис. 2. Анализ равенства (2) свидетельствует о том, что постоянные  $d$  и  $K_1'$  имеют определенный физический смысл, так как являются мерой отклонения системы от равновесного состояния и времени релаксации. В открытой проточной системе при непрерывном восполнении реагирующих материалов  $K_1 \approx 1$ . Постоянная  $d$  является величиной, характеризующей степень дополнительной координации молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  щелочного металла в твердой фазе в случае, когда у катиона не достигнуто максимальное координационное число относительно молекул воды. Таким образом, рассматривая зависимость  $X_{\tau}$  от  $\tau$  как результат двух взаимосвязанных гетерогенных процессов, можно определить вид функции  $F'(\tau)$ . Зависимость  $X_{\tau}'$  от  $\tau$  представлена на рис. 3, из которого видно, что процесс адсорбции  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на поверхности стабилизированных кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  протекает в две стадии: первая стадия адсорбции  $\text{Fe}^{3+}$  завершается за 5 минут,  $\text{Fe}^{2+}$  — за 20 минут; вторая стадия процесса медленная и не завершается в исследуемом интервале времени  $\tau$ . Последняя стадия, по всей вероятности, характеризует процесс медленной диффузии продуктов вглубь твердой фазы.

При интерпретации экспериментальных данных нами учитывался тот факт, что в сильнощелочной среде (рН насыщенного раствора  $\sim 13$ ) окислительно-восстановительное равновесие  $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  сдви-

нуто в сторону  $\text{Fe}^{3+}$ , вследствие чего при внесении активного препарата в насыщенный раствор может иметь место установление сложного равновесия между комплексными и коллоидными формами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Но из-за несоответствия атомных координатных конфигураций  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  и т. к.  $\text{Fe}^{2+}$  вносится в индикаторных количествах, его содержание в активном препарате на порядок меньше количества вносимого  $\text{Fe}^{3+}$ . Существенного нарушения окислительно-восстановительного равновесия трудно ожидать. Вместе с тем, даже при допущении, что кривая, представленная на рис. 3 (кр. 3), является суммарной из двух адсорбционных кривых, адсорбции  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , и с помощью данных по предельной адсорбции  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 3, кр. 1) при ( $X_T^{\text{Fe}^{2+}} = 22,0\%$ ) можно показать, что адсорбционная способность  $\text{Fe}^{2+}$  выражена значительно сильнее. Этот факт может найти объяснение, если принять во внимание, что в концентрированных растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $>100 \text{ г/л}$ ) трехвалентное железо может пребывать в виде истинных коллоидов железа, тогда как состояние  $\text{Fe}^{2+}$  характеризуется комплексной формой примерного состава  $\text{Fe}(\text{SiO}_3)_2^-$  [7].

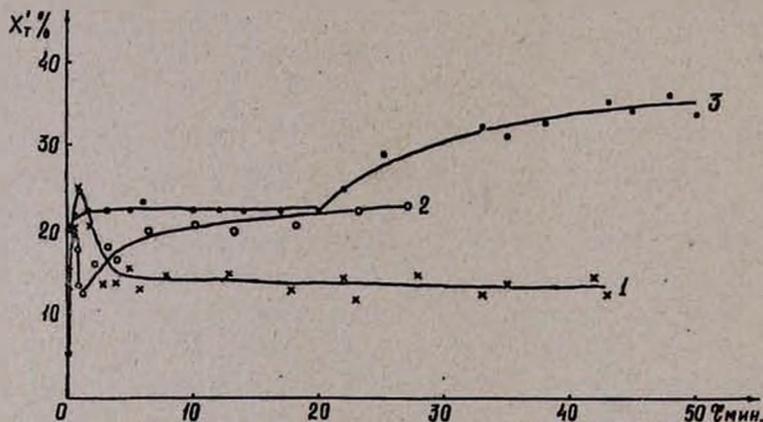


Рис. 3. Результаты исследования кинетики адсорбции железа при анализе выражений (1) и (2). 1 —  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $t=14^\circ$ ; 2 —  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $t=25^\circ$ ; 3 —  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $t=14^\circ$ .

Таким образом, с помощью данных по исследованию адсорбции на стабильной поверхности кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  удается довольно четкое разделение адсорбционной способности валентных состояний железа.

Характер адсорбционной кривой и большая скорость начальной стадии (рис. 3), а также значительная температурная зависимость адсорбции  $\text{Fe}^{3+}$  свидетельствуют в пользу хемосорбционного механизма. Однако интимный механизм хемосорбции при этом остается невыясненным: неизвестно происходит ли замещение иона  $\text{Na}^+$  на ион  $\text{Fe}^{2+}$  в твердой фазе или  $\text{Fe}^{2+}$  адсорбируется в комплексной форме, а

$Fe^{3+}$  в виде истинных коллоидов с последующим формированием силката железа на поверхности твердой фазы.

Из экспериментальных данных по температурной зависимости адсорбции соединений трехвалентного железа вытекает весьма важное следствие. Поскольку по схеме комплексной переработки нефелиновых сиенитов  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  кристаллизуется из щелочно-кремнеземистых растворов при медленном охлаждении (выделение кристаллов начинается при  $\sim 35^\circ$ ), суммарное количество Fe в твердой фазе должно быть значительно выше. Даже при ограничении содержания железа в твердой фазе результатами адсорбции при  $25^\circ$  кристаллы  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  выделяются достаточно сильно загрязненными относительно железа. В подобной ситуации проблема глубокой очистки кристаллов от Fe становится одним из основных факторов, лимитирующих возможность использования  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  как исходного продукта для синтеза особо чистых материалов.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻՒՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅՑՔԻ ՎՐԱ

$Fe^{2+}$  և  $Fe^{3+}$  ԱԴՍՈՐԲՄԱՆ ՈՒՍՈՒՍՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Մ. Ա. ԲԱԼԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է երկվալենտ և եռավալենտ երկաթի միացությունների ադսորբցիան  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  կայունացված բյուրեղների մակերևույթի վրա: Ցույց է տրված, որ ադսորբման պրոցեսը իրականացվում է պինդ ֆազի հետ հազեցած լուծույթի ջրի հետերոգեն փոխանակումով:

$X_T$ -ի կախումը ժամանակից դիտելով որպես երկու հետերոգեն պրոցեսների գումար, ցույց է տրված այդ պրոցեսների իրական կինետիկայի անշատ որոշման հնարավորությունը:

Ելնելով հազեցած լուծույթով  $Fe^{2+}$  և  $Fe^{3+}$  վիճակի տվյալներից, արվել է ենթադրություն խառնուրդի ադսորբման հնարավոր մեխանիզմի և բնույթի մասին: Ցույց է տրված, որ ադսորբման հետևանքով  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ -ի բյուրեղները զգալի չափով կեղտոտվում են խառնուրդներով:

STUDIES ON THE  $Fe^{2+}$  AND  $Fe^{3+}$  ADSORPTION ON THE SURFACE OF SODIUM METASILICATE HYDRATE CRYSTALS

S. G. BABAYAN, A. M. HARUTYUNIAN, M. A. BALAYAN

It has been shown that  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  adsorption on stabilized surface of  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  takes place simultaneously with heterogeneous exchange of water between the saturated solution and solid phase.

The possibility to determine separately the real kinetics of the processes is studied and on the base of the state of Fe — ions in the solutions the character and the mechanism of adsorption is determined.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, Арм. хим. ж., 21, 930 (1968).
2. И. Е. Старик, «Основы радиохимии», Изд. АН СССР, М.—Л., 1959, стр. 210.
3. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 81 (1968).
4. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Изд. «Химия», М., 1966, стр. 442.
5. Д. П. Сердюченко, Симпозиум по проблеме изоморфизма, Изд. ЛГУ, Л., 1966, стр. 16.
6. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, Радиохимия, 13, 1, 1971.
7. С. Г. Бабаян, К. А. Торосян, Э. М. Саргарян, Арм. хим. ж., 24, 3, 1972.

## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ МЕРКУРОСОЛЯМИ

Г. С. АЧАРЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 II 1972

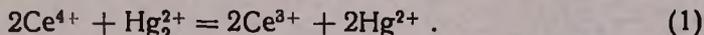
Разработан амперометрический метод определения миллиграммовых количеств церия (IV) растворами меркуросолей с использованием платинового вращающегося микроэлектрода.

Рассмотрены возможности титрования: по катодному диффузионному току церия (IV) и анодному окислению реагента—меркуросоли. Избирательность определения и интервал оптимальной концентрации во втором варианте заметно шире. Определение осуществимо в присутствии тория, титана и циркония. Мешает марганец (VII).

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

При определении церия наиболее специфичными являются методы окисления-восстановления, поскольку все остальные представители группы редкоземельных элементов не обладают переменной валентностью. Высокий окислительно-восстановительный потенциал системы  $Ce^{IV}/Ce^{III}$  позволяет использовать для реакции  $Ce^{IV} + e \rightleftharpoons Ce^{III}$  различные восстановители [1—7].

Ранее были разработаны титриметрический и потенциометрический методы определения церия (IV) растворами меркуросолей [8,9] согласно следующей реакции:



При этом было показано, что для ускорения этой медленно протекающей реакции в качестве катализатора может быть применено золото (III).

Учитывая преимущества применения растворов меркуросолей [10] в редуктометрии, была поставлена цель выяснить возможности амперометрического определения миллиграммовых количеств церия (IV) этим восстановителем.

Опыты проводили на обычной амперометрической установке с платиновым вращающимся микроэлектродом. На рис. 1 (кр. 2) приведена вольтамперная кривая раствора церия (IV) на фоне 1,0 н серной кислоты. При +0,8—+0,3 в (меркуриодидный электрод) образуется горизонтальный участок диффузионного тока, высота которого пропорциональна концентрации церия (IV). Далее раствор церия титровали

$1,68 \cdot 10^{-2} - 1,68 \cdot 10^{-4}$  н растворами меркуронитрата\* в присутствии одной капли Au(III) ( $1,13 \cdot 10^{-2} - 1,13 \cdot 10^{-3}$  н) в качестве катализатора\*\* из микробюретки емкостью 5 мл с наложением внешнего напряжения  $+0,5$  в (отн. МИЭ), в среде 1,0 н серной кислоты, по току восстановления церия(IV).

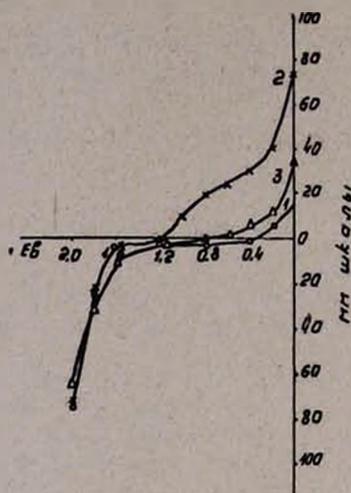


Рис. 1. Вольтамперные кривые: 1—1,0 н  $H_2SO_4$ ; 2— $3,6 \cdot 10^{-3}$  М раствора церия(IV) в 1,0 н  $H_2SO_4$ ; 3— $10^{-2}$  М раствора церия(III) в 1,0 н  $H_2SO_4$ .

Эквивалентная точка фиксировалась при мольном отношении:  $Ce(IV) : Hg_2^{2+} = 1 : 2$  (рис. 2, кр. 1).

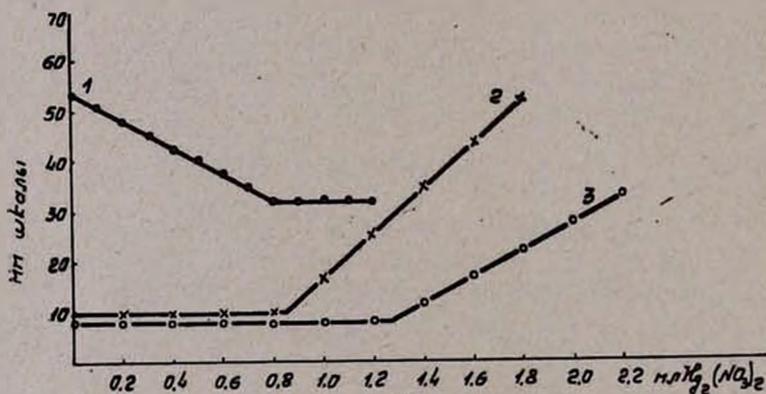


Рис. 2. Кривые амперометрического титрования церия(IV) меркуронитратом: 1—по току восстановления церия(IV); 2 и 3—по току окисления меркуронитрата.

\* Титр запасного раствора меркуронитрата устанавливали по йодату калия. Выделившийся йод титровали раствором меркуронитрата в присутствии роданида [10].

\*\* Предварительно следует определить объем раствора меркуросоли, затрачиваемый на Au(III) и внести в дальнейшем соответствующую поправку.

Пропорциональность диффузионного тока концентрации наблюдалась при титровании  $1,05 \cdot 10^{-3}$  —  $2,14 \cdot 10^{-4}$  М растворов церия(IV). Одновременно установлено, что амперометрическое определение церия (IV) меркуросолями по току его восстановления не осуществимо в присутствии железа (III). Попытка связать последний в комплекс не увенчалась успехом, поскольку применяемые для этой цели лиганды (фосфат, пирофосфат, фторид и т. д.) вступили в реакцию комплексообразования и с церием (IV).

Учитывая преимущества амперометрического титрования по току окисления реагента, была изучена возможность амперометрического определения церия (IV) по току окисления ртути-иона. С этой целью была снята вольтамперная кривая Се (III) в среде 0,1—8,0 н серной кислоты (рис. 1, кр. 3). Полученные данные свидетельствуют о том, что образующийся в титруемом растворе церий (III) в указанных условиях анодно не окисляется. Затем проводили титрование Се (IV) при потенциале +1,5 в (отн. МИЭ) по току окисления ртути-иона в среде 0,1—8,0 н серной кислоты. Конечная точка титрования, как и в первом варианте, отмечается в соответствии с уравнением (I) (рис. 2, кр. 2 и 3). Пропорциональность диффузионного тока концентрации церия при титровании по току окисления реагента наблюдалась для  $9 \cdot 10^{-6}$  —  $4,3 \cdot 10^{-8}$  М растворов церия (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения церия в растворах солей церия(IV) и их математическая обработка\* (n=5)

Взято в мг Се	Найдено в мг Се	$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $\omega = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$
30,22	29,84	$\pm 1,91 \cdot 10^{-1}$	$29,84 \pm 0,043$	0,63
20,15	19,96	$\pm 3,35 \cdot 10^{-2}$	$19,96 \pm 0,038$	0,17
10,07	9,91	$\pm 0,804 \cdot 10^{-1}$	$9,91 \pm 0,092$	0,80
6,04	5,90	$\pm 0,709 \cdot 10^{-1}$	$5,90 \pm 0,082$	1,18
4,03	3,95	$\pm 3,98 \cdot 10^{-2}$	$3,95 \pm 0,046$	1,00
1,41	1,37	$\pm 2,012 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \pm 0,023$	1,46
1,00	0,98	$\pm 1,11 \cdot 10^{-2}$	$0,98 \pm 0,013$	1,23
0,60	0,58	$\pm 1,309 \cdot 10^{-2}$	$0,58 \pm 0,015$	2,25
0,40	0,38	$\pm 0,9 \cdot 10^{-2}$	$0,38 \pm 0,01$	2,31
0,10	0,09	$\pm 0,908 \cdot 10^{-3}$	$0,09 \pm 0,001$	1,01
0,06	0,058	$\pm 1,58 \cdot 10^{-3}$	$0,058 \pm 0,0018$	2,55

\* Титрование проводили в 0,1—8 н по серной кислоте растворах.

Амперометрическому титрованию церия (IV) меркуронитратом не мешают: Cu(II), Bi(III); Cd(II); Zn(II); Pb(II); Be(II); Fe(III); Co(II); Ni(II); Ti(IV); Zr(IV); Th(IV); U(VI); As(V); Mg(II); Ca(II); Ba(II).

Особый интерес представляет возможность амперометрического титрования в присутствии циркония, тория и титана, которые чаще всего сопровождают церий (IV). Алюминий пассивирует электрод. Мешает перманганат-ион.

Методика определения в природных образцах разработана применительно к определению церия в ортите без предварительного выделения остальных редкоземельных элементов.

*Ход определения.* Навеску ортита разлагают серной кислотой, как обычно, окисляют церий (III) до церия (IV) висмутатом натрия при нагревании [11]. Затем к аликвотной части полученного раствора добавляю каплю 0,01 М раствора хлорида золота (III) и амперометрически титруют  $10^{-3}$  М раствором меркуросоли при +1,5 в (МИЭ) с платиновым микроэлектродом.

Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Результаты амперометрического определения церия меркуронитратом в ортите

Содержание $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , %	Найдено $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , %	Относит. ошибка, %
10,10	9,95	-0,49
10,10	10,05	-0,49
10,10	10,15	+0,49
10,10	9,72	-0,38
10,10	9,87	-0,23

## ՅԵՐԻՈՒՄԻ ԱՄՊԵՐՈՎՄԵՆՏԱՓՈՒԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ ՄԵՐԿՈՒՐՈՆԱՂԵՐՈՎ

Գ. Ս. ՀԱՃԱՐՅԱՆ և Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է ցերիումի (IV) միլիգրամային քանակների որոշման ամպերաչափական եղանակ մերկուրոնաղերի լուծույթներով պլատինե պտտվող միկրոէլեկտրոդի կիրառմամբ:

Քննարկված են տիտրման հնարավորություններն ըստ ցերիումի (IV) վերականգնման և ռեագենտի (մերկուրոնաղի) օքսիդացման հոսանքի: Որոշման ընտրողականությունը և կոնցենտրացիայի օպտիմալ մարզը երկրորդ տարբերակի դեպքում նկատելիորեն ընդարձակ է: Որոշումը հնարավոր է իրականացնել թորիումի, տիտանի և ցիրկոնիումի ներկայությամբ: Խանգարում է մանգանը (VII):

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF CERIUM BY  
MERCUROSALTS

K. S. HADJARIAN and V. M. TARAYAN

An amperometric method has been worked out to determine milligram quantities of cerium (IV) by mercurosalts using a platinum rotating microelectrode.

The possibilities of titration are discussed according to the cathodic and anodic currents. It has been found that the region of optimal concentration in the second case is larger and the determination more selective. The determination may be realized in the presence of thorium, titanium and zirconium. Manganese (VII) interferes.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. З. А. Галлай, В. Г. Типцова, В. М. Пешкова, ЖАХ, 12, 469 (1957).
2. D. Sing, A. Varma, Z. anal. Chem., 183, 172 (1961).
3. А. К. Жданов, Т. М. Рязанов, Узб. хим. ж., № 4, 18 (1962).
4. В. Д. Василенко, Г. С. Мажаровская, Сб. «Редкоземельные элементы» Изд. АН СССР, 1963, стр. 322.
5. О. А. Сонгина, Н. Г. Кемелева, А. М. Устимов, ЖВХО, 9, 697 (1964).
6. В. Л. Золотавин, Л. В. Пономарева, Зав. лаб., 22, 1045 (1956).
7. А. К. Жданов, Н. А. Курочкина, Узб. хим. ж., № 3, 15 (1961).
8. В. М. Тараян, Е. Н. Овселян, Зав. лаб. 18, 1066 (1962).
9. В. М. Тараян, М. Г. Экимян, Науч. тр. Ер. гос. университета, 44, Сер. хим. наук, вып. II, 87 (1954).
10. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия, Изд. Ер. гос. университета, Ереван, 1958.
11. Анализ минерального сырья. Под общ. ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского, Гос. науч.-тех. изд. хим. лит., Л., 1959, стр. 728.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.953+547.322+547.373

ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ РАДИКАЛАМИ

XXIII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИЛХЛОРМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ К 1-ХЛОРБУТЕНУ-2. ПОЛУЧЕНИЕ 2-АЛКОКСИМЕТИЛБУТАДИЕНОВ-1,3

А. А. ПОГОСЯН, М. С. ШИРИНЯН, А. А. НАЗАРЯН и Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (Ереван)

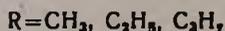
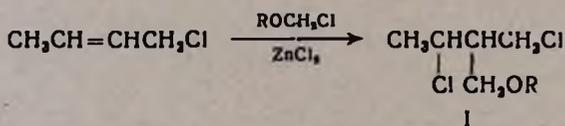
Поступило 2 XI 1971

Осуществлено присоединение алкилхлорметиловых эфиров к 1-хлорбутену-2. Показано, что продукты конденсации—1,3-дихлор-2-алкоксиметилбутаны действием спиртовых растворов едкого кали превращаются в смесь 1-алкокси-2-алкоксиметилбутенов-2 и 3-алкокси-2-алкоксиметилбутенов-1 в процентных соотношениях 63—66:34—37, соответственно. При нагревании смеси с едким кали получены продукты 1,4-расщепления 1-алкокси-2-алкоксиметилбутенов-2, 2-алкоксиметилбутадиенов-1,3. При этом выделены и неизменные 3-алкокси-2-алкоксиметилбутены-1 в чистом виде.

Табл. 3, библи. ссылок 2.

Нами сообщалось, что алкилхлорметиловые эфиры при действии хлористого цинка присоединяются к 1-алкоксибутенам-2, образуя, в основном, 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутаны [1].

В настоящей работе осуществлено присоединение алкилхлорметиловых эфиров к 1-хлорбутену-2. Реакция протекает легко в присутствии безводного хлористого цинка (при 30—40° в течение 6 часов) и приводит, в основном, к 1,3-дихлор-2-алкоксиметилбутанам (I) с высокими выходами (до 74 %):

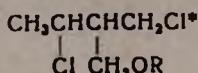


Продукты конденсации использованы для получения 2-алкоксиметилбутадиенов-1,3 (IV).

Нагревание I со спиртовыми растворами едкого кали привело к образованию трудноразделяемой смеси изомерных диэфиров II и III в результате протекающих последовательных реакций дегидрохлорирования и замещения:



Таблица 1

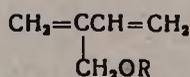


R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Анализ, %					
						найдено			вычислено		
						С	Н	Cl	С	Н	Cl
CH <sub>3</sub>	74,3	75—76/14	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> OCl <sub>2</sub>	1,1166	1,4490	42,08	7,27	41,25	42,10	7,13	41,51
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71,2	78—79/9	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> OCl <sub>2</sub>	1,0766	1,4507	45,18	7,98	38,25	45,42	7,56	38,37
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	68,5	78—79/3,5	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> OCl <sub>2</sub>	1,0518	1,4520	48,05	8,19	35,45	48,21	8,04	35,67

\* Получены впервые.

Действие спиртовых растворов едкого кали на 1,3-дихлор-2-алкоксиметилбутаны. К смеси 140 г этилового спирта и 170 г едкого кали прибавили 240,5 г 1,3-дихлор-2-этоксиметилбутана. Смесь перемешивали при 94—96° 6 часов, разбавляли водой, водный слой экстрагировали эфиром, масляный слой и эфирные вытяжки вместе высушивали сернокислым натрием. Фракционировкой выделили 166,2 г (81%) смеси изомерных эфиров, содержащей, по ГЖХ, 1-этокси-2-этоксиметилбутен-2 (64,8%) и 3-этокси-2-этоксиметилбутен-1 (35,2%) с т. кип. 60—73°/14 мм. Найдено %: С 68,17; Н 11,48. C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 68,36; Н 11,39. В хроматограмме смеси пик предполагаемого 1-этокси-2-этоксиметилбутена-2 совпал с пиком соответствующего эталонного соединения [1]. В ИК спектре смеси, наряду с замещенной двойной связью (1620—1630 см<sup>-1</sup>), обнаружены характерные частоты винильной группы (3090—3100 см<sup>-1</sup>), доказывающие строение второго соединения—3-этокси-2-этоксиметилбутена-1.

Таблица 2

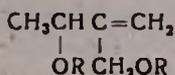


R	Выход, %*	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Анализ, %			
						найдено		вычислено	
						С	Н	С	Н
CH <sub>3</sub>	51,2	41—42/100	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	0,8158	1,4395	73,37	10,35	73,46	10,20
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53,2	60—61/100	C <sub>7</sub> O <sub>12</sub> O	0,8185	1,4420	74,83	10,87	75,00	10,75
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	54,7	66—67/53	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	0,8227	1,4435	76,00	11,24	76,19	11,11

\* Выходы, рассчитанные на имеющиеся в исходных смесях 1-алкокси-2-алкоксиметилбутены-2, составляют соответственно 81, 83,2, 82,9%.

Аналогично получены смеси 1-метокси-2-метоксиметилбутена-2 с 3-метокси-2-метоксиметилбутеном-1 (т. кип. 46—59°/18 мм, выход 81,7%, процентное соотношение 63:37, соответственно) и 1-пропокси-2-пропоксиметилбутена-2 с 3-пропокси-2-пропоксиметилбутеном-1 (т. кип. 69—80°/4 мм, выход 82,5%, процентное соотношение 65,9:34,1, соответственно).

Таблица 3



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Анализ, %			
						найдено		вычислено	
						С	Н	С	Н
CH <sub>3</sub>	31,2	46—48/18	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	0,8794	1,4220	64,37	10,80	64,60	10,76
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	31,3	60—62/14	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0,8615	1,4238	68,25	11,45	68,36	11,39
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	29,2	69—71/4	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0,8498	1,4260	70,85	12,09	70,96	11,88

2-Алкоксиметилбутадиены-1,3. 0,5 моля смеси 1-алкокси-2-алкоксиметилбутена-2 и 3-алкокси-2-алкоксиметилбутена-1 нагревали при 125—130° с 28 г (0,5 моля) едкого кали в течение 4—5 часов. После обычной обработки фракционированием выделяли соответствующие 2-алкоксиметилбутадиены-1,3 (табл. 2), согласно ГЖХ, индивидуальные соединения, идентичные с ранее полученными образцами [1]. Выделены также непрореагировавшие 3-алкокси-2-алкоксиметилбутены-1 (табл. 3), согласно ГЖХ, в практически чистом виде в количествах, близких к первоначальному содержанию в смеси.

### ՉԱԳԵՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐՈՎ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXIII. ԱԿԻԼՔԼՐՄԵԹԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ 1-ՔԼՈՐՐՈՒՏԵՆ-2-ԻՆ: 2-ԱԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-1,3-ՐՈՒՏԱԴԻԵՆՆԵՐԻ ՍՅԱՑՈՒՄ

Ա. Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Մ. Ս. ՇԻՐԻՆՅԱՆ, Ա. Ա. ԼԱԶԱՐՅԱՆ և Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կատարված է 1-քլորբուտեն-2-ին ալկիլքլորմեթիլեթերների միացում: Յուրջ է տված, որ միացման արգասիքները՝ 1,3-տրիքլոր-2-ալկոքսիմեթիլբուտանները KOH-ի սպիրտային լուծույթի ազդմամբ փոխարկվում են 1-ալկոքսի-2-ալկոքսիմեթիլ-2-բուտենների և 3-ալկոքսի-2-ալկոքսիմեթիլ-1-բուտենների խառնուրդի, համապատասխանաբար 63+66:34+37 հարաբերությամբ: Կծու կալիումի հետ խառնուրդի տաքացմամբ ստացվում են 1-ալկոքսի-2-ալկոքսիմեթիլ-2-բուտենների 1,4 ճեղքման արգասիքներ՝ 2-ալկոքսիմեթիլ-1,3-բուտադիեններ: Մաքուր վիճակում անջատված են նաև խառնուրդում գտնվող և չփոխարկված 3-ալկոքսի-2-ալկոքսիմեթիլ-1-բուտենները:

## CHEMISTRY OF ETHERS WITH UNSATURATED RADICALS

XXIII. ADDITION OF ALKYLCHLOROMETHYL ETHERS TO 1-CHLOROBUTEN-2.  
PREPARATION OF 2-ALKOXYMETHYLBYTADIENES-1,3A. A. POGOSIAN, M. S. SHIRINIAN, A. A. NAZARIAN and  
G. M. MKRIAN

The addition of alkylchloromethylethers to 1-chlorbuten-2 has been studied. It has been shown that treatment of the condensation products of 1,3-dichloro-2-alkoxymethylbutans with alcoholic solution of potassium hydroxide leads to the formation of 1-alkoxy-2-alkoxymethylbutanes-1. Heating the mixture with potassium hydroxide leads to 1,4-splitting of 1-alkoxy-2-alkoxymethylbutens-2 and 2-alkoxymethylbutadienes-1,3 formation.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, А. А. Погосян, Н. А. Папазян, Р. М. Испирян, *ЖОрХ*, 7, 2056 (1971).
2. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, А. А. Погосян, *ЖОрХ*, 3, 1160 (1967); Г. М. Мкрян, Э. А. Ованесян, А. А. Погосян, Н. А. Папазян, *Арм. хим. ж.*, 21, 300 (1968); Г. М. Мкрян, А. А. Погосян, Э. А. Ованесян, *ЖОрХ*, 4, 978 (1968); Г. М. Мкрян, А. А. Погосян, *ЖОрХ*, 5, 1746 (1969).

## СИНТЕЗ ЭФИРОВ $\alpha$ -АЛКИЛ- $\alpha$ -АЦЕТИЛГЛУТАРОВЫХ КИСЛОТ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

М. Г. ЗАЛИНЯН, В. С. АРУТЮНЯН, С. Б. ПОГОСЯН,  
 Р. К. ШАХАТУНИ и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

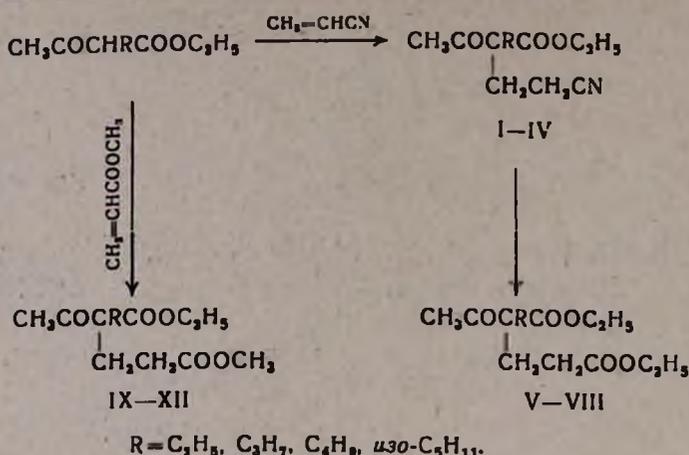
Поступило 9 IX 1971

Изучены реакции конденсации алкилацетоуксусных эфиров с акрилонитрилом и метиловым эфиром акриловой кислоты. Полученные алкил-( $\beta$ -цианэтил)ацетоуксусные эфиры алкоголизом превращены в соответствующие эфиры замещенных ацетилглютаровых кислот. Последние, а также продукты конденсации метилового эфира акриловой кислоты подвергнуты бромированию, а результат—циклизации с получением  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -[ $\beta'$ -карбметоксн(этоксн)]- $\beta$ -кетобутиролактонов.

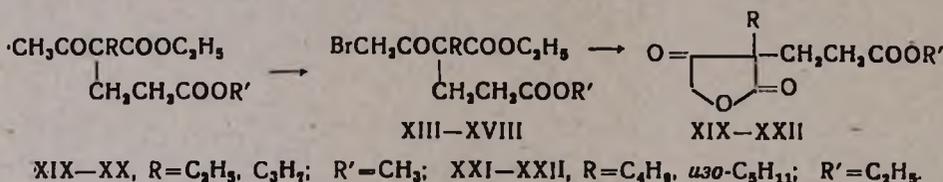
Табл. 4, библиографические ссылки 13.

Цианэтилирование ацетоуксусных эфиров в последнее время привлекает внимание многих исследователей. Установлено, что эфиры ацетоуксусных кислот под действием основных агентов в зависимости от условий подвергаются моно- и бис-цианэтилированию [1—8]. Монозамещенные ацетоуксусные, а также различные ацилуксусные эфиры подвергаются моноцианэтилированию [9, 10]. В качестве катализатора применены метанольный или водный раствор едкого кали или этилата натрия, в качестве растворителя—диоксан или этиловый спирт. Конденсация же с метиловым эфиром акриловой кислоты изучена только с ацетоуксусным эфиром в присутствии этилата натрия и едкого натра [11—13].

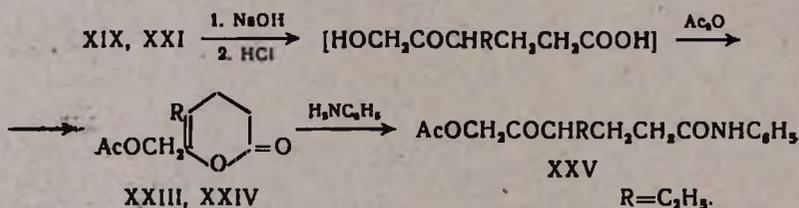
В настоящей работе нами изучены новые условия проведения конденсации акрилонитрила и метилового эфира акриловой кислоты с этиловыми эфирами замещенных ацетоуксусных кислот, которая проводилась при мольном соотношении реагентов 1:1 в присутствии каталитических количеств раствора метилата натрия при 50—60 и 60—70°, соответственно. Выходы продуктов составляют 69—75%, считая на взятый ацетоуксусный эфир, и 80—85%—на вошедший в реакцию. Полученные алкил-( $\beta$ -цианэтил)ацетоуксусные эфиры (I—IV) подвергнуты алкоголизу с получением диэтиловых эфиров  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -ацетилглютаровых кислот (V—VIII).



Синтезированные эфиры глутаровых кислот V—XII бромированием превращены в соответствующие эфиры  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -бромацетилглутаровых кислот XIII—XVIII. На примерах XV—XVI ( $\text{R}=\text{Bu}$ ,  $i\text{-Am}$ ) и XVII—XVIII ( $\text{R}=\text{Et}$ ,  $\text{Pr}$ ) осуществлена их циклизация в ледяной уксусной кислоте в присутствии безводного ацетата калия.



Кетолактоны XIX и XXI омылением и дальнейшим нагреванием полученного сырого продукта с уксусным ангидридом превращены в 5-этил- (XXIII) и 5-бутил-6-ацетоксиметил-3,4-дигидро- $\alpha$ -пироны (XXIV), соответственно, а из XXIII получен анид  $\gamma$ -этил- $\delta$ -кето- $\omega$ -ацетокси-жапроновой кислоты (XXV).



### Экспериментальная часть

Этиловые эфиры алкил( $\beta$ -цианэтил)ацетоуксусных кислот (I—IV, табл. 1). К смеси 0,1 моля этилового эфира алкилацетоуксусной кислоты и 5,3 г (0,1 моля) свежеперегнанного акрилонитрила при непрерывном перемешивании добавляют 2 мл метанольного раствора метилата натрия, полученного из 40 мл метанола и 4 г натрия, с такой скоростью,

чтобы температура реакционной смеси не превышала 50—60°. После добавления метилата перемешивание продолжают до тех пор, пока реакционная смесь не примет комнатную температуру. Затем ее нейтрализуют рассчитанным количеством уксусной кислоты, добавляют 50 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

*Диэтиловые эфиры  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -ацетилглутаровых кислот (V—VIII, табл. 2).* К охлажденной смеси 145 мл абсолютного этилового спирта и 112 г концентрированной серной кислоты прибавляют 0,57 моля этилового эфира алкил-( $\beta$ -цианэтил)ацетоуксусной кислоты. Смесь нагревают 7 часов на водяной и 2 часа на воздушной бане. По охлаждении малыми порциями приливают на ледяную воду. Выделившийся масляный слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают раствором соды, водой и сушат сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме.

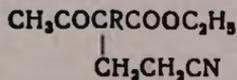
*Алкил ( $\beta$ -карбметоксиэтил)ацетоуксусные эфиры (IX—XII, табл. 2).* К смеси 0,5 моля этилового эфира алкилацетоуксусной кислоты и 43 г (0,5 моля) метилового эфира акриловой кислоты при перемешивании по каплям прибавляют метилат натрия, полученный из 1 г натрия и 30 мл абсолютного метанола так, чтобы температура смеси не превышала 50—60° (реакция сильно экзотермична). Перемешивание продолжают до тех пор, пока смесь примет комнатную температуру. После этого смесь перемешивают еще 2—3 часа, затем нагревают на водяной бане 3—4 часа при 60—70°. По охлаждении подкисляют (HCl) и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой и сушат сульфатом магния. Отгнав эфир, остаток перегоняют в вакууме.

*Диэтиловые эфиры  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -бромацетилглутаровых кислот (XIII—XVI) и этиловые эфиры алкил( $\beta$ -карбметоксиэтил)- $\gamma$ -бромацетоуксусных кислот (XVII—XVIII, табл. 3).* К 0,2 моля диэтилового эфира алкил-( $\beta$ -карбметоксиэтил)ацетоуксусной кислоты в 200 мл сухого четыреххлористого углерода при перемешивании прикапывают 32 г (0,2 моля) брома, растворенного в 50 мл четыреххлористого углерода. По обесцвечиванию раствора и заметного прекращения выделения бромистого водорода добавляют 10—15 г безводного поташа и продолжают перемешивание еще 10—15 минут. Затем отфильтровывают, из фильтра под уменьшенным давлением отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме.

*$\alpha$ -Алкил- $\alpha$ -( $\beta'$ -карбметокси(этокси)этил)- $\beta$ -кетобутиролактоны (XIX—XXII, табл. 4).* Смесь (10,1 моля диэтилового эфира  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -бром-ацетилглутаровой или этилового эфира алкил-( $\beta$ -карбметоксиэтил)- $\gamma$ -бромацетоуксусной кислоты, 24,5 г (0,25 моля) свежепрокаленного ацетата калия и 100 мл ледяной уксусной кислоты слабокипятят 15—20 часов. По охлаждении осадок отсасывают, промывают эфиром, эфир и уксусную кислоту отгоняют под уменьшенным давлением, остаток перегоняют в вакууме.

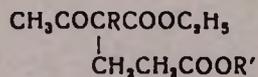
№ соединения	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
I	$C_2H_5$	69,5	112—113/1	1,4495	1,0432
II	$C_2H_7$	70,8	116—117/1	1,4502	1,0269
III	$C_4H_9$	69,0	121—124/1	1,4510	1,0155
IV	<i>изо</i> - $C_5H_{11}$	70,5	127—129/1	1,4515	1,0000

Таблица 1

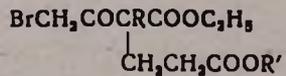


MR <sub>D</sub>		Молекулярная формула	А н а л и з, %					
найде- но	вычис- лено		С		Н		N	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
54,30	54,48	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N	62,45	62,56	7,97	8,05	6,52	6,63
58,90	59,04	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	63,88	64,00	8,35	8,44	6,10	6,22
63,37	63,66	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N	65,19	65,27	8,64	8,78	5,56	5,73
68,18	68,28	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> N	66,30	66,40	9,00	9,12	5,40	5,53

Таблица 2



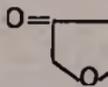
№ соединения	R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Молекулярная формула	А н а л и з, %			
							найдено	вычислено		С		Н	
										найдено	вычислено	найдено	вычислено
V	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64,0	117—119/1	1,4460	1,0527	65,35	65,54	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	60,38	60,46	8,41	8,52
VI	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65,0	122—123/1	1,4465	1,0372	70,00	70,16	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	61,63	61,76	8,70	8,82
VII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71,0	126—128/1	1,4460	1,0200	74,75	74,78	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub>	62,80	62,93	8,95	9,09
VIII	<i>iso</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83,3	131—132/1	1,4462	1,0098	79,25	79,41	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub>	64,20	64,00	9,6	9,3
IX	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	72,9	106—108/0,5	1,4486	1,0796	60,57	60,93	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	59,00	59,10	8,1	8,2
X	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	71,5	116—118/1	1,4490	1,0576	65,43	65,55	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	60,32	60,46	8,46	8,52
XI	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	69,8	120—121/1	1,4500	1,0442	70,00	70,17	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	61,65	61,76	8,70	8,82
XII	<i>iso</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	74,6	121—122/1	1,4505	1,0304	74,66	74,79	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> H <sub>5</sub>	62,80	62,93	8,95	9,09



№ соединения	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>	
							найдено	вычислено
XIII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62,0	137—139/1	1,4690	1,2823	73,18	73,31
XIV	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58,8	142—143/1	1,4695	1,2575	77,80	77,93
XV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65,0	146—147/1	1,4700	1,2325	82,46	82,55
XVI	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60,5	147—149/1	1,4712	1,2180	87,00	87,17
XVII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	59,8	139—141/1	1,4716	1,3133	68,79	68,70
XVIII	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	60,0	144—145/1	1,4725	1,2903	73,20	73,32

Таблица 3

Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	С		Н		N	
	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
$C_{13}H_{21}O_5Br$	46,10	46,29	6,15	6,23	23,60	23,73
$C_{14}H_{23}O_5Br$	47,70	47,86	6,43	6,55	22,70	22,79
$C_{15}H_{25}O_5Br$	49,20	49,31	6,70	6,84	21,5	21,9
$C_{16}H_{27}O_5Br$	50,20	50,65	7,00	7,12	20,96	21,10
$C_{12}H_{19}O_5Br$	44,45	44,58	5,70	5,88	21,50	21,77
$C_{13}H_{21}O_5Br$	46,13	46,28	6,14	6,23	23,55	23,73



№ соединений	R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$
XIX	$C_2H_5$	$CH_3$	88,3	141—142/1	1,4547
XX	$C_3H_7$	$CH_3$	89,7	145—147/1	1,4550
XXI	$C_4H_9$	$C_2H_5$	90,0	158—160/1	1,4510
XXII	<i>изо</i> - $C_5H_{11}$	$C_2H_5$	88,5	159—161/1	1,4520

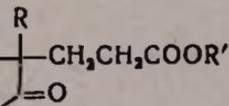


Таблица 4

d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Молекулярная формула	Анализ, %			
	найдено	вычислено		С		Н	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,1633	49,88	49,50	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	55,90	56,07	6,40	6,54
1,1455	54,00	54,12	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	57,82	57,89	6,90	7,01
1,0850	63,51	63,35	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	60,6	60,9	8,3	7,8
1,0743	67,80	67,97	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	62,10	62,22	8,00	8,14

*5-Этил-6-ацетоксиметил-3,4-дигидро- $\alpha$ -пирон, XXIII.* Смесь 21,4 г (0,1 моля)  $\alpha$ -этил- $\alpha$ -( $\beta'$ -карбметоксиэтил)- $\beta$ -кетобутиролактона и 14 г (0,25 моля) едкого кали в 250 мл абсолютного этанола нагревают на водяной бане 4 часа. Отгоняют спирт, остаток растворяют в воде и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой и сушат сульфатом магния. Эфир под уменьшенным давлением полностью отгоняют. К полученному сырому продукту (13,1 г) добавляют 50 мл уксусного ангидрида и слабо кипятят 8 часов. После отгонки уксусного ангидрида под водоструйным насосом остаток перегоняют в вакууме при 129—130°/2,5 мм. Выход 8,1 г (36,3%);  $n_D^{20}$  1,4702;  $d_4^{20}$  1,1217.  $M_{rD}$  найдено 49,26, вычислено 49,02. Найдено %: С 60,4; Н 7,00.  $C_{10}H_{14}O_4$ . Вычислено %: С 60,6; Н 7,07.

*5-Бутил-6-ацетоксиметил-3,4-дигидро- $\alpha$ -пирон XIV.* Получен аналогично, из  $\alpha$ -бутил- $\alpha$ -( $\beta'$ -карбэтоксиэтил)- $\beta$ -кетобутиролактона в тех же условиях и мольных соотношениях реагентов с выходом 42,5%; т. кип. 134—135°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4715;  $d_4^{20}$  1,0884.  $M_{rD}$  найдено 58,09, вычислено 58,25. Найдено %: С 63,71; Н 7,96.  $C_{12}H_{18}O_4$ . Вычислено %: С 63,60; Н 7,82.

*Анирид  $\gamma$ -этил- $\delta$ -кето- $\omega$ -ацетоксикапроновой кислоты XXV.* Смесь 2,4 г (0,012 моля) 5-этил-6-ацетоксиметил-3,4-дигидро- $\alpha$ -пирона, 1,12 г (0,0126 моля) анилина и 50 мл абсолютного ацетона нагревают на водяной бане так, чтобы медленно отгонялся ацетон. Остатки ацетона удаляют под уменьшенным давлением. Образовавшуюся вязкую массу растворяют в бензоле и натирают. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 1,8 г (51,6%), т. пл. 151°. Найдено %: С 65,8; Н 7,06; N 4,68.  $C_{16}H_{21}O_4N$ . Вычислено %: С 65,97; Н 7,21; N 4,81.

**$\alpha$ -ԱԼԿԻԼ- $\alpha$ -ԱՑԵՏԻԼԳԼՈՒՏԱՐԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Վ. Ս. ԶԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ս. Բ. ԳՈՂՈՍՅԱՆ  
Ռ. Կ. ՇԱՀԵԱԹՈՒՆԻ Ե Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

**Ա մ փ ո փ ո լ մ**

Ուսումնասիրված է ալկիլացետոքացախաթթվի էսթերների կոնդենսոմը ալկիլանիտրիլի և ալկիլաթթվի մեթիլալին էսթերի հետ: Ստացված ալկիլ-( $\beta$ -ցիանէթիլ)ացետոքացախաթթվի էսթերները արկտոհրդով փոխարկված են սեղակալված ացետիլգլուտարաթթվի էսթերների: Վերջինները, ինչպես նաև ալկիլաթթվի էսթերի կոնդենսման արգասիքը, ենթարկված է բրոմավորման, որի արդյունքը ցիկլացման ենթարկելով ստացված են  $\alpha$ -ալկիլ- $\alpha$ -[ $\beta'$ -կարամեթօքսի (էթօքսի)]- $\beta$ -կետոքոտտիրալակտոններ:

THE SYNTHESIS OF  $\alpha$ -ALKYL- $\alpha$ -ACETYL GLUTARIC ACIDS AND THEIR TRANSFORMATIONSM. G. ZALINYAN, V. S. ARUTUNYAN, S. B. POGOSYAN,  
R. K. SCHACHATUNY and M. T. DANGYAN

The condensation of alkyl acetoacetic acid esters with acrylic acid methyl esters has been studied. Alkyl ( $\beta$ -cyanicethyl) acetoacetic esters obtained are transformed into replaced acetyl glutaric acid esters. The later as well as the acrylic acid ester condensation products are subjected to bromination and finally cyclization of the resulting compounds produces  $\alpha$ -alkyl- $\alpha$ -[ $\beta'$ -carbmeloxy(ethoxy)]- $\beta$ -ketobutirolactones.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Терентьев, А. Кост, Вестник МГУ, № 12, 71 (1950).
2. H. Bruson, T. Riener, J. Am. Chem. Soc., 65, 18 (1943).
3. G. Zellars, R. Levine, J. Org. Chem., 13, 911 (1948).
4. O. Bauer, Angew. chem., 61, 229 (1949).
5. Пат. США. 2394962 (1946) [С. А. 40, 2848 (1946)].
6. Пат. США. 2386735 (1945), [С. А. 40, 7234 (1946)].
7. Пат. США. 2383444 (1945), [С. А., 40, 351 (1946)].
8. Nestynd Gunel, Senning Alexander, Lewesson Svenobov, Acta Chem. Scand. 16, 1324 (1962); [РЖХ, 11, 87 (1963)].
9. А. Л. Войцеховская, В. Н. Белов, Тр. ВНИИ синт. и натур. душ. в-в, 1963, вып. 6. 62—73 [РЖХ 9, 73; 12, 108 (1964)].
10. P. O. Tawney, E. J. Prill, J. Am. Chem. Soc., 70, 2828 (1948).
11. И. Н. Назаров, С. И. Завьялов, Изв. АН ССР, ХН, 1952, 300.
12. Albertson, J. Am. Chem. Soc., 70, 669 (1948).
13. H. Kappeler, D. Staufacher, A. Echanmoser, H. Schins, Helv. Chem. Acta, 37, 957 (1954).

УДК. 547.295.6+547.295.2+66.095.6

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $\gamma$ -АЦЕТИЛ- $\gamma$ -КАРБЭТОК- СИКАПРОНОВОЙ И КАПРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Ш. А. КАЗАРЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 XII 1971

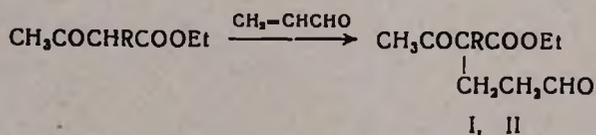
Конденсацией этиловых эфиров этил(бутил)ацетоуксусных кислот с акролеином получены 4-ацетил-4-карбэтоксигексаналь и -октаналь. Последние окислением перекисью водорода превращены соответственно в 4-ацетил-4-карбэтоксикапроновую и каприловую кислоты, гидролиз и декарбоксилирование которых приводит к получению 4-ацетилкапроновой и каприловой кислот, а из них и этиловых эфиров. Нагреванием 4-ацетил-4-карбэтоксикапроновой и каприловой кислот с хлористым тионилом и последующей перенкой синтезированы  $\gamma$ -этил(бутил)- $\gamma$ -карбэтокси- $\delta$ -метилен- $\delta$ -валеролактоны.

Библ. ссылок 8.

Ранее [1] нами были синтезированы  $\alpha$ -замещенные- $\gamma$ -метил- $\delta$ -оксокапроновые кислоты, из которых получены  $\alpha$ -замещенные  $\gamma$ -метил- $\gamma$ -ацетилбутиролактоны [2]. В развитие этих работ представлялось интересным выяснить влияние отсутствия заместителя в  $\alpha$ -положении и величины углеводородных радикалов в  $\gamma$ -положении при переходе от вышеуказанных кислот к лактонам.

С этой целью в качестве исходных кислот были выбраны 4-этил(бутил)-5-оксокапроновые кислоты, синтез и некоторые превращения которых приводятся в настоящей работе.

Конденсацией акролеина с этиловыми эфирами этил(бутил)ацетоуксусных кислот в присутствии каталитических количеств метилата натрия получены 4-ацетил-4-карбэтоксигексаналь и -октаналь (I, II).



Исходные алкилацетоуксусные эфиры получены алкилированием ацетоуксусного эфира в среде абсолютного толуола или ксилола в присутствии незначительных количеств диметилформамида. Метод позволяет завершить реакцию за 8—10 часов с 62—65% -ным выходом продукта.

Окислением I и II 30—35% -ной перекисью водорода в среде муравьиной кислоты получены 4-ацетил-4-карбэтоксикапроновая и каприловая кислоты (III, IV). Гидролиз и последующее декарбоксилирование по-



регнанного акролеина и 0,05 г гидрохинона медленно прикапывают метилат натрия (0,1 г натрия в 5 мл метанола) так, чтобы температура смеси не превышала 30°. Затем перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 5—8 часов, нейтрализуют ~1 мл уксусной кислоты и разбавляют 150—200 мл воды. Выделившийся маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, несколько раз промывают водой и высушивают сернистым магнием. После отгонки эфира остаток дважды перегоняют в вакууме через дефлегматор длиной 15—20 см, собирая фракцию, кипящую при 143—146°/3 мм. Выход 36 г (ε0%);  $n_D^{20}$  1,4520;  $d_4^{20}$  1,0180.  $MR_D$  найдено 64,13, вычислено 63,91. Найдено %: С 64,40; Н 9,00.  $C_{12}H_{22}O_4$ . Вычислено %: С 64,50; Н 9,09.

*4-Ацетил-4-карбэтоксигексаналя* получен аналогично из этилового эфира этилацетоуксусной кислоты с выходом 35%; т. кип. 107—111°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4530;  $d_4^{20}$  0,9760.  $MR_D$  найдено 59,27, вычислено 59,29. Найдено %: С 61,75; Н 8,30.  $C_{21}H_{18}O_4$ . Вычислено %: С 61,68; Н 8,41.

*4-Ацетил-4-карбэтоксикаприловая кислота.* К смеси 16 г (0,66 моля) 4-ацетил-4-карбэтоксипутанала и 60 мл 85%-ной муравьиной кислоты при перемешивании прибавляют 7,6 мл (0,08 моля) 32%-ной перекиси водорода, растворенной в 10 мл муравьиной кислоты. Затем нагревают на водяной бане при 50—60° в течение 5—6 часов. В вакууме водоструйного насоса (30—40 мм) отгоняют муравьиную кислоту и воду, а остаток перегоняют при 171—173°/2,5 мм. Выход продукта 14,2 г (85%);  $n_D^{20}$  1,4540;  $d_4^{20}$  1,0710.  $MR_D$  найдено 65,23, вычислено 65,43. Найдено %: С 72,80; Н 10,10; экв. 257,9.  $C_{12}H_{22}O_6$ . Вычислено %: С 72,89; Н 10,28; экв. 258.

*4-Ацетил-4-карбэтоксикаприловая кислота* получена также из нитрила 4-ацетил-4-карбэтоксикаприловой кислоты [4] 12-часовым кипячением с соляной кислотой (2:1) с выходом 88%.

*4-Ацетил-4-карбэтоксикапроновая кислота* получена по вышеописанной методике — окислением 4-ацетил-4-карбэтоксигексаналя, с выходом 87%; т. кип. 147—149°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4560;  $d_4^{20}$  1,1164.  $MR_D$  найдено 56,00, вычислено 56,20. Найдено %: С 57,30; Н 7,72; экв. 229,9. Вычислено %: С 57,43; Н 7,82; экв. 230.

*4-Ацетилкаприловая кислота.* Смесь 8,8 г (0,22 моля) едкого натра, 52 мл воды и 25,8 г (0,1 моля) 4-ацетил-4-карбэтоксикаприловой кислоты при комнатной температуре перемешивают 5—6 часов, затем нагревают на водяной бане 3 часа, подкисляют соляной кислотой и экстрагируют в течение 5 часов эфиром (в жидкостном экстракторе). После высушивания сульфатом магния и отгонки эфира остаток декарбоксилируют и перегоняют в вакууме. Выход 13 г (70%); т. кип. 130—132°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4490;  $d_4^{20}$  1,0065.  $MR_D$  найдено 49,58, вычислено 49,92. Найдено %: С 64,50; Н 9,65; экв. 185,95.  $C_{10}H_{18}O_3$ .

Вычислено %: С 64,51; Н 9,67; экв. 186. Согласно данным [5] т. кип. 165—167°/6 мм;  $n_D^{20}$  1,4504;  $d_4^{20}$  1,0059 и 150—151°/2,5 мм [6].

*4-Ацетилкапроновая кислота* получена из 4-ацетил-4-карбэтоксикапроновой кислоты с выходом 72% по вышеуказанной методике; т. кип. 115—118°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4490;  $d_4^{20}$  1,0460.  $MR_D$  найдено 40,51, вычислено 40,69. Найдено %: С 60,66; Н 8,78; экв. 157,8.  $C_8H_{14}O_3$ . Вычислено %: С 60,76; Н 8,86; экв. 158.

Согласно данным [5], т. кип. 151—152°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,4500;  $d_4^{20}$  1,0449; т. кип. 173—174°/10 мм [7] и 156—158°/10 мм [8].

*Этиловый эфир 4-ацетилкаприловой кислоты*. Смесь 18,6 г (0,1 моля) 4-ацетилкаприловой кислоты, 200 мл абсолютного спирта и 2 мл концентрированной серной кислоты нагревают на водяной бане 12 часов, отгоняют спирт, к остатку прибавляют 100 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают раствором соды (до щелочной реакции), затем водой и сушат сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход продукта 16,5 г (77%); т. кип. 95—97°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4388;  $d_4^{20}$  0,9536.  $MR_D$  найдено 59,00, вычислено 59,28. Найдено %: С 67,20; Н 10,19.  $C_{12}H_{22}O_2$ . Вычислено %: С 67,29; Н 10,27. Согласно данным [5], т. кип. 110—115°/5 мм;  $n_D^{20}$  0,9552.

*Этиловый эфир 4-ацетилкапроновой кислоты* получен аналогично из 4-ацетилкапроновой кислоты с выходом 79%; т. кип. 85—86°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4318;  $d_4^{20}$  0,9700.  $MR_D$  найдено 49,71, вычислено 49,78. Найдено %: С 64,40; Н 9,58.  $C_{11}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 64,51; Н 9,67. Согласно данным [5], т. кип. 101—102°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,4335;  $d_4^{20}$  0,9879.

*γ-Этил-γ-карбэтокси-δ-метилен-δ-валеролактон*. Смесь 13,8 г (0,06 моля) γ-ацетил-γ-карбэтоксикапроновой кислоты, 40 мл абсолютного бензола и 9,8 г (0,08 моля) хлористого тионила оставляют при комнатной температуре 1 час, затем нагревают на водяной бане 3 часа, в вакууме водоструйного насоса отгоняют бензол и избыток хлористого тионила, остаток дважды перегоняют в вакууме. Получено 12 г (72%) лактона с т. кип. 107—108°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4730;  $d_4^{20}$  1,1045.  $MR_D$  найдено 53,84, вычислено 53,64. Найдено %: С 62,10; Н 7,42; экв. 211,9.  $C_{11}H_{18}O_3$ . Вычислено %: С 62,26; Н 7,54; экв. 212.

*γ-Бутил-γ-карбэтокси-δ-метилен-δ-валеролактон* получен аналогично из γ-ацетил-γ-карбэтоксикаприловой кислоты с выходом 73%; т. кип. 132—133°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4720;  $d_4^{20}$  1,0690.  $MR_D$  найдено 62,86, вычислено 62,87. Найдено %: С 64,90; Н 7,95; экв. 239,8.  $C_{13}H_{20}O_4$ . Вычислено %: С 65,00; Н 8,03; экв. 240.

Դ-ԱԿԵՏԻԼ-Դ-ԿԱՐՔԻԹՕԲՍԻ ԿԱՊՐՈՆԱԹԹՎԻ ԵՎ ԿԱՊՐԻԼԱԹԹՎԻ  
ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Շ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Էթիլ(բուտիլ)ացետոքացախաթթուների էթիլէսթերների հետ ալրոլիզինի կոնդենսամամբ ստացված են Դ-ացետիլ-Դ-կարբէթօքսի հեքսանալ և օկտանալ, Վերջինները ջրածնի գերօքսիդով օքսիդացնելով փոխարկվել են համապատասխանաբար Դ-ացետիլ-Դ-կարբէթօքսիկապրոնաթթվի և կապրիլաթթվի, որոնց հիդրոլիզը և դեկարբօքսիլումը հանգեցնում է Դ-ացետիլկապրոնաթթվի և կապրիլաթթվի ստացման: Վերջիններից ստացված են նրանց էթիլէսթերները: Դ-Ացետիլ-Դ-կարբէթօքսիկապրոնաթթուն(կապրիլաթթուն) թիոնիլի քլորիդի հետ տաքացնելով և արդունքը թորելով սինթեզված են Դ-էթիլ(բուտիլ)-Դ-կարբէթօքսի-ձ-մեթիլեն-ձ-վալերալակաոններ:

SYNTHESIS AND SOME CONVERSION REACTIONS OF  
Դ-ACETYL-Դ-CARBOXYCAPROIC AND CAPRYLIC ACIDS

Sh. A. KAZARYAN, M. G. ZALINIAN and M. T. DANGYAN

By condensing the ethyl ester of ethyl (butyl) acetoacetic acid with acrolein 4-acetyl-4-carbethoxyhexanol and octanol have been obtained. The oxidation of these aldehydes with hydrogen peroxide produces the corresponding 4-acetyl-4-carbethoxycaproic and caprylic acids, which are converted to 4-acetyl caproic and caprylic acids.

By heating 4-acetyl-4-carbethoxy caproic and caprylic acids with thionylchloride Դ-ethyl (butyl)-Դ-carboxy-ձ-methylene-ձ-valerolactones have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Տարկիսյան, Ս. Ա. Կազարյան, Վ. Տ. Արստյունյան, Մ. Գ. Յալինյան, Մ. Թ. Դանգյան, Արմ. քիմ. ժ., 23, 431 (1970).
2. Մ. Գ. Յալինյան, Ս. Ա. Կազարյան, Վ. Տ. Արստյունյան, Մ. Թ. Դանգյան, ԶՕՐԽ, 6, 1778 (1970).
3. Общий практикум по орг. химии, Изд. «Мир», М., 1965, 470.
4. Մ. Գ. Յալինյան, Վ. Տ. Արստյունյան, Ք. Ս. Տախատյան, Տ. Բ. Սոգոսյան, Մ. Թ. Դանգյան, Արմ. քիմ. ժ., 25, 764 (1972).
5. Ն. Ս. Շուշերինա, Ք. Ե. Լևինա, Յ. Տ. Տիզենկո, ԶՕԽ, 29, 398 (1959).
6. L. Barkley, R. Levine, J. Am. Chem. Soc., 72, 3699 (1950).
7. R. Fittig, C. Crist, Lieb. Ann., 268, 113 (1892).
8. Пат. США. 2579580 (1951) [С. А. 46, 7114 (1952)].

УДК. 547.314

СИНТЕЗ  $\alpha$ -ФЕНИЛ(ИЗОПРОПИЛ)- $\alpha$ -КАРБЭТОКСИ- $\gamma$ -АЦЕТИЛ- $\gamma$ -  
ВАЛЕРОЛАКТОНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Ш. А. КАЗАРЯН, К. К. ЛУЛУКЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 X 1971

Конденсацией метилизопропенилкетона с фенил- и изопропилмалоновыми эфирами получены 3-метил-5-фенил(изопропил)-5,5-дикарбэтоксид-2-пентаноны, которые бромированием и последующей циклизацией превращены в  $\alpha$ -фенил(изопропил)- $\alpha$ -карбэтоксид- $\gamma$ -ацетил(бромацетил)- $\gamma$ -валеролактоны. Гидролиз и последующее восстановление его результата приводят к получению  $\alpha$ -фенил(изопропил)- $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -валеролактонов и  $\alpha$ -фенил(изопропил)- $\gamma$ -метил- $\delta$ -окси- $\gamma$ -капролактонов, соответственно.

Библ. ссылок 3.

В предыдущих сообщениях были описаны  $\alpha$ -замещенные- $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -валеролактоны [1]. Данная работа посвящена получению и некоторым превращениям  $\alpha$ -фенил(изопропил)- $\alpha$ -карбэтоксид- $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -валеролактонов.

Синтез последних с выходом 80—85% осуществлен перегонкой продуктов бромирования 3-метил-5-фенил(изопропил)-5,5-дикарбэтоксидпентанонов-2, полученных из метилизопропенилкетона и эфиров соответствующих замещенных малоновых кислот по реакции Михаэля [2]. Гидролиз и последующее декарбоксилирование  $\alpha$ -фенил(изопропил)- $\alpha$ -карбэтоксид- $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -валеролактонов приводит к получению  $\alpha$ -фенил(изопропил)- $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -валеролактонов. Восстановление последних изопропилатом алюминия в абсолютном изопропиловом спирте по методу [3] дает  $\alpha$ -фенил(изопропил)- $\gamma$ -метил- $\delta$ -окси- $\gamma$ -капролактоны. В результате бромирования замещенных пентанонов-2 (2 : 1) получают  $\alpha$ -фенил(изопропил)- $\alpha$ -карбэтоксид- $\gamma$ -бромацетил- $\gamma$ -валеролактоны.



ляют по каплям 16 г (0,1 моля) брома, растворенного в 20 мл  $\text{CCl}_4$ . Перемешивание продолжают до заметного прекращения выделения бромистого водорода. Затем прибавляют 3—5 г сухого углекислого калия и перемешивание продолжают 5—10 мин., после чего смесь фильтруют, растворитель отгоняют, а остаток в колбе Клайзена нагревают под уменьшенным давлением (20—40 мм) 10—15 мин. при температуре 90—120°. Затем дважды перегоняют в вакууме. Получают 17,6 г (80%) вещества с т. кип. 154—155°/0,5 мм;  $d_4^{20}$  1,1877;  $n_D^{20}$  1,5125.  $M_{RD}$  найдено 73,32, вычислено 73,60. Найдено %: С 66,07; Н 6,10; экв. 281,2.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . Вычислено %: С 66,20; Н 6,20; экв. 290.

*$\alpha$ -Изопропил- $\alpha$ -карбэтокси- $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -валеролактон (IV)*. Получен из 23,6 г (0,1 моля) 3,6-диметил-5,5-дикарбэтоксигептанона-2, 16 г (0,1 моля) брома в 50 мл безводного четыреххлористого углерода описанным выше способом. Выход лактона 22,9 г (89,5%), т. кип. 122—123°/2 мм;  $d_4^{20}$  1,1052,  $n_D^{20}$  1,4560.  $M_{RD}$  найдено 62,96. вычислено 63,35. Найдено %: С 60,80; Н 7,72; экв. 255,4.  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$ . Вычислено %: С 60,93; Н 7,81; экв. 256.

*$\alpha$ -Фенил- $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -валеролактон (V)*. Смесь 12,4 г (0,22 моля) едкого кали, 40 мл 96%-ного этилового спирта и 29 г (0,1 моля)  $\alpha$ -фенил- $\alpha$ -карбэтокси- $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -валеролактона перемешивают 4—6 часов при 20—30°. Затем кипятят 40—50 мин. и отгоняют спирт. К охлажденному остатку приливают подкисленную (HCl) воду (50—60 мл) и высаливают (NaCl). Выделившийся маслообразный продукт отделяют, а водный слой экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют и перегоняют в вакууме. Получают 15,3 г (70%) лактона с т. кип. 146—148°/1 мм;  $d_4^{20}$  1,1506;  $n_D^{20}$  1,5265.  $M_{RD}$  найдено 58,20, вычислено 58,10. Найдено %: С 71,75; Н 6,30.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 71,55, Н 6,42. Семикарбазон плавится при 182—183° (спирт—вода). Найдено %: Н 15,15.  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено %: Н 15,27.

*$\alpha$ -Изопропил- $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -валеролактон (VI)*. Получен описанным выше способом из  $\alpha$ -изопропил- $\alpha$ -карбэтокси- $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -валеролактона с выходом 70,6, т. кип. 81—82°/0,5 мм;  $d_4^{20}$  1,0314;  $n_D^{20}$  1,4495.  $M_{RD}$  найдено 47,89, вычислено 47,84. Найдено %: С 65,08; Н 8,60.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 65,21; Н 8,69. Семикарбазон плавится при 189—190° (спирт—вода). Найдено %: Н 17,34.  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено %: Н 17,42.

*$\alpha$ -Фенил- $\gamma$ -метил- $\delta$ -окси- $\gamma$ -капролактон (VII)*. В колбе с дефлегматором длиной 30—40 см нагревают смесь 21,8 г (0,1 моля)  $\alpha$ -фенил- $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -валеролактона, 200 мл 0,5 М раствора изопропилата алюминия и 120 мл абсолютного изопропилового спирта так, чтобы происходила медленная перегонка образовавшегося ацетона. Когда дистиллят перестанет давать положительную пробу на ацетон с 2,4-динитрофенилгидразином, усилив нагревание, отгоняют избыток изопропилового спирта

та. После охлаждения остаток разлагают рассчитанным количеством 8%-ной серной кислоты. Выделившийся маслообразный продукт отделяют, а водный раствор высаливают (NaCl) и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают насыщенным раствором хлористого натрия и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира в результате перегонки остатка в вакууме получают 16,2 г (73,3%) лактона—вязкую жидкость с т. кип. 166—167°/0,5 мм рт.ст. 1,5314. Найдено %: С 70,72; Н 7,15; экв. 219,3.  $C_{12}H_{16}O_3$ . Вычислено %: С 70,9; Н 7,27; экв. 220.

*а-Изопропил-γ-метил-δ-окси-γ-капролактон (VIII)*. Получен в тех же условиях из α-изопропил-γ-ацетил-γ-валеролактона с выходом 71,4%. Т. кип. 115—117°/0,5 мм;  $d_4^{20}$  1,0340;  $n_D^{20}$  1,4590.  $M_{RD}$  найдено 49,18, вычислено 49,36. Найдено %: С 64,43; Н 9,55; экв. 185,5.  $C_{10}C_{16}O_3$ . Вычислено %: С 64,51; Н 9,67. экв. 186.

*а-Фенил-α-карбэтоксиг-γ-бромацетил-γ-валеролактон (IX)*. К раствору 32 г (0,1 моля) 3-метил-5,5-дикарбэтоксиг-5-фенилпентанона-2 в 50—60 мл безводного четыреххлористого углерода при интенсивном перемешивании медленно прибавляют 32 г (0,2 моля) сухого брома, растворенного в 30—40 мл  $CCl_4$ . После прибавления половины брома реакция замедляется; оставшееся количество брома прибавляют при 30—40°. Перемешивание продолжают при комнатной температуре до заметного обесцвечивания раствора, прибавляют 5—10 г сухого поташа и перемешивают еще 10—15 мин.; при этом прекращается выделение бромистого водорода и раствор полностью обесцвечивается. Раствор фильтруют, растворитель отгоняют, а остаток нагревают в колбе Клайзена 20—30 мин. под давлением 20—40 мм при 100—120°, вещество дважды перегоняют в вакууме. Выход 28,5 г (77,2%), т. кип. 188—190°/1 мм;  $d_4^{20}$  1,3926;  $n_D^{20}$  1,5300.  $M_{RD}$  найдено 81,84. вычислено 81,27. Найдено %: С 51,90; Н 4,50; Br 21,70.  $C_{16}H_{27}BrO_3$ . Вычислено %: С 52,03; Н 4,60, Br 21,66.

*а-Изопропил-γ-карбэтоксиг-γ-бромацетил-γ-валеролактон (X)*. Получен аналогично из 3,6-диметил-5,5-дикарбэтоксигептанона-2 с выходом 86,3%, т. кип. 143—145°/1 мм;  $d_4^{20}$  1,3481;  $n_D^{20}$  1,4825.  $M_{RD}$  найдено 70,90, вычислено 71,12. Найдено %: С 46,40; Н 5,50; Br 24,00.  $C_{12}H_{19}BrO_3$ . Вычислено %: С 46,56; Н 5,67; Br 23,8.

α-Ֆենիլ(իզոպրոպիլ)-α-վալերոկսի-γ-ԱՅԵՏԻԼ-γ-ՎԱԼԵՐԱԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ծ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Մ. Գ. ԶԱԼՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Ֆենիլ(իզոպրոպիլ)մալոնաթթուների էսթերն՝ ըրի և մեթիլիզոպրոպանիլ-կետոնի կոնդենսմամբ սաացված են 3-մեթիլ-5-ֆենիլ(իզոպրոպիլ)-5,5-դիկարբէթթու-2-պենտանոնների: Վերջինները բրոմավորելու և ապա օդակալո-

րելու միջոցով փոխարկված են  $\alpha$ -ֆենիլ(իզոպրոպիլ)- $\alpha$ -կարբէթօքսի- $\gamma$ -ացետիլ(բրոմացետիլ)- $\gamma$ -վալերալակտոնների, Նշված ացետիլլակտոնների հիդրոլիզը, ապա կարբօքսիլումը և արդյունքի հետագա վերականգնումը հանգեցնում է համապատասխանաբար  $\alpha$ -ֆենիլ(իզոպրոպիլ)- $\gamma$ -ացետիլ- $\gamma$ -վալերալակտոնների և  $\alpha$ -ֆենիլ(իզոպրոպիլ)- $\gamma$ -մեթիլ- $\delta$ -օքսի- $\gamma$ -կապրոլակտոնների ստացման:

## THE SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF $\alpha$ -PHENYL (ISOPROPYL)- $\alpha$ -CARBETHOXY- $\gamma$ -ACETYL- $\gamma$ -VALEROLACTONES

Sh. A. KAZARYAN, K. K. LULUKYAN, M. G. ZALINYAN  
and M. T. DANGYAN

3-methyl-5-phenyl (isopropyl)-5,5-dicarbethoxy-2-pentanones have been synthesized by condensing methylisopropenylketone with phenyl and isopropyl malonic esters.

They have been converted into the  $\alpha$ -phenyl (isopropyl)  $\alpha$ -carbethoxy- $\gamma$ -acetyl (bromoacetyl)- $\gamma$ -valerolactones by bromination and cyclization. The hydrolysis and subsequent reduction of the resulting products leads to the formation of the corresponding  $\alpha$ -phenyl (isopropyl)- $\gamma$ -acetyl- $\gamma$ -valerolactones and  $\alpha$ -phenyl (isopropyl)- $\gamma$ -methyl- $\delta$  oxy- $\gamma$ -caprolactones.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 437 (1970); ЖОрХ, 6, 1778 (1970).
2. О. А. Саркисян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 431 (1970).
3. О. А. Саркисян, А. И. Степанян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 5, 1948 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ  
 БЕНЗОДИОКСАНА\*

V. НЕКОТОРЫЕ АМИНОЭФИРЫ 1,4-БЕНЗОДИОКСАН-  
 УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Э. А. МАРКАРЯН и С. О. ВАРТАНЯН

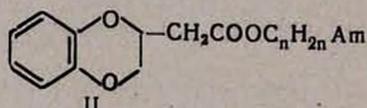
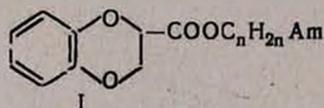
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 30 VI 1971

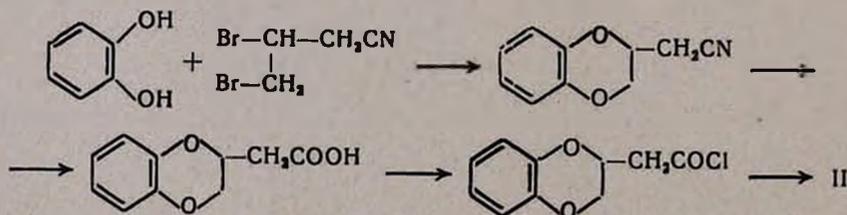
С целью исследования биологических свойств синтезированы аминоэфиры 1,4-бензодioxануксусной кислоты взаимодействием хлорангидрида кислоты с аминокетанолами и аминопранолами. Один из компонентов синтеза—нитрил β,γ-диброммасляной кислоты, получен бромированием цианистого аллила.

Табл. 1, библ. ссылок 9.

Ранее исследованные аминоэфиры 1,4-бензодioxанкарбоновой кислоты (I) обладают слабым гангиоблокирующим свойством. Отдельные препараты проявляют также кратковременное гипотензивное действие [2].



С целью исследования изменения фармакологических свойств с переходом от аминоэфиров 1,4-бензодioxанкарбоновой кислоты к аминоэфирам 1,4-бензодioxануксусной кислоты нами предпринят синтез небольшого ряда аминоэфиров III по схеме:



Конденсацией пирокатехина с нитрилом β,γ-диброммасляной кислоты получен нитрил 1,4-бензодioxануксусной кислоты (III) [3]. Гидро-

\* Работа является продолжением исследований, начатых в ИТОХе [1].

лизом последний превращен в 1,4-бензодиоксануксусную кислоту (IV) [4], хлорангидрид которой взаимодействием с аминокспиртами дает аминоксифиры 1,4-бензодиоксануксусной кислоты (II).

Один из основных компонентов синтеза нитрил  $\beta, \gamma$ -диброммасляной кислоты получен бромированием цианистого аллила в среде четыреххлористого углерода с выходом 62%. Описанный в литературе метод (с использованием бромсукцинимида) обеспечивает 50%-ный выход [5].

В качестве аминокспиртов взяты аминоксанола и аминокпропанола. Последние, помимо прямой цепи, в алкиленовой части имеют метильные заместители [2]. В аминной части использованы остатки диалкиламинол и гетероциклических аминов—морфолил, пиперидил, пирролидил [6].

Всего синтезировано 11 аминоксифоров, из коих в литературе [7] описаны  $\beta$ - (диметил и диэтил) аминоксигиловые эфиры 1,4-бензодиоксануксусной кислоты, однако фармакологические данные о них отсутствуют.

Чистоту аминоксифоров проверяли хроматографированием в тонком слое окиси алюминия. В случае  $\alpha, \beta$ -диметил- $\gamma$ -диалкиламиноэфиров 1,4-бензодиоксануксусной кислоты получают два пятна, которые, очевидно, соответствуют диастероизомерным формам.

ИК спектры показали полосы поглощения, характерные для этой группы соединений: бензольного кольца ( $1500 \text{ см}^{-1}$ ), эфирных групп ( $1290, 1270, 1250, 1200, 1170 \text{ см}^{-1}$ ), карбонильной группы ( $1750 \text{ см}^{-1}$ ).

### Экспериментальная часть

*Нитрил  $\beta, \gamma$ -диброммасляной кислоты.* К 33,5 г (0,5 моля) цианистого аллила в 60 мл четыреххлористого углерода прибавляют по каплям 79 г (1 моль) брома. Реакцию проводят при 0—2°. После прибавления смесь перемешивают до тех пор, пока температура не достигнет 18—20°. Содержимое колбы переносят в делительную воронку, промывают 200 мл 5%-ного раствора едкого натра и 2—3 раза водой по 100 мл. Сушат над хлористым кальцием, отгоняют растворитель и перегоняют в вакууме. Выход 69,0 г (62%). Т. кип. 124—130°/10 мм;  $n_D^{20}$  1,5439;  $d_4^{20}$  2,0047;  $M_{R_D}$  найдено 35,72, вычислено 35,95; по [5] т. кип. 120—124°/10 мм;  $n_D^{25}$  1,5165.

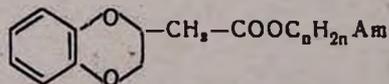
*Нитрил 1,4-бензодиоксануксусной кислоты* получают по методу [3]. Выход 72%.

*1,4-Бензодиоксануксусную кислоту* получают по [4]. Выход 80%. Т. пл. 93—95°. По литературным данным [4] т. пл. 100—101°.

*Хлорангидрид 1,4-бензодиоксануксусной кислоты* получают по методу [4]. Выход 76%.

*Аминоксифиры 1,4-бензодиоксануксусной кислоты.* К раствору 0,03 моля хлорангидрида 1,4-бензодиоксануксусной кислоты в 60 мл абсолютного бензола приливают 0,036 молей аминокспирта, смесь кипятят в течение 6 часов. По охлаждению обрабатывают разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Отделив водный слой, нейтрализуют его карбонатом натрия, добавляют несколько капель 30%-ного раствора

Таблица



C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	Am	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	А н а л и з, %						Т. пл., °С гидрохлоридов
							С		Н		N		
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	75,1	153—155/3	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	1,1465	1,5119	63,52	63,29	7,18	7,35	4,97	5,27	64—65
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	70,3	170—172/2	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	1,0763	1,5024	65,25	65,55	8,15	7,94	4,34	4,77	125—126
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	72,0	198—199/4	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	1,1131	1,5109	64,03	64,55	7,83	7,52	4,95	5,01	112—113
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	65,9	204—206/4	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	1,0832	1,5062	66,50	66,64	8,45	8,14	4,23	4,23	—**
-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	59,8	162—163/1	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	1,1102	1,5128	65,32	65,55	7,48	7,94	4,34	4,77	141—150
-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	75,3	190—193/2	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	1,0572	1,4983	67,10	67,26	8,45	8,46	4,55	4,35	63—64*
-CH-CH-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70,2	198—200/3	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	1,0823	1,5032	61,76	61,35	8,05	7,68	3,81	4,27	—**
-CH-CH-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	72,3	207—208/3	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub>	1,0618	1,4952	68,50	68,03	8,30	8,71	4,50	4,17	—**
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		66,8	235—237/4	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>5</sub>	1,2078	1,5082	61,98	62,51	6,39	6,88	4,35	4,55	144—145
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		68,7	230—231/4	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	1,1458	1,5268	66,47	66,28	7,31	7,47	4,27	4,54	68—69
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		70,2	215—218/3	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	1,5289	1,1625	66,39	66,00	7,02	7,21	4,59	4,80	88—89

\* Гигроскопичный.

\*\* Маслообразные вещества.

едкого натра, экстрагируют эфиром и сушат серноокислым натрием. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Данные анализов и некоторые физико-химические константы приведены в таблице.

ИК спектр:  $\nu$  1730 (C=O карбонильная), 1590 (ароматическое кольцо), 1290, 1270, 1250 (=C—O—C арилалкилэфиры) 1200, 1170  $\text{см}^{-1}$  (—C—O—C— сложный эфир).



Хроматографию аминоэфиров проводят в тонком слое окиси алюминия второй степени активности. Подвижная фаза — бензол—ацетон (4:1). Проявитель—пары йода.  $R_f$  0,62—0,70.  $\alpha,\beta$ -Диметил- $\gamma$ -диметил-аминопропиловый эфир 1,4-бензодioxануксусной кислоты выявляет два пятна  $R_f$  0,38,  $R_f$  0,70, которые подвергнуты препаративному разделению в тонком слое [9]. Взято 800 мг аминоэфира. Получено по 200 мг каждого изомера.

Гидрохлориды аминоэфиров осаждены из эфирных растворов.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՂԻԻՕՔՍԱՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Լ Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով սինթեզված են 1,4-բենզոդիօքսանբացախաթթվի ամինաէսթերներ՝ 1,4-բենզոդիօքսանբացախաթթվի քլորանհիդրիդի և ամինաէսթանոլների ու ամինապրոպանոլների փոխազդեցությունը: Ալիլ-օրիանիդի բրոմավորմամբ ստացվել է սինթեզի կոմպոնենտներից մեկը՝ դիբրոմկարագաթթվի նիտրիլը:

## STUDIES ON THE SYNTHESIS OF BENZODIOXONE DERIVATIVES.

### V. SOME AMINOETHERS OF 1,4-BENZODIOXONE ACETIC ACID

E. A. MARKARIAN and S. O. VARTANIAN

For the purpose of studying biological properties 1,4-benzodioxone acetic acid has been synthesised by the reaction between chloroanhydrides of acids and aminoethanols and aminopropanols. One of the products nitrile  $\beta,\gamma$ -dibromo butyric acid has been obtained by bromination of alkyl cyanide.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Т. Р. Акоюн, Л. Г. Хачатрян, Арм. хим. ж., 22, 940 (1960).
2. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Л. Э. Казарян, С. Х. Геворкян, Н. Е. Акоюн, И. Х. Хечумян, Изв. АН Арм. ССР, 18, 297 (1965).

3. *John Koo, Frederik Leonard*, Пат. США, 3, 149 (1964); [С. А., 61, 13320a (1964)].
4. *Milani, R. Landi-Vittory, G. B. Marini-Bettolo*, Rend. Ist. super, sanità, 22, 207 (1959); [С. А., 54, 1523b (1960)].
5. *P. Couvreur, A. Bruylants*, Bull. soc. chim. Belg., 61, 253 (1952) [С. А., 47, 11128g (1953)].
6. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян*, Арм. хим. ж., 22, 812 (1969).
7. *P. Corvallo-Ferreira, R. Zandi-Vittory, G. B. Marini-Bettolo*, Gazz. chim. Ital., 89, 2298 (1959); [С. А., 55, 5497c (1961)].
8. Синт. орг. преп., ИЛ, М., 1949, I, 500.
9. *А. А. Ахрем, А. И. Кузнецов*, Усп. хим., 32, 823 (1963).

УДК. 547.586.2+547.4151

## СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ 4-АЛКОКСИБЕНЗИЛЦИАНИДОВ

М. А. ИРАДЯН, А. С. СТЕПАНЯН и А. А. АРОЯН

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

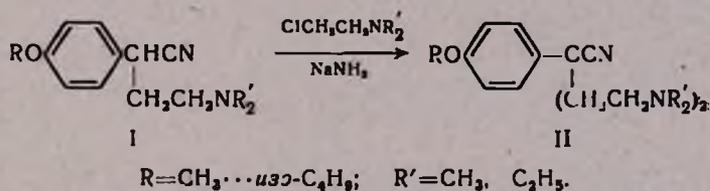
Поступило 25 VIII 1971

С целью испытания фармакологических свойств синтезированы алкилбромиды 1-алкил-4-(4'-алкоксифенил)-4-цианпиперидина и производные пентаметиленамина.

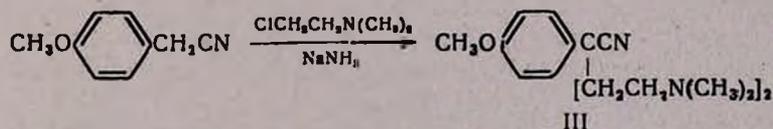
Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

В настоящее время медицина располагает рядом эффективных морфиноподобных анальгетиков как демерол [1], промедол [2], фенадон [3]. Эти препараты нашли широкое клиническое применение, однако их недостатком является то, что, подобно морфину, они способны вызывать привыкание и эйфорию при длительном употреблении.

Синтезированные нами соединения являются аналогами указанных выше анальгетиков и представляют собой производные 4-фенилпиперидина. В предыдущей работе [4] описаны нитрилы β-диалкиламиноэтил-4-алкоксифенилуксусных кислот. При введении этих соединений [1] в реакцию с диалкиламиноэтилхлоридом в присутствии амида натрия получены α,α-(бис-β-диалкиламиноэтил)-4-алкоксифенилацетонитрилы II.

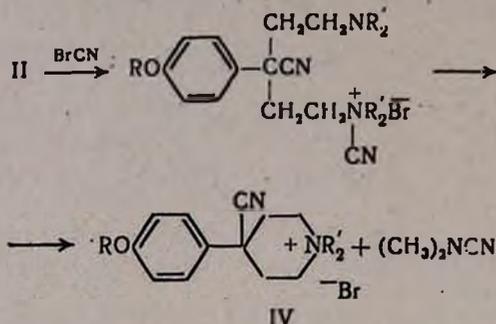


Проверена возможность синтеза II непосредственным взаимодействием 4-алкоксифенилацетонитрилов с диалкиламиноэтилхлоридом. При этом, когда 4-метоксифенилацетонитрил и диметиламиноэтилхлорид взяты в мольном соотношении 1:2,4, дизамещенный 4-метоксифенилацетонитрил III получается с выходом 60,6%.



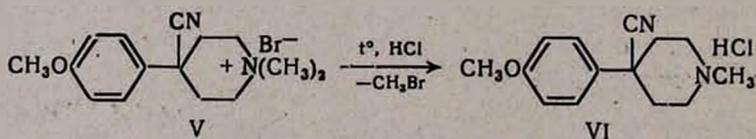
Сравнение физико-химических констант метоксильных производных, полученных обоими путями, доказывает их идентичность.

Взаимодействие третичных аминов с бромцианом протекает с образованием производного цианамиды и алкилбромиды [5]. Применение этой реакции к  $\alpha, \alpha$ -(бис- $\beta$ -диметиламиноэтил)фенилацетонитрилу показало, что она идет с образованием производного пиперидина [6]. Мы воспользовались условиями этой реакции для синтеза ряда алкилбромидов 1-алкил-4-(4'-алкоксифенил)-4-цианпиперидинов.



Согласно механизму реакции, приведенной в [6], сначала идет образование соли третичного амина с бромцианом с последующим отщеплением диметилцианамиды и замыканием цикла пиперидина. В ряде случаев ( $R' = \text{CH}_3$ ) после удаления хлороформа выделено вещество с характерным нитрильным запахом, которое по своим физико-химическим константам соответствует диметилцианамиду. При проведении циклизации с II ( $R' = \text{C}_2\text{H}_5$ ), помимо бромэтилатов IV, не осаждающихся из хлороформа, выпадает также кристаллическое вещество (4—6%), по элементному анализу и ИК спектру идентичное с бромэтилатом IV. Образование осадка наблюдается, когда бромэтилаты IV содержат метоксильный, этоксильный и бутоксильные радикалы. По-видимому, они представляют собой пространственные изомеры основных продуктов IV, окончательное установление структуры которых требует дальнейших исследований. Бромэтилаты IV перекристаллизовывают из абсолютного этанола; бромэтилаты IV очищают кипячением в небольшом количестве метилэтилкетона.

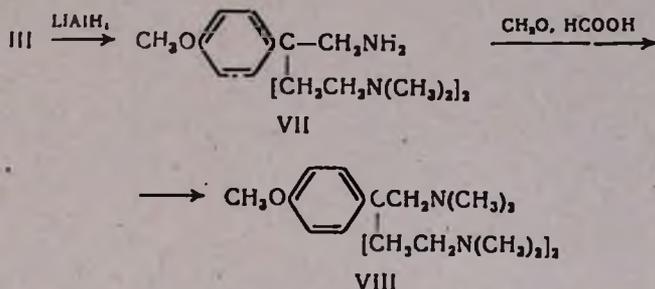
Определенный интерес представляет переход от бромэтилатов IV к гидрохлоридам соответствующих третичных аминов VI. С этой целью бромэтилат V подвергнут пиролизу в вакууме (50—55 мм).



Основание переведено в гидрохлорид эфирным раствором хлористого водорода. Выход VI составляет 53%.

Аминитрилы I при кипячении в этаноле в присутствии серной кислоты подвергаются алкоголизу с образованием эфиров замещенных фенилуксусных кислот [4]. Попытка же алкоголиза нитрильной группы в

соединениях II в тех же условиях не удалось. Независимо от увеличения количества серной кислоты или времени нагревания смеси исходный нитрил II получается обратно. Трудность гидролиза нитрильной группы, возможно, следует объяснить стерическими затруднениями, создаваемыми диалкиламиноэтильными цепями. Восстановление этой группы алюмогидридом лития происходит нормально и приводит к производному пентаметилендиамина VII.



Взаимодействие VII с формальдегидом и муравьиной кислотой дает полностью метилированный амин VIII. Гидрохлориды VII и VIII—белые гигроскопичные вещества.

С целью испытания анальгезирующих и противосудорожных свойств в запаянных ампулах в среде абсолютного ацетона получены йодметилаты аминов II. Элементарный анализ этих солей показывает, что они являются дийодметилатами. Соли II, IV, VIII переданы на фармакологические испытания.

Чистота синтезированных соединений проверена методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия II степени активности.  $R_f$  VIII—0,65 в системе абсолютный эфир. В этом растворителе амин VII остается на старте.

### Экспериментальная часть

*Нитрилы  $\alpha,\alpha$ -(бис- $\beta$ -диалкиламиноэтил)-4-алкоксифенилуксусных кислот (II).* А. К смеси 0,1 моля нитрила  $\beta$ -диалкиламиноэтил-4-алкоксифенилуксусной кислоты, 0,12 моля диалкиламиноэтилхлорида и 60 мл абсолютного бензола добавляют 7,8 г (0,2 моля) амида натрия. Смесь перемешивают и нагревают на водяной бане 10—12 часов. Добавляют 35 мл воды. Бензольный слой отделяют и обрабатывают 10%-ным раствором соляной кислоты до кислой реакции на конго. Солянокислый раствор нейтрализуют раствором карбоната натрия и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1). При хроматографировании нитрилов  $R'=\text{CH}_3$   $R_f$  в пределах 0,63—0,65 в системе абсолютный эфир—ацетон 1:1,  $R'=\text{C}_2\text{H}_5$ — $R_f$  0,50—0,58 в системе абсолютный эфир.

Б. К смеси 14,7 г (0,1 моля) 4-метоксифенилацетонитрила, 24,7 г (0,24 моля) диметиламиноэтилхлорида и 60 мл абсолютного бензола при перемешивании и охлаждении льдом с водой добавляют 9,8 г (0,25 моля) амида натрия. Охлаждение снимают, смесь нагревают 10—12 часов. Дальнейшая обработка как в случае А. Выход 17,6 г (60,6%).

*Бромметилаты 1-метил-4-(4'-алкоксифенил)-4-цианпиперидинов (IV).* К смеси 5,3 г (0,05 моля) бромциана [7] и 40 мл абсолютного хлороформа при перемешивании прикапывают 0,05 моля нитрила  $\alpha,\alpha$ -(бис- $\beta$ -диметиламиноэтил)-4-алкоксифенилуксусной кислоты, растворенного в 20 мл абсолютного хлороформа. Смесь перемешивают 4—5 часов. Выпавший осадок фильтруют и перекристаллизовывают из абсолютного этанола (табл. 2). После отгонки хлороформа из фильтрата остаток (диметилцианамид) перегоняют в вакууме. Т. кип. 60—62°/22 мм;  $d_4^{20}$  0,9405;  $n_D^{20}$  1,4172.  $M_{R_D}$  найдено 18,75, вычислено 19,74. По [6], т. кип. 66°/27 мм.

*Бромэтиллаты 1-этил-4-(4'-алкоксифенил)-4-цианпиперидинов (IV).* К смеси 5,3 г (0,05 моля) бромциана и 40 мл абсолютного хлороформа при перемешивании прикапывают 0,05 моля нитрила  $\alpha,\alpha$ -(бис- $\beta$ -диэтиламиноэтил)-4-алкоксифенилуксусной кислоты, растворенного в 20 мл абсолютного хлороформа. Смесь перемешивают 4—5 часов. Выпавший осадок фильтруют. От фильтрата отгоняют часть хлороформа и добавляют 100 мл абсолютного эфира. Выпавший осадок фильтруют и кипятят в 35—40 мл метилэтилкетона (табл. 2).

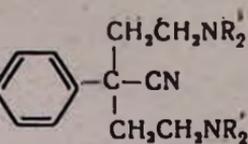
Кристаллы, полученные при первом фильтровании, перекристаллизовывают из абсолютного метанола. Вещество, полученное из II, R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, т. пл. 298—299° (с разложением). Найдено %: N 7,82; Br 22,20. C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>BrN<sub>2</sub>O. Вычислено %: N 7,93; Br 22,62. R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, т. пл. 302—303° (с разложением). Найдено %: N 7,43; Br 21,45. C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>2</sub>O. Вычислено %: N 7,62; Br 21,75. R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, т. пл. 288—289° (с разложением). Найдено %: N 7,22; Br 20,75. C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>BrN<sub>2</sub>O. Вычислено %: N 7,08; Br 20,21.

*Гидрохлорид 1-метил-4-(4'-метоксифенил)-4-цианпиперидина (VI).* В круглодонную колбу, снабженную насадкой Клайзена, помещают 6 г (0,018 моля) метилбромида 1-метил-4-(4'-метоксифенил)-4-цианпиперидина и нагревают в вакууме 50—55 мм в течение 15—20 минут. Затем содержимое колбы при нагревании растворяют в 50 мл абсолютного этанола. После охлаждения добавляют 150 мл абсолютного эфира, выпавший осадок фильтруют, к фильтрату добавляют эфирный раствор хлористого водорода до кислой реакции на конго, осадок гидрохлорида фильтруют и промывают абсолютным эфиром. Выход 2,6 г (53,1%). т. пл. 207—208°. Найдено %: N 10,11; Cl 12,93. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O. Вычислено %: N 10,50; Cl 13,28.

*3-Аминометил-3-(4'-метоксифенил)-N,N,N'N'-тетраметилпентаметилендиамин (VII).* К 5,3 г (0,14 моля) алюмогидрида лития в 150 мл абсолютного эфира при охлаждении прикапывают 11,5 г (0,04 моля) нитри-

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	61,6	168—170	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O	1,0081
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	70,2	172—174	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O	0,9990
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	60,7	177—179	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O	0,9821
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	65,9	175—177	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O	0,9781
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	70,5	186—188	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O	0,9742
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	62,7	182—184	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O	0,9716
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60,2	183—185	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> N <sub>3</sub> O	0,9657
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61,5	185—187	C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> O	0,9596
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73,2	191—193	C <sub>23</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O	0,9670
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63,0	188—190	C <sub>23</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O	0,9620
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62,5	193—195	C <sub>24</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> O	0,9552
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63,5	192—194	C <sub>24</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> O	0,9575

Таблица 1



$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		А н а л и з, %						Т. пл., °С дифод-метилата
	найдено	вычислено	С		Н		N		
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1,5158	86,68	86,38	70,86	70,55	9,26	9,40	14,65	14,52	247—248
1,5106	90,94	90,99	71,55	71,24	9,37	9,63	14,14	13,85	234—235
1,5060	96,04	95,51	71,66	71,87	9,90	9,84	13,63	13,24	235—236
1,5048	96,24	95,61	72,10	71,87	10,21	9,84	13,61	13,24	238—239
1,5049	100,88	100,23	72,60	72,48	9,96	10,03	12,45	12,68	220—221
1,5056	101,26	100,23	72,65	72,48	10,15	10,03	12,42	12,68	229—230
1,5002	105,27	104,85	72,83	72,99	10,51	10,21	11,77	12,16	—
1,5012	110,43	109,46	73,50	73,49	9,91	10,37	11,83	11,69	—
1,5012	113,86	114,08	74,05	73,94	10,76	10,52	11,02	11,25	—
1,4949	113,23	114,08	73,95	73,94	10,51	10,52	11,56	11,25	—
1,5020	119,75	118,70	74,13	74,36	10,45	10,66	10,52	10,84	—
1,4980	118,66	118,70	74,53	74,36	10,80	10,66	10,40	10,84	—

ла  $\alpha, \alpha$ -(бис- $\beta$ -диметиламиноэтил)-4-метоксифенилуксусной кислоты в 100 мл абсолютного эфира. Смесь нагревают в течение 24 часов, после чего добавляют 30 мл воды, отделяют эфирный слой и сушат сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 6,5 г (56%). Т. кип. 170–172°/1 мм;  $d_4^{20}$  1,0126;  $n_D^{20}$  1,5252.  $M_{RD}$  найдено 88,84, вычислено 90,05. Найдено %: С 69,33; Н 10,84; N 14,43.  $C_{17}H_{21}N_3O$ . Вычислено %: С 69,58; Н 10,65; N 14,32.

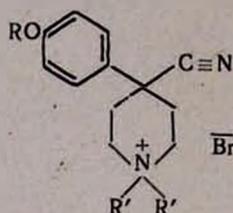


Таблица 2

R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R <sub>f</sub> **
					С		Н		N		
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	62,4	303–304	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>2</sub> O	55,37	55,39	6,31	6,50	8,51	8,61	0,45
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	60,0	301–302	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> BrN <sub>2</sub> O	56,71	56,64	7,16	6,83	8,20	8,25	0,46
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	72,5	292–293	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> BrN <sub>2</sub> O	58,13	57,79	7,33	7,13	7,60	7,93	0,46
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	65,4	296–297	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> BrN <sub>2</sub> O	57,59	57,79	7,22	7,13	8,37	7,93	0,43
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	61,8	295–296	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> BrN <sub>2</sub> O	58,65	58,85	7,30	7,41	7,29	7,62	0,44
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	66,6	292–293	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> BrN <sub>2</sub> O	59,12	58,85	7,65	7,41	7,86	7,62	0,45
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52,4	197–198*	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> BrN <sub>2</sub> O	58,08	57,79	7,31	7,13	7,70	7,93	0,72
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53,6	204–205*	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> BrN <sub>2</sub> O	58,88	58,85	7,88	7,41	7,95	7,62	0,73
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	57,5	231–232*	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> BrN <sub>2</sub> O	59,54	59,86	7,77	7,66	7,20	7,34	0,72
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58,5	235–236*	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> BrN <sub>2</sub> O	59,72	59,86	7,81	7,66	7,43	7,34	0,71
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54,2	205–206*	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> BrN <sub>2</sub> O	60,94	60,75	8,14	7,90	7,16	7,08	0,70
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	57,8	233–234*	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> BrN <sub>2</sub> O	60,39	60,75	7,82	7,90	6,92	7,08	0,71

\* С разложением.

\*\* Окись алюминия II степени активности, система ацетон—вода 7:1.

3-Диметиламиноэтил-3-(4'-метоксифенил)-*N,N,N',N'*-тетраметилпентаметиленадиамин (VIII). К 4,5 мл 85%-ной муравьиной кислоты при охлаждении приливают 6 г (0,02 моля) VIII и 8,5 мл формалина. Кипятят 8–10 часов, добавляют 20 мл 10%-ной соляной кислоты и затем смесь обрабатывают 30%-ным раствором едкого натра до щелочной реакции. Экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки сушат сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 2,5 г (38%). Т. кип. 159–161°/1 мм;  $d_4^{20}$  0,9646;  $n_D^{20}$  1,5072.  $M_{RD}$  найдено 99,27, вычислено 99,80. Найдено %: С 71,21; Н 11,12; N 13,25.  $C_{19}H_{35}N_3O$ . Вычислено %: С 70,98; Н 10,97; N 13,07.

## ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՑԻԱՆԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ա. Ս. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Վ

Չարմակոլոգիական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով  $\alpha, \alpha$ -  
(բիս- $\beta$ -դիալկիլամինաէթիլ)-4-ալկօքսիֆենիլացետոնիտրիլների (I) և բրոմ-  
սիանի փոխազդամբ սինթեզված են 1-ալկիլ-4-(4-մեթօքսիֆենիլ)-4-ցիան-  
պիպերիդինների բրոմալկիլատները, նիտրիլների ցիանիմիդի վերականգնումով  
և հետագա մեթիլմամբ ստացված են պենտամեթիլեն դիամինի ածանցյալները:

## SYNTHESIS ON THE BASES OF 4-ALKOXYBENZYL CYANIDES

M. A. IRADIAN, A. S. STEPANIAN and A. A. AROYAN

The synthesis of alkylbromides of 1-alkyl-4-(4-alkoxyphenyl)-4-cyanpiperidine and derivatives of pentamethylendiamine has been described.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. Eisleb, O. Schummann, Deut. med. Woch., 65, 967 (1939); [C. A., 33, 9442<sup>9</sup>, 1939].
2. М. Д. Машковский, Лекарственные средства, т. 1, 1967, стр. 101.
3. C. C. Scott, K. K. Chen, J. Pharmacol., 87, 9912h (1957); [C. A., 40, 5113<sup>5</sup>, 1964].  
C. C. Scott, K. K. Chen, E. B. Robbins, Sci., 104, 587 (1946) [C. A., 41, 3535d, 1947].
4. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Арм. хим. ж., 25, 987 (1972).
5. J. Braun, Ber., 40, 3914 (1907); 42, 2219 (1909).
6. R. Kwock, P. Prans, J. het. Chem., 6, 519 (1969).
7. Синт. орг. препаратов, т. 2, ИЛ, М., 1953, стр. 123.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ N'-АЛКИЛ-, ДИАЛКИЛ-, -ГЕТЕРИЛ-  
 ЭТИЛ-N-ЭТИЛГОМОВЕРАТРИЛАМИНОВ

А. Л. МНДЖОЯН и Л. Ш. ПИРДЖАНОВ

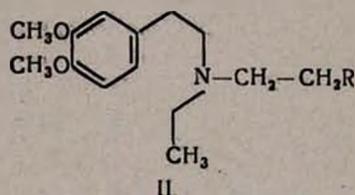
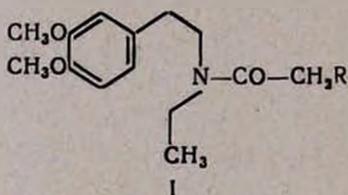
Институт тонкой органической химии  
 им. А. Л. Миджояна АН Армянской ССР (Ереван).

Поступило 8 XII 1971

Взаимодействием хлорангидрида хлоруксусной кислоты с N-этилгомовератриламином получен N-этилгомовератриламид хлоруксусной кислоты. Замещением хлора на остатки моноалкил-, -диалкил- и гетероциклических аминов получены соответствующие аминоксиды, восстановленные затем в диамины.

Табл. 2, библиографические ссылки 5.

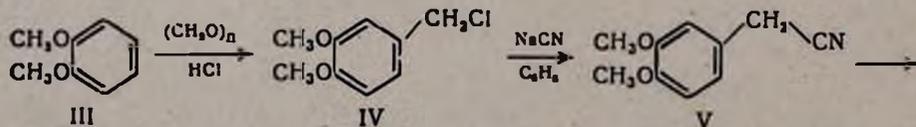
Продолжая работы по изысканию новых гипотензивных средств, мы предприняли синтез аминоксидов и диаминов с общей формулой I и II.

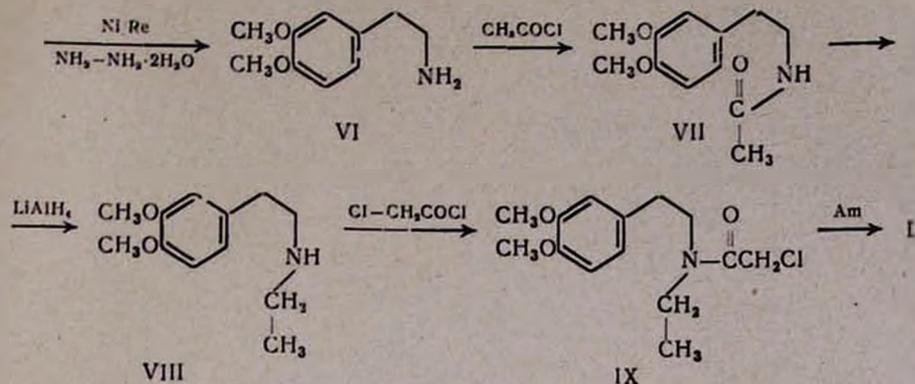


R = CH<sub>3</sub>NH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>N, морфолил, пирролидил, пиперидил.

Основным исходным веществом служил гомовератриламин (VI), для получения которого были исследованы различные пути: из ванилина — последовательным метилированием, конденсацией с нитрометаном и затем восстановлением полученного нитростирола [1], из вератрола — взаимодействием его с этиленимином в присутствии треххлористого алюминия [2].

Наиболее удачным путем, обеспечивающим высокий выход, является хлорметилирование вератрола (III) [3] с превращением хлорметилпроизводного (IV) в гомовератронитрил (V) [4], гидрирование которого в присутствии скелетного никеля [5] приводит к получению (VI):





Конденсацией (VI) с хлористым ацетилем и восстановлением амида (VII) получен N-этилгомовератриламин (VIII). Реакцией хлорангидрида хлоруксусной кислоты с (VIII) получен N-этилгомовератриламидхлоруксусной кислоты (IX), который взаимодействием с аминами, переведен в аминоксид (I). Восстановлением (I) алюмогидридом лития получены амины (II).

Чистота промежуточных аминоксидов (I) (табл. 1) и конечных диаминов (табл. 2) проверена тонкослойной хроматографией на закрепленном слое силикагеля марки КСК в подвижной фазе 3%-ный бутанол—3%-ный аммиак (1,5:1), проявитель—пары йода.

Спектры I, II и IX соединений фиксируют полосы поглощения в области  $1640$  и  $3345 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие амидо и аминсгруппам, соответственно.

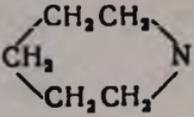
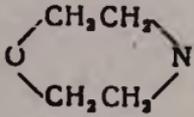
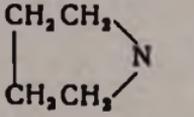
### Экспериментальная часть

**Гомовератриламид уксусной кислоты.** К раствору 18,7 г (0,1 моля) гомовератриламина в 50 мл абсолютного бензола при перемешивании прибавляют 3,92 г (0,05 моля) хлорангидрида уксусной кислоты, растворенного в 30 мл абсолютного бензола, нагревают на кипящей водяной бане 6—8 часов. После охлаждения фильтруют. Фильтрат промывают разбавленной (1:10) соляной кислотой, водой, высушивают над сернистым натрием и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме.

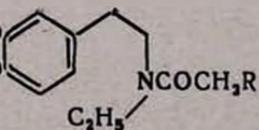
Получают 9,4 г (80,0%) маслообразного продукта с т. кип.  $220\text{—}222^\circ/1 \text{ мм}$ , который перекристаллизовывают из смеси эфир—бензол (1:5). Т. пл.  $95\text{—}96^\circ$ .

**N-этилгомовератриламин.** К 1,92 г (0,04 моля) алюмогидрида лития в 150 мл абсолютного эфира при перемешивании прибавляют 5 г (0,02 моля) гомовератриламида уксусной кислоты в 100 мл абсолютного бензола. Нагревают на водяной бане 16—18 часов. После охлаждения разлагают 40—50 мл воды, фильтруют, осадок промывают бензолом, высушивают над гидроксидом калия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,7 г (76,9%) бесцветной жидкости с т. кип.  $138\text{—}140^\circ/1 \text{ мм}$ ;  $d_4^{20}$  1,0326;  $n_D^{20}$  1,5238;  $M_{RD}$  найдено 61,99, вы-

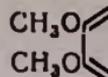
CH<sub>3</sub>O  
CH<sub>3</sub>C

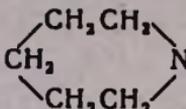
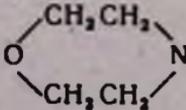
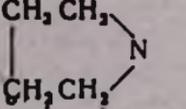
R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула
CH <sub>3</sub> NH	80,0	186—188/1	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	74,4	170—171/0,9	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH	89,9	174—175/0,9	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	92,1	204—205/1	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH	74,1	174—175/1	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> N	84,9	170—172/0,5	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH	70,9	188—190/0,9	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	90,6	200—201/0,9	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
	95,8	190—191/0,5	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
	95,2	204—205/0,5	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
	92,8	186—188/0,9	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>

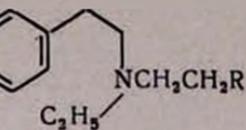
\* Гидрохлорид гигроскопичен.



А н а л и з						Т. пл. гидро- хлоридов, °С	R <sub>f</sub>
найдено, %			вычислено, %				
С	Н	Н	С	Н	Н		
64,10	8,92	9,93	64,25	8,62	9,99	125—126	0,58
65,20	8,50	9,93	65,27	8,90	9,51	130—131	0,71
65,64	8,70	10,05	65,27	8,90	9,51	137—138	0,64
67,11	9,26	8,87	67,04	9,37	8,68	*	0,79
66,54	9,19	9,01	66,20	9,15	9,08	144—147	0,74
68,05	7,04	8,22	68,52	7,00	8,57	155—157	0,86
67,10	9,24	8,38	67,04	9,37	8,68	160—161	0,73
69,20	10,04	7,35	69,80	10,11	7,40	166—167	0,86
68,00	8,39	8,05	68,23	9,04	8,37	104—105	0,79
64,50	8,44	8,26	64,25	8,38	8,32	96—97	0,73
67,72	9,1	8,8	67,46	8,80	8,74	91—92	0,66



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
$\text{CH}_2\text{NH}$	78,9	120—121/0,9	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$	0,9992	1,5122
$(\text{CH}_2)_2\text{N}$	79,8	153—154/1	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$	0,9899	1,5092
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$	81,8	130—132/0,9	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$	0,9869	1,5052
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	71,8	150—152/0,8	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$	0,9684	1,5029
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$	74,0	135—136/1	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$	0,9903	1,5092
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$	86,9	160—161/0,9	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_2$	0,9552	1,4968
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$	78,4	149—150/1	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{N}_2$	0,9794	1,5012
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$	95,0	170—171/1	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_2$	0,9468	1,4942
	79,6	158—160/1	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$	1,0153	1,5188
	82,6	170—171/1	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2$	1,0630	1,5221
	70,0	159—160/1	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$	1,1165	1,5158



MR <sub>D</sub>		А н а л и з						Т. пл. гидро- хлоридов, °С	R <sub>f</sub>
найде- но	вычис- лено	найде- но, %			вычис- лено, %				
		С	Н	Н	С	Н	Н		
80,02	78,69	68,28	9,75	10,69	68,14	9,15	10,59	110—111	0,61
84,61	83,65	68,03	10,00	10,01	68,52	10,06	9,99	164—165	0,73
84,32	83,31	68,44	10,01	9,65	68,52	10,06	9,99	116—117	0,64
93,88	92,88	70,47	11,02	8,99	70,08	10,45	9,08	120—122	0,77
88,80	87,93	70,00	10,27	9,51	69,34	10,27	9,51	133—135	0,73
103,05	102,12	71,06	10,90	8,07	71,08	10,79	8,32	148—150	0,91
93,84	92,55	70,22	10,75	9,08	70,08	10,45	9,08	144—145	0,79
112,13	111,36	71,98	11,03	7,38	72,47	11,05	7,68	150—152	0,92
95,77	95,30	71,75	10,03	8,98	71,21	10,06	8,74	171—172	0,73
92,63	92,33	67,04	9,81	8,63	67,04	9,37	8,68	183 - 184	0,67
91,02	90,68	70,40	10,03	9,24	70,51	9,86	9,14	157—159	0,64

числено 60,90. Найдено %: С 68,80; Н 9,30; N 6,39.  $C_{12}H_{16}NO_2$ . Вычислено %: С 68,91; Н 9,15; N 6,69.

Гидрохлорид получен в эфирном растворе хлористого водорода. Перекристаллизация из спирта, т. пл. 154—155°.

*N*-этилгомовератриламид хлоруксусной кислоты. К раствору 16,8 г (0,08 моля) *N*-этилгомовератриламина, 6,3 г (0,08 моля) пиридина в 250 мл абсолютного эфира, нагретому до 45°, при перемешивании прибавляют 9,7 г (0,08 моля) хлорангидрида хлоруксусной кислоты, растворенного в 50 мл того же растворителя, нагревают на водяной бане 6 часов. После охлаждения фильтруют гидрохлорид пиридина, фильтрат промывают водой, разбавленной (1:10) соляной кислотой, щелочью, снова водой, высушивают над сернокислым натрием и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 195—197°/0,02 мм. Выход 18,5 г (86,8%). Найдено %: С 59,95; Н 7,15; Cl 12,20; N 4,21.  $C_{12}H_{16}O_2NCl$ . Вычислено %: С 59,19; Н 7,05; Cl 12,40; N 4,89; ТХС на окиси алюминия второй степени активности в подвижной фазе спирт—эфир (1:25),  $R_f$  0,40. Проявитель—пары йода.

*N'*-Алкил-, диалкил-, гетерилэтил-, *N*-этилгомовератриламиды. В стеклянную трубку помещают 0,05 моля (IX), растворенного в 100 мл абсолютного бензола, прибавляют 0,1 моля амина (для летучих аминов применяется их бензольный раствор). Трубку нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. После охлаждения фильтруют, фильтрат обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода до кислой реакции на лакмус, снова фильтруют, гидрохлорид аминоконида разлагают карбонатом калия и экстрагируют бензолом. После высушивания над сернокислым натрием отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

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

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

ՄԻ ՔԱՆԻ *N*-ԱԼԿԻԼ-, ԴԻԱԼԿԻԼ-, ՀԵՏԵՐԻԼԷԹԻԼ-*N*-ԷԹԻԼ-  
ՀՈՄՈՎԵՐԱՏՐԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ և Լ. Շ. ՊԻՐԺՅԱՆՈՎ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

*N*-էթիլհոմովերատրիլամինի և քլորքացախաթթվի քլորանհիդրիդի փոխազդմամբ ստացված է քլորքացախաթթվի *N*-էթիլհոմովերատրիլամիդը:

Քլորը N-ալկիլ-, դիալկիլ-, հետերոցիկլիկ ամիններով փոխարինելով ստացված են համապատասխան ամինամիդները, որոնք լիթիումի ալյումինահիդրիդով վերականգնվել են մինչև համապատասխան դիամիններ:

## SYNTHESIS OF SOME N'-ALKYL-, DIALKYL HETERYLETHYL-N-ETHYLHOMOVERATRYLAMINES

A. L. MNJOYAN, L. Sh. PIRJANOV

By condensation of chloroacetic chloride with N-ethylhomoveratrylamine N-ethylhomoveratrylamide of chloroacetic acid is obtained.

By replacement of chlorine with the residue of monoalkyl-, dialkyl-, and heterocyclic amines corresponding aminoamides are obtained, which are then reduced to the diamines.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Beke, C. Szantay, Magyar. Kem. Folyotrat, 63, 67 (1957); [C. A., 52, 12865 (1958)].
2. Г. И. Браз, ДАН, 87, 589 (1952).
3. А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, М. А. Юровская, ЖОХ, 33, 2011 (1963).
4. F. Dengel, пат. США, 2,695,319 (1954), [C. A., 49, 15963 (1955)].
5. A. E. Bide, P. A. Wilkinson, J. Soc. Chem. Ind., 64, 84 (1915); [C. A., 39, 3527 (1945)].

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

СИНТЕЗ 1-(*п*-АЛКОКСИБЕНЗИЛИДЕН)АМИНО-5,6-ДИГИДРО-2-ТИОУРАЦИЛОВ

М. А. КАЛДРИКЯН, А. В. ХЕКОЯН и А. А. АРОЯН

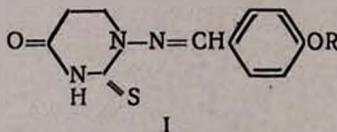
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна АН Армянской ССР

Поступило 25 VIII 1971

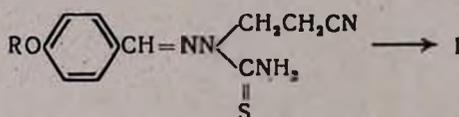
С целью испытания биологических свойств циклизацией 2-β-цианэтил-1-(*п*-алкоксибензилиден)тиосемикарбазидов синтезированы 1-(*п*-алкоксибензилиден)амино-5,6-дигидро-2-тиоурацилы. Изучена реакция цианэтирования 1-(*п*-алкоксибензилиден)тиосемикарбазидов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

В настоящем сообщении описывается синтез пириимидинов структуры I, отличающихся от ранее полученных [1] наличием *п*-алкоксибензильной группы, присоединенной в положение 1 пириимидинового кольца посредством атома азота

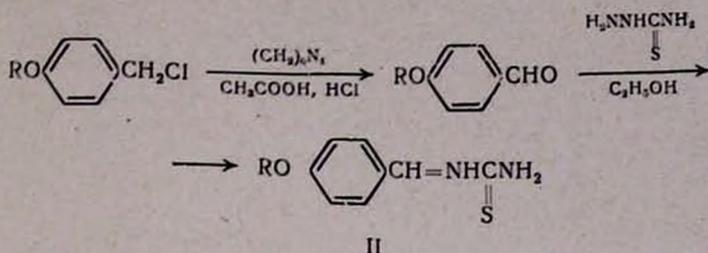


Одним из возможных путей синтеза пириимидинов I может служить прямая циклизация 2-β-цианэтил-1-(*п*-алкоксибензилиден)тиосемикарбазидов



Описано получение 1-бензилиденамино-5,6-дигидроурацила взаимодействием 1-бензилиденсемикарбазида с этиловым эфиром β-бромпропионовой кислоты [2]. Аналогичный путь был применен для синтеза 1-(*п*-нитро-2-фурфурилиденамино)-5,6-дигидроурацила [3].

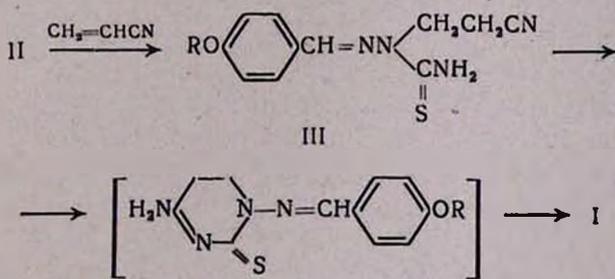
В качестве исходных веществ при получении пириимидинов I нами использованы *п*-алкоксибензальдегиды, синтезированные с 50—60% -ными выходами по реакции Сомле, взаимодействием *п*-алкоксибензилхлоридов с уротропином в среде 50%-ной уксусной кислоты и с последующим гидролизом уротропиновых солей концентрированной соляной кислотой [4]. Нагревание эквимольных количеств *п*-алкоксибензальдегидов с тиосемикарбазидом в абсолютном этаноле приводит к получению 1-(*п*-алкоксибензилиден)тиосемикарбазидов [5].



Последние были введены в реакцию цианэтилирования. Известно, что степень легкости течения реакции цианэтилирования различных аминоксоединений весьма различна. Некоторые из них реагируют с акрилонитрилом легко, с саморазогреванием, другие требуют щелочных катализаторов, а третьи вступают в реакцию только в присутствии кислотных добавок. О цианэтилировании мочевины и тиомочевины в литературе имеются противоречивые сведения [6]. О цианэтилировании тиосемикарбазида никаких данных нет. В единственной работе, в которой приводятся результаты исследования цитостатических свойств 1-(β-цианэтил)-3-тиосемикарбазида, не указаны способ его получения [7].

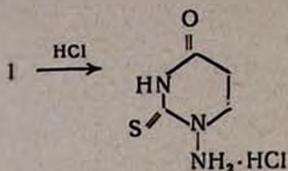
Более подробно описано цианэтилирование семикарбазонов и тиосемикарбазонов [8]. Показано, что цианэтилирование в этом случае происходит исключительно во 2-положении. Реакция не протекает в случае 2-замещенных семикарбазонов и тиосемикарбазонов. Течение реакции цианэтилирования в основном зависит от нуклеофильности исходного вещества и основности среды.

Цианэтилирование *n*-алкоксибензилидентииосемикарбазидов нами проведено в 50%-ном этаноле в присутствии триэтиламина. Семичасовое нагревание реакционной смеси приводит к соответствующим цианэтилпродуктам с выходом 48—50%. Увеличение продолжительности нагревания не влияет на выходы.



Попытки выделить промежуточный аминоксипримидин, изменяя условия реакции, оказались безуспешными. Реальность структуры I подтверждена данными ИК спектроскопии. В спектре имеются поглощения в области  $1700 \text{ см}^{-1}$ , характерные для карбонила моноциклического амида, и в области валентных колебаний  $3335 \text{ см}^{-1}$ , характерные для NH вторичного амида.

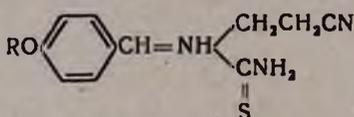
Для дальнейшего доказательства структуры I осуществлено превращение последнего действием разбавленной (1:2) соляной кислоты в известный гидрохлорид 1-амино-5,6-дигидро-2-тиоурацила.



### Экспериментальная часть

**2-β-Цианэтил-1-(*n*-алкоксибензилиден)тиосемикарбазида.** Смесь (0,025 моля) *n*-алкоксибензилидентиосемикарбазида, 10,6 г (0,2 моля) акрилонитрила, 20 мл триэтиламина и 40 мл 50%-ного этанола кипятят 7 часов, затем оставляют на 1 час при комнатной температуре и после этого охлаждают до 10°. Выпавший осадок фильтруют и перекристаллизовывают из 50%-ного этанола (табл. 1).

Таблица 1



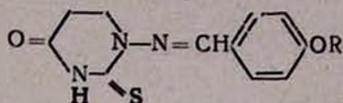
R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
				N		S	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH <sub>3</sub>	48,6	182—183	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	21,74	21,36	12,46	12,22
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	47,5	158—159	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	20,16	20,27	11,65	11,60
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	45,8	141—142	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> OS	19,38	19,30	11,26	11,04
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	46,7	140—141	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> OS	19,56	19,30	11,45	11,04
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	51,0	150—151	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> OS	17,93	18,40	10,73	10,53
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50,2	149—151	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> OS	18,49	18,40	10,61	10,53

**1-(*n*-Алкоксибензилиден)амино-5,6-дигидро-2-тиоурацилы (I).** Смесь 0,02 моля 2-β-цианэтил-1-(*n*-алкоксибензилиден) тиосемикарбазида, 25 мл концентрированной соляной кислоты, 25 мл воды и 10 мл этанола при перемешивании кипятят в течение 1 часа. Затем охлаждают до 5° и прибавляют 10—15%-ный раствор едкого натра до pH=3. При этом выпадает продукт реакции в виде желтоватой вязкой массы, которую оставляют на 1 час в холодильнике. Затем сливают растворитель и добавляют 50%-ный этанол. При тщательном растирании вязкая масса кристаллизуется. Кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50%-ного этанола.

**Гидрохлорид 1-амино-5,6-дигидро-2-тиоурацила.** Смесь 7,5 ммольа 1, 7,5 мл концентрированной соляной кислоты, 15 мл воды и 15 мл этанола, помещенную в колбу с дефлегматором, перегоняют при нагревании в ва-

кууме водоструйного насоса в течение 45 минут досуха. Остаток перекристаллизовывают из абсолютного этанола. Выход 35—40%, т. разл. 216—217°. По литературным данным [8], этот гидрохлорид разлагается при температуре выше 205°.

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	42,5	94—95	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	15,80	15,95	11,87	12,17
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51,0	106—107	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	15,13	15,15	11,40	11,56
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	49,5	90—91	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	14,25	14,42	11,31	11,00
<i>нзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	43,1	85—86	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	14,20	14,42	10,83	11,00
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	41,0	76—77	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	13,47	13,76	10,74	10,50
<i>нзо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50,0	110—111	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	13,43	13,76	10,43	10,50

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

1-(*պ*-ԱԼԿՕԲՆԻԲԵՆԶԻԼԻԴԵՆ) ԱՄԻՆԱ-5,6-ԴԻԶԻԴՐՈ-2-ԹԻՈՒՐԱԿԻԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Ա. Վ. ԽԵԿՈՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կենսաբանական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով 2- $\alpha$ -ցիանէթիլ-1-(*պ*-ալկոբսիբենզիլիդեն) թիոսեմիկարբազիդների ցիկլացմամբ սինթեզված են 1-(*պ*-ալկոբսիբենզիլիդեն) ամինա-5,6-դիհիդրո-2-թիուրացիլները: Ուսումնասիրված է 1-*պ*-ալկոբսիբենզիլիդենթիոսեմիկարբազիդների ցիանէթիլման ռեակցիան:

PYRIMIDINE DERIVATIVES

SYNTHESIS OF 1-(*p*-ALKOXYBENZYLIDENE)AMINO 5,6-DIHYDRO-2-THIOURACILS

M. A. KALDRIKIAN, A. V. KHEKOYAN, A. A. AROYAN

1-(*p*-Alkoxybenzylidene)amino-5,6-dihydro-2-thiouracils have been synthesised from 2- $\beta$ -cyanethyl-1-(*p*-alkoxybenzylidene)thiosemicarbazides. Reaction of cyanethylation of 1-*p*-alkoxybenzylidenethiosemicarbazides have been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 61 (1967).  
А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Арм. хим. ж. (в печати).
2. D. Jack, J. Med. Pharm. Chem., 3, 253 (1961).
3. Англ. пат. 939941 (1963) [С. А. 61, 13326, 1964].
4. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Арм. хим. ж., 20, 915 (1967).
5. J. Bernstein, H. L. Yall, K. Losee, M. Holsing, J. Martins, W. A. Lott, J. Am. Chem. Soc., 73, 906 (1951); R. Fusco, Rend. Ist. Lombardo sci., 71, 425 (1938); [С. А., 34, 3267<sup>a</sup>, 1940].
6. O. Bayer, Angew. Chem., 61, 229 (1949); C. Hurd, L. Gershbein, J. Am. Chem. Soc., 69, 2328 (1947).
7. K. Simon, Z. Naturforsch. 7b, 531 (1952); [С. А., 47, 4499d].
8. A. Novacek, J. Gut, Coll. Czech., 32, 190 (1967); N. Novacek, Coll. Czech., 32, 3565 (1967).

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИХ  
 ПЕНИЦИЛЛИНОВ

VI. НЕКОТОРЫЕ НЕЗАМЕЩЕННЫЕ 2-АРАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫЕ:  
 КАРБОКСИ-, КАРБАЛКОКСИАЛКИЛПЕНИЦИЛЛИНЫ  
 И ДИПЕНИЦИЛЛИНЫ

**А. Л. МНДЖОЯН**, М. Г. ЦИНКЕР, Э. С. МКРТЧЯН,  
 Ю. З. ТЕР-ЗАХАРЯН, Ш. Г. ОГАНЯН и Ш. Л. МНДЖОЯН

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

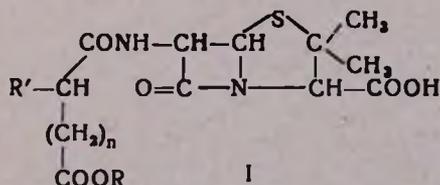
Поступило 8 XII 1971

С целью определения антибактериального действия и выявления связи между строе-  
 нием и биологическими свойствами ацилированием 6-аминопенициллановой кислоты  
 (6-АПК) ангидридами и смешанными ангидридами некоторых алифатических дикар-  
 бовых кислот получен ряд новых моно-, ди- и эфиропенициллинов.

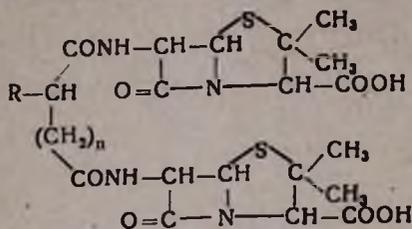
Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Обзор литературы по полусинтетическим пенициллинам показал, что  
 в качестве ацилирующего агента в основном применяются одноосновные  
 карбоновые кислоты. Были использованы также, но сравнительно мало,  
 и двухосновные кислоты. Из них были получены и дипенициллины, в ко-  
 торых обе карбоксильные группы связаны амидной связью с молекулами  
 6-АПК. Описаны соединения, полученные из 6-АПК и дигликолевой,  
 камфарной, дибензоилвинной кислот. Некоторые из них действуют на  
 чувствительные формы стафилококков, обладают противогрибковым и  
 противоамёбным действием, отличаются стабильностью в кислой  
 среде [1,2].

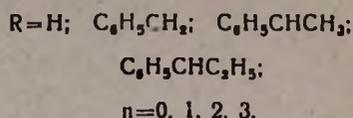
В данной работе, в отличие от проведенных нами предыдущих иссле-  
 дований [3] по полусинтетическим пенициллинам, полученным из моно-  
 карбоновых кислот, приводятся данные по синтезу и изучению свойств  
 некоторых пенициллинов незамещенных и замещенных двухосновных  
 карбоновых кислот следующего строения (I, II):



А. R=H; Б. R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 R'=H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCH<sub>3</sub>;  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 n=0, 1, 2, 3.



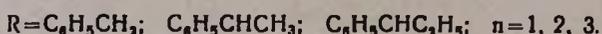
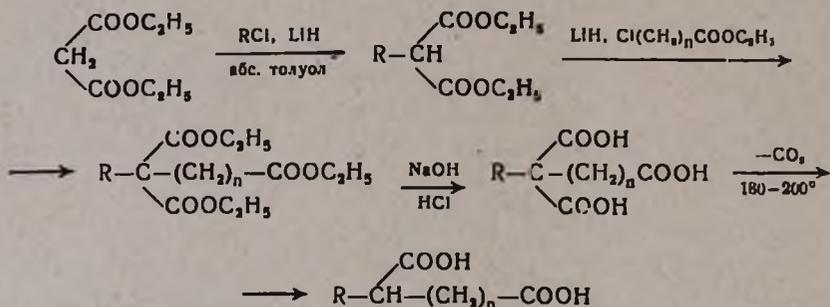
II



Пенициллины IA синтезированы ацилированием 6-АПК ангидридами соответствующих кислот, полученными взаимодействием кислот с уксусным ангидридом, взятым в двукратном избытке [4], а IB ацилированием 6-АПК смешанными ангидридами, полученными из моноэфиров соответствующих дикарбоновых кислот и хлоругольного эфира [5].

Синтез дипенициллинов II осуществлен смешанно-ангидридным методом [6].

Необходимые замещенные дикарбоновые кислоты получены по следующей схеме:



Для алкилирования монозамещенных малоновых эфиров использованы этиловые эфиры хлоруксусной, пропионовой ( $\beta$ ) и масляной ( $\gamma$ ) кислот, полученных известными методами. Алкилирование малоновых эфиров проведено 12-часовым нагреванием на масляной бане при температуре  $160-170^\circ$  [7].

Чистота, индивидуальность полученных пенициллинов проверена тонкослойной хроматографией (табл. 1, 2); их структура подтверждена данными элементного анализа и ИК спектроскопии. Обнаружены характерные полосы поглощения карбонила  $\beta$ -лактаимного кольца ( $1780 \text{ см}^{-1}$ ), карбонила амидной ( $1650 \text{ см}^{-1}$ ) и карбоксильной ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ) групп и соответствующих заместителей ( $1600-1615 \text{ см}^{-1}$ ).

Пенициллины охарактеризованы в виде кислот (табл. 1, 2). Для исследования биологических свойств последние переведены в натриевые соли.

Изучение биологических свойств описываемых пенициллинов проводилось общепринятыми методами [3]. Изучено их антимикробное действие на рост грамположительных кокков (золотистый стафилококк, белый стафилококк, стрептококк, стафилококк

адаптированный к бензилпенициллину, пенициллиназапродуцирующие устойчивые стафилококки, выделенные в клинике) и палочек (сенная, *megaterium*); грамотрицательных палочек (кишечная, брюшнотифозная, дизентерийная, синегнойная, протей) и вибрион Мечникова. Каждый опыт ставился 3—5 раз. Установлено, что испытанные пенициллины не активны в отношении грамотрицательных бактерий. Они проявили бактериостатическое действие против грамположительных микроорганизмов. Грамположительные кокки более чувствительны к изучаемым пенициллинам, чем грамположительные палочки. В табл. 1,2 приведены значения минимальных бактериостатических концентраций (МБК) пенициллинов, только для золотистого стафилококка, т. к. соотношение в активности для отдельных препаратов такое же, как и в отношении других подопытных грамположительных бактерий. Наиболее активными оказались пенициллины XXI, XLIII, XII, XL. Выявлена корреляция между структурой и антибактериальным действием в изучаемом ряду полусинтетических пенициллинов, а именно, пенициллины незамещенных двухосновных карбоновых кислот, в основном, менее активны, чем их замещенные аналоги. Особенно наглядно это видно на примере янтарной кислоты.

В отношении адаптированного к бензилпенициллину варианта золотистого стафилококка (шт. 209 р) синтезированные пенициллины не активны. Некоторые пенициллины в 4 раза активнее, чем бензилпенициллин в отношении пенициллиназообразующих устойчивых стафилококков.

Пенициллины, йодометрическая активность которых выше 500 ед/мг, инактивировались стафилококковой пенициллиназой и изучались на кислотостойкость.

Из изученных пенициллинов производных двухосновных карбоновых кислот медленнее всех инактивируются производные адипиновой кислоты. Все гидролизованные пенициллины этой кислоты в той или иной степени обладают большей устойчивостью к действию стафилококковой пенициллиназы, чем бензилпенициллин. Наиболее устойчивы пенициллины IX и XL. Они разлагаются в количестве 12 (0,2÷23,8) и 11 (2÷27) единиц в час. В тех же условиях разлагается 60 единиц бензилпенициллина. Устойчивость других производных адипиновой кислоты несколько меньше, но тем не менее и они устойчивее бензилпенициллина. Так скорость гидролиза пенициллинов VI, XLIV, XXVIII, XVI равна 22,3 (13,8÷30,8), 21,5 (4,2÷47,2), 29,6 (5,5÷53,7), 31,6 (17,8÷45,4), 38,9 (27,1÷50,7) единиц за час, соответственно.

Из пенициллинов производных глутаровой кислоты наиболее устойчив пенициллин XXXIX, скорость гидролиза которого 28,2 (3,2÷53,2) единиц за час. Другие инактивированные пенициллины этой кислоты VIII, XI, XLIII разлагаются со скоростью 57,9 (57÷58,8), 55,1 (29÷81,2), 57,6 (48,4÷66,8) единиц за час, соответственно.

Из шести инактивированных производных янтарной кислоты лишь пенициллин XXVI инактивировался в количестве 16,3 (9,9÷22,7) единиц за час. Скорость гидролиза остальных пенициллинов этой кислоты (I, IV, X, XXXVIII, XLII) порядка 40—80 единиц. Из производных малоновой кислоты активным оказался только пенициллин XXI: он в 2 раза устойчивее бензилпенициллина.

Стойкость большинства пенициллинов этой группы в кислой среде при pH 1,3 и 37° в водно-спиртовой среде сходна с таковой бензилпенициллина. Период их полураспада 2—4 минуты. Наиболее стабильными пенициллинами этой группы оказались пенициллины I и XXXII с продолжительностью полураспада 20—30 минут.

Максимальная переносимая доза полученных пенициллинов при однократном внутривенном введении мышам находится в интервале 1000—2000 мг/кг.

### Экспериментальная часть

Физические константы полученных нами производных малоновой, янтарной, глутаровой кислот соответствуют литературным данным [8].

Диэтиловый эфир  $\alpha$ -метилбензилкарбэтоксипутилмалоновой кислоты получен из диэтилового эфира  $\alpha$ -метилбензилмалоновой кислоты, синтезированного по описанной в литературе методике [7]—взаимодействием.

$\gamma$ -хлормасляной кислоты с литийгидридом, а затем этиловым эфиром. Выход 70%. Т. кип. 178—9°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4911. Найдено %: С 66,50; Н 8,24.  $C_{21}H_{30}O_6$ . Вычислено %: С 66,64; Н 7,99.

Аналогично получен диэтиловый эфир  $\alpha$ -этилбензилкарбэтоксibuтилмалоновой кислоты с выходом 76%. Т. кип. 186—7°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4859. Найдено %: С 67,65; Н 8,52.  $C_{22}H_{32}O_6$ . Вычислено %: С 67,32; Н 8,21.

*$\alpha$ -Метилбензиладипиновая кислота.* При гидролизе диэтилового эфира  $\alpha$ -метилбензилкарбэтоксibuтилмалоновой кислоты 10%-ным водно-спиртовым раствором едкого натра получена  $\alpha$ -метилбензилкарбэтоксibuтилмалоновая кислота с т. пл. 118—119°, которая в дальнейшем была подвергнута декарбоксилированию нагреванием при 180—190° в течение 2 часов. Полученная  $\alpha$ -метилбензиладипиновая кислота перекристаллизована из смеси бензол-петролейный эфир. Выход 80%, т. пл. 64—65°. Найдено %: С 67,30; Н 7,54.  $C_{14}H_{18}O_4$ . Вычислено %: С 67,18; Н 7,24. Аналогично получена  $\alpha$ -этилбензиладипиновая кислота с выходом 86%, т. пл. 141°. Найдено %: С 67,96; Н 7,85.  $C_{15}H_{20}O_4$ . Вычислено %: С 68,12; Н 7,62. Т. пл.  $\alpha$ -этилбензилкарбэтоксibuтилмалоновой кислоты—163°.

*Ангидрид  $\alpha$ -метилбензиладипиновой кислоты* получен с выходом 72% действием уксусного ангидрида, взятого из расчета 2 молей ангидрида на моль кислоты. Т. кип. ангидрида  $\alpha$ -метилбензиладипиновой кислоты—192—5°/1 мм. Найдено %: С 72,45; Н 7,25.  $C_{14}H_{16}O_3$ . Вычислено %: 72,39; Н 6,94. Т. пл. аналогично полученного ангидрида  $\alpha$ -этилбензиладипиновой кислоты—47—9°. Найдено: С 73,15; Н 7,50.  $C_{15}H_{18}O_3$ . Вычислено %: С 73,10; Н 7,77.

Полученные ангидриды представляют собой тягучие, труднокристаллизующиеся вещества.

*Метилловый эфир  $\alpha$ -метилбензиладипиновой кислоты* получен взаимодействием ангидрида  $\alpha$ -метилбензиладипиновой кислоты с метиловым спиртом с использованием небольшого количества концентрированной серной кислоты с выходом 38%, т. кип. 152°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4980. Найдено %: С 68,35; Н 7,35.  $C_{15}H_{20}O_4$ . Вычислено %: С 68,12; Н 7,62. Метилловый эфир  $\alpha$ -этилбензиладипиновой кислоты получен аналогично с выходом 35%. Т. кип. 158/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5008. Найдено %: С 69,20; Н 7,55.  $C_{16}H_{22}O_4$ . Вычислено %: С 69,04; Н 7,86.

*Карбокси-, карбалкоккси-, 2-аралкилзамещенные карбокси-, карбалкокксиалкилпенициллины.* IА. Суспензию 4,32 г (0,02 моля) 6-АПК в 12 мл диметилформамида и 9 мл триэтиламина перемешивают 2 часа при 0°, затем прибавляют в течение 10 минут 0,02 моля ангидрида соответствующей дикарбоновой кислоты, перемешивают 30 минут при 0° и 2 часа при комнатной температуре. К реакционной смеси добавляют 50 мл воды, затем экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку отбрасывают, а водный слой охлаждают до 7°, добавляют к нему 100 мл эфира, подкисляют 1 н соляной кислотой до рН 2. Эфирный слой отделяют, подкисленный водный слой экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают ледяной водой, встряхивают с безводным сульфатом натрия и углем. Из эфирного экстракта пенициллин извлекают дроб-



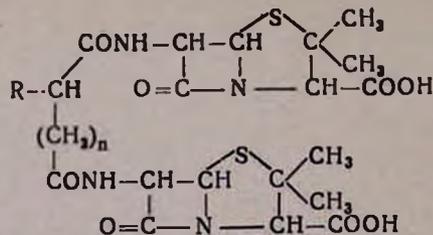
Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
XIV	$C_2H_5$	H	1	71	65—67	$C_{14}H_{10}N_2O_8S$	8,14	7,87	9,31	9,30	0,82	3,12
XV	$C_2H_5$	H	2	68	94—96	$C_{15}H_{20}N_2O_8S$	7,81	8,12	8,93	8,65	0,77	0,78
XVI	$C_2H_5$	H	3	56	117—119	$C_{16}H_{24}N_2O_8S$	7,52	7,25	8,60	8,55	0,68	0,19
XVII	$CH_3$	$C_6H_5CH_2$	0	59	87—89	$C_{19}H_{22}N_2O_8S$	6,94	7,25	7,94	8,25	0,76	0,48
XVIII	$CH_3$	$C_6H_5CH_2$	1	79	95—97	$C_{20}H_{24}N_2O_8S$	6,66	6,45	7,62	7,92	0,74	0,90
XIX	$CH_3$	$C_6H_5CH_2$	2	65	82—85	$C_{21}H_{26}N_2O_8S$	6,44	6,75	7,37	7,38	0,78	0,39
XX	$CH_3$	$C_6H_5CH_2$	3	69	100—102	$C_{22}H_{28}N_2O_8S$	6,27	6,50	7,14	6,83	0,81	0,78
XXI	$CH_3$	$C_6H_5CHCH_3$	0	70	104—106	$C_{20}H_{24}N_2O_8S$	6,66	6,78	7,62	7,43	0,85	<0,01
XXII	$CH_3$	$C_6H_5CHCH_3$	1	78	116—118	$C_{21}H_{26}N_2O_8S$	6,44	6,15	7,37	7,55	0,78	1,56
XXIII	$CH_3$	$C_6H_5CHCH_3$	2	65	84—86	$C_{23}H_{28}N_2O_8S$	6,27	6,48	7,14	6,98	0,74	0,78
XXIV	$CH_3$	$C_6H_5CHCH_3$	3	70	76—78	$C_{23}H_{30}N_2O_8S$	6,05	6,28	6,93	6,65	0,77	0,78
XXV	$CH_3$	$C_6H_5CHC_2H_5$	0	72	108—110	$C_{21}H_{26}N_2O_8S$	6,44	6,13	7,37	7,56	0,80	0,19
XXVI	$CH_3$	$C_6H_5CHC_2H_5$	1	66	97—99	$C_{22}H_{28}N_2O_8S$	6,27	6,12	7,14	6,85	0,86	0,07
XXVII	$CH_3$	$C_6H_5CHC_2H_5$	2	78	79—81	$C_{23}H_{30}N_2O_7S$	6,05	6,25	6,93	7,20	0,81	0,39
XXVIII	$CH_3$	$C_6H_5CHC_2H_5$	3	65	84—86	$C_{24}H_{32}N_2O_8S$	5,87	5,57	6,72	7,08	0,70	0,07

<sup>1</sup> Плавятся с разложением.

<sup>2</sup> Носитель — аптечный тальк, система: бутанол—эфир—ацетон—вода (14—4,5—4,5—5).

Таблица 2



№ препара- тов	R	n	Выход, %	Т. пл., °C <sup>1</sup>	Молекулярная формула	А н а л и з, %				R <sub>f</sub> <sup>2</sup>	Минимальная бактериоста- тическая кон- центрация, (мкг/мл) Staph. aureus 209 p
						N		S			
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		
XXIX	H	0	63	122—124	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	11,19	10,84	12,81	12,53	0,64	>7,80
XXX	H	1	53	84—86	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	10,88	10,52	12,45	12,21	0,80	62,50
XXXI	H	2	54	88—90	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	10,59	10,32	12,12	11,87	0,78	15,60
XXXII	H	3	57	105—107	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	10,03	9,75	11,81	11,53	0,73	0,78
XXXIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	0	46	135—137	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	9,49	9,15	10,85	10,55	0,87	0,24
XXXIV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	1	61	101—103	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	9,28	8,92	10,60	10,51	0,80	12,50
XXXV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	2	60	96—98	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	9,05	8,74	10,36	9,98	0,81	3,90
XXXVI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	3	77	104—106	C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	8,84	9,15	10,13	9,85	0,82	3,90
XXXVII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHCH <sub>3</sub>	0	66	142—144	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	9,28	8,93	10,60	10,82	0,85	0,48
XXXVIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHCH <sub>3</sub>	1	63	126—128	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	9,05	8,87	10,36	10,55	0,86	0,12
XXXIX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHCH <sub>3</sub>	2	67	110—112	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	8,84	9,15	10,13	9,82	0,83	0,09
XL	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHCH <sub>3</sub>	3	69	118—120	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	8,66	8,36	9,91	10,55	0,84	0,02
XLI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	58	135—137	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	9,05	9,17	10,36	9,92	0,79	0,24
XLII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	56	114—116	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	8,84	8,52	10,13	9,70	0,74	0,06
XLIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	64	128—130	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	8,66	8,86	9,91	10,25	0,70	0,02
XLIV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	68	108—110	C <sub>31</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	8,47	8,25	9,70	10,05	0,72	0,09

<sup>1</sup> Плавятся с разложением.<sup>2</sup> Носитель—аптечный тальк, система: бутанол—эфир—ацетон—вода (14—4, 54,5—5).

ным добавлением 8%-ного водного раствора бикарбоната натрия до pH 6,5—7 в водном слое. Последний отделяют, экстрагируют эфиром и подвергают лиофильной сушке. Полученный кристаллический остаток растирают с абсолютным эфиром. Для определения некоторых физикохимических констант небольшую часть натриевой соли повторно переводят в пенициллин-кислоту, эфирный экстракт упаривают при пониженном давлении и остаток кристаллизуют из лигроина (табл. 1). IB. Раствор 0,025 моля соответствующего моноэфира дикарбоновой кислоты в 50 мл абсолютного ацетона охлаждают до 0°, прибавляют 2,6 г (0,026 моля) триэтиламина в 25 мл абсолютного ацетона, а затем по каплям при перемешивании раствор 3,1 г (0,028 моля) хлорэтилформиата в 35 мл абсолютного ацетона. Перемешивание продолжают еще 30 минут при той же температуре и 2 часа при комнатной. Фильтруют и фильтрат добавляют к смеси, состоящей из 250 мл водного раствора, 6,75 г бикарбоната натрия, 5,4 г (0,025 моля) 6-АПК и 125 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивают 3 часа, затем экстрагируют эфиром. Отбросив эфирную вытяжку, охлажденный до 7° водный слой подкисляют 1*n* соляной кислотой до pH 2. Выделившуюся пенициллин-кислоту извлекают эфиром, дальнейшее выделение натриевой соли пенициллина, очистку и сушку производят аналогично вышеописанному (табл. 1).

*Карбоксиалкилен-, 2-аралкилзамещенные карбоксиалкилендипенициллины.* К раствору 0,01 моля соответствующей исходной дикарбоновой кислоты в 50 мл абсолютного ацетона при 0° в течение 20—25 минут прибавляют 4,2 мл безводного триэтиламина и 2,17 г (0,02 моля) этилхлорформиата в 40 мл ацетона, перемешивают 30 минут при 0° и добавляют 4,32 г (0,02 моля) 6-АПК, переведенной в натриевую соль, в воде. Реакционную смесь перемешивают 4 часа при комнатной температуре, затем охладив ее до 10°, экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют при 0° 2*n* раствором серной кислоты до pH 2,5—3 и эфиром извлекают выделившуюся дипенициллин-кислоту (табл. 2). Дальнейшая обработка проведена аналогично вышеописанному.

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿԻՍԱՍԻՆՔԵՏԻԿ ՊԵՆԻՑԻԼԻՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VI. ՄԻ ՔԱՆԻ ՉՏԵՂԱԿԱՎԱՍՏ, 2-ԱՐԱԿԻԼՆԵՂԱԿԱՎԱՍՏ ԿԱՐՔՈՔՍԻՆ, ԿԱՐՔԱԿ-ՕՔՍԻԱԿԻԼՊԵՆԻՑԻԼԻՆՆԵՐ ԵՎ ԴԻՊԵՆԻՑԻԼԻՆՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵԶՈՅԱՆ,

Մ. Գ. ՑԻՆԿԵՐ, Է. Ս. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, ՅՈՒ. Զ. ՏԵՐ-ՋԱՔԱՐՅԱՆ,  
Շ. Գ. ՕՂԱՆՅԱՆ, Շ. Լ. ՄԵԶՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հակամիկրոբային ազդումը յորոշելու և կառուցվածքի ու կենսաբանական հատկությունների միջև եղած կապը ուսումնասիրելու նպատակով մի քանի ալիֆատիկ երկհիմն թթուների անհիդրիդներով և խառը անհիդրիդներով 6-ա-

մինապենիցիլինաթթվի (6-ԱՊԹ) ացիլամաք ստացված են կիսասինթետիկ մոնո-, դի- և էսթերապենիցիլիններ (I, II):

(I) պենիցիլինները ստացված են 6-ԱՊԹ նատրիումական աղի, համապատասխան դիկարբոնաթթուների անհիդրիդների ( $R=H$ ) և խառը անհիդրիդների ( $R=CH_3, C_2H_5$ ) փոխազդամաք, իսկ (II) պենիցիլինները՝ 6-ԱՊԹ և համապատասխան թթուների խառը անհիդրիդների փոխազդամաք:

Պարզված է, որ երկհիմն թթուներից ստացված պենիցիլինները բակտերիաստատիկ հատկություններ ունեն միայն գրամդրական բակտերիաների նրկատմամբ:

Ուսումնասիրված պենիցիլինների շարքում ի հայտ է բերված կախում (կորրելյացիա) նրանց հակաբակտերիալ ազդեցության և կառուցվածքի միջև՝ շտեղակալված երկհիմն թթուներից ստացված պենիցիլինները հիմնականում ավելի պակաս ակտիվ են, քան նրանց տեղակալված համանմանները: Ուսումնասիրված բոլոր պենիցիլինները քիչ թունավոր են թթվակայուն չեն: Պենիցիլինազայի ազդեցության նկատմամբ ամենակայունը ադիպինաթթվի ածանցյալներն են:

## INVESTIGATION IN THE FIELD OF SEMISYNTHETIC PENICILLINS

### VI. SOME NON-SUBSTITUTED, 2-ARALKYLSUBSTITUTED CARBOXY-, CARBALKOXYALKYLPENICILLINS AND DIPENICILLINS

**A. L. MNJOYAN**, M. G. ZINKER, E. S. MKRTCHIAN, Yu. Z. TER-ZACHARIAN  
Sh. G. OGANYAN, Sh. L. MNJOYAN

6-Aminopenicillanic acids (6-APA), has been subjected to acylation by some aliphatic dicarboxylic acid anhydrides and mixed anhydrides, and a series of new mono-, di- and esteropenicillins have been obtained.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. 885. 424, (1961) [С. А., 57, 3449 (1962)].
2. Франц. пат. 1. 344. 029, (1963) [С. А. 60, 8037 (1964)].
3. А. Л. Мнджоян, М. Г. Цинкер, Э. С. Мкртчян, Ю. З. Тер-Захарян, Ш. Г. Оганян, Хим. фарм. ж., 5, № 3, 5 (1970); 5, № 5, 15 (1970).
4. Англ. пат. 967. 890, (1964) РЖХ, 13Н367П (1966).
5. С. Alfred, W. Hoover, R. John, Пат. США 3.041.332 (1962); [С. А., 57, 15117 (1962)].
6. Англ. пат. 885. 425 (1961) [С. А. 57, 3449 (1962)]; Англ. пат. 967. 542 (1964) [РЖХ 15Н351П (1966)].
7. О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 15, 371 (1962); О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян и другие, Арм. хим. ж., 19, 728 (1966).
8. D. H. Hey, J. Honeyman, D. H. Kohn, W. J. Peol, J. Chem. Soc., 1953, 2021; Kare Heinz Bolzfe, Karlheiz Heidenblufh, Chem. Ber., 92, 982 (1959); Koji Oka, Vaku-gaku Zasshi, 81, 882 (1961). [С. А., 55, 24657с (1961)]; Tadashi Nakajinva, Ikuo Yamade, Koshi Matuda, Sacl Suga, Kana Zo-Wa-Doiga-ku Koga-Kubu Kyo, 3, 494 (1965); [С. А., 63, 16169e (1965)].

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.754+547.756:

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

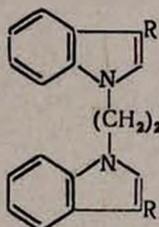
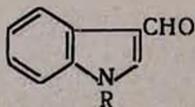
ХХХІХ. 1-ЗАМЕЩЕННЫЕ ИНДОЛЫ И ИНДОЛ-3-АЛЬДЕГИДЫ

Г. Л. ПАПАЯН и Л. С. ГАЛСТЯН

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

Поступило 8 XII 1971

В целях синтеза разных производных индола по способу [1] из индол-3-альдегида и хлорангидридов фенилуксусной и β-фенилпропионовой кислот получены альдегиды I и II, а из метилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты—1-(карбметоксибензил)-индол-3-альдегид (III), превращенный омылением в 1-(карбоксибензил)-индол-3-альдегид (IV). С бромистым этиленом индол-3-альдегид образовал 1,2-этилен-N,N'-бис-индол-3-альдегид (V), охарактеризованный также в виде динитровинильного производного VI.



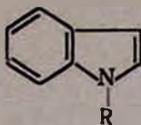
I, R =  $\text{OCCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; II, R =  $\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ;

III, R =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCOOCH}_3$ ; IV, R =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCOO.H}$ .

V, R = CHO; VI, R =  $\text{CH}=\text{CHNO}_2$ ; VII, R =  $\text{CH}=\text{NNO}_2$



Полученный из V и тубазида гидразидогидразон (VII), представляющий собой бис-аналог имеющего высокую противотуберкулезную активность ранее синтезированного производного индол-3-альдегида [2], показал значительно более низкую активность. Алкилированием индольного азота получен 1-карбметоксибензилиндол (VIII), а омылением последнего—соответствующая кислота (IX)



VIII,  $R = C_6H_5CH_2COOCH_3$ ; IX,  $R = C_6H_5CH_2COOH$ .

По сравнению с производными индол-3-альдегида выход IX был низким.

### Экспериментальная часть

*1-Фенацилиндол-3-альдегид (I)*. Смесь 3,7 г (0,025 моля) индол-3-альдегида, 4 г (0,025 моля) хлорангидрида фенилуксусной кислоты, 3,6 г сухого поташа и 10 мл ДМФА нагревают на колбонагревателе 6 часов. После обычной обработки получают 4,2 г (62,56%) I. Т. пл. 174—175°. Найдено %: С 77,60; Н 5,50; N 6,03.  $C_{17}H_{13}NO_2$ . Вычислено %: С 77,57; Н 4,94; N 5,33.

*1-β-Фенилпропионилиндол-3-альдегид (II)*. Смесь 3,7 г (0,025 моля) индол-3-альдегида, 2,8 г (0,025 моля) хлорангидрида β-фенилпропионовой кислоты, 3,6 г сухого поташа, 7 мл ДМФА нагревают на колбонагревателе 6 часов. Выход 4,1 г (58,57%). Т. пл. 186—188°. Найдено %: С 77,71; Н 5,61; N 5,50.  $C_{18}H_{15}O_2N$ . Вычислено %: С 78,00; Н 5,41; N 5,05.

*1,2-Этилен-N,N'-бис-индол-3-альдегид (V)*. Смесь 1,45 г (0,01 моля) индол-3-альдегида, 0,9 г (0,005 моля) бромистого этилена, 1,35 г сухого поташа и 10 мл ДМФА нагревают на колбонагревателе 6 часов. Выход 2,56 г (81,4%). Т. пл. 155—156°. Найдено %: С 75,42; Н 5,50; N 8,98.  $C_{20}H_{16}N_2O_2$ . Вычислено %: С 75,94; Н 5,06; N 8,86.

*Динитровинильное производное альдегида V (VI)*. Смесь 5,7 г (0,018 моля) V, 25 мл нитрометана и 3,1 г уксуснокислого аммония нагревают на водяной бане 1 час. По охлаждению выделяются кристаллы нитровинила с т. пл. 235—237°. Выход 4,2 (58,0%). Найдено %: С 65,70; Н 4,74; N 13,16.  $C_{22}H_{18}N_4O_4$ . Вычислено %: С 65,67; Н 4,47; N 13,93.

*Изоникотиноилгидразон 1,2-этилен-N,N'-бис-индол-3-альдегида (VII)*. Смесь 3,2 г (0,01 моля) V, 2,8 г (0,02 моля) гидразида изоникотиновой кислоты, 0,5 мл пиперидина, 0,5 мл ледяной уксусной кислоты в 30 мл бензола нагревают на колбонагревателе 10 часов с водоотделителем. Продукт растворяют в бензоле и осаждают петролевым эфиром. Т. пл. 226—228°. Выход 4,2 г (75,0%). Найдено %: N 20,22.  $C_{32}H_{26}N_6O_2$ . Вычислено %: N 20,02.

*1-α-Карбметоксибензил-индол-3-альдегид (III)*. Смесь 2,9 г (0,02 моля) индол-3-альдегида, 4,6 г (0,02 моля) метилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты, 2,8 г сухого поташа и 20 мл ДМФА нагревают на колбонагревателе 6 часов. После охлаждения добавляют измельченный лед. Продукт растворяют в бензоле и осаждают петролевым эфиром. Выход 3,2 г (54,66%). Т. пл. 108—109°. Найдено %: С 73,33; Н 5,06; N 4,80.  $C_{18}H_{15}NO_3$ . Вычислено %: С 73,71; Н 5,12; N 4,78.

*1-α-Карбоксибензил-индол-3-альдегид (IV)*. Смесь 2,9 г (0,01 моля) III в спирте и 0,5 г спиртового раствора едкого натра нагревают 6 часов на водяной бане. Выход кислоты 1,7 г (64,88%). Т. пл. 117—118°. Найдено %: С 73,58; Н 5,20; N 4,57.  $C_{17}H_{13}NO_3$ . Вычислено %: С 73,12; Н 4,65; N 5,01.

Аналогично получен 1-карбметоксибензилиндол (VIII). Выход 45,0%; т. пл. 109—110°. Найдено %: С 76,74; Н 6,02; N 5,54.  $C_{17}H_{15}NO_2$ . Вычислено %: С 76,98; Н 5,66; N 5,28.

*1-Карбоксибензилиндол (IX)*. Выход 53,8%; т. пл. 89—90°. Найдено %: С 75,98; Н 5,52; N 5,57.  $C_{16}H_{13}NO_2$ . Вычислено %: С 76,50; Н 5,18; N 5,57.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Kallr, S. Szara. J. Med. Chem., 9, 793 (1966).
2. А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папоян, Синт. гет. соед., вып. IV, стр. 38, 1959.

## АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ. ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК. 543.545+546.23+546.24+546.59

## ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЗОЛОТА (III),  
СЕЛЕНА (IV) И ТЕЛЛУРА (IV) НА БУМАГЕ

Д. С. ГАЙБАКЯН и Р. Т. ЕГИКЯН

Ереванский государственный университет

Методом высоковольтной электрохроматографии на бумаге исследована миграция ионов золота (III), селена (IV) и теллура (IV).

В качестве электролитов применялись растворы винной, лимонной и щавелевой кислот, а также водные и солянокислые растворы калиевых солей указанных кислот различной концентрации.

При изученных концентрациях кислот зона ионов золота (III) образует вытянутые полосы длиной 40—55 мм с места нанесения. Снижение концентрации органических кислот систематически увеличивает пройденное расстояние ионов селена (IV). Максимальная подвижность ионов теллура (IV) наблюдается при концентрации кислот 0,01—0,05 М. Зоны теллура (IV) в растворах щавелевой и частично лимонной кислот перемещаются к катоду, а в винной кислоте—к аноду.

Начиная со стартовой линии, ионы золота (III) в растворах солей винной, лимонной и щавелевой кислот образуют размытые зоны. Максимальная подвижность рассматриваемых ионов наблюдается при концентрации 0,001—0,01 М. У селена (IV) зоны ионов имеют компактные формы, вытянутые только в разбавленных растворах указанных электролитов. Ионы же теллура (IV) в растворах лимоннокислого калия перемещаются сравнительно мало; хорошо перемещаются они в растворах виннокислого калия, а при применении в качестве электролита раствора соли щавелевой кислоты ионы теллура (IV) остаются на месте нанесения.

При применении в качестве электролита солянокислых растворов щавелевокислого, виннокислого и лимоннокислого калия ионы золота (III) перемещаются или к аноду, или же остаются на месте нанесения. В разбавленных растворах соляной кислоты в присутствии 0,01 М концентрации солей комплексообразующих лигандов ионы селена перемещаются к аноду. При повышении концентрации кислоты в интервале 0,25—2,0 М HCl они перемещаются к катоду, что указывает на положительный заряд образуемых ионов селена (IV). Ионы теллура (IV) в таких средах

образуют положительно заряженные ионы, перемещающиеся к катоду. Высокая концентрация соляной кислоты (4 М) препятствует перемещению ионов.

Полученные данные дают возможность выбирать подходящие условия для разделения смесей ионов золота (III), селена (IV) и теллура (IV).

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ  
Регистрационный номер — 4426 — 72 Деп.  
от 15 июня 1972 г.

Рис. 1, табл. 3, библиографических ссылок 13  
Поступило 8 XII 1971

УДК. 546.135+546.683

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДНОГО  
 АЦИДОКОМПЛЕКСА ТАЛЛИЯ (III) С КРАСИТЕЛЯМИ  
 АКРИДИНОВОГО РЯДА—АКРИДИНОВЫМ  
 ОРАНЖЕВЫМ И АКРИФЛАВИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, В. Ж. АРЦРУНИ и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Исследовано взаимодействие хлороталлат-аниона с основными красителями акридинового ряда: акридиновым оранжевым и акрифлавином.

В качестве экстрагентов для образующихся соединений таллия исследуемыми красителями были испробованы различные органические растворители. Для извлечения соединения  $TlCl_4^-$  с акридиновым оранжевым в качестве экстрагента был использован бутилацетат, а для аналогичного соединения с акрифлавином—дихлорэтан.

Оптимальная кислотность водной фазы рН 1,0—3,0 HCl для акридинового оранжевого и рН 2,0—1,0 HCl в случае с акрифлавином. Максимум на кривой светопоглощения бутилацетатного и дихлорэтанового экстракта наблюдается при 495 и 460 нм, соответственно.

Практически количественное извлечение таллия (III) в бутилацетатную и дихлорэтановую фазу достигается однократной экстракцией при отношении объемов водной и органической фаз 1:1. Оптимальная концентрация реагентов акридинового оранжевого и акрифлавина равна  $6,4 \cdot 10^{-5}$  и  $9,0 \cdot 10^{-5}$  М, соответственно.

Средние значения кажущегося мольного коэффициента погашения бутилацетатных и дихлорэтановых экстрактов одинаковы ( $\epsilon = 65000$ ).

Методами изомольных серий, сдвига равновесий и прямой линии было установлено, что хлороталлат-анион взаимодействует с катионами красителей акридинового оранжевого и акрифлавина в мольном отношении 1:1.

В оптимальных условиях образования исследуемых ионных ассоциатов было изучено влияние некоторых сопутствующих и посторонних ионов на экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств таллия.

Разработан метод экстракционно-фотометрического определения таллия в таллийсодержащих образцах акридиновым оранжевым.

Полный текст статьи депонирован  
 в ВИНТИ

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 16

Регистрационный номер—4422—72 Деп.  
 от 7 июня 1972 г.

Поступило 24 XII 1971

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

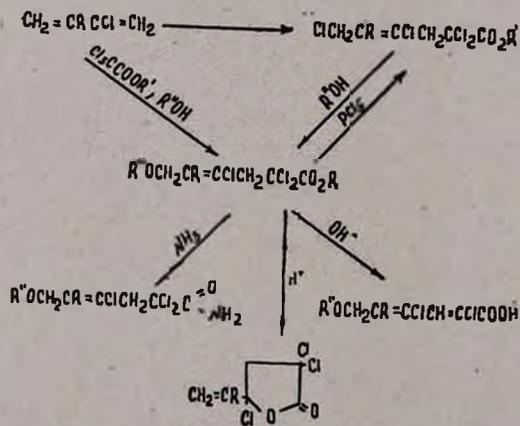
III. РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЭФИРОВ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ К 2-ХЛОР- и 2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕНАМ-1,3. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ГЕКСЕНОВЫХ КИСЛОТ

Ш. О. БАДАНЯН, А. Н. СТЕПАНЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

В работе показано, что эфиры трихлоруксусной кислоты в ацетонитриле легко вступают в реакцию присоединения с хлорсодержащими диенами: 2-хлорбутадиеном-1,3 I ( $R=H$ ) и 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 II ( $R=Cl$ ), приводя к образованию полигалогенгексеновых кислот III ( $R=H, Cl$ ). Эта реакция катализируется соединениями одновалентной меди (в частности закисью меди), которые, как известно, являются хорошими переносчиками цепи.

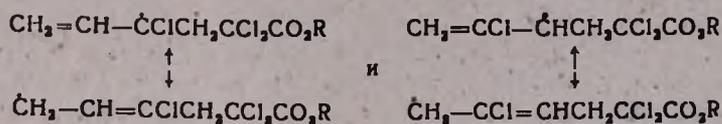
Интересно то обстоятельство, что при замене ацетонитрила на протонный растворитель (метиловый или этиловый спирты) продуктом реакции хлоропрена становятся эфиры алкоксигексеновых кислот III ( $R=H$ ). Последние образуются либо сольволизом аллильного хлора промежуточных эфиров полигалогенгексеновых кислот II ( $R=H$ ) (как показано специальным опытом), либо в результате окислительно-восстановительной реакции [1]. В случае же 2,3-дихлорбутадиена, независимо от вида растворителя, продуктами реакции являются эфиры полихлоргексеновых кислот III ( $R=Cl$ ). Этот факт, а также безуспешные попытки превратить эфиры II ( $R=Cl$ ) непосредственно в соответствующие алкоксипроизводные III ( $R=Cl$ ), по-видимому, можно объяснить появлением галогена у  $\beta$ -углеродного атома аллильной системы, что, по всей вероятности, затрудняет реакцию сольволиза.



Присоединение эфиров трихлоруксусной кислоты к диенам обычно протекает с удовлетворительными выходами. Однако в случае дихлорбутадиена он не превышает 20—22% вследствие полимеризации диена.

В ИК спектрах полученных соединений (II и III) имеются интенсивные полосы поглощения, характерные для карбинола (1730—1738  $\text{см}^{-1}$ ), изолированной двойной связи (1641—1650, 901, 885, 810) и совершенно отсутствуют частоты, характерные для незамещенного винила. Эти данные подтверждают строение, приписываемое эфирам гексеновых кислот.

Направление присоединения эфиров трихлоруксусных кислот к хлоропрену можно предсказать, если учесть не только реакционную способность образовавшихся промежуточных радикалов, но и относительную устойчивость. Сравнение указанных свойств промежуточных радикалов



(А и В) показывает, что направление реакции определяется образованием более стабильного радикала А.

Эфиры галогенгексеновых кислот, а также их алкоксипроизводные при взаимодействии с концентрированной серной кислотой легко превращаются в  $\gamma$ -винилбутиролактон. Наличие в ИК спектрах полос поглощения в области 1770, 3095, 980, 910, 1650 и 1220  $\text{см}^{-1}$  подтверждают строение не только лактона (VI), но и исходных соединений (II, III).

Соединение III под действием аммиака превращается в соответствующий амид, гидролиз же III протекает с одновременным отщеплением молекулы хлористого водорода и образованием алкоксидиеновых кислот.

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ  
Регистрационный номер—4421—72 Деп.  
от 7 июня 1972 г.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2

Поступило 24 IX 1970

УДК 66.011+66.048.3+678.744.422

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ПАРОВ В ТАРЕЛЬЧАТЫХ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОННАХ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ВИНИЛАЦЕТАТА-СЫРЦА

В. К. БОЯДЖЯН, А. П. САЯДЯН, С. С. ОВСЕПЯН и В. А. ДАДОЯН

Ереванский отдел научно-производственного объединения «Пластполимер»

На тарельчатой ректификационной колонне-стенде непрерывного действия с диаметром 410 мм и числом тарелок 10 определена зависимость изменения коэффициента полезного действия тарелок от скорости паров в свободном сечении колонны при ректификации смеси продуктов синтеза винилацетата: винилацетат—уксусная кислота и смеси ацетальдегида, винилацетата и уксусной кислоты.

На основании полученных экспериментальных данных определены оптимальные скорости паров в тарельчатых ректификационных колоннах и КПД тарелок при разделении винилацетата-сырца, полученного из ацетилен и уксусной кислоты.

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ  
Регистрационный номер—4425—72 Деп.  
от 15 июня 1972 г.

Табл. 1, рис. 5, библ. ссылок 13

Поступило 14 IV 1971

Ըճգեանու: և փիգիկական քիմիա

- Ազատյան Վ. Վ., Գյուլբեկյան Ժ. Խ., Նալբանդյան Ա. Բ., Ռոմանովիչ Լ. Բ. — Աջե-  
տանի հետ ջրածնի և թթվածնի առումների սեպկցիայի կինետիկան . . . . . 727
- Վարդապետյան Օ. Հ., **Չալիկյան Հ. Հ.**, Խաչատրյան Ս. Ա. — Դիմեթիլֆորմ-  
միզում բնորոշ գերօքսիդի և պերօքսիդի միջև կոմպլեքսազայացման մասին 735

Անօրգանական և անօրգանական քիմիա

- Ռաբայան Հ. Գ., Չքյան Գ. Ս., Փանոսյան Գ. Ս., Դերձյան Բ. Ա. — Մծմբական թթվի  
հետ երկաթի և պղնձի օքսիդների փոխազդման կինետիկան . . . . . 740
- Ռաբայան Ս. Գ., Հարությունյան Ա. Մ., Բալայան Մ. Ա. — Նատրիումի հիդրոմեթա-  
սիլիկատի մակերևութի վրա  $Fe^{2+}$  և  $Fe^{3+}$  ազոտրման ուսումնասիրությունն 746
- Հանարյան Գ. Ս., Թառայան Վ. Մ. — Ցերերումի ամպերաչափական որոշում մերկու-  
րոպերով . . . . . 753

Օրգանական քիմիա

- Պողոսյան Ա. Ա., Շիրինյան Մ. Ս., Նազարյան Ա. Ա., Մկրյան Գ. Մ — Չհաղեցած ու-  
ղիկալնեթով եթերների քիմիա: XXIII. Ալիլիլթրոմեթիլեթերների միացում  
1-քլորբուտեն-2-ին: 3-Ալիլօքսիմեթիլ 1,3-բուտադիենների օսացում . . . . . 758
- Չալիկյան Մ. Գ., Հարությունյան Վ. Ս., Պողոսյան Ս. Բ., Շանխարունի Ռ. Կ., Դանդ-  
յան Մ. Տ. —  $\alpha$ -Ալիլիլ- $\alpha$ -ացետալիլուտարթթուների էսթերների սինթեզ և  
նրանց մի քանի փոխարկումները . . . . . 763
- Ղազարյան Շ. Հ., Չալիկյան Մ. Գ., Դանդյան Մ. Տ. —  $\gamma$ -Ացետիլ- $\gamma$ -կարբեթօքսի և  
և կապրիլթթվի սինթեզ և նրանց մի քանի փոխարկումները . . . . . 773
- Ղազարյան Շ. Հ., Լուսուկյան Կ. Կ., Չալիկյան Մ. Գ., Դանդյան Մ. Տ. —  $\alpha$ -Ֆենիլիդո-  
պրոպիլ- $\alpha$ -կարբեթօքսի- $\gamma$ -ացետիլ- $\gamma$ -վալերալալաոնների սինթեզ և նրանց  
փոխարկումները . . . . . 777
- Մարգարյան Է. Ա., Վարդանյան Ս. Հ. — Հեապոտուլթյուններ բնորոշօքսանի անան-  
ցյալների բնագավառում: V. 1,4-Բենզոդիօքսանը պարթթվի մի քանի ամի-  
նաէսթերներ . . . . . 783
- Իրադյան Ռ. Ա., Ստեփանյան Ա. Ս., Հարայան Հ. Ա. — Սինթեզներ 4-ալիլօքսիբենզիլ-  
ցիանիդների հիման վրա . . . . . 787

- Մեջոյան Ա. Լ.** Պիրջանով Լ. Շ. — Մի քանի N-ալիլիլ-, դիալիլիլ-, հեպերիլեթիլ-  
N-էթիլնոմովերտարիլամինների սինթեզ . . . . . 794
- Կալդրիկյան Մ. Հ., Խեկոյան Ա. Վ., Հարոյան Հ. Ա. — Պերիմիդինի անանցյալներ:  
1-(պ-ալիլօքսիբենզիլիզին)ամինա-5,6-դիիդրո-2-թիոուրացիլների սինթեզ . 800

- Մեջոյան Ա. Լ.**, Ցինկեր Մ. Գ., Մկրտչյան Է. Ս., Տեր-Չաքարյան Յու. Չ., Օհանյան  
Շ. Գ., Մեջոյան Շ. Լ. — Հեապոտուլթյուններ կիսասինթետիկ պենիցիլինների  
բնագավառում: VI. Մի քանի չտեղակալված, 2-արալիլիտեղակալված կարբ-  
օքսի-, կարբալիլօքսիալիլպենիցիլիններ և դիպենիցիլիններ . . . . . 805

Կտրե հազորգումներ

- Պապյան Հ. Լ., Գալստյան Լ. Ս. — Ինզուլի անանցյալներ: XXXIX. 1-Տեղակալված  
ինզուլներ և ինզուլ-3-ալիլիզներ . . . . . 814

ԳԵՑԻԼԻՆՈՒՄ՝ զեպոմացված հոզվածների անօրգանական և օրգանական քիմիա

- Գալստյան Գ. Ս., Եղիկյան Ռ. Տ. — Հազվագյուտ տարրերի էլեկտրաբերմաստորա-  
ֆիա: Ոսկու(III), սելենի(IV) և տելուրի(IV) իոնների էլեկտրաբերմաստորա-  
ֆիական բաժանում թղթի վրա . . . . . 817

Հովսեփյան Ե. Ն., Արծրունի Վ. Ժ., Քառայան Վ. Մ. — Ազդեցիկության շարժիչ ներկայությունների ազդեցիկության նաբնջագույնի և ազդեցիկության հետ առնչումի ընդհանրացումը և արդյունքի փոխազդման ուսումնասիրություն . . . . .	819
Բաղանյան Շ. Հ., Ստեփանյան Ա. Ն., Գեորգյան Ա. Ա. — Չհագեցած միացությունների սեպտաների III, 2-Վուր-2,3-դիբրոբրոուազդիկեն-1,3-ներին եւ ընդհանրացումը և արդյունքի էսթերների միացման սեպտաները: Հալոգեն պարունակող հեքսենթթուների ածանցյալների մի քանի փոխարկություններ . . . . .	820
Բոյաշյան Վ. Կ., Սայադյան Ա. Գ., Հովսեփյան Ս. Ս., Դադոյան Վ. Ա. — Անզուս զինվածացման քամանման ժամանակ ափսոսվոր թորման աշատարակներում զուրդների օպտիմալ արտադրության որոշում . . . . .	822

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

### Общая и физическая химия

Азатян В. В., Гюлбекян Ж. Х., Налбандян А. Б., Романович Л. Б. — Кинетика реакции атомов водорода и кислорода с ацетоном . . . . .	727
Вартапетян О. А., <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Чалтыкян О. А.</span> , Хачатрян С. А. — О комплексобразовании между перекисью бензоила и пирридином в диметилформамиде . . . . .	735

### Неорганическая и аналитическая химия

Бабаян Г. Г., Чпян Г. С., Паносян Г. С., Дерзян К. А. — Кинетика взаимодействия окислов железа и меди с серной кислотой . . . . .	740
Бабаян С. Г., Арутюнян А. М., Балаян М. А. — Исследование адсорбции $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$ на поверхности кристаллов гидротетрасиликата натрия . . . . .	746
Амарян Г. С., Тараян В. М. — Амперометрическое определение церия меркурсолями . . . . .	753

### Органическая химия

Погосян А. А., Ширинян М. С., Назарян А. А., Мкрян Г. М. — Химия простых эфиров с ненасыщенными радикалами. XXIII. Присоединение алкилхлорметилловых эфиров к 1-хлорбутену-2, получение 2-алкоксиметилбутандиенов-1,3 . . . . .	758
Залинян М. Г., Арутюнян В. С., Погосян С. Б., Шахатуни Р. К., Дангян М. Т. — Синтез эфиров $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -ацетилглутаровых кислот и их некоторые превращения . . . . .	763
Казарян Ш. А., Залинян М. Г., Дангян М. Т. — Синтез и некоторые превращения $\gamma$ -ацетил- $\gamma$ -карбэтоксикапроновой и каприловой кислот . . . . .	772
Казарян Ш. А., Лулукиян К. К., Залинян М. Г., Дангян М. Т. — Синтез $\alpha$ -фенил(изопропил)- $\alpha$ -карбэтоксиг-ацетил- $\gamma$ -валеролактонов и их превращения . . . . .	777
Маркарян Э. А., Вартапетян С. О. — Исследования в области синтеза производных бензодиоксана. V. Некоторые аминозфиры 1,4-бензодиоксанусусной кислоты . . . . .	782
Ирадян М. А., Степанян А. С., Ароян А. А. — Синтезы на основе 4-алкоксибензилцианидов . . . . .	787
<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Мнджоян А. Л.</span> , Пирджанов Л. Ш. — Синтез некоторых N'-алкил-, диалкил-, гетерил-этил-N-этилгомовератриламинов . . . . .	794
Калдрикия М. А., Хекоян А. В., Ароян А. А. — Производные пиримидина. Синтез 1-( $n$ -алкоксибензилиден)-амино-5,6-дигидро-2-тиоурацилов . . . . .	800

<b>Миджоян А. Л.</b> , Цинкер М. Г., Мкртчян Э. С., Тер-Захарян Ю. З., Оганян Ш. Г., Миджоян Ш. Л. — Исследования в области полисинтетических пенициллинов. VI. Некоторые незамещенные 2-аралкилзамещенные карбокси-, карбалкоксиялкилпенициллины и дипенициллины . . . . .	805
---	-----

**Краткие сообщения**

Папаян Г. Л., Галстян Л. С. — Производные индола. XXXIX. 1-Замещенные индолы и индол-3-альдегиды . . . . .	814
--	-----

**Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ**

Гайбабян Д. С., Егикян Р. Т. — Электрохроматография редких элементов. Электрохроматографическое разделение ионов золота(III), селена(IV) и теллура(IV) на бумаге . . . . .	817
Овсепян Е. Н., Арируни В. Ж., Тараян В. М. — Изучение взаимодействия хлоридного ацидокомплекса таллия(III) с красителями акридинового ряда — акридиновым оранжевым и акрифлавином . . . . .	819
Бадянян Ш. О., Степанян А. Н., Геворкян А. А. — Реакции непредельных соединений. III. Реакция присоединения эфиров трихлоруксусной кислоты к 2-хлор- и 2,3-дихлорбутадиенам-1,3. Некоторые превращения производных галогенсодержащих гексеновых кислот . . . . .	820
Бояджян В. К., Саядян А. П., Овсепян С. С., Дадоян В. А. — Определение оптимальной скорости паров в тарельчатых ректификационных колоннах при разделении винилацетата-сырца . . . . .	822

**C O N T E N T S**

**General and Physical Chemistry**

Azatian V. V., Gulbekian G. Kh., Nalbandian A. B., Romanovitch L. B. — The Reactions of Hydrogen and Oxygen with Aceton . . . . .	727
Vartapetian O. H., <b>Chaltykian H. H.</b> , Khachaturian C. A. — On Complex Formation Between Benzoyl Peroxide and Pyridine in Dimethylformamide . . . . .	735

**Inorganic and Analytical Chemistry**

Babayan H. G., Tchtian G. S., Panossian G. S., Derzian K. A. — The Kinetics of the Reaction of Sulfuric Acid with the Oxydes of Copper and Iron . . . . .	740
Babayan S. G., Harutyunian A. M., Balayan M. A. — Studies on the Fe <sup>2+</sup> and Fe <sup>3+</sup> Adsorption on the Surface of Sodium Metasilicate Hydrate Crystals . . . . .	746
Hadjarlan K. S., Tarayan V. M. — Amperometric Determination of Cerium by Mercurousalts . . . . .	753

**Organic Chemistry**

Pogosian A. A., Shlrintan M. S., Nasarian A. A., Mkrian G. M. — Chemistry of Ethers with Unsaturated Radicals. XXIII. Addition of Alkylchloromethyl ethers to 1-chlorobuten-2. Preparation of 2-alkoxymethylbutadienes-1,3 . . . . .	758
Zalintan M. G., Arutunian V. S., Pogolian S. B., Schachatuny R. K., Dangyan M. T. — The Syntheses of $\alpha$ -alkyl- $\alpha$ -acetyl Glutaric Acids and Their Transformations . . . . .	763

<i>Kazarian Sh. A., Zallnlan M. G., Dangyan M. T.</i> — Synthesis and Some Conversion Reactions of $\gamma$ -acetyl- $\gamma$ -carboxycaproic and Caprylic acids . . . . .	702
<i>Kazarian Sh. A., Lulukyan K. K., Zallnlan M. G., Dangyan M. T.</i> — The Synthesis and Conversions of $\alpha$ -phenyl(isopropyl)- $\alpha$ -Carbomethoxy- $\gamma$ -acetyl- $\gamma$ -valerolactones . . . . .	777
<i>Markarian E. A., Vartanian S. O.</i> — Studies on the Synthesis of Benzodioxone Derivatives. V. Some Aminoethers of 1,4-Benzodioxone Acetic Acid . . . . .	782
<i>Iradlan M. A., Stepanian A. S., Aroyan A. A.</i> — Synthesis on the Bases of 4-alkoxybenzylcyanides . . . . .	787
<b>Mnjoyan A. L.</b> , <i>Pirjanov L. Sh.</i> — Synthesis of Some N'-alkyl-, dialkyl heterylethyl-N-ethylhomoveratrylamines . . . . .	794
<i>Kaldrikian M. A., Khekoian A. V., Aroyan A. A.</i> — Pyrimidine Derivatives. Synthesis of 1-(p-alkoxybenzylidene)amino-5,6-Dihydro-2-thiouracils . . . . .	800
<b>Mnjoyan A. L.</b> , <i>Zinker M. G., Mkrtchian E. S., Ter-Zacharyan Yu. Z., Oganian Sh. G., Mnjoyan Sh. L.</i> — Investigation in the Field of Semisynthetic penicillins. VI. Some Non-substituted, 2-alkylsubstituted carboxy-, carbalkoxyalkyl-penicillins and dipenicillins . . . . .	805

#### Short Communications

<i>Papayan H. L., Galstian L. S.</i> — Indole derivatives. XXXIX. The Synthesis of 1-Substituted Indoles and Indole-3-aldehydes . . . . .	814
---	-----

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

<i>Gaybakian D. C., Eghkian R. T.</i> — Electrochromatography of Rare Elements. Separation of Gold(III), Selenium(IV) and Tellurium(IV) by Paper Electrochromatography . . . . .	817
<i>Hovsepian E. N., Artzruni V. G., Tarayan V. M.</i> — Studies on the Interaction between Acidic Complex Chloride of th(III) and Dyes of Acridine Series: Acridine Orange and Acriflovin . . . . .	819
<i>Badanian Sh. O., Stepanian A. N., Gevorkian A. A.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. III. Recombination Reactions of Trichloroacetic Acid Esters with 2-chloro and 2,3-trichlorobutadien-1,3. Conversions of Halogen Containing Hexanoic Acid Derivatives . . . . .	820
<i>Boydjian V. K., Hovsepian C. O., Sayadian A. P., Dadoyan V. A.</i> — The Determination of Optimal Velocity of Vapour in Rectification Columns during the Separation of Vinylacetate From the Raw Materials . . . . .	822