

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ 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, Խ. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Ցեր-Դանիելյան (պատ. խմբագիր), Տ. Վ. Քրմայան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутия, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541:124

О КИНЕТИКЕ РАСХОДА СТАБИЛЬНОГО РАДИКАЛА
 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ОКСОПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛА
 В БЕНЗОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ БУТИЛАМИНА,
 ДИ-*н*-БУТИЛАМИНА И ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫ

Ереванский государственный университет

Поступило 18 X 1972

Ранее было показано, что кислород и окись азота не влияют на скорость реакции перекиси бензоила с диэтил-, бутыл- и ди-*н*-бутиламинами. Было сделано заключение, что в ходе этих реакций радикалы не образуются. Изучение кинетики этих реакций методом ЭПР в присутствии стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила показало, что в результате изменения реакционного центра в комплексе амин-стабильный радикал в системе образуются свободные радикалы.

Рис. 2, библ. ссылок 6.

В работе [1] было установлено, что кислород и окись азота не влияют на скорость окисления диэтиламина (ДЭА), бутиламина (БА), ди-*н*-бутиламина (ДБА) перекисью бензоила (ПБ) в бензоле. На основании этих данных был сделан вывод, что эти амины окисляются перекисью бензоила без заметной генерации свободных радикалов и, вследствие молекулярной реакции, образуется производное гидроксилamina—N,N-диэтил-О-бензоилгидроксилamin [2]. Однако при исследовании реакции ПБ с ДЭА в концентрированных растворах последних в бензоле в интервале 15—30° по мнению Кашино с сотр. [3] образуются аминные радикалы со свободной валентностью у атома углерода. При исследовании той же реакции в бензоле в интервале 20—30° в присутствии стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила ($R^{\cdot}$) в системе наблюдался расход радикала ($R^{\cdot}$), обусловленный наличием в системе аминных радикалов, возникающих в результате реакции ПБ с диэтиламином [4]. Поэтому интересно было исследовать и поведение систем перекись бензоила—бутиламин, перекись бензоила—ди-*н*-бутиламин.

В настоящей статье изложены данные по изучению кинетики расхода стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила в бензоле в присутствии ДБА, БА и ПБ методом ЭПР.

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили в среде сухого очищенного бензола в интервале 24—36° при доступе воздуха. Перед каждым опытом применяли свежеперегнанные амины. Чистота перекиси бензоила составляла 99,8% по йодометрическому анализу. Для исследований применяли ЭПР-2М ИХФ АН СССР. Температуру реакционной ячейки в резонаторе поддерживали с точностью 0,5°. Начальная концентрация радикала $(R^\bullet)_0$ была в 15—50 раз меньше начальных концентраций перекиси бензоила и аминов.

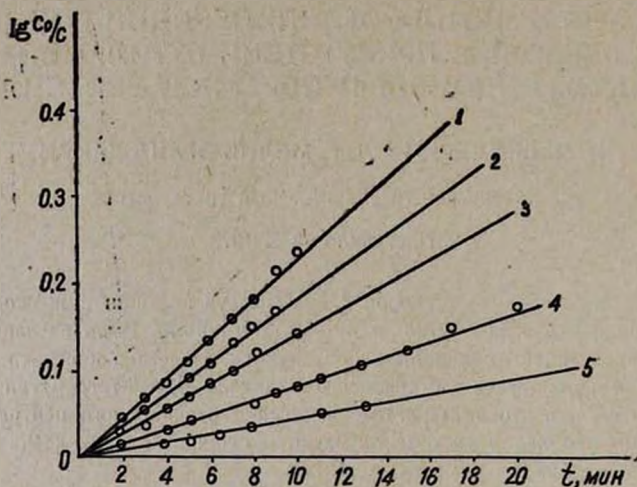


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{C_0}{C}$ от времени; $[ДБА]_0$: 1 — 0,1; 2 — 0,08; 3 — 0,06; 4 — 0,03; 5 — 0,015 ($[R^\bullet]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$; $[ПБ]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 28°С).

Из рис. 1, на котором приведены кинетические кривые расхода стабильного радикала $(R^\bullet)$ при различной концентрации ДБА, следует, что

$$W_{R^\bullet} = - \frac{d[R^\bullet]}{dt} = k[R^\bullet], \quad (1)$$

где

$$k = k_{эф} [ПБ]^m [ДБА]^n, \quad (2)$$

т. к. $[R^\bullet]_0 \ll [ПБ]_0$ и $[R^\bullet]_0 \ll [ДБА]_0$.

Порядок по $R^\bullet$, проверенный несколькими методами, оказался равным единице в интервале 24—36° и не зависел от значения начальной концентрации $[R^\bullet]_0$.

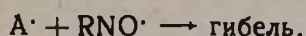
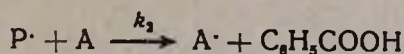
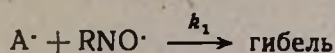
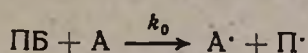
Порядок по перекиси бензоила и по ди-*n*-бутиламину, определенный в интервале концентраций от 0,1—0,015 моль/л, также оказался равным единице и не изменялся в указанном температурном интервале. Таким образом, уравнение (1) можно представить в виде

$$W_{R^\bullet} = k_{эф} [ПБ] [ДБА] [R^\bullet]. \quad (3)$$

Из работы [5] следует, что скорость расхода перекиси бензоила в бензоле для реакции ПБ—ДБА в интервале 20—35° выражается уравнением

$$\frac{-d[\text{ПБ}]}{dt} = k[\text{ПБ}][\text{ДБА}].$$

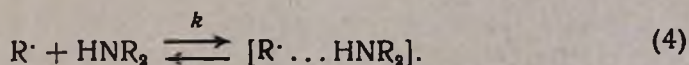
Установлено, что в присутствии ДБА и в отсутствие ПБ в бензольных растворах $R^\cdot$ не расходуется; он не реагирует также с ПБ и со свободными радикалами типа $C_6H_5COO^\cdot$ или $ROO^\cdot$. Следовательно, гибель $R^\cdot$ обусловлена образованием аминных радикалов, возникающих в результате реакции ПБ с ДБА. Предположив, что первичные свободные радикалы в реакциях перекисей с аминами образуются в результате бимолекулярного акта $P + A$, получим $W_{\text{рад}} \sim [\text{ПБ}][\text{ДБА}]$, где $W_{\text{рад}}$ — скорость акта радикалообразования. Но в таком случае порядок по $R^\cdot$ равнялся бы нулю.



Из этой схемы следует

$$\frac{-d[R^\cdot]}{dt} = 2k_1[A^\cdot][R^\cdot] = k_0[\text{ПБ}][A].$$

Однако из полученных экспериментальных данных следует, что порядок по $R^\cdot$ равен единице. Это означает, что $R^\cdot$ участвует в акте радикалообразования. Как показано в работе [6], радикалы $R^\cdot$ способны образовывать водородные связи и π -комплексы. Возможно, что $R^\cdot$ образует комплекс с ДБА



В комплексе I не исчезает свободная валентность. Следовательно, в реакционной смеси часть $R^\cdot$ находится в свободном состоянии, а часть связана в комплекс I

$$[R^\cdot]_z = [R^\cdot]_{\text{св}} + [R^\cdot]_I, \quad (5)$$

$[R^\cdot]_z$ — общая концентрация радикалов.

Из уравнения (4) получаем

$$[I] = [R^\cdot]_I = k[A]_{\text{св}}[R^\cdot]_{\text{св}}. \quad (6)$$

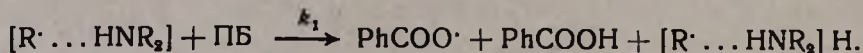
При совместном решении (5) и (6) получаем

$$[R^{\cdot}]_{\text{св}} = \frac{[R^{\cdot}]_z}{1 + k[A]} \quad (7)$$

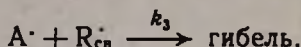
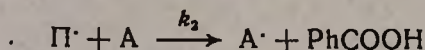
$$[A] = [A]_{\text{св}} + [A]_l \approx A_{\text{св}}^{\cdot}$$

так как $[A]_l \ll [A]_{\text{св}}$.

Эмпирическое уравнение (3) получится только в том случае, если допустить, что в акте инициирования принимает участие именно комплекс I



Здесь $[R^{\cdot} \dots \text{HNR}_2] \text{H}$ — восстановленная форма $R^{\cdot}$



Из этой схемы следует:

$$W_R = - \frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = k_1 [\text{ПБ}] [I] + k_3 [A^{\cdot}] [R_{\text{св}}^{\cdot}]. \quad (8)$$

Подставляя (6) в (8), получаем

$$W_R = 2k_1 k [\text{ПБ}] [A]_{\text{св}} [R^{\cdot}]_{\text{св}}. \quad (9)$$

Подставляя (7) в (9), получаем

$$W_R = 2k_1 k [R^{\cdot}]_z [\text{ПБ}] [A] = k_{\text{эф}} [R^{\cdot}]_z. \quad (10)$$

Уравнение (10) объясняет зависимость скорости гибели $R^{\cdot}$ от концентрации амина. Из (10) следует, что

$$k_{\text{эф}} = 2k_1 k [\text{ПБ}]_0 [A]_0. \quad (11)$$

В работе [4], где в качестве амина взят диэтиламин, порядок по амину* при тех же условиях получался дробным, и скорость расхода радикала ($R^{\cdot}$) выражалась уравнением

$$W_R = 2k_1 k [\text{ПБ}] [R^{\cdot}]_z \frac{[A]}{1 + k[A]} = [R^{\cdot}]_z 2k_1 k [\text{ПБ}]_0 \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0}. \quad (12)$$

Если в (12) принять, что $k[A]_0 \ll 1$, то получим (10).

Таким образом, в случае ДБА порядок по амину больше, чем в случае ДЭА. Очевидно, это связано со стабильностью комплекса радикала-амин. Все приведенные выше рассуждения остаются в силе и для систе-

* Было указано, что $[A]_0 \gg [R^{\cdot}]_0$.

** Порядок (n) по ДЭА по мере повышения температуры увеличивался и изменялся: $0 < n < 1$.

мы перекись бензоила—бутиламин. Интересно отметить, что эффективная энергия реакции ПБ-ДБА в бензоле на воздухе равна 10,5, а для реакции ПБ-БА—9,6 ккал/моль [5], тогда как эффективная энергия активации расхода стабильного радикала оказалась 14,9 для реакции ПБ-ДБА и 17,8 ккал/моль для реакции ПБ-БА (рис. 2). Это указывает на то, что бимолекулярная реакция между перекисью бензоила и аминами энергетически более выгодна, чем гомолиз перекиси бензоила под действием комплекса $R' \dots HNR_2$.

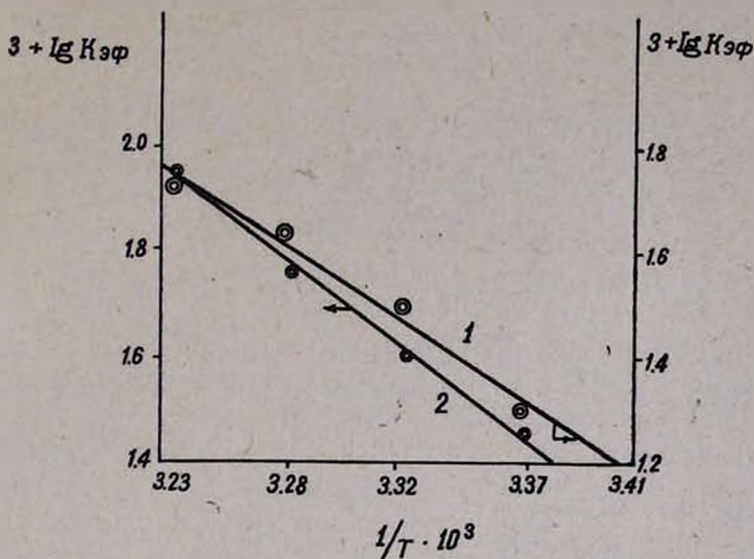


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости расхода R' от $1/T$.

1 — $[PB]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$; $[R]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$; $[ДБА]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

2 — $[БА]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$; $[PB]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$; $[R] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что радикал R' может образовать с аминами комплекс, изменить природу реакционного центра в молекуле амина, тем самым изменив и механизм восстановления перекиси.

ԲԵՆԶՈԼԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԲՈՒՏԻԼԱՄԻՆԻ, ԴԻ-Ե-ԲՈՒՏԻԼԱՄԻՆԻ ԵՎ ԲԵՆԶՈԼԻ
ԳԵՐՕՔՍԻԴԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ 2, 2, 6, 6-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4-
-ՕՔՍՈՊԴՊԵՐԻԴԻՆ-1-ՕՔՍԻԼ ԿԱՅՈՒՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՍՊԱՌՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ Ե Լ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕՂԱՆՋԱՆՅԱՆ

Նախկինում ստացված տվյալների հիման վրա ենթադրություն էր արված, որ բենզոլի գերօքսիդ (ԲԳ), բուտիլամին (ԲԱ), դի-է-բուտիլամին (ԴԲԱ) ռեակցիայի դեպքում ռադիկալներ չեն առաջանում, էլի՞ մեթոդով ազատ կայուն ռադիկալի $[R']$ ներկայությամբ ԲԳ—դի-է-բուտիլամին ռեակցիանե-

րի մեր կատարած ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ վերոհիշյալ համակարգում տեղի ունի ռադիկալի $[R\cdot]$ ծախս:

Պարզվեց, որ $R\dot{Q}-\dot{Q}RU$, $R\dot{Q}-\dot{Q}U$ ռեակցիայի արագությունը ազատ կայուն ռադիկալի ներկայությամբ $24-36^\circ$ միջակայքում արտահայտվում է հետևյալ բանաձևով.

$$W_R = k_{12} [R\cdot] \cdot [R\dot{Q}] \cdot [U]$$

Ենթադրվում է, որ առաջանում է ամին-կայուն ռադիկալ կոմպլեքս, որն առաջ է բերում բենզոլի գերօքսիդի հոմոլիզ:

2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-OXOPIPERIDINE-1-OXYL RADICAL CONSUMPTION IN THE PRESENCE OF *n*-BUTYL-, *n*-DIBUTYLAMINES AND BENZOYL PEROXIDE IN BENZENE SOLUTIONS

N. M. BEYLERIAN and L. G. MELIK-OGHANYAN

It has been shown that stable free iminoxyl radicals (RNO) are consumed in benzene solutions in the presence of benzoyl peroxide and *n*-butyl and *n*-dibutylamines.

It is assumed that a complex is formed between RNO and the amine which reacts with benzoyl peroxide by a free radical mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, А. А. Саркисян, Г. А. Мармарян, Д. С. Гайбакян, ЖФХ, 32, 2601 (1958).
2. С. Н. Гамбарян, Изв. ЕГУ, 1, 170 (1925).
3. S. Kashino, J. Mugino, S. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 9, 2004 (1967).
4. Н. М. Бейлерян, Л. Г. Мелик-Оганджян, О. А. Чалтыкян, Кин. и кат., 13, 435 (1972).
5. Л. Г. Мелик-Оганджян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ 3, 122 (1971).
6. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Усп. хим., 36, 475 (1967).

КОНФОРМАЦИЯ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОЛЕКУЛ

VI*. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОБРОМИДА
 γ -ДИЭТИЛАМИНОПРОПИЛОВОГО ЭФИРА α -ДИФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Р. Л. АВОЯН, Э. Р. АРАКЕЛОВА и Э. Г. АРУТЮНЯН

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

Поступило 30 XI 1972

Проведено полное рентгеноструктурное исследование гидробромида γ -диэтил-аминопропилового эфира α -дифенилуксусной кислоты $(C_6H_5)_2CHCOO(CH_2)_3N(C_2H_5)_2 \cdot HBr$. Кристаллы моноклинные. Параметры элементарной ячейки следующие: $a=17,26$; $b=7,43$; $c=17,45$ А, $\beta=110,5^\circ$; $N=4$, пр. гр. $P2_1/c$. Структура расшифрована методом тяжелого атома и уточнена рядами Фурье и методом наименьших квадратов до $R=0,197$. Атом азота связан с Br водородной связью $N-H \cdots Br$ длиной в 3,38 А.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 13.

Теперь, когда совершенно ясно, что соединения типа арпенала $(C_6H_5)_2CHCOOCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ [1] и этпенала $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)_2 \cdot COOCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ [2] должны проявлять литическую активность, интересно уточнить взаимное расположение анионных и эстерофильных пунктов холинорецепторов (ХР) и границы их конформационной изменчивости. Чем меньше будет отличаться взаимное расположение атомов N, O(CO) и O(эфирный) в соединениях типа арпенала от таковых в ацетилхолине (АХ) [3] и мускарине [4], тем выше их холинолитическая активность.

В данном сообщении описана полная кристаллическая и молекулярная структура гидробромида γ -диэтиламинопропилового эфира α -дифенилуксусной кислоты. Координаты атомов опубликованы ранее [5].

Экспериментальная часть

При перекристаллизации из водного раствора этилового спирта соединение дает прозрачные пластинки моноклинной сингонии. Пространственная группа $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки определены методами Лауэ, качания и фотографирования обратной решетки:

$$a = 17,26 \pm 0,05 \text{ А}; \quad b = 7,43 \pm 0,02 \text{ А}; \quad c = 17,45 \pm 0,05 \text{ А}; \quad \beta = 110^\circ 30' \pm 20'$$

$$V = 2096 \text{ А}^3; \quad d_{\text{изм.}} = 1,24 \text{ г/см}^3; \quad d_{\text{выч.}} = 1,280 \text{ г/см}^3; \quad N = 4.$$

* Сообщение V, Биолог. ж. Армении, 1973 (в печати).

Эксперимент снят на эквинанном рентгенгонометре Вайссенберга на неотфильтрованном медном излучении. Развертки слоевых линий $h0l \rightarrow h4l$ содержали 930 независимых оцененных отражений. Интенсивности отражений на рентгенограммах оценивались визуально по маркам почернения. Структурные факторы из интенсивностей получены с учетом факторов поляризации и Лоренца. Поглощение кристаллом не учтено (размеры кристалла $0,2 \times 0,3 \times 0,5$ мм). Структурные факторы различных разверток приведены к одному масштабу при помощи слоевых линий $hk0$ и $hk1$. Координаты атома брома найдены из трехмерного ряда Паттерсона. Первый ряд электронной плотности только по бром сразу выявил все атомы структуры, кроме атомов Н. Уточнение проведено рядами Фурье и методом наименьших квадратов в изотропном приближении индивидуальных тепловых параметров атомов. При этом внесены дополнительные условия, учитывающие кристаллохимические особенности молекулы [6], которые к концу уточнения полностью были сняты. R-фактор равен 0,197 ($B = 3,0 \text{ \AA}^2$). Его относительно высокое значение вызвано нехорошим качеством кристалла и неточностью оценки интенсивностей рефлексов. Относительные координаты и тепловые параметры атомов приведены в табл. 1. Хотя погрешность в длинах связей $\sim 0,03 \text{ \AA}$, вычисленная по Вайнштейну-Порай-Кошицу [7] и в валентных углах $\sim 2,0^\circ$ по Дарлоу [8], совпадает с разбросами одинаковых связей и углов в молекуле, нам кажется, что реальные ошибки примерно в 2 раза превосходят их.

Таблица 1

Координаты и тепловые параметры атомов

Атом	X	Y	Z	$B_j, \text{\AA}^2$	Атом	X	Y	Z	$B_j, \text{\AA}^2$
Br	0,43808	0,19323	0,10334	3,5	C ₁₀	-0,0994	0,1611	0,1630	2,7
O ₁	0,1889	0,0130	0,2759	4,1	C ₁₁	-0,1105	0,0108	0,1095	2,9
O ₂	0,2673	0,2761	0,2993	3,7	C ₁₂	-0,0441	-0,0503	0,0854	3,4
N	0,5715	0,2391	0,3996	3,4	C ₁₃	0,0368	0,0252	0,1228	2,1
C ₁	0,1300	0,2837	0,2036	2,6	C ₁₄	0,1993	0,1705	0,2600	2,8
C ₂	0,1514	0,3622	0,1326	2,3	C ₁₅	0,3415	0,1912	0,3537	3,1
C ₃	0,2016	0,2661	0,0957	3,0	C ₁₆	0,4155	0,2813	0,3387	2,9
C ₄	0,2119	0,3348	0,0235	3,7	C ₁₇	0,4901	0,2010	0,4080	4,0
C ₅	0,1651	0,4865	-0,0179	3,8	C ₁₈	0,6462	0,2098	0,4739	4,4
C ₆	0,1140	0,5808	0,0182	3,7	C ₁₉	0,6434	0,3114	0,5500	5,8
C ₇	0,1037	0,5126	0,0903	2,9	C ₂₀	0,5792	0,1952	0,3194	2,8
C ₈	0,0482	0,1762	0,1764	2,3	C ₂₁	0,6562	0,2771	0,3067	6,0
C ₉	-0,0184	0,2370	0,2008	3,8					

Описание структуры

Длины связей и значения валентных углов приведены на рис. 1. Средние длины C—C в ароматических кольцах 1,43, C—C алифатических 1,54, C—N 1,49 Å и другие связи близки к стандартным или совпадают с ними [9]. Валентные углы также обычные. Обращают внимание углы CNC, средняя величина которых составляет 116,5°, что несколько меньше тригонального и существенно больше тетраэдрического значения. Тем не менее координация атома азота тетраэдрическая. Он окружен тремя атомами углерода C₁₇, C₁₈, C₂₀ и с бромом образует водородную связь N—H...Br длиной в 3,38 Å. В соли (C₆H₅)₂C(OC₂H₅)COO(CH₂)₃N(C₂H₅)₂·HBr длина этой связи составляет 3,44 Å [10]. Немало примеров аналогичной водородной связи можно найти в литературе, например [11]. Атом брома контактирует также с молекулой, связанной с исходной трансляцией вдоль оси *b*. Расстояния Br...C₁₇ (I'), Br...C₁₈ (I') и Br...C₂₀ (I') равны соответственно 3,90; 3,94 и 3,98 Å. Средний угол в плоских бензольных кольцах 120°.

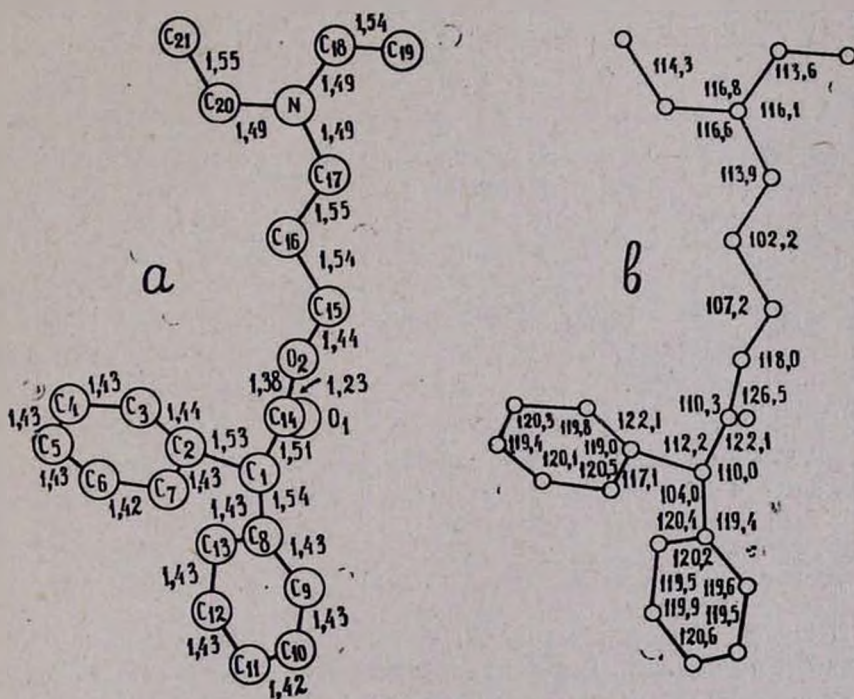


Рис. 1. Геометрия молекулы: длины связей (а) и величины валентных углов (б).

Требования упаковки молекул в кристалле приводят к тому, что цепь атомов C₁C₁₄O₂C₁₅C₁₆C₁₇N не находится в одной плоскости. Она четко делится на две части. Атомы C₁C₁₄O₂C₁₅ вместе с O₁ находятся в одной плоскости (C), а C₁₆C₁₇N — в другой (E). Плоскость C с плоскостями E и бензольных колец A (атомы C₃—C₇) и B (C₈—C₁₃)

образует соответственно углы 42,1, 80,9 и 64,4°. Бензольные кольца взаимно перпендикулярны. Атомы азота и связанного с ним водородной связью брома отклонены от плоскости, проведенной через атомы C_{17} , C_{18} и C_{20} (D) на 0,28 и 3,41 Å, соответственно. В ту же сторону отклонены атомы C_{16} (0,65 Å), C_{19} (0,71 Å) и C_{21} (0,64 Å). Уравнения плоскостей A , B , C , D и E , вычисленные методом наименьших квадратов, следующие:

$$0,7627x + 0,5828y + 0,2801z - 3,7919 = 0 \quad (A)$$

$$0,2331x + 0,6490y + 0,7242z - 1,3764 = 0 \quad (B)$$

$$0,3154x - 0,2441y - 0,9170z + 2,3816 = 0 \quad (C)$$

$$0,0231x - 0,9991y + 0,0365z + 1,1589 = 0 \quad (D)$$

$$0,0349x + 0,7846y + 0,6191z - 3,9206 = 0 \quad (E)$$

Отклонения атомов от этих плоскостей приведены в табл. 2.

Таблица 2

Атом	П л о с к о с т ь					Атом	П л о с к о с т ь				
	A	B	C	D	E		A	B	C	D	E
Br	9,66	4,60	5,07	-3,41	6,42	C_{10}	-3,35	-0,03	-1,58	0,05	-0,90
O_1	-0,38	1,92	-0,03	1,27	-1,47	C_{11}	-4,38	0,03	-0,57	1,13	-2,32
O_2	1,71	0,90	-0,05	-0,66	0,06	C_{12}	-4,06	-0,03	0,63	1,58	-3,15
N	5,27	2,14	1,67	-0,28	-0,05	C_{13}	-2,69	0,03	0,76	1,06	-2,56
C_1	-0,19	-0,26	0,00	-0,80	-0,49	C_{14}	0,33	0,96	0,05	0,09	-0,76
C_2	0,03	-1,55	1,22	-1,42	-0,86	C_{15}	2,39	1,95	0,03	0,02	-0,08
C_3	-0,03	-1,58	2,52	-0,72	-1,98	C_{16}	3,49	1,27	0,90	-0,65	0,04
C_4	0,02	-2,83	3,67	-1,28	-2,40	C_{17}	4,28	2,49	0,73	0,00	0,08
C_5	-0,02	-4,06	3,55	-2,44	-1,81	C_{18}	6,30	3,18	1,33	0,00	0,34
C_6	0,02	-4,02	2,26	-3,12	-0,70	C_{19}	7,08	3,65	-0,10	-0,71	1,77
C_7	-0,03	-2,77	1,12	-2,57	-0,29	C_{20}	4,77	1,34	3,12	0,00	-1,20
C_8	-1,65	-0,03	-0,25	-0,03	-1,14	C_{21}	5,88	0,73	3,99	-0,64	-0,10
C_9	-1,98	0,03	-1,46	-0,47	-0,31						

Исходная молекула I (рис. 2) контактирует с молекулами II—V и выведенными из них I путем трансляции вдоль оси b (в скобках указаны расстояния до атомов «нижних» по оси b молекул). Молекулярное координационное число равно 10. Кратчайшие межмолекулярные расстояния между исходной молекулой (I) и молекулами «над» и «под» ней по оси b C_7 (I)..... C_{13} (I') 4,07 Å, C_7 (I)..... C_{13} (I') 4,11 Å существенно больше удвоенного вандерваальсова радиуса атома углерода 3,60 Å [9]. Здесь, вероятно, непосредственно контактируют не атомы C, а связанные с ними атомы H.

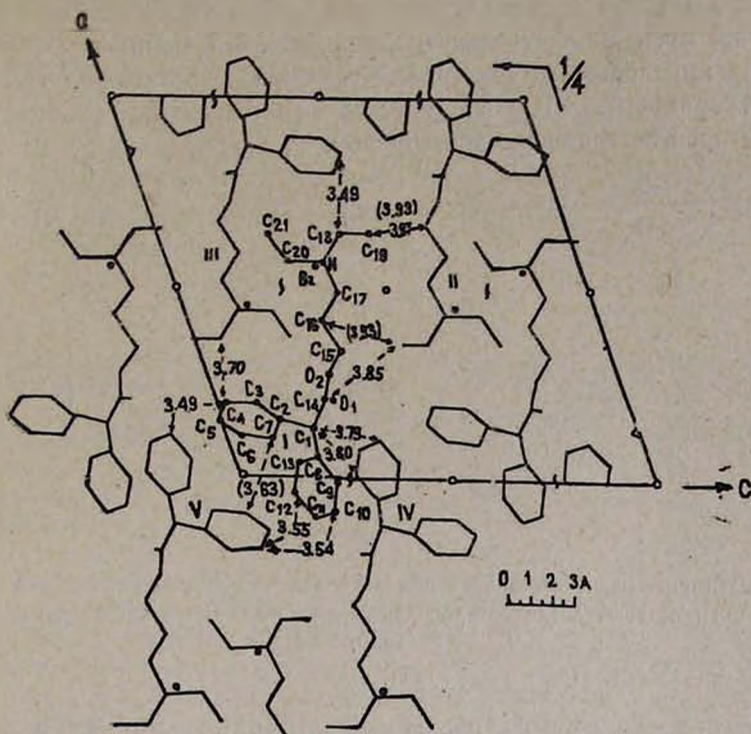


Рис. 2. Проекция структуры на грань ac . Короткие межмолекулярные расстояния.

Атомы азота в кристаллических молекулах находятся в «протонизированном» состоянии, что частично сохраняется в растворе [12]. С анионными пунктами ХР [13] они будут контактировать через атом водорода при азоте, поскольку он обладает большим положительным зарядом и ближе к азоту. Чтобы своим карбонильным кислородом O_1 контактировать с положительным полюсом эстерофильного диполя, молекула должна конформационно перестроиться, поскольку атомы $H(N^+)$ и O_1 находятся в противоположных сторонах от плоскости D . Внутримолекулярное расстояние $N^+ \dots O_1$ равно 6,41 Å (рис. 3). В удобной для взаимодействия с ХР форме молекулы это расстояние несколько уменьшится и, вероятно, станет приблизительно соразмерным расстоянию $CH_3(N^+) \dots O(CO)$ в молекуле АХ (~5,60 Å) [4], что является оптимальным для никотинового действия (рис. 3). Внутримолекулярные расстояния между атомами O_1 , O_2 и N^+ аналогичны расстояниям у гидробромида γ -диэтиламинопропилового эфира α -этоксидифенилуксусной кислоты [10].

Их сравнение с расстояниями между теми атомами в молекулах АХ [4] и $L(+)$ -мускарина [5], которым, вероятно, обязаны эти соединения своей активностью (рис. 3), приводит к выводу, что лекарственные пре-

параты арпенал и этпенал должны проявлять скорее никотинолитическую, чем мускаринолитическую активность. Смешанную активность этпенала надо приписать некоторому усилению взаимодействия молекул с мускариновыми ХР из-за дополнительного контакта этоксигруппы с их некоторой неспецифической группой.

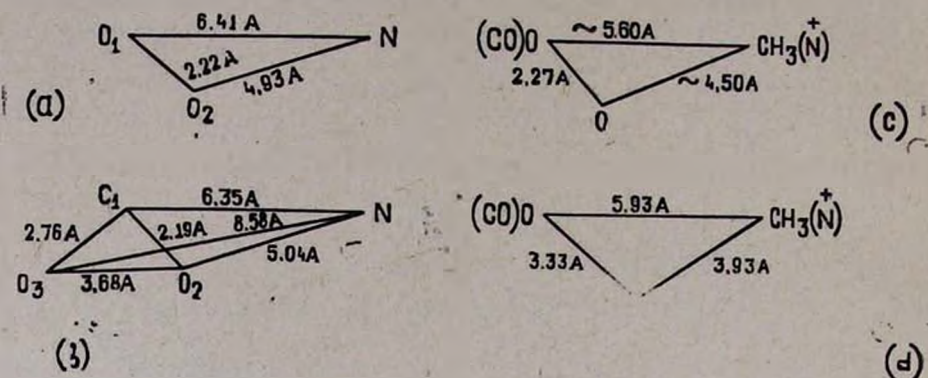


Рис. 3. Взаимное расположение катионной головки и атомов кислорода в молекулах гидробромидных аналогов арпенала (а), этпенала (б), в ацетилхолине (с) и L-(+)-мускарине (д).

ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻԱՆ ԵՎ ՖԻԶԻՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

VI. α -ԴԻՖԵՆԻԼՔԱՑԱԽԱԲԹՎԻ γ -ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆՊՐՈՊԻԼԱՑԵՏԻՆ ԷՍԹԵՐԻ ՀԻԴՐՈԲՐՈՄԻԴԻ ՌԵՆՏԵՆԱՍՏՐՈՒԿՏՈՐԱՑԻՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Լ. ԱՎՈՅԱՆ, Է. Ռ. ԱՐԱԿԵԼՈՎԱ և Է. Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ծռաչափ ունեցող նյութի փոփոխությունները անալիզի միջոցով վերծանված է α -դիֆենիլքապալաթթվի γ -դիէթիլամինապրոպիլային էսթերի հիդրոբրոմիդի բյուրեղային և մոլեկուլային կառուցվածքը: Ազոտի ատոմը տեղադրված է կոորդինացիա ունի և ջրածնական կապով միացած է բրոմ իոնի հետ: Այդ հանգամանքը թույլ է տալիս տվյալ կառուցվածքը համեմատել ացետիլխոլինի և L-(+)-մուսկարինի կառուցվածքների հետ և ելնելով բարձրագույն ողնաշարավորների կմախքամկանների խոլինաոսեպտորների՝ մեր առաջադրած սխեմայից, բացատրել միացության ֆիզիոլոգիական ակտիվության բնույթը:

CONFORMATION AND PHYSIOLOGICAL ACTIVITY OF MOLECULES

VI. X-RAY STUDIES OF γ -DIETHYLAMINOPROPYL α -DIPHENYLACETATE HYDROBROMIDE

H. L. AVOYAN, E. R. ARAKELOVA and E. H. HAROUTYUNIAN

A complete X-ray studies of the title compound has been carried out. Its crystals are monoclinic. The parameters of the unit cell are found

to be: $a = 17,26$, $b = 7,43$, $c = 17,45$ Å, $\beta = 110,5^\circ$, $N = 4$, space group $P2_1/c$. The structure has been determined by the heavy atom method using the least squares calculations up to $R = 0,197$. The nitrogen atom is attached to bromine through $3,38$ Å hydrogen bonding. The physiological activity characteristic of the title compound is discussed by comparing its structural relationships with those of acetylcholine and L(+)-muscarine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арпенал и опыт его клинического применения, Под ред. А. Л. Мнджояна, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1964.
2. О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, Арм. хим. ж., 19, 176 (1966).
3. F. G. Canepa, P. Pauling, H. Sörum, Nature, 210, 907 (1966).
4. F. Jellinek, Acta Cryst., 10, 277 (1957).
5. Р. Л. Авоян, Э. Р. Аракелова, А. А. Аветисян, Э. Г. Арутюнян, Арм. хим. ж., 25, 191 (1972).
6. J. Waser, Acta Cryst., 16, 1091 (1963).
7. Б. К. Вайнштейн, ЖЭТФ, 27, 44 (1954); М. А. Порай-Кошиц, Практический курс рентгеноструктурного анализа, Изд. МГУ, М., 1960.
8. S. F. Darlow, Acta Cryst., 13, 687 (1960).
9. L. Pauling, Nature of Chemical Bond. Cornell University Press, 3rd ed., 1960.
10. Р. Л. Авоян, Э. Р. Аракелова, А. А. Аветисян, Э. Г. Арутюнян, Арм. хим. ж., 25, 702 (1972).
11. Ch. Tamura, O. Amakasu, V. Sasada, K. Tsuda, Acta Cryst., 21, 219 (1966).
12. М. Я. Михельсон, Э. В. Зеймаль, Ацетилхолин, Изд. Наука, Л., 1970.
13. Р. Л. Авоян, А. А. Аветисян, Э. Р. Аракелова, Биолог., ж. Армении, 25, 11 (1972).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.211/215+456.98

ЭКСТРАКЦИЯ БРОМПАЛЛАДАТА МЕТИЛЕНОВОГО
ГОЛУБОГО

В. М. ТАРАЯН и Дж. А. МИКАЕЛЯН

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

Поступило 7 II 1973

Исследованы возможности применения основного красителя тиазинового ряда—метиленового голубого (МГ), для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств палладия (II).

Установлено, что реакционноспособный комплексный анион палладия (II) образуется при использовании в качестве аниона-лиганда бромид-иона. Экстрагент—бинарная смесь дихлорэтан-четырёххлористый углерод (7:1). Спектр поглощения экстракта бромпалладата МГ имеет максимумы при 660 и 720 нм. Оптимальная кислотность водной фазы pH 4. Образующийся ионный ассоциат практически полностью извлекается однократной экстракцией из водной фазы, содержащей в $4 \cdot 10^{-4}$ М концентрации бромид-иона и $3,5 \cdot 10^{-5}$ М концентрации МГ. $\bar{\epsilon} = 4,2 \cdot 10^4$. Соотношение компонентов $\text{Pd} : \text{МГ} = 1 : 2$. Изучена избирательность экстракции бромпалладата МГ и разработана методика определения палладия (II) в присутствии золота.

Рис. 5, табл. 2, библиограф. ссылки 8.

Экстракционные методы определения палладия, в основном, осуществляются с использованием различных хелатных его соединений [1,2]. Для экстракционно-фотометрического определения этого элемента в виде соответствующего ионного ассоциата с катионом основного красителя использованы только лишь красители антипиринового ряда и прямой бриллиантовый оранжевый [3,4]. А между тем, для определения микроколичеств различных элементов, и в особенности редких и рассеянных, широко применяются различные основные красители. В этой связи несомненный интерес представляет исследование возможностей применения некоторых основных красителей для определения микрограммовых количеств палладия.

Данная статья посвящена изучению возможностей применения основного красителя тиазинового ряда—метиленового голубого (МГ) для экстракционно-фотометрического определения палладия (II).

Экспериментальная часть

В работе использовали стандартный раствор H_2PdCl_4 , который готовили растворением хлорида палладия (II) в разбавленной соляной кислоте. Концентрацию последней регулировали с таким расчетом, чтобы при конечном разбавлении она не превышала $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, ибо, согласно литературным данным, в этих условиях предотвращается образование хлоридных комплексов палладия, и он находится в равновесии в виде аквакомплексов, т. е. может сохранить характер и свойства свободного (гидратированного) иона. С этой же целью запасной раствор разбавляли 0,1 н серной кислотой. Титр исходного запасного раствора устанавливали диметилглиоксиматным методом [5].

Раствор красителя готовили растворением навески красителя в соответствующем объеме воды. Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре СФ-4А, равновесные значения рН исследуемых растворов—на потенциометре ЛПУ-01.

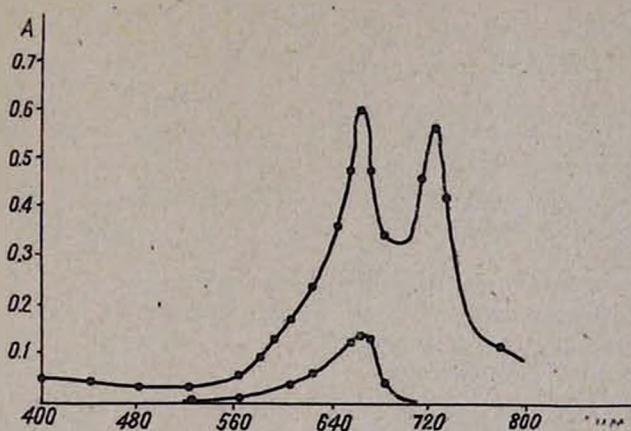


Рис. 1. Спектр поглощения экстракта бромпалладата МГ.
[Pd] = $1,65 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; [МГ] = $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, рН = 1,0.

При выборе аниона-лиганда оказалось, что в отличие от хлорида реакционноспособный комплексный анион палладия (II) образуется при использовании бромид-иона. Образующийся бромпалладат МГ извлекается органическими растворителями различного класса. В качестве экстрагента наиболее пригодной оказалась бинарная смесь дихлорэтана с четыреххлористым углеродом (7:1). Спектр поглощения экстракта соответствующего ионного ассоциата приведен на рис. 1.

На рассматриваемом спектре наблюдаются два максимума: при 660 и 720 нм. Появление второго максимума в длинноволновой области спектра следует объяснить наличием димерной формы красителя МГ, поскольку при добавлении к водной фазе этилового спирта или бутилацетата и снижении концентрации красителя второй максимум исчезает [6].

Для выяснения оптимальных условий экстракций была изучена зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы в интервале рН 1,0—4,0 и 1,0—6,0 н по серной кислоте. Во избежание образования гидроксогалогенидов палладия (II) исследования при рН выше 4 не проводили (рис. 2).

На основании полученных данных за оптимальную была принята кислотность, равная рН 1. Для обеспечения воспроизводимых и максимальных значений оптических плотностей исследуемых экстрактов необходима $4,0 \cdot 10^{-4}$ М концентрация бромидов и $3,5 \cdot 10^{-5}$ М концентрация реагента-красителя в конечном объеме водной фазы.

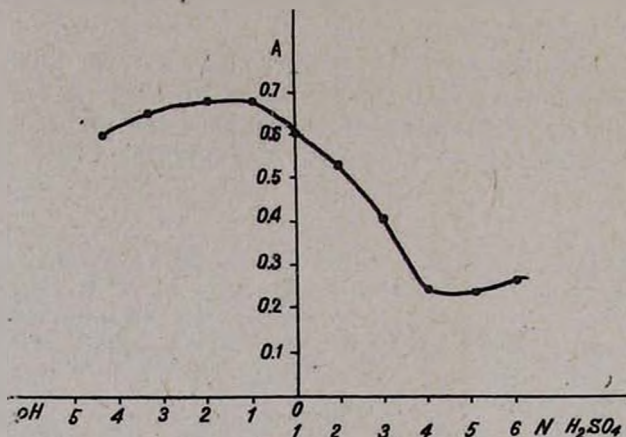


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов бромпалладата МГ от кислотности водной фазы.

[Pd] = $1,65 \cdot 10^{-5}$ М; $\lambda = 660$ нм; $b = 10$ мм.

Образующийся ионный ассоциат практически количественно извлекается однократной экстракцией при 2-минутном встряхивании. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале концентрации 1,1—17,5 мкг Pd/10 мл водной фазы. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное по данным калибровочного графика, равно $4,0 \cdot 10^4 \pm 2 \cdot 10^2$.

Оптическая плотность экстрактов сохраняется без изменения всего лишь 8—9 мин., а в присутствии ацетона, который добавляется к органической фазе после разделения фаз, остается постоянной в течение 3 час. [7].

Отношение бромпалладат-аниона к катиону красителя было установлено методами сдвига равновесия и прямой линии (рис. 3 и 4).

Полученные результаты однозначно подтверждают, что соотношение Pd:МГ=1:2. Изучена избирательность экстракции трехкомпонентного соединения палладия (II) в найденных оптимальных условиях (табл. 1).

Проверена воспроизводимость и точность результатов экстракционно-фотометрического определения палладия МГ (табл. 2).

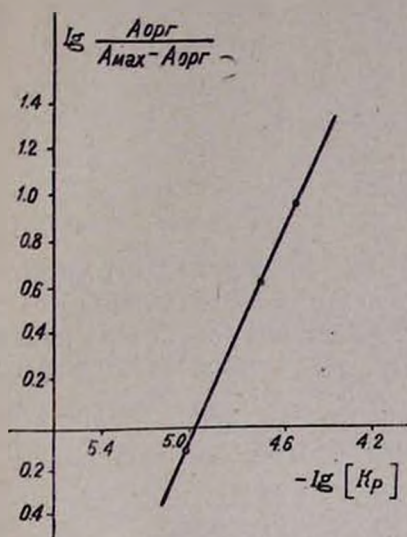


Рис. 3. Логарифмический график зависимости образования бромпалладата МГ от концентрации реагента—МГ; $[Pd] = 1,65 \cdot 10^{-5} M$; $pH = 1,0$; $b = 10$ мм.

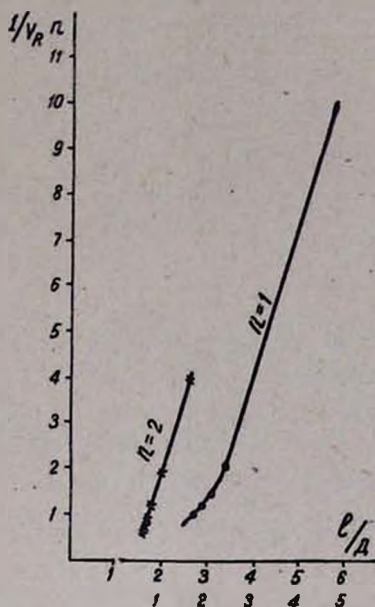


Рис. 4. Определение мольного отношения бромпалладат-аниона к катиону МГ методом прямой линии Асмуса (при $n = 2$, функция прямолинейна). $[Pd] = 1,65 \cdot 10^{-5} M$; $pH = 1,0$; $b = 10$ мм.

Таблица 1

Избирательность* экстракции бромидного ацидокомплекса палладия(II) из сернокислой среды $pH 1,0$ $[Pd] = 1,65 \cdot 10^{-5} M$

И о н	$K = \frac{[ион]}{[Pd]}$
Fe^{+3}	22
Co^{+2}	54
Cd^{+2}	21
Cu^{+2}	40
Zn^{+2}	28
Rh^{+3}	7
Ni^{+2}	5

* Мешают: ртуть(II), сурьма(V), платина(IV), марганец(II), селен(IV) и теллур(IV).

Таблица 2

Воспроизводимость и точность результатов измерений оптических плотностей экстрактов бромпалладата МГ $[Pd] = 1,65 \cdot 10^{-5} M$; $b = 10$ мм

D	n	$\bar{x}$	S	α	t_n	Σ	Σ отн. %
0,65	4	0,65	0,01	0,95	2,8	0,014	2,15
0,64							
0,66							
0,66							

где: n — число определений; $\bar{x}$ — среднее арифметическое из n определений; S — средняя квадратичная ошибка, которую находят по формуле

$$S = \pm \sqrt{\frac{(\bar{x} - x_1)^2 + (\bar{x} - x_2)^2 + \dots (\bar{x} - x_n)^2}{n - 1}}$$

t_a — множитель, зависящий от числа n ; Σ — точность метода, рассчитанная по формуле

$$\Sigma = \pm \frac{t_a \cdot S}{\sqrt{n}};$$

$\Sigma_{\text{отн.}} \%$ — относительная погрешность метода

$$\Sigma_{\text{отн.}} = \pm \frac{\Sigma \cdot 100\%}{\bar{x}}.$$

Элементы платиновой группы (и прежде всего палладий) своими свойствами схожи с золотом [8]. Поэтому несомненный интерес представляет изучение вопроса отдельного определения золота и палладия при их совместном присутствии. Опыты проводили в сернокислой среде в широком интервале кислотности с $1 \cdot 10^{-3}$ М по хлориду натрия раствором, содержащим в $6,30 \cdot 10^{-5}$ М концентрации МГ.

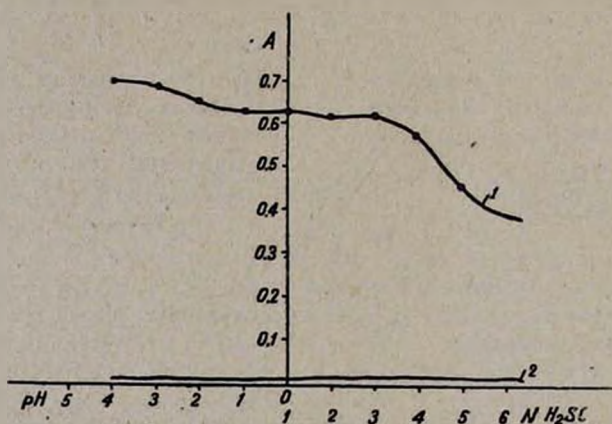


Рис. 5. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы: 1 — хлораурата МГ; 2 — хлорпалладата МГ; $[Pd] = 1,65 \cdot 10^{-5}$ М; $[Au] = 5,08 \cdot 10^{-6}$ М; $[Cl^-] = 10^{-5}$ М; $b = 10$ мм.

Как уже было указано выше, хлорпалладат-анион не образует с катионом МГ экстрагируемого соединения, чем и отличается от хлораурат-аниона. Это различие и было использовано для разделения золота и палладия. Золото (III) количественно экстрагируется хлороформом в интервале кислотности pH 1,0—3,0 н H_2SO_4 , а палладий остается в водной фазе (рис. 5, кр. 1 и 2).

Значения оптических плотностей хлороформных экстрактов золота как в отсутствии, так и в присутствии палладия совпадают. Метод позволяет отделить палладий от вдвое превышающих его количеств золота.

Совместное определение золота (III) и палладия

К исследуемому раствору, содержащему золото (III) и палладий (II), добавляют разбавленный раствор серной кислоты до значения pH 1. Затем добавляют хлорид натрия до $4 \cdot 10^{-4}$ М и краситель МГ до $6,30 \cdot 10^{-5}$ М концентрации в конечном объеме водной фазы. Извлечение хлораурата МГ осуществляют однократной экстракцией 10 мл хлороформа в течение 3 мин. После разделения фаз измеряют оптическую плотность золотосодержащего экстракта.

К водной фазе прибавляют до $4 \cdot 10^{-3}$ М концентрации бромида калия, 8 мл смеси дихлорэтана с четыреххлористым углеродом (7:1), встряхивают 2 мин., к органической фазе добавляют 2 мл ацетона и фотометрируют второй палладийсодержащий экстракт.

ԲՐՈՄՊԱԼԼԱԴԱՏԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՊՈՒՅՏՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ջ. Ա. ՄԻԿԱԵԼԻԱՆ

Ուսումնասիրված է թիագինային շարքի ներկանյութ՝ մեթիլենային կապույտի կիրառման հնարավորությունը պալադիումի միկրոքանակներին էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման համար:

Հաստատված է, որ ի տարբերություն քլորիդային կոմպլեքսի, ռեակցիոնունակ ձևն առաջանում է որպես անիոն-լիգանդ օգտագործելով բրոմիդ-իոնը: Որպես էքստրակցիոն ծառայում է բինար դիքլորէթան-տետրաքլորածխածին խառնուրդը (7:1):

Մեթիլենային կապույտի բրոմպալադատի էքստրակտի կլանման ըսպիկտրն ունի երկու մաքսիմում՝ 660 և 720 նմ: Ջրային ֆազի օպտիմալ թըթվությունն է $\text{pH}=1,0$: Առաջացած իոնական ասոցիատը քանակապես դուրս է բերվում ջրային ֆազից միանվագ էքստրակցիայով $4 \cdot 10^{-4}$ Մ բրոմիդ իոնի և $3,5 \cdot 10^{-5}$ Մ մեթիլենային կապույտի առկայությամբ. $\Sigma=4,2 \cdot 10^4$, $\text{Pd}:\text{U}^4=1:2$:

Ուսումնասիրված է բրոմպալադատի էքստրակցիայի ընտրողականությունը մեթիլենային կապույտով և մշակված է ոսկու առկայությամբ պալադիումի (II) որոշման մեթոդիկան:

THE EXTRACTION OF BROMOPALLADATE ANION WITH METYLENE BLUE

V. M. TARAYAN and J. A. MIKAELIAN

The possibility of extraction of bromopalladate anion from sulphuric acid solutions containing potassium bromide has been established.

The optimal conditions of complex formation and the extraction of the compounds formed have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. И. Гусев, В. А. Винькова, ЖАХ, 22, 4, 552 (1967).
2. Л. В. Чапрасова, Ш. Т. Талипов, Р. Х. Джианбаева, Научн. тр. Ташкентского ун-та, 284, 76 (1967).
3. А. Т. Пилипенко, П. Ф. Ольхович, Укр. хим. ж., 34, 83 (1968).
4. *Croiforu Vasilica, Popa Grigore*, Ann. Univ. Bucuresti, Ser. Sinf. natur Chim., 16, 35 (1967).
5. В. Ф. Гиллебранд, Т. Э. Лендэль, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, М., 1960.
6. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, Изд. Наука, Л., 1967, стр. 184.
7. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, Изд. Наука, М., 1970.
8. С. И. Гинзбург, К. А. Гладышевская, Н. А. Езерская, О. М. Овонина, И. В. Прокофьева, Н. В. Федоренко, А. Н. Федорова, Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота, Изд. Наука, М., 1965.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.951.3

РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ

VII*. СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ИЗ ГЕКСЕНА-1 ПРИ ПОМОЩИ
МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ И МЕТАНОЛА В УСЛОВИЯХ
ФОСФОРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

М. Б. ОРДЯН, Р. В. АВETИСЯН, В. С. ГРИГОРЯН и Я. Т. ЭИДУС

Ереванский медицинский институт

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР (Москва)

Поступило 21 VI 1972

Осуществлена реакция гидрокарбметоксилирования гексена-1 при помощи муравьиной кислоты при атмосферном давлении в условиях фосфорнокислотного катализа с последующим добавлением метанола. Показано, что повышение концентрации и количества ортофосфорной и муравьиной кислот и увеличение температуры первой стадии в исследованном интервале приводят к усилению избирательности протекания реакции в сторону образования сложных эфиров. Из гексена-1 получают смеси метиловых эфиров с содержанием до 94% эфиров α, α -диметилвалериановой, α -этилвалериановой и α -метил- α -этилмасляной кислот.

Табл. 5, библиограф. ссылок 7.

Ранее исследовались реакции гидрокарбметоксилирования олефинов муравьиной кислотой при атмосферном давлении в присутствии конц. H_2SO_4 с последующим добавлением предельных спиртов [1—3]. На примере гексена-1 [4] и циклогексена [5] была показана возможность гидрокарбметоксилирования олефинов муравьиной кислотой в условиях фосфорнокислотного катализа.

В настоящей работе приведены результаты исследования зависимости протекания реакции гидрокарбметоксилирования гексена-1 при помощи муравьиной кислоты и метанола в присутствии H_3PO_4 от условий процесса. Было изучено влияние ряда факторов: концентрации и соотношения реагентов, температуры реакции, скорости подачи гексена-1.

Мы получили смеси карбоновых кислот и их метиловых эфиров, последние анализировали методом газожидкостной хроматографии [6]. Смеси сложных эфиров в основном состояли из метиловых эфиров α, α -диметилвалериановой, α -этилвалериановой и α -метил- α -этилмасляной кислот с преобладанием форм с четвертичным C-атомом; метиловые эфи-

* Сообщение VI см. [1].

ратура реакции в первой стадии 30°, скорость прибавления гексена-1 0,5 г-моль/час.

Влияние мольного отношения $H_3PO_4 : C_6H_{12}$. При увеличении этого отношения с 4 до 10 выход сложных эфиров возрос в 8,2, карбоновых кислот—в 5, а суммарный—в 7,4 раза (табл. 1). При этом в смесях эфиров содержание метиловых эфиров α, α -диметилвалериановой, α -метил- α -этилмасляной и α -этилвалериановой кислот оставалось почти неизменным, а метиловых эфиров высших кислот уменьшалось вдвое вследствие ослабления процессов полимеризации. Таким образом, увеличение мольного отношения ортофосфорной кислоты к гексену-1 в основном подавляло процесс полимеризации и, следовательно, образование метиловых эфиров высших карбоновых кислот.

Таблица 1

Влияние мольного отношения $H_3PO_4 : C_6H_{12}$ на реакцию гидрокарбметоксилирования гексена-1

Мольное отношение $H_3PO_4 : C_6H_{12}$	Выход, % от исходного C_6H_{12}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, вес. %			
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α, α -диметилвалериановой	α -метил- α -этилмасляной	α -этилвалериановой	высших
4	6,0	2,0	8,0	42	20	20	18
6	18,6	5,7	24,3	48	17	24	11
8	49,0	10,3	59,3	41	25	25	9
10	49,5	10,0	59,5	37	27	27	9

Влияние концентрации ортофосфорной кислоты. При увеличении концентрации ортофосфорной кислоты с 85 до 98% выход сложных эфиров повышался в 4,8, карбоновых кислот—в 2,6, а суммарный—в 4,2 раза (табл. 2). В смеси эфиров содержание метиловых эфиров α, α -диметилвалериановой кислоты и высших кислот уменьшалось в 1,2 и 1,8 раза, а α -этилвалериановой и α -метил- α -этилмасляной кислот увеличивалось в 1,6 и 1,4 раза соответственно.

При использовании 85%-ной ортофосфорной кислоты в смесях эфиров содержание метилового эфира α, α -диметилвалериановой кислоты было в 1,5 раза больше, чем суммарное содержание метиловых эфиров α -метил- α -этилмасляной и α -этилвалериановой кислот. Таким образом, повышение концентрации ортофосфорной кислоты способствовало повышению выходов эфиров и торможению процессов полимеризации и изомеризации.

Влияние мольного отношения $HCOOH : C_6H_{12}$. Увеличение этого отношения с 2 до 5 приводило к увеличению выхода сложных эфиров в 1,2 и уменьшению карбоновых кислот в 1,3 раза (табл. 3). При дальнейшем увеличении этого отношения до 6 выход сложных эфиров снижался с 49 до 46,5%, а карбоновых кислот оставался неизменным. При использовании же 85%-ной муравьиной кислоты вместо 98%-ной выходы сложных

эфиров и карбоновых кислот несколько уменьшались. При увеличении мольного отношения муравьиной кислоты с 2 до 6 содержание в смеси эфиров метилового эфира α, α -диметилвалериановой кислоты увеличилось в 2,3 раза, а метиловых эфиров α -метил- α -этилмасляной и α -этилвалериановой кислот уменьшалось, примерно, в 1,3 раза, т. е. усиливались процессы изомеризации. Состав смесей эфиров, полученных при использовании 85 и 98%-ной муравьиной кислот, почти одинаков.

Таблица 2

Влияние концентрации ортофосфорной кислоты на реакцию гидрокарбметоксилирования гексена-1

Концентрация H_3PO_4 , %	Выход, % от исходного гексена-1			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, вес. %			
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α, α -диметилвалериановой	α -метил- α -этилмасляной	α -этилвалериановой	высших
85	10,2	4,0	14,2	51	18	15	16
90	14,0	5,0	19,0	51	16	13	20
95	33,0	6,8	40,0	44	19	26	11
98	49,0	10,3	59,3	41	25	25	9

Таблица 3

Влияние мольного отношения муравьиной кислоты на реакцию гидрокарбметоксилирования гексена-1

Мольное отношение $HCOOH : C_6H_{12}$	Выход, % от исходного C_6H_{12}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, вес. %			
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α, α -диметилвалериановой	α -метил- α -этилмасляной	α -этилвалериановой	высших
2	40,0	14,1	54,1	17	34	39	10
4	45,0	12,0	57,0	36	25	30	9
5	49,7	10,3	59,3	41	25	25	9
6	46,5	10,8	57,3	45	18	22	16
5*	43,0	7,0	50,0	39	27	28	6

* Использовалась 85%-ная $HCOOH$.

Влияние температуры в первой стадии исследовано в интервале 5—50° (табл. 4). При повышении температуры реакции с 5 до 40° выход эфиров увеличивался в 2,4 раза, карбоновых кислот оставался почти неизменным, а с 40 до 50° приводило к незначительному уменьшению выхода сложных эфиров и карбоновых кислот.

При повышении температуры с 5 до 50° содержание метилового эфира α -этилвалериановой кислоты в смеси эфиров увеличивалось в 1,8, метилового эфира α -метил- α -этилмасляной кислоты в 1,4, а метилового эфира α, α -диметилвалериановой кислоты уменьшалось в 1,5 раза. Таким

образом, повышение температуры реакции в первой стадии способствовало увеличению выхода эфиров и ослаблению процессов изомеризации.

Влияние скорости прибавления гексена-1. Увеличение скорости подачи гексена-1 с 0,25 до 0,5 г-моль/час (табл. 5) приводило к увеличению выхода эфиров в 1,4 раза и снижению содержания эфиров высших кислот в продуктах реакции. Дальнейшее увеличение скорости подачи олефина до 1 г-моль/час оказывало небольшое влияние на выходы и состав продуктов реакции (табл. 5).

Таблица 4

Зависимость выхода и состава продуктов гидрокарбметоксилирования гексена-1 при помощи муравьиной кислоты от температуры реакции в первой стадии

Температура реакции, °C	Выход, % от исходного C_6H_{12}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, вес. %			
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α, α -диметилвалериановой	α -метил- α -этилмасляной	α -этилвалериановой	высших
5	27,0	7,8	34,8	51	18	17	14
15	31,5	7,8	39,3	45	20	23	12
20	34,3	7,7	42,0	50	21	23	6
30	49,0	10,3	59,3	41	25	25	9
40	65,7	8,0	73,7	39	21	29	11
50	62,0	6,3	68,3	34	25	31	10

Таблица 5

Зависимость выхода и состава продуктов гидрокарбметоксилирования гексена-1 при помощи муравьиной кислоты от скорости прибавления гексена-1

Скорость прибавления гексена-1, г-моль/час	Выход, % от исходного C_6H_{12}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, вес. %			
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α, α -диметилвалериановой	α -метил- α -этилмасляной	α -этилвалериановой	высших
0,25	34,3	10,8	45,1	40	18	26	16
0,50	49,0	10,3	59,3	41	25	25	9
0,75	47,0	12,3	59,3	45	25	22	8
1,0	46,0	8,2	54,2	43	26	23	8

ՀԻՊՐՈԿԱՐԲԱԿՕՔՍԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻԱՆԵՐ

VII. ՀԱԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՀԵՔՍԵՆ-1-ԻՑ՝ ՄՐՋՆԱԹՔԻ ԵՎ ՄԵԹԱՆՈՒ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄՔ ՀՈՍՅՈՐԱԹՔԱԿԱՆ ԿԱՏԱՐԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Ռ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Վ. Ս. ԳՐԻԳՈՐԻՅԱՆ Է ՅՁ. Տ. ԷՅԴՈՒՍ

Իրականացված է մթնոլորտային ճնշման տակ մրջնաթթվի օգնությամբ ֆոսֆորաթթվական կատալիզի պայմաններում հեքսեն-1-ի հիպրոկարմեթ-օքսիլման ռեակցիան:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիաներում օգտագործվող օրթոֆոսֆորական թթվի և մրջնաթթվի խտությունների, ինչպես նաև նրանց քանակների մեծացման, ռեակցիայի առաջին փուլում ջերմաստիճանի բարձրացման հետևանքով մեծանում է էսթերների գոյացման ռեակցիայի ընտրողականությունը։

Հեքսեն-1-ից մինչև 94% ելքով ստացվում է α , α -դիմեթիլվալերիանաթթվի, α -էթիլվալերիանաթթվի և α -մեթիլ- α -էթիլկարագաթթվի մեթիլէսթերների խառնուրդ։

CARBALKOXYLATION REACTIONS

VII. SYNTHESIS OF ESTERS FROM HEXENE-1, FORMIC ACID AND METHANOL IN THE CONDITIONS OF PHOSPHORIC ACID CATALYSIS

M. B. ORDIAN, R. V. AVETISSIAN, V. S. GRIGORIAN and Ya. T. EIDUS

The influence of reaction conditions upon the two stages of hydrocarbalkoxylation at atmospheric pressure in the presence of phosphoric acid with addition of methanol was studied. The selected standard molar ratios of reaction components were: $C_6H_{12} : H_3PO_4 : HCOOH : CH_3OH = 1 : 8 : 5 : 8$; H_3PO_4 and $HCOOH$ concentrations—98 and 98%.

The rate hexene-1 addition 0,5 g/mol·h.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Арм. хим. ж., 20, 34 (1967).
2. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 487, 578 (1965).
3. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Арм. хим. ж., 19, 765 (1965).
4. Я. Т. Эйдус, М. Б. Ордян, В. С. Григорян, Р. В. Аветисян, Изв. АН СССР, ХН, 1971, 1116.
5. М. Б. Ордян, В. С. Григорян, Р. В. Аветисян, Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ХН, 1972, 555.
6. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).
7. Б. А. Казанский, О. Д. Стерлизов, Синтезы органических соединений, Сб. 1 ИОХ АН СССР, Л.—М., 1950, стр. 37; 60, 55 (1941).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

IX*. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ К СОПРЯЖЕННЫМ ЕНИНАМ

Ш. О. БАДАНЯН и К. Л. САРКИСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 28 VI 1972

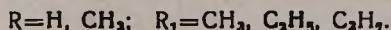
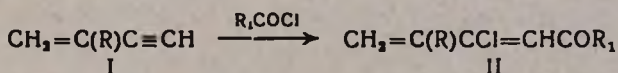
Исследовано взаимодействие сопряженных енинов с галогенангидридами карбоновых кислот, приводящее к получению функционально замещенных алкилбутадиенилкетонов. Изучены некоторые превращения последних. Обсужден механизм рассматриваемых реакций.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Реакция галогенангидридов карбоновых кислот с некоторыми ацетиленовыми и этиленовыми углеводородами хорошо изучена [1]. Между тем аналогичная реакция с ениновыми углеводородами до сих пор остается неизученной. Нами предпринято систематическое исследование реакции диеновых и ениновых углеводородов с хлорангидридами карбоновых кислот.

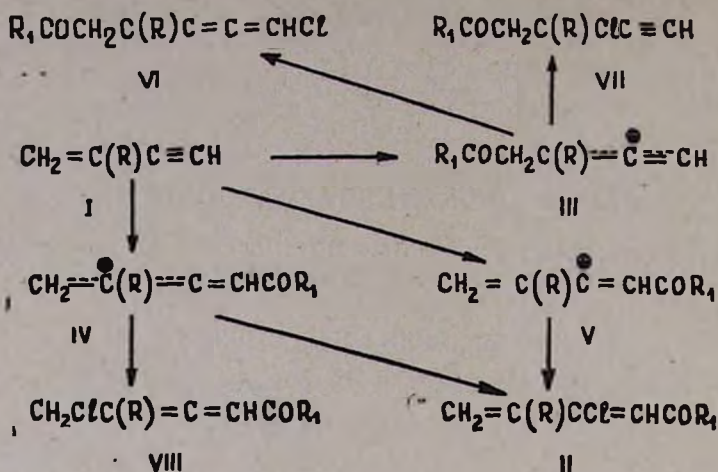
В предыдущем сообщении было показано, что взаимодействие хлоропрена с хлорангидридами карбоновых кислот приводит к алкил-β-хлорбутадиенилкетонам, в то время как в случае бутадиена и изопрена не удалось выделить индивидуальные продукты присоединения. Интересно было выяснить поведение винил- и изопропенилацетиленов в условиях указанной реакции.

Проведенное нами исследование показало, что хлорангидриды уксусной, пропионовой и масляной кислот в присутствии треххлористого алюминия присоединяются к винил- и изопропенилацетиленам с образованием хлордиеновых кетонов II.



Механизм рассматриваемой реакции можно представить промежуточным образованием карбкатионов. Так, в случае винилацетиленов, в зависимости от места атаки ацилиевого иона, могут образоваться три наиболее вероятных карбониевых иона—III, IV, V,

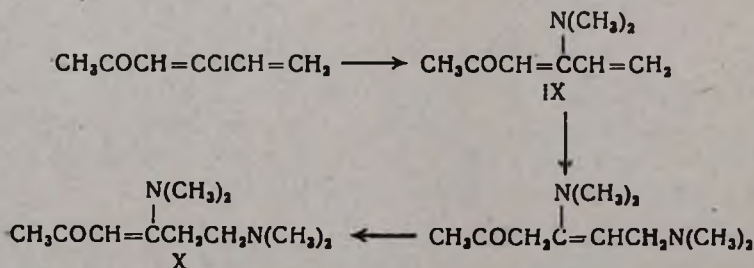
* Сообщение VIII см. Арм. хим. ж., 26, 649 (1973).



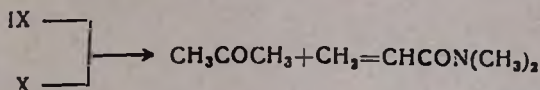
два из которых являются амбидентными. В дальнейшем, в зависимости от места присоединения галогенаниона, должны получаться различные изомерные продукты II, VI, VII, VIII. Однако в действительности образуются алкил-β-хлорбутадиенилкетоны II, что, очевидно, говорит в пользу протекания реакции через промежуточное образование карбоновых ионов IV или V.

Изучение ИК спектров образующихся алкилбутадиенилкетонов II полностью подтверждает приписываемое им строение. ИК спектры II (R=H, R₁=алкил) характеризовались интенсивными полосами поглощения винильной группы при 985, 910, 3100, сопряженных кратных связей при 1600—1610 и карбонила при 1648—1668 см⁻¹. В спектрах II (R=CH₃, R₁=алкил) обнаружены частоты изопропенильной группировки при 846—850, 980, 3100, двойных связей при 1599—1610 и сопряженного карбонила при 1660—1680 см⁻¹. Кроме того, они (II, R=H) оказались идентичными диеновым кетонам, полученным при взаимодействии хлорангидридов карбоновых кислот с хлоропреном [2].

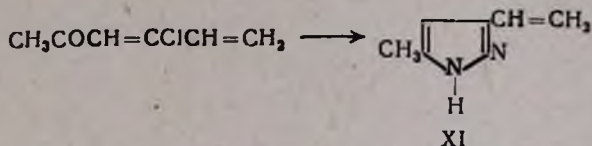
Несомненный интерес представляло также изучение некоторых реакций синтезированных нами весьма реакционноспособных хлордиеновых кетонов; исследованы их реакции с аминами и с гидразином. Оказалось, что при взаимодействии с аминами, наряду с замещением галогена, происходит гладкое присоединение второй молекулы амина к промежуточным метил-β-диалкиламинovinилкетонам IX с образованием диаминокетонов X.



При обработке реакционной смеси (хлорвинилкетон-амин) соляной кислотой образовавшийся аминокетон частично расщепляется на 3-диметиламино-1,3-гексадиен-5-он (X) и диалкиламид акриловой кислоты. При этом был выделен и охарактеризован также и ацетон:



Ацетилхлопропен легко включается в реакцию с гидразином, приводя к образованию 3-винил-5-метилпиразола XI.



Соединения X и XI были идентифицированы сравнением с образцами, полученными встречным синтезом исходя из метилвинилэтинилкетона. Кроме того, строение полученных аминов и винилпиразола подтверждено изучением их ИК и УФ спектров, а также сравнением их констант с константами образцов, синтезированных независимым путем.

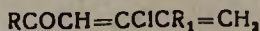
Экспериментальная часть

Взаимодействие галогенангидридов карбоновых кислот с сопряженными енинами. К смеси 0,05—0,2 моля хлорангидрида карбоновой кислоты, растворенного в хлористом метиле или четыреххлористом углероде, при охлаждении прибавлялось 0,05—0,2 моля хлористого алюминия таким образом, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше -5° . Затем при -10 — -15° в течение 2—3 час. прибавлялся ениновый углеводород (0,05—0,2 моля), содержимое колбы обрабатывалось смесью соляной кислоты, эфира и льда. Продукт экстрагировался эфиром, промывался 10%-ным раствором соды, высушивался хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных алкилбутадиенилкетонов приведены в таблице.

2-Метил-4-винилпиразол. а) К 13 г (0,1 моля) 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она, растворенного в 20 мл сухого эфира при охлаждении смесью льда и соли по каплям добавлено 10,6 г (0,2 моля) гидразингидрата. Затем смесь перемешивалась при комнатной температуре и на следующий день нагревалась до точки кипения эфира в течение 2 час. После охлаждения к ней добавлено 50 мл 40%-ного раствора едкого натра, смесь экстрагирована эфиром и хлористым метилом, высушена карбонатом калия и после отгонки растворителя разогнана в вакууме. Получено 7 г (64,81%) XI, т. кип. $152^\circ/3$ мм; т. пл. 110 — $111,1^\circ$. Найдено %: С 66,27; Н 7,10; N 26,02. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}$. Вычислено %: С 66,66; Н 7,41; N 25,92. ИК спектр: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1613, 1584 см^{-1} . Т. пл. пикрата 106 — 108° .

б) 2-Метил-4-винилпиразол (XI). Получен аналогично из гексен-1-ин-3-ола-5 и гидразингидрата с 80,7%-ным выходом. Т. пл. 110—111° не дает депрессии с предыдущим образцом. Т. пл. пикрата 107—108°. Смесь двух пикратов не дает депрессии.

Таблица



R	R ₁	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	Анализ, %					
							С		Н		Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	H	53,8	55/2	1,5075	1,1262	C ₈ H ₇ ClO	55,67	57,17	6,00	6,36	26,92	27,20
C ₂ H ₅	H	44,7	81/4	1,4990	1,0588	C ₇ H ₉ ClO	57,89	58,14	6,90	6,23	22,91	24,54
C ₃ H ₇	H	50,4	78/3	1,5020	1,0337	C ₈ H ₁₁ ClO	—	—	—	—	22,20	22,34
CH ₃	CH ₃	48,2	78/4	1,4990	1,1700	C ₇ H ₉ ClO	—	—	—	—	25,20	24,63
C ₂ H ₅	CH ₃	46,9	94/5	1,4970	1,0157	C ₈ H ₁₁ ClO	59,90	60,57	6,57	6,93	22,87	23,39
C ₃ H ₇	CH ₃	51,3	95/7	1,4990	1,0247	C ₈ H ₁₁ ClO	63,10	62,60	7,68	7,53	20,80	20,58

1,3-бис-Диметиламино-3-гексен-5-он (X). а) К раствору 113 г (0,1 моля) 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она, в 60 мл сухого эфира в ампуле при охлаждении льдом с солью добавлено 1,08 г (0,24 моля) диметиламина. Закрытая ампула оставлена в темноте на 4 дня, затем ее содержимое отфильтровано, эфир отогнан и остаток разогнан в вакууме. Выделено 7 г (50,72%) X, т. кип. 140°/5 мм; n_D²⁰ 1,5490; d₄²⁰ 1,0594; MR_D найдено 55,22, вычислено 55,12. Найдено %: С 64,10; Н 10,57; N 14,90. C₁₀H₂₀N₂O. Вычислено %: С 65,21; Н 10,86; N 15,21. Т. пл. йодметилата 96—97°. ИК спектр: ν_{C=O} 1684, ν_{C=C} 1630 см⁻¹.

б) Из 6 г диметиламина и 4,2 г гексен-1,3-ин-5-она выделено 5,3 г (67,68%) X, т. кип. 140°/5 мм; n_D²⁰ 1,5490. Йодметилат плавится при 96—98°. Т. пл. смеси йодметилатов с предыдущим образцом не дает депрессии.

3-Диметиламино-1,3-гексадиен-5-он. К охлажденному (смесью лед—соль) эфирному раствору 10 г (0,08 моля) 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она в ампуле прибавлено 8 г (0,16 моля) диметиламина. Закрытая ампула оставлена на 3 дня, после чего смесь отфильтрована, органический слой обработан соляной кислотой и экстрагирован эфиром. Водная фаза после прибавления к ней карбоната калия до основной реакции экстрагирована эфиром и высушена над сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выделены: 1 фракция—4 г диметиламида акриловой кислоты [2]; 2 фракция—3,5 г 3-диметиламино-1,3-гексадиен-5-она IX, т. кип. 120—123°/3 мм; n_D²⁰ 1,5490; d₄²⁰ 1,0158; MR_D найдено 43,63, вычислено 42,15. Найдено %: N 10,45. C₈H₁₃NO. Вычислено %: N 10,07. ИК спектр ν_{CH₂} 3090; δ_{CH=CH} 915, 940, ν_{C=C} 1602, 1585. ν_{C=C} 1662 см⁻¹. Из водной фазы выделен ацетон. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 125—126°.

ԶԱԿԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

IX. ԿԱՐՐՈՆԱԹՐՈՒՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԱՆԶԻԴՐՈՒՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ԼՍՈՐԴՎԱՄ ԵՆԻՆՆԵՐԻՆ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ և Կ. Լ. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է կարբոնաթթուների հալոգենանհիդրիդների հետ լծորդված ենինների փոխազդեցության ռեակցիան, որը հանգեցրել է ֆունկցիոնալ տեղակալված ալկիլթուտադիենիլկետոնների առաջացման: Ցույց է տրված, որ մեթիլքլորթուտադիենիլկետոնը դիմեթիլամինի հետ տալիս է դիամինակետոն, իսկ հիդրադինի հետ՝ վինիլպիրազոլ: Հետաքրքիր է, որ դիամինակետոնը թթուների ներկայությամբ ճեղքվում է, գոյացնելով ացետոն և ալրիլաթթվի ամիդ:

Աշխատանքում քննարկված է նաև ուսումնասիրվող ռեակցիաների հավանական մեխանիզմը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

IX. THE ADDITION OF ACYL HALIDES TO CONJUGATED ENINES

Sh. H. BADANIAN and S. K. SARKISSIAN

It has been shown, that acyl halides add to conjugated enines producing substituted alkylbutadienylalkylketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. R. Benson, A. E. Pohland, J. Org. Chem., 29, 385 (1964); A. E. Pohland, W. R. Benson, Chem. Rev., 66, 161 (1961); H. K. Кочетков, Усп. Хим., 24, 32 (1954); W. P. Ratchford, C. H. Fisher, J. Am. Chem. Soc., 69, 1913 (1947).
2. III. Օ. Բаданյան, Կ. Լ. Տարգիսյան, Арм. хим. ж., 26, 649 (1973).

УДК 542.921+547.333.4+547.334

ПЕРЕГРУППИРОВКА ГИДРАЗИННИЕВЫХ СОЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЕДКОГО КАЛИ И ФЕНИЛЛИТИЯ. О РОЛИ СТЕРИЧЕСКОГО ФАКТОРА

К. П. КИРАМИДЖЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

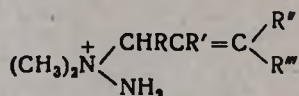
Поступило 15 XI 1972

Осуществлена перегруппировка ряда гидразиниевых солей с группой аллильного типа под действием порошкообразного едкого кали и фениллития. Полученные экспериментальные данные подтверждают важность стерических факторов в этой реакции.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

Ранее нами было найдено, что гидразиниевые соли, содержащие группу аллильного типа, при нагревании под действием водной щелочи перегруппировываются по пятичленному циклическому механизму [1].

В настоящей работе установлено, что та же реакция может быть успешно осуществлена под действием порошкообразного едкого кали и фениллития. Так, при взаимодействии солей I—V с порошкообразным едким кали были получены продукты перегруппировки с выходами 66—86 %.



I—V

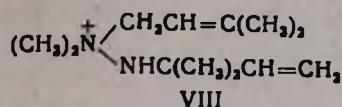
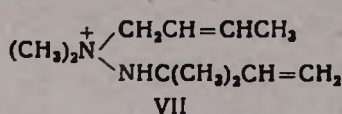
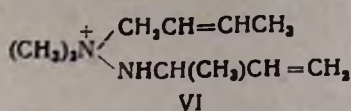
I, R=R'=R''=R'''=H; II, R=R'=R''=H; R'''=CH₃; III, R=R'=R''=H; R'=CH₃;

IV, R=R'=H; R''=R'''=CH₃; V, R'=R''=H; R=R'''=CH₃.

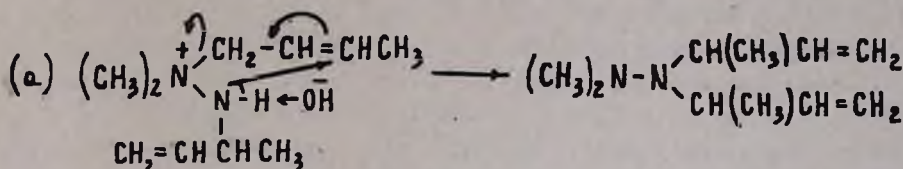
На примере солей II и IV показано, что и в этих условиях реакция протекает полностью с обращением мигрирующей группы. Перегруппировка имела место и при действии на соли I—IV эфирной суспензии фениллития. Однако выходы продуктов перегруппировки (54—69 %) при этом уступали выходам, полученным под действием водного или порошкообразного едкого кали.

Результаты опытов по взаимодействию солей с порошкообразным едким кали и фениллитием приведены в таблице.

Для выяснения роли стерических факторов нами были подвергнуты перегруппировке соли VI—VIII, полученные из солей II и IV.

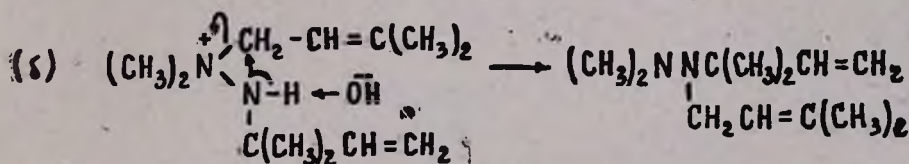


Согласно данным ГЖХ и ИК спектров взаимодействие соли VI с водной щелочью привело к образованию только одного продукта перегруппировки, образовавшегося по пятичленному циклическому механизму с выходом 74%.



В продуктах реакции не было обнаружено следов соединения с дизамещенной двойной связью.

Диаметрально противоположная картина наблюдалась при перегруппировке соли VIII. В этом случае по данным ГЖХ был также получен только один продукт, в ИК спектре которого наряду с частотами, характерными для незамещенной винильной группы, наблюдалось интенсивное поглощение в области двузамещенной двойной связи. Полученные данные свидетельствовали о протекании реакции по трехчленному механизму:



Промежуточное положение занимает соль VII, перегруппировка которой, согласно данным ГЖХ, привела к почти равномолекулярной смеси двух продуктов, образовавшихся по схемам (а) и (б).

В ИК спектре наблюдались частоты поглощения, характерные как для незамещенной винильной группы, так и для дизамещенной двойной связи.

Таким образом нами получены экспериментальные данные в пользу важности пространственных факторов при перегруппировке гидразиниевых солей.

Экспериментальная часть

Четвертичные гидразиниевые соли I—VIII получены осторожным прикапыванием галоидного аллила к раствору эквимольного количества соответствующего гидразина в абс. спирте при охлаждении. Из раствора соль осаждалась добавлением сухого эфира. Данные элементного анализа солей приведены в таблице.

В ИК спектрах солей I и III найдены частоты, характерные для незамещенной винильной группы; II, IV, V—для дизамещенной двойной связи, VI—VIII—для той и другой.

Следует отметить, что соли V, VII и VIII получались только в виде смеси с хлоргидратами.

Полученная смесь непосредственно вводилась в реакцию расщепления, о количестве соли в ней судили по данным элементного анализа. Выходы продуктов перегруппировки рассчитали на чистую соль гидразиния.

Общее описание взаимодействия солей I—V с порошкообразным едким кали. К четвертичной гидразиниевой соли прибавлялось двойное мольное количество порошкообразного едкого кали. Почти во всех случаях наблюдалась бурная реакция с саморазогреванием, после прекращения которого смесь тщательно экстрагировалась эфиром, высушивалась и перегонялась.

Выходы продуктов перегруппировки приведены в таблице.

Таблица

Расщепление $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix}$

R	R'	Анализ, %				Продукты перегруппировки (выход, %)			Литература
		найдено		вычислено		под действием порошкообразного KOH	под действием ацричного р-ра $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$		
		Cl (Br)	N	Cl (Br)	N				
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	NH_2	(43,16)	15,35	(44,19)	15,47	70,5	55	[1]	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	NH_2	23,21	18,32	23,58	18,64	66,7	54	[1]	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	NH_2	23,25	18,28	23,58	18,64	80,0	69	[2]	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	NH_2	21,43	17,15	21,58	17,02	86,5	63	[1]	
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$	NH_2	*				91,8	—	—	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$	$\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	17,08	14,21	17,39	13,69	73,8	—	—	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$	$\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	*				71,4	—	—	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	*				72,2	—	—	

* См. в экспериментальной части.

Расщепление хлористого диметил- α -метилкротилгидразиния (V). Взято 10,8 г смеси соли и хлоргидрата. Найдено %: N 21,56. Вычислено %: для соли N 17,02, для хлоргидрата N 29,00. По данным расчета смесь состоит из 6,7 г (0,04 моля) соли и 4,1 г (0,028 моля) хлоргидрата. Смесь кипятилась в течение часа. Экстрагированием эфиром и перегонкой получено 4,7 г (91,8%) N,N-диметил-N'- α -метилкротилгидразина с т. кип. 127—130°/680 мм; d_4^{20} 0,7963; n_D^{20} 1,4318; M_{R_D} 41,69, вычислено 41,60. Найдено %: C 66,09; H 12,95; N 21,67. $C_7H_{15}N_2$. Вычислено %: C 65,62; H 12,50; N 21,89. В ИК спектре найдены частоты, характерные для дизамещенной двойной связи и NH-группы (1667 и 3194 cm^{-1}). В отогнавшемся эфире обнаружено 0,025 моля диметилгидразина с т. пл. оксалата 144—145°.

Расщепление хлористого N,N-диметил-N-кротил-N'- α -метилаллилгидразиния (VI). Из 6,6 г (0,0322 моля) соли VI получено 4 г (73,8%) N,N-диметил-N',N'-ди(α -метилаллил)гидразина с т. кип. 67—69°/16,5 мм; d_4^{20} 0,8352; n_D^{20} 1,4557; M_{R_D} 54,65, вычислено 55,33. Найдено %: C 71,61; H 11,45; N 16,50. $C_{10}H_{20}N_2$. Вычислено %: C 71,42; H 11,90; N 16,66. В ИК спектре найдены частоты, характерные для незамещенной винильной группы (932, 984, 1636 и 3098 cm^{-1}).

Расщепление хлористого N,N-диметил-N-кротил-N'- α,α -диметилаллилгидразиния (VII). Взято 6,7 г смеси четвертичной гидразиниевой соли VII и хлоргидрата. Найдено %: $\overline{Cl}$ 17,98. Вычислено %: для соли $\overline{Cl}$ 16,24, для хлоргидрата $\overline{Cl}$ 21,58. По данным расчета смесь состоит из 4,5 г (0,02 моля) соли и 2,2 г (0,013 моля) хлоргидрата. После обычной обработки получено 2,6 г (71,4%) смеси N,N'-диметил-N'-кротил-N'(α,α -диметилаллил)- и N,N-диметил-N'- α -метилаллил-N'-(α,α -диметилаллил)гидразинов, перегнавшейся при 75—78°/10 мм; d_4^{20} 0,8379; n_D^{20} 1,4621. Найдено %: C 72,90; H 12,08; N 15,37. $C_{11}H_{22}N_2$. Вычислено %: C 72,52; H 12,08; N 15,33. По данным ГЖХ соотношение компонентов в смеси 1:1. ИК спектр: 927, 984, 1634, 1663 и 3111 cm^{-1} .

Получено также 1,2 г (0,0094 моля) N,N-диметил-N'- α,α -диметилаллилгидразина с т. кип. 118—120°/680 мм и т. пл. оксалата 118—119°. Бутадиен в продуктах реакции не обнаружен.

Расщепление хлористого N,N-диметил-N-(γ,γ -диметилаллил)-N'- α,α -диметилаллилгидразиния (VIII). Взято 9,3 г смеси четвертичной гидразиниевой соли VIII и хлоргидрата. Найдено %: $\overline{Cl}$ 18,43; N 14,35. Вычислено %: для соли $\overline{Cl}$ 15,27, N 12,04, для хлоргидрата $\overline{Cl}$ 21,58; N 17,02. По данным расчета смесь состоит из 4,8 г (0,024 моля) соли и 4,5 г (0,027 моля) хлоргидрата. После обычной обработки получено 3,4 г (72,2%) N,N-диметил-N'- γ,γ -диметилаллил-N'- α,α -диметилаллилгидразина с т. кип. 91—95°/13 мм; d_4^{20} 0,8476; n_D^{20} 1,4682; M_{R_D} 64,33, вычислено 64,56. Найдено %: C 73,42; H 12,69; N 14,10. $C_{13}H_{24}N_2$. Вычислено %: C 73,47; H 12,24; N 14,28. ИК спектр: 920, 995, 1640, 1670, 3075 cm^{-1} .

Получено также 2,8 г (0,0176 моля) N,N-диметил-N'- α -диметилаллилгидразина с т. кип. 118—120°/680 мм и т. пл. оксалата 118—119°.

Изопрен в продуктах реакции не обнаружен.

Общее описание взаимодействия солей I—IV с фениллитием. К четвертичной гидразиниевой соли при охлаждении постепенно прибавлялось 1,5-мольное количество 1,3 эфирного раствора фениллития. Смесь перемешивалась в течение 10 час., из них 4 при температуре кипения эфира. Затем смесь подвергалась гидролизу водой и экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт осторожно подкислялся небольшим избытком соляной кислоты, а эфирный слой отделялся. Продукты перегруппировки выделялись из солянокислого раствора подщелачиванием, экстрагированием эфиром и перегонкой. Выходы приведены в таблице.

**ՀԻԴՐԱԶԻՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄ ԿԾՈՒ ԿԱԼԻՈՒՄԻ
ԵՎ ՖԵՆԻԼԼԻԹԻՈՒՄԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ: ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԳՈՐԾՈՆԻ
ԴԵՐԻ ՄԱՍԻՆ**

Կ. Գ. ՔԻՐԱՄԻԶՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Նախկինում ցույց ենք տվել, որ ալիլային խումբ պարունակող հիդրազինիումային աղերը ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս վերախմբավորվում են հինգանդամանի ցիկլիկ մեխանիզմով, առաջացնելով շրջված ալիլային խմբով տրիալկիլհիդրազիններ:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ նույն վերախմբավորումը հաջողությամբ է ընթանում նաև փոշիացրած կծու կալիումի, ինչպես և ֆենիլլիթիումի եթերային լուծույթի ազդեցությամբ:

Հաստատված է նաև, որ եթե հիդրազինիումային աղերի հինգանդամանի ցիկլիկ մեխանիզմով վերախմբավորման համար առկա են տարածական դժվարություններ, վերախմբավորումն ընթանում է եռանդամանի մեխանիզմով, այսինքն՝ ալիլային խումբը չի շրջվում:

**THE REARRANGEMENT OF HYDRAZINIUM SALTS BY THE
ACTION OF POTASSIUM HYDROXIDE AND PHENYL LITHIUM
ON THE ROLE OF THE STEIRI FACTOR**

K. P. KIRAMIJIAN, M. H. INJIKIAN and A. T. BABAYAN

Treatment of hydrazinium salts having allyl² group with powdered potassium hydroxide or ethereal solution of phenyl lithium leads to rearrangement by a five-membered cyclic mechanism.

It has been shown also that there is a probability that the rearrangement may follow a three-membered cyclic mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

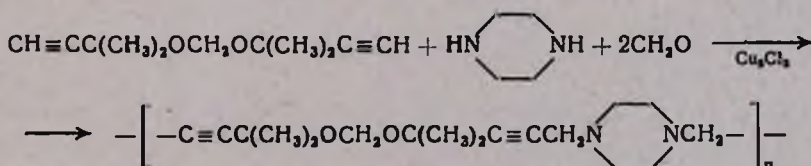
1. М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 674 (1966).
2. К. Н. Kdoig, B. Zeeh, Ber., 103, 2052 (1970).

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 11 X 1972

Реакция Манниха с участием ацетиленовых соединений давно применяется для синтеза ацетиленовых аминов [1]. Однако для получения ацетиленовых полиаминов эта реакция до сих пор не была использована. Настоящая работа посвящена изучению возможности синтеза полиаминов на основе α, ω -диацетиленовых соединений по реакции Манниха. Как показали опыты, поликонденсация α, ω -диацетиленовых соединений с формальдегидом (в виде параформа) и дивторичными или первичными аминами в мольных соотношениях, соответственно 1:2,5:1, в среде органического растворителя (бензол, диоксан, изопропиловый и изоамиловый спирты) в присутствии каталитических количеств однохлористой меди гладко протекает в интервале 90—120° с образованием линейнорастворимых (в спиртах, ацетоне, бензоле и в разбавленной соляной кислоте) полимерных оснований Манниха. Попытки осуществить поликонденсацию без катализатора или в присутствии FeCl_3 не увенчались успехом.

С целью нахождения оптимальных условий изучено влияние растворителя, концентрации компонентов и катализатора, а также продолжительности реакции на поликонденсацию формаль диметилэтинилкарбинола (ФДМЭК) с пиперазином и формальдегидом (табл. 1).



С таким же успехом могут быть использованы формали других ацетиленовых спиртов (табл. 2), однако, в случае формали пропаргильового спирта полученный полимер не растворяется ни в органических растворителях, ни в кислотах, причем структурирование происходит в процессе поликонденсации.

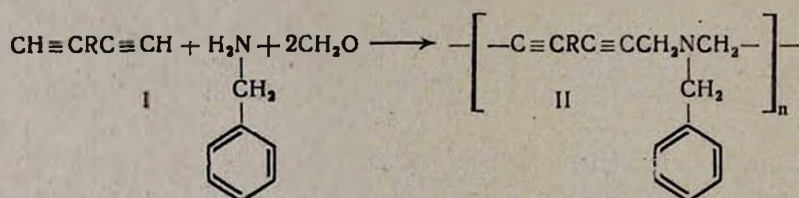
Таблица 1

Поликонденсация ФДМЭК (0,02 моля) с пиперазином (0,02 моля)
и формальдегидом (0,05 моля)

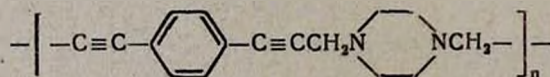
Растворитель	Количество		Температура реакции, °C	Продолж. реакции, часы	Выход полимера, %	[η] в этаноле при 20°
	растворителя, мл	Cu ₂ Cl ₂ , г				
Диоксан	40	0,13	96—97	4	72,4	0,19
Бензол	40	0,13	90—95	4	11,7	0,14
Изопропиловый спирт	40	0,13	94—95	4	76,9	0,17
Изоамиловый спирт	40	0,13	118—120	4	64,1	0,21
Изопропиловый спирт	40	0,13	94—95	8	79,5	0,24
"	20	0,13	94—95	4	89,2	0,35
"	40	0,06	94—95	4	71,0	0,19

Аналогичная картина наблюдается также в случае α,γ-диэфиров глицерина и ацетиленовых спиртов (табл. 3). Как показали опыты, в случае смешанных диэфиров, сочетающих в молекуле первичную ацетиленовую группировку с третичной, при увеличении объема заместителей у третичной ацетиленовой группировки удается получить растворимые и плавкие полимеры. Процесс структурирования при синтезе ацетиленовых полиаминов, по-видимому, обусловлен раскрытием пространственно доступных тройных связей первичных ацетиленовых группировок ($-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2-$) под каталитическим влиянием аминного комплекса однохлористой меди.

В качестве аминного компонента можно использовать также первичные амины, в частности, бензиламин.



Особый интерес представляет полимер, полученный на основе *n*-диэтинилбензола, пиперазина и формальдегида



Он термостоек (не плавится до 200°), не набухает в обычных растворителях, однако, растворяется в конц. H_2SO_4 и обладает ионообменным свойством с ионообменной емкостью $E_c = 5,2$.

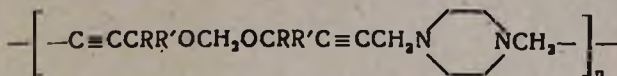
Экспериментальная часть

Исходные α,ω-диацетиленовые соединения—формали ацетиленовых спиртов [2], α,γ-диэфиры глицерина и ацетиленовых спиртов [3], *n*-диэтинилбензол [4] получали по известным прописям.

Поликонденсация по Манниху. а) 0,02 моля α, ω -диацетиленового соединения, 0,02 моля пиперазина, 0,05 моля параформа и 0,15 г однохлористой меди кипятили (95°) в атмосфере азота в течение 4 час. в 25 мл изопропилового спирта. Полимеры выделяли осаждением из реакционной смеси аммиачной водой (7—8%), очищали переосаждением последовательно из подкисленного (HCl) водного, затем диоксанового или тетрагидрофуранового раствора аммиачной водой.

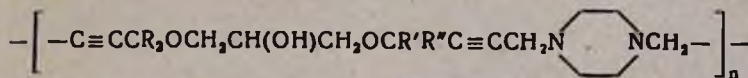
Структурированные полимеры очищали обработкой разбавленной (1:5) соляной кислотой, затем водным раствором аммиака и промывали водой. Полимеры сушили в вакууме (12 мм) при 54° (табл. 2 и 3)

Таблица 2



R	R'	П о л и м е р		[η] в тетрагидрофуране при 20°	Т. разм., °C	Анализ N, %	
		выход, %	внешний вид			найдено	вычислено
H	H	53,1	Коричневый глубчатый	—	—	12,31	11,96
CH ₃	CH ₃	89,2	Желтый, каучукоподобный	0,35	—	9,38	9,65
CH ₃	C ₂ H ₅	91,0	"	0,24	—	8,52	8,80
CH ₃	C(CH ₃) ₃	90,8	Белый, порошкообразный	0,16	85—97	7,28	7,48
R + R' = (CH ₃) ₃		44,6	"	0,12	65—75	7,70	7,56

Таблица 3



R	R'	R''	П о л и м е р		[η] в ДМФ при 20°	Т. разм., °C	Анализ N, %	
			выход, %	внешний вид			найдено	вычислено
H	H	H	21,4	Темно-коричневый, губчатый	—	—	10,06	12,00
H	CH ₃	CH ₃	61,3	"	—	—	9,76	9,14
H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	81,8	Светло-коричн., порошкообр.	0,27	70—76	8,22	8,42
H	R' + R'' = (CH ₃) ₃		74,0	"	0,13	65—72	7,95	8,09
CH ₃	CH ₃	CH ₃	36,9	Коричневый, каучукоподобный	0,24	—	8,33	8,38

б) 0,02 моля формаль диметилэтинилкарбинола, 0,02 моля бензиламина, 0,05 моля параформа кипятили (125°) в течение 8 час. в 25 мл изоамилового спирта в присутствии 0,15 г однохлористой меди. Полимер [II, R = C(CH₃)₂OSCH₂OS(CH₃)₂] осаждали из реакционной смеси и очищали повторным осаждением из диоксанового раствора

аммиачной водой. Выход 58,3%. $[\eta] = 0,15$ (в этаноле). Найдено %: N 4,76. $(C_{20}H_{25}O_2N)_n$. Вычислено %: N 4,74.

Аналогично на основе α, γ -дизфира глицерина и диметилэтинилкарбинола и бензиламина получен полимер [II, $R = C(CH_3)_2OCH_2 - CH(OH)CH_2OC(CH_3)_2$] с выходом 72,1%; $[\eta] = 0,1$ (в этаноле). Найдено %: N 3,96. $(C_{22}H_{29}O_3N)_n$. Вычислено %: N 3,94.

в) 0,01 моля *n*-диэтинилбензола, 0,01 моля пиперазина 0,025 моля параформа кипятили (95°) в атмосфере азота в течение 4 час. в 15 мл изопропилового спирта в присутствии 0,1 г однохлористой меди.

Реакционную смесь разбавляли аммиачной водой, выделившийся полимер обрабатывали последовательно 30%-ной соляной кислотой, 24%-ным аммиаком, промывали водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме (12 мм) при 54°. Выход 76,2%. Найдено %: N 11,25. $(C_{16}H_{16}N_2)_n$. Вычислено %: N 11,85.

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՄԱՆԻԿԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՎ

Լ. Ա. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Է. Վ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ի. Ս. ԾԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ α, ω -դիացետիլենային միացությունները ֆորմալդեհիդի և պիպերազինի կամ բենզիլամինի հետ օրգանական լուծիչներում պղնձի մոնոքլորիդի ներկայությամբ կոնդենսելիս լավ ելքերով ստացվում են ալակոլիկային պոլիամիններ:

SYNTHESES OF ACETYLENIC POLYAMINES BY MANIKH REACTION

L. A. HAKOPIAN, E. V. HOVAKIMIAN, I. S. TSATURIAN and S. G. MATSOYAN

The possibility of synthesis of acetylenic polyamines by condensation of α, ω -diacetylenic compounds with formaldehyde and piperazine or benzylamine has been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Mannich, F. T. Chang, Ber., 66, 418 (1933).
2. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., Б12, 611 (1970).
3. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 22, 858 (1969).
4. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудряцев, Высокомол. соед., 5, 793 (1963).

УДК 542.953+547.812.5+678.744.342

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ХЛОРОПРОИЗВОДНЫХ

Х. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА 6-МЕТИЛ- И 6-ФЕНИЛ-3,4-ДИХЛОРПИРОНОВ-2 С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

А. Н. АКОПЯН, А. М. СААКЯН и А. А. САФАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

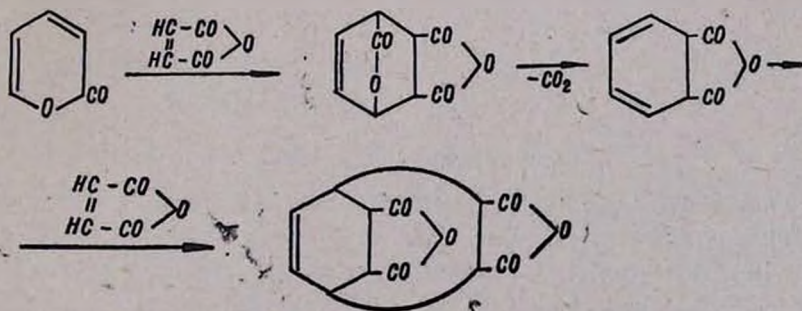
Поступило 25 VII 1972

Изучена реакция диенового синтеза 6-Р-3,4-дихлорпиронов-2 с малеиновым ангидридом. Показано, что реакция пиранов указанного строения с малеиновым ангидридом не останавливается на образовании мооаддукта, а отщепляя двуокись углерода, переходит в диаддукт—диангидрид-1,2-дихлор-4-Рбидикло[2,2]октен-2-тетракарбоновой кислоты. Гидролизом последних выделены соответствующие тетракарбоновые кислоты и получены их метиловы и этиловы эфиры.

Библ. ссылок 4.

В предыдущей статье [1] нами сообщалось о новом пути синтеза 6-Р-3,4-дихлорпиронов-2 путем взаимодействия ацилхлоридов с 1,1,2,3-тетрахлорбутадиеном-1,3 и о некоторых их превращениях.

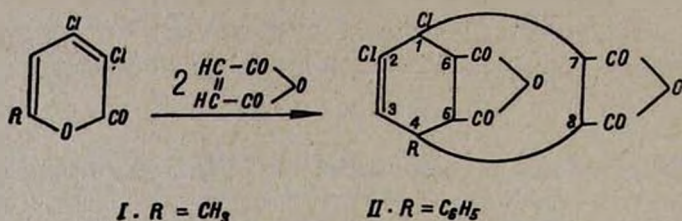
Как известно [2], одним из своеобразных свойств пиранов-2 является их способность вступать в реакцию диенового синтеза по схеме



Причем в зависимости от термических условий реакции и особенно от строения пиранов-2 одни пираны образуют как моно-, так и диаддукты, а другие дают только двойной аддукт. Так, например, из полихлорпиронов-2 3,4,5,6-тетрахлорпирон-2 образует только диаддукт, тогда как 3,5,6-трихлор-, а также 3,5-дихлорпироны-2 способны образовать как моно-, так и диаддукты [3].

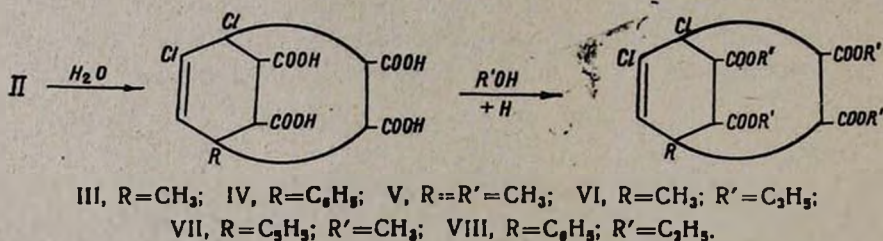
В то же время было показано [1,4], что наличие в положении 3 пиринового кольца таких электроотрицательных заместителей как нитро-, сульфо- или карбоксильной групп полностью дезактивирует диеновую систему пиринов-2, делая ее неспособной вступать в диеновый синтез.

Разработав весьма удобный метод синтеза 6-R-3,4-дихлорпиринов-2 на базе хлорпроизводных винилацетилена, представляло интерес изучить их способность к диеновому синтезу. Результаты проведенных нами опытов взаимодействия 6-R-3,4-дихлорпиринов-2 с малеиновым ангидридом показали, что они принадлежат к типу пиринов, образующих только двойной аддукт по схеме



При введении в реакцию малеинового ангидрида (1:1 к пируну) также образуется только диаддукт; остаток невошедшего в реакцию 6-R-3,4-дихлорпириона-2 получается обратно.

Гидролизом полученных диангидридов были выделены соответствующие тетракарбоновые кислоты, а этерификацией последних в кислой среде—их метиловые и этиловые эфиры:



Экспериментальная часть

Диангидрид 1,2-дихлор-4-метилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты (I). Смесь 9 г (0,05) моля 6-метил-3,4-дихлорпириона-2 и 10 г (0,1 моля) малеинового ангидрида нагревали в продолжение 15 час. на масляной бане при 140—160° пока вся масса, выделяя CO_2 , затвердеет. После прекращения выделения CO_2 реакционную массу промывали хлороформом и получили 12,9 г (72,6%) белых кристаллов, которые при осаждении из ацетонового раствора петролевым эфиром плавают при 324—325°.

Найдено %: C 47,21; H 2,97; Cl 21,45. $C_{13}H_8Cl_2O_6$. Вычислено %: C 47,10; H 2,41; Cl 21,40. Полученный диангидрид хорошо растворяется в ацетоне, не растворяется в четыреххлористом углероде, хлороформе, бензоле, дихлорэтано и петролейном эфире.

Диангидрид 1,2-дихлор-4-фенилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты (II). Аналогичным нагреванием смеси из 12 г (0,05 моля) 6-фенил-3,4-дихлорпирона-2 и 10 г (0,1 моля) малеинового ангидрида в продолжение 19 час. при 160—180° и промывкой реакционной смеси бензолом получили 12 г (61,5%) белых кристаллов диаддукта, которые после осаждения из раствора в ацетоне с петролеиным эфиром плавятся при 312—313°. Найдено %: С 54,8; Н 2,39; Cl 18,20. $C_{18}H_{10}Cl_2O_6$. Вычислено %: С 54,9; Н 2,54; Cl 18,06.

1,2-Дихлор-4-метилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновая кислота (III). 0,5 г (0,01 моля) диангидрида I в 5 мл воды в колбе с обратным холодильником кипятили до перехода ангидрида в раствор (1 час). После удаления воды и сушки в эксикаторе получили 0,51 г (92,7%) кристаллов с т. пл. 326—328°. Найдено %: С 42,16; Н 3,42; Cl 19,20; экв. 364. $C_{13}H_{12}Cl_2O_8$. Вычислено %: С 42,50; Н 3,27; Cl 19,18; экв. 367.

1,2-Дихлор-4-фенилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)-тетракарбоновая кислота (IV). Аналогичным нагреванием 1 г диангидрида 1,2-дихлор-4-фенилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты в 10 г воды получили 1,02 г (93,6%) тетракарбоновой кислоты с т. пл. 307—309° (из воды). Найдено %: С 50,19; Н 3,40; Cl 16,70; экв. 420. $C_{18}H_{14}Cl_2O_8$. Вычислено %: С 50,35; Н 3,35; Cl 16,52; экв. 429.

Тетраметиловый эфир 1,2-дихлор-4-метилбицикло-[2,2,2]-октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты (V). 1,5 г кислоты III в 15 мл насыщенного хлористым водородом метанола кипятили в продолжение 7 час. Из остывшего раствора отфильтровали 1,49 г (92,4%) осевших кристаллов с т. пл. 186—189°. Найдено %: С 48,00; Н 5,03; Cl 16,90. $C_{17}H_{20}Cl_2O_8$. Вычислено %: С 48,20; Н 4,70; Cl 16,71.

Тетраэтиловый эфир VI. Кипячением 1,5 г 1,2-дихлор-4-метилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты с 15 мл насыщенного хлористым водородом абс. этанола в продолжение 9 час. и последующим удалением этанола получили 1,75 г (89,7%) тетраэтилового эфира с т. пл. 192—195°. Найдено %: С 51,50; Н 5,80; Cl 14,72. $C_{21}H_{28}Cl_2O_8$. Вычислено %: С 52,61; Н 5,81; Cl 14,80.

Тетраметиловый эфир 1,2-дихлор-4-фенилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты (VII). 0,8 г (0,02 моля) тетракарбоновой кислоты IV в 15 мл насыщенного хлористым водородом метанола кипятили в продолжение 48 час. После отгонки избытка метанола получили 0,67 г (74,4%) тетраметилового эфира 1,2-дихлор-4-фенилбицикло-[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты с т. пл. 197—200° (из метанола). Найдено %: С 53,78; Н 4,58; Cl 15,60. $C_{21}H_{22}Cl_2O_8$. Вычислено %: С 54,40; Н 4,51; Cl 14,62.

Тетраэтиловый эфир VIII. Кипячением 0,8 г (0,02 моля) кислоты IV в 15 мл насыщенном хлористым водородом этаноле получили 0,73 г (72,4%) тетраэтилового эфира 1,2-дихлор-4-фенилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты с т. пл. 214—217 (из этанола). Найде-

но %: С 56,08; Н 5,12; Cl 13,81. $C_{26}H_{30}O_8Cl_2$. Вычислено %: С 57,61; Н 5,53; Cl 13,40.

**ՄԱԼԵԻՆԱՆԶԻԴՐԻԴԻ ՀԵՏ 6-ՄԵԹԻԼ- ԵՎ 6-ՖԵՆԻԼ-3,4-ԴԻԺԼՈՐ-2-
ՊԻՐՈՆՆԵՐԻ ԴԻԵՆԱՅԻՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Ա. Մ. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Ա. Ա. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ 6-մեթիլ- և 6-ֆենիլ-
-3,4-դիբլոր-2-պիրոնների դիենային սինթեզը:

Ցույց է տրված, որ մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ նման կառուցվածքով
պիրոնների ռեակցիան կանգ չի առնում մոնոադդուկտի փուլում, այլ անջա-
տելով ածխածնի երկօքսիդ և գոյացող լծորդված դիենին մալեինաթթվի ան-
հիդրիդի ևս մեկ մոլեկուլ միացնելով փոխարկվում է դիադդուկտի՝ 1,2-դի-
բլոր-4-R-բիցիկլո(2,2,2)-օկտեն-2-տետրակարբոնաթթվի դիադդուկտի:

Գոյացած անհիդրիդները հիդրոլիզով վեր են ածվել համապատասխան
տետրակարբոնաթթվի, ստացվել են նրանց մեթիլ- և էթիլէսթերները:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF HALOORGANIC COMPOUNDS

X. CONDENSATION OF 6-R-3,4-DICHLORO-2-PYRONS WITH MALEIN ANHYDRID

A. N. HAKOPIAN, A. M. SAHAKIAN and A. A. SAFARIAN

It has been shown that the reaction of diene synthesis of 6-R-3,4-dichloro-2-pyrone with maleic anhydride, through elimination of carbon dioxide leads to the formation of diadducts i. e. dianhydrides of 1,2-dichloro-4-R-bicyclo-(2,2,2)-octen-2-tetracarboxylic acid. By hydrolysis the anhydrides of the corresponding tetracarboxylic acids are derived and their tetramethyl- and tetraethyl esters are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, А. А. Сафарян, ЖОРХ, 9, 459 (1972).
1. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, А. А. Сафарян ЖОРХ, (1972).
2. Н. П. Шушерина, Н. Д. Дмитриева, Е. А. Лукьянец, Р. Я. Левина, Усп. хим., 3, 437 (1967).
3. G. Märkel, Ber., 96, 1441 (1963).
4. Н. П. Шушерина, Н. Д. Дмитриева, Т. Ф. Козлов, Р. Я. Левина, ЖОХ, 30, 2829 (1960).

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

V. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛЭТИЛАМИНОВ И 2-АРИЛАЛКИЛСАЛЬСОЛИДИНОВ

Л. Ш. ПИРДЖАНОВ, А. А. АГЕКЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 3 IV 1972

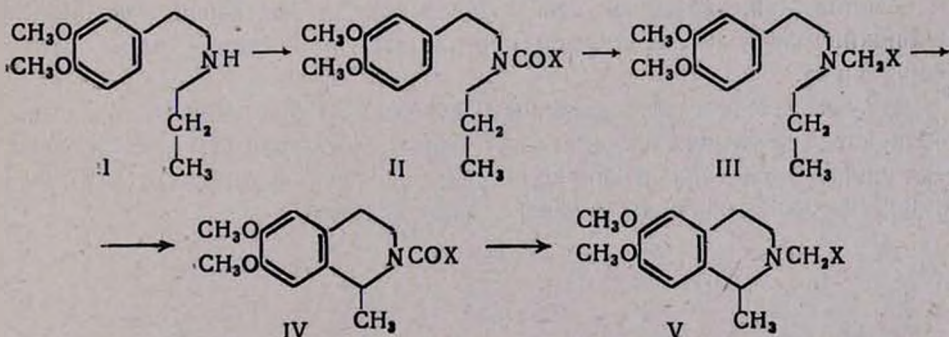
С целью исследования биологических свойств взаимодействием N-этилгомовератриламмина и сальсолидина с хлорангидридами арилуксусных и арилпропионовых кислот получены амиды II и IV, которые затем алюмогидридом лития восстановлены в соответствующие амины III и V.

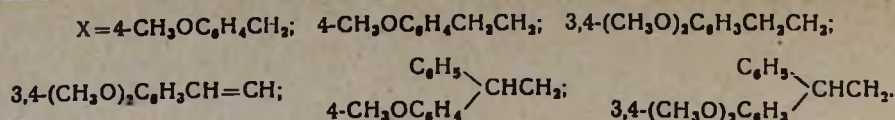
Табл. 4, библи. ссылок 5.

В предыдущей работе этой серии [1] сообщалось о наличии значительной гипотензивной активности у гидрохлоридов аминов с общей структурой III и V. Продолжая изучение влияния различных ариалалкильных остатков на фармакологическую активность [2,3], нами осуществлен синтез новых производных с различными заместителями.

Конденсацией N-этилгомовератриламмина (I) [4] с хлорангидридами *p*-метоксифенилуксусной, 3,4-диметоксикоричной, 3-(4'-метоксифенил)-3-фенилпропионовой, 3-(3',4'-диметоксифенилпропионовой), *p*-метоксифенилпропионовой и 3,4-диметоксифенилпропионовой кислот получены соответствующие амиды II, которые восстановлением алюмогидридом лития переведены в замещенные фенилэтиламины III.

Замкнутые аналоги V получены аналогично через соответствующие амиды IV.





В данном случае выбор кислотных компонентов осуществлен таким образом, чтобы исследовать влияние метильных групп в ароматическом ядре на биологические свойства.

Чистота промежуточных и конечных соединений проверена тонкослойной хроматографией. ИК спектры выявили полосы поглощения, характерные для синтезированных веществ.

Экспериментальная часть

3-(4'-Метоксифенил)-3-фенилпропионовая и 3-(3',4'-диметоксифенил)-3-фенилпропионовая кислоты синтезированы взаимодействием метилового эфира коричной кислоты с анизолом и вератролом, соответственно, в присутствии треххлористого алюминия [2,5].

Конденсация хлорангидридов кислот с аминами. К 0,1 моля амина, растворенного в 100 мл абс. бензола, прикапывают 0,05 моля хлорангидрида соответствующей кислоты. Реакционную смесь кипятят при перемешивании в течение 10—12 час. Образовавшийся осадок отделяют, фильтрат обрабатывают 5%-ной соляной кислотой до кислой реакции (рН 2), промывают 10%-ным раствором соды до щелочной реакции (рН 10—12), а затем 20 мл воды и сушат сернокислым натрием. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме (табл. 1 и 2).

Амиды хроматографированы в тонком слое окиси алюминия второй степени активности: подвижная фаза абс. бензол—абс. ацетон (4:1), проявитель—пары йода.

Восстановление амидов. К 0,12 моля алюмогидрида лития в 150 мл абс. эфира при перемешивании прикапывают раствор 0,03 моля амида в 60 мл абс. бензола. Содержимое колбы кипятят 16—18 час., охлаждают, разлагают 40—50 мл 10%-ного раствора едкого натра, образовавшийся осадок фильтруют, промывают бензолом, фильтрат сушат над едким кали. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме.

Амины также хроматографированы в тонком слое окиси алюминия. Подвижная фаза абс. эфир—абс. бензол (1:1), проявитель—пары йода (табл. 3 и 4).

Тягучие маслообразные амины переводят в гидрохлориды, которые перекристаллизовывают из смеси абс. спирт—абс. эфир (1:1). Часть гидрохлоридов представляет собой кристаллические вещества с четкими температурами плавления, а часть гигроскопична.

R	Выход, %	Т. кип., °C/ мм
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	97,4	214—215/2
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂	87,3	256—258/3
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂	86,9	264—265/3
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH=CH	85,6	212—214/4
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \diagup \text{CHCH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \end{array}$	77,9	276—278/2
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \diagup \text{CHCH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \end{array}$	82,2	263—264/4

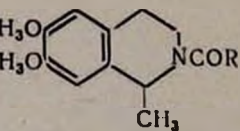
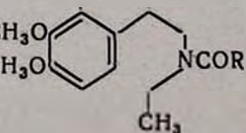


Таблица 1

Молекулярная формула	А н а л и з, %						R _f
	н а й д е н о			в ы ч и с л е н о			
	С	Н	N	С	Н	N	
C ₂₁ H ₂₅ O ₄ N	69,50	7,11	3,94	69,50	6,87	4,35	0,62
C ₂₂ H ₂₇ O ₄ N	71,37	7,15	3,65	71,15	7,36	3,79	0,48
C ₂₃ H ₂₉ O ₅ N	69,25	7,17	3,51	69,15	7,31	3,50	0,57
C ₂₃ H ₂₇ O ₅ N	69,71	6,57	3,35	69,50	6,84	3,52	0,45
C ₂₈ H ₃₁ O ₄ N	73,30	7,89	3,71	77,92	7,70	3,71	0,55
C ₂₉ H ₃₃ O ₅ N	73,31	6,75	2,75	73,23	6,99	2,94	0,44

R	Выход, %	Т. кяп., °C/1 мм
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	91,0	190—191
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ CH ₃	85,6	210—211
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₃	83,3	213—216
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH=CH	92,4	203—204
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHCH}_3 \end{array}$	83,5	222—224
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHCH}_3 \end{array}$	79,8	234—235

Таблица 2



Молекулярная формула	А н а л и з, %						R _f
	н а й д е н о			в ы ч и с л е н о			
	С	Н	N	С	Н	N	
C ₂₁ H ₂₇ O ₄ N	70,81	7,53	4,08	70,56	7,61	3,91	0,60
C ₂₂ H ₂₉ O ₄ N	71,25	7,11	3,54	71,13	7,22	3,77	0,55
C ₂₃ H ₃₁ O ₅ N	68,80	7,78	3,51	68,93	7,72	3,48	0,53
C ₂₃ H ₂₉ O ₅ N	69,37	7,06	3,48	69,15	7,13	3,50	0,58
C ₂₅ H ₃₃ O ₄ N	75,29	7,58	3,09	75,13	7,43	3,12	0,61
C ₂₉ H ₃₅ O ₅ N	72,56	7,14	2,81	72,93	7,38	2,93	0,57



R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Молекулярная формула
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	85,4	140—141	C ₁₄ H ₂₇ O ₃ N
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ CH ₃	79,8	162—163	C ₁₅ H ₂₉ O ₃ N
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₃	81,6	174—175	C ₂₃ H ₃₁ O ₄ N
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH=CH	83,3	151—153	C ₂₃ H ₂₉ O ₄ N
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CHCH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	80,7	163—164	C ₂₈ H ₃₃ O ₃ N
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CHCH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	89,2	180—181	C ₂₉ H ₃₅ O ₅ N

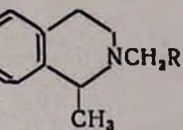
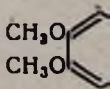


Таблица 3

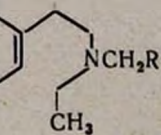
А н а л и з, %						Т. пл. гидрохлоридов	R _f
най д е н о			в ы ч и с л е н о				
С	Н	N	С	Н	N		
73,51	7,85	4,18	73,86	7,97	4,10	110—111	0,50
74,58	8,12	3,85	74,33	8,22	3,94	94—95	0,53
71,97	8,35	3,41	71,65	8,10	3,63	125—126	0,45
72,15	7,41	3,58	72,03	7,62	3,65	218	0,41
77,65	7,21	3,15	77,92	7,07	3,24	102—103	0,44
75,98	7,05	3,07	75,45	7,68	3,07	89	0,48



R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Молекулярная формула
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	77,7	218—220	C ₂₁ H ₂₀ O ₃ N
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ CH ₃	81,2	232—234	C ₂₃ H ₂₁ O ₃ N
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₃	85,9	242—243	C ₂₃ H ₂₃ O ₄ N
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH=CH	89,3	186—187	C ₂₃ H ₂₁ O ₄ N
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CHCH}_2 \end{array}$	87,8	230—231	C ₂₈ H ₂₃ O ₃ N
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CHCH}_2 \end{array}$	85,6	246—248	C ₂₉ H ₂₇ O ₄ N

* Гидрохлориды гигроскопичны.

Таблица 4



А н а л и з, %						Т. пл. гидрохлоридов	R _f
н а й д е н о			в ы ч и с л е н о				
С	Н	N	С	Н	N		
73,25	8,69	4,25	73,43	8,51	4,078	*	0,45
73,84	8,59	3,95	73,63	8,74	3,63	*	0,43
71,52	8,61	3,58	71,18	8,58	3,61	*	0,39
71,81	8,15	3,58	71,65	8,10	3,63	*	0,42
77,85	8,34	3,52	77,56	8,13	3,23	113—114	0,49
75,23	8,12	3,45	75,12	8,05	3,02	*	0,46

ԱՐԻԼԱԿԻԼ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

V. ՄԻ ՔԱՆԻ ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ ՖԵՆԻԼԷԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ 2-ԱՐԻԼԱԿԻԼ-
ՍԱԼՍՈԼԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Լ. Շ. ՊԻՐՋԱՆՈՎ, Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Կենսաբանական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով մոնո-ալկոքսի-, դիալկոքսիքացախաթթուների և մոնոալկոքսի-, դիալկոքսիպրոպիոնաթթուների քլորանհիդրիդների հետ N-էթիլհոմովերատրիլ ամինի, սալսոլիդինի փոխազդմամբ ստացված են ամիդներ, որոնք լիթիումի ալյումահիդրիդի միջոցով վերականգնված են մինչև համապատասխան ամիններ: Թթվային բաղադրիչների ընտրությունը կատարվել է այնպես, որպեսզի կարելի լինի հետևել միացություն կենսաբանական հատկության վրա արոմատիկ օդակում տեղակալված մեթօքսի խմբերի զործած ազդեցությունը:

ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES

V. SYNTHESIS OF SOME SUBSTITUTED PHENYLETHYLAMINES
AND 2-ARYLALKYLSALSOLIDINES

L. Sh. PIRJANOV, A. A. AGHEKIAN and E. A. MARKARIAN

By interaction of N-ethylhomoveratrylamine and salsolidine with aromatic acid chlorides the corresponding amides have been obtained, which were then reduced to the corresponding amines by lithium aluminium hydride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Л. Ш. Пирджанов, А. А. Агекян, Арм. хим. ж., 25, 505 (1972).
2. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 24, 791 (1971).
3. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. А. Алексанян, Г. А. Хоренян, Р. С. Балаян, Ж. С. Арустамян, Арм. хим. ж., 24, 703 (1971).
4. А. Л. Мнджоян, Л. Ш. Пирджанов, Арм. хим. ж., 25, 794 (1972).
5. F. H. Marquardt, Helv. Chim. Acta, 48, 1486 (1965).

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ О-(3-ХЛОР-4-МЕТОКСИБЕН- ЗИЛ)- и О-(3-ХЛОРКРОТИЛ)ГИДРОКСИЛАМИНОВ

А. А. АРОЯН и Т. А. ХАЧАТУРЯН

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

Поступило 25 VIII 1971

С целью испытания мутагенных и бактерицидных свойств взаимодействием 3-хлор-4-метоксибензилхлорида и 1,3-дихлорбутена-2 с N-оксифталимидом получены N-(3-хлор-4-метоксибензилокси)- и N-(3-хлоркротилокси)фталимиды, гидразинолизом которых синтезированы О-(3-хлор-4-метоксибензил)- и О-(3-хлоркротил)гидроксиламины. Последние применены в синтезах уретанов, амидов и производных гуанидина.

Библ. ссылок 8.

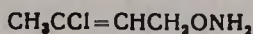
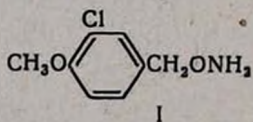
Среди производных гидроксиламина имеются соединения, обладающие различными фармакологическими свойствами.

Аналоги ацетил- и сукцинилхолина с триметиламиноксигруппами обладают ацетилхолиноподобным и курареподобным действиями [1]. Ряд природных соединений, содержащих оксиаминную группу, например, канаванин (α-амино-γ-гуанидиноксимасляная кислота), антибиотик циклосерин (лактам α-амино-β-аминоксипропионовой кислоты) обладают антимикробными свойствами [2,3]. В литературе имеются сообщения о гербицидной, противоопухолевой, противосудорожной, диуретической, гипогликемической активности производных гидроксиламина [4].

В последние годы увеличился интерес к аминоксисоединениям в связи с сообщениями о способности последних снижать количество холестерина в крови [5].

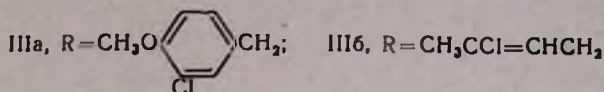
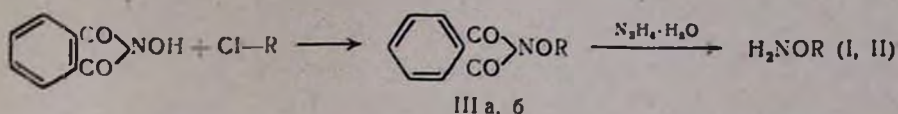
Биологические испытания синтезированных ранее [6] О-замещенных гидроксиламинов с 4-алкоксибензиловыми и 2-алкокси-5-бромбензиловыми радикалами на дрожжах, актиномицетах, кишечной палочке показали высокую мутагенную активность этих соединений.

Исходя из этих данных, было интересно синтезировать новые О-замещенные гидроксиламины I, II и исследовать их некоторые реакции



Ранее было показано [6,7], что «уретановый» метод не дает удовлетворительных результатов при получении О-алкоксибензил- и других аналогичных производных гидроксиламина. Поэтому был разработан способ синтеза О-(4-алкоксибензил)гидроксиламинов, обеспечивающий высокие выходы и исключающий образование О, N-замещенных производных, часто побочно получающихся при «уретановом» методе [7].

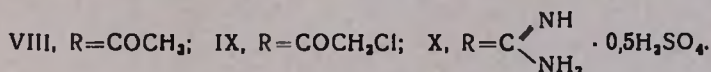
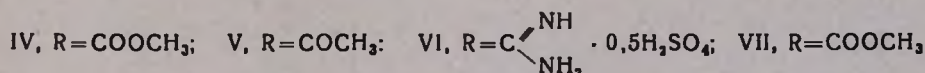
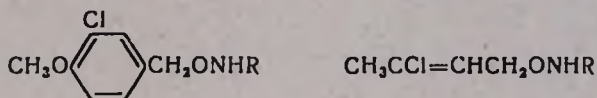
Оксиамины I и II получены фталимидным методом по следующей схеме



О-замещенные N-оксифталимиды получены взаимодействием N-оксифталимида с галогидпроизводными в среде диметилформаида. Попытка заменить диметилформаид этанолом или абсолютным ацетоном не увенчалась успехом.

Гидразинолиз проведен в среде безводного метанола с дальнейшим разложением полученных замещенных фталилгидразидов соляной кислотой. Чистота I и II проверена хроматографированием на тонком слое окиси алюминия: подвижная фаза эфир—петролейный эфир, 1:1, R_f 0,29 и 0,45 соответственно. Они образуют устойчивые на воздухе гидрохлориды.

Оксиамины I и II использованы в синтезе уретанов, ацилпроизводных и замещенных гуанидинов IV—X, представляющих интерес для биологических испытаний.



Экспериментальная часть

N-(3-Хлор-4-метоксибензилокси)фталимид (IIIa). К раствору 16,3 г (0,1 моля) N-оксифталимида в 80 мл диметилформаида при перемешивании добавляют небольшими порциями 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина и затем 22,9 г (0,12 моля) 3-хлор-4-метоксибензилхлорида [8]. Продолжая перемешивание, реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 3—4 час. Затем содержимое колбы вливают в стакан с 300—400 мл воды. После завершения кристаллизации отсасывают образовавшиеся кристаллы и перекристаллизовывают из этанола. Выход 25,5 г (80%), т. пл. 190—192°. Найдено %: С 60,60; Н 3,39; Cl 10,93; N 4,54. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClNO}_4$. Вычислено %: С 60,48; Н 3,80; Cl 11,16; N 4,41.

N-(3-Хлоркротилокси)фталимид (IIIб). Получен аналогичным образом из 16,3 г (0,1 моля) N-оксифталимида, 15 г (0,12 моля) 1,3-дихлор-

бутена-2, 10, 1 г (0,1 моля) триэтиламина в среде 50 мл диметилформамида. Выход 21 г (84%), т. пл. 74—75°. Найдено %: С 57,42; Н 4,29; Cl 13,75; N 5,15. $C_{12}H_{10}ClNO_3$. Вычислено %: С 57,27; Н 4,00; Cl 14,09; N 5,56.

О-(3-Хлор-4-метоксибензил)гидроксиламин (I). При нагревании суспендируют 15,8 г (0,05 моля) IIIa в 100 мл абс. метанола. Затем осторожно приливают 6,2 г (0,1 моля) 80%-ого гидрата гидразина и нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Выпавший осадок оставляют на ночь, приливают 10 мл конц. HCl и при перемешивании кипятят в течение 1 часа. Кипящую реакционную смесь фильтруют и из фильтрата отгоняют метанол в вакууме водоструйного насоса. При охлаждении выпадают белые кристаллы, к ним добавляют 20—30 мл воды и прибавляют соду для разложения гидрохлорида О-замещенного гидроксиламина. Затем, при охлаждении, приливают 20%-ный раствор едкого кали до щелочной реакции и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки высушивают сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 142—143°/1 мм; выход 6,5 г (69%); d_4^{20} 1,2479; n_D^{20} 1,5611; MR_D найдено 48,71, вычислено 47,12. Найдено %: С 51,28; Н 5,61; Cl 18,84; N 7,39. $C_8H_{10}ClNO_2$. Вычислено %: С 51,21; Н 5,37; Cl 18,89; N 7,46.

Гидрохлорид — белые устойчивые на воздухе кристаллы, т. пл. 200—201°.

О-(3-Хлоркротил)гидроксиламин (II). Получен аналогичным образом гидразиолизом 25,1 г (0,1 моля) IIIб, 12,4 г (0,2 моля) 80%-ным гидратом гидразина в среде 200 мл абс. метанола. Выход 8,3 г (68%), т. кип. 99—101°/55 мм; d_4^{20} 1,1109; n_D^{20} 1,4752; MR_D найдено 30,82, вычислено 30,13. Найдено %: С 39,30; Н 6,38; Cl 28,71; N 11,09. C_4H_8ClNO . Вычислено %: С 39,52; Н 6,62; Cl 29,12; N 11,52.

Гидрохлорид — белые, устойчивые на воздухе кристаллы, т. пл. 164—166°.

О-(3-Хлор-4-метоксибензил)-N-карбметоксигидроксиламин (IV). К раствору 3,75 г (0,02 моля) I в 75 мл абс. эфира при охлаждении водой и перемешивании приливают по каплям 2,1 г (0,025 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты и одновременно 15 мл 30%-ного раствора едкого кали. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 1,5—2 часа. Затем отделяют эфирный слой, высушивают сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 180—181°/1 мм. При стоянии вещество кристаллизуется, т. пл. 37—39°. Выход 4,5 г (91%). Найдено %: С 48,50; Н 4,36; Cl 14,76; N 5,77. $C_{10}H_{12}ClNO_4$. Вычислено %: С 48,89; Н 4,92; Cl 14,43; N 5,70.

О-(3-Хлоркротил)-N-карбметоксигидроксиламин (VII). Получен аналогичным образом из 4,9 г (0,04 моля) II, и 4,2 г (0,05 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты в среде 150 мл абс. эфира в присутствии 30 мл 30%-ного раствора едкого кали. Выход 3,9 г (54,5%), т. кип. 102—103°/1 мм; d_4^{20} 1,2031; n_D^{20} 1,4746; MR_D найдено 42,00, вычислено

41,20. Найдено %: С 40,47; Н 5,52; Cl 19,68; N 7,40. $C_8H_{10}ClNO_3$. Вычислено %: С 40,12; Н 5,61; Cl 19,74; N 7,80.

О-(3-Хлор-4-метоксибензил)-N-ацетилгидроксиламин (V). Смесь 3,75 г (0,02 моля) I и 10 мл уксусного ангидрида нагревают на водяной бане в течение 3 час. Затем содержимое колбы вливают в стакан, содержащий 40—50 мл воды, полученные кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Выход 4,1 г (90%), т. пл. 115—116°. Найдено %: С 52,73; Н 5,45; Cl 14,81; N 5,70. $C_{10}H_{12}ClNO_3$. Вычислено %: С 52,30; Н 5,27; Cl 15,44; N 6,10.

О-(3-Хлоркротил)-N-ацетилгидроксиламин (VIII). Получен аналогичным образом из 4,9 г (0,04 моля) II и 20 мл уксусного ангидрида. Продукт реакции экстрагируют эфиром, эфирный экстракт высушивают сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 100—101°/1 мм. При стоянии VIII кристаллизуется, т. пл. 44—46°, выход 4,95 г (75,7%). Найдено %: С 44,30; Н 6,09; Cl 21,68; N 8,21. $C_8H_{10}ClNO_2$. Вычислено %: С 44,05; Н 6,16; Cl 21,67; N 8,56.

О-(3-Хлоркротил)-N-хлорацетилгидроксиламин (IX). К раствору 2,45 г (0,02 моля) II в 50 мл бензола при перемешивании и охлаждении приливают 2,02 г (0,02 моля) триэтиламина, а затем 2,26 г (0,02 моля) хлорангидрида хлоруксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивают 1 час при комнатной температуре, а затем в течение 1 часа нагревают на водяной бане. Кипящую реакционную смесь фильтруют и из фильтрата отгоняют бензол. Остаток при стоянии кристаллизуется. Его перекристаллизовывают из этанола. Выход 2,2 г (55,5%), т. пл. 83—84°. Найдено %: С 36,30; Н 4,50; Cl 36,04; N 6,37. $C_8H_9Cl_2NO_2$. Вычислено %: С 36,38; Н 4,58; Cl 35,80; N 7,07.

Сульфат 3-хлор-4-метоксибензилоксигуанидина (VI). К раствору 2,76 г (0,01 моля) сульфата S-метилизотиомочевины в 25 мл 50%-ного этанола добавляют 1,9 г (0,01 моля) I и нагревают на водяной бане в течение 8—9 час. Затем отгоняют этанол, азеотропной перегонкой с бензолом удаляют остаток воды и осаждают продукт реакции абс. ацетоном. Полученные кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из спирта. Т. пл. 202—203°, выход 1,8 г (56%). Найдено %: С 38,69; Н 4,50; Cl 12,68; N 15,17. $C_9H_{12}ClN_3O_2 \cdot 0,5H_2SO_4$. Вычислено %: С 38,78; Н 4,34; Cl 12,72; N 15,08.

Сульфат 3-хлоркротилоксигуанидина (X). Получают аналогичным образом из 5,52 г (0,02 моля) сульфата S-метилизотиомочевины, 2,45 г (0,02 моля) II в 50 мл 50%-ного спирта. Оставшееся после отгонки растворителей масло несколько раз обрабатывают абс. ацетоном. 3-Хлоркротилгуанидин представляет собой белые гигроскопичные кристаллы. Выход 3,0 г (70,5%). Найдено %: С 28,09; Н 4,36; Cl 16,86; N 19,39. $C_8H_{10}ClN_3O \cdot 0,5H_2SO_4$. Вычислено %: С 28,24; Н 4,74; Cl 16,67; N 19,76.

0-(3-ՔԼՈՐ-4-ՄԵԹՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)- ևՎ 0-(3-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼ)-
ՀԻԴՐՕՔՍԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ և Թ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Մուտագենային և բակտերիցիդային հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են 0-(3-քլոր-4-մեթօքսիբենզիլ)- և 0-(3-քլորկրոտիլ)հիդրօքսիլամինները:

Վերջիններս օգտագործված են նաև ուրեթաններ, ամիդներ և գուանիդինի ածանցյալներ ստանալու համար:

SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF O-(3-CHLOR-4-METHOXYBENZYL)- AND O-(3-CHLORCROTYL)HYDROXYLAMINES

H. A. HAROYAN and T. A. KHACHATURIAN

In order to test mutagenic and bacteriocidic properties by the action of 3-chlor-4-methoxybenzylchloride and 1,3-dichlorbutene-2 with N-oxyphthalimide N-(3-chlor-4-methoxybenzyloxy)- and N-(3-chlorocrotyloxy)-phthalimides have been prepared. These compounds hydrazinolised to O-(3-chlor-4-methoxybenzyl)- and O-(3-chlorcrotyl)hydroxyl amines and subsequently used in the synthesis of urethans, amides and derivatives of guanidine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. J. R. Nicolaus, G. Pagani, E. Testa, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 358 (1962).
2. R. P. Buhs, I. Putter, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2344 (1955).
3. D. D. Nyberg, B. E. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1222 (1957).
4. A. F. Mckey, D. L. Garmaise, G. Y. Paris, S. Gelblum, *Can. J. Chem.*, **38**, 343 (1960); E. Testa, B. J. R. Nicolaus, L. Mariani, G. Pagani, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 766 (1963); **45**, 1381 (1962); G. Piffert, E. Yesta, *Tetrahedron*, **22**, 2107 (1966); Пат. США, 3,262,978; [C. A., **66**, 2325d (1967)]; D. H. Moore, J. G. Cannon, *J. Med. Chem.*, **12**, 45 (1969).
5. F. M. Berger, J. F. Douglas, B. J. Ludwig, S. Margolin, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **170**, (2), 371 (1969).
6. А. А. Ароян, Авт. свид. 1131845/33—4, 14. 11. 1967 г.; Арм. хим. ж., **22**, 616 (1969).
7. Ю. В. Маркова, Н. Г. Остроумова, Л. Н. Зенкова, М. Н. Щукина, *ЖОрХ* **2**, 239 (1966).
8. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Р. Г. Мелик-Оганджян, В. Ледяев, Арм. хим. ж., **22**, 406 (1969); O. Hromatka, *Ber.*, **75**, 123 (1942).

ПРОИЗВОДНЫЕ ХИНОЛИНА

V. НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2-(4-АЛКОКСИФЕНИЛ)ХИНОЛИН-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

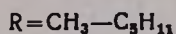
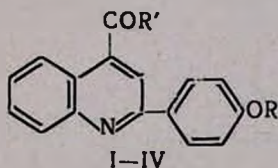
Ш. А. АВЕТЯН, А. С. АЗАРЯН и А. А. АРОЯН

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

Поступило 3 IV 1972

С целью испытания биологических свойств синтезированы 2-(4-алкоксифенил)хинолин-4-карбиновые кислоты (I), их метиловые эфиры II, гидразиды III и амиды IV. Табл. 4, библиографические ссылки 6.

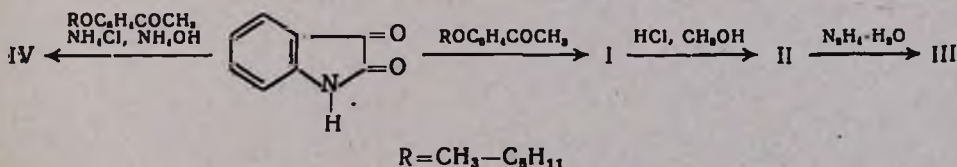
Производные хинолинкарбонной кислоты обладают некоторыми ценными биологическими свойствами. В литературе имеются данные о противоревматическом [1] и жаропонижающем [2] свойствах ее отдельных представителей. Описаны также гидразид и амид 2-фенилхинолин-4-карбонной кислоты [3,4]. Сходство химических свойств и структурная аналогия последних с соответствующими производными пиридина дают основание предположить, что они могут представить фармакологический интерес. Поэтому мы нашли целесообразным синтезировать ряд новых производных 2-(4-алкоксифенил)хинолин-4-карбонных кислот с общей формулой



I. $R' = \text{OH}$, II. $R' = \text{OCH}_3$, III. $R' = \text{NHNH}_2$, IV. $R' = \text{NH}_2$.

4-Алкоксиацетофеноны, необходимые для синтеза кислот I, получены ацилированием алкоксибензолов в присутствии хлористого алюминия или ортофосфорной кислоты [5].

Дальнейшие превращения осуществлены по следующей схеме:



2-(4-Алкоксифенил)хиолин-4-карбоновые кислоты синтезированы по реакции Пфитцингера [6] нагреванием алкоксиацетофенонов с изатиним в присутствии едкого натра. Они представляют собой желтые кристаллические вещества с высокой температурой плавления.

Из кислот I действием абс. метанола в присутствии сухого хлористого водорода получены соответствующие эфиры II, которые действием гидрата гидразина переведены в гидразиды III.

Амиды IV намечалось синтезировать через хлорангидриды кислот I с дальнейшей обработкой аммиаком. Выяснилось, что взаимодействие I с хлористым тионилем обычным способом приводит к веществам, элементный анализ которых соответствует их хлорангидридам, однако, действуя на них аммиаком, не удавалось получить IV.

Лучшие результаты получаются при использовании способа [4], разработанного Уайтом и Бергстромом для синтеза амидов хиолин-4-карбоновых кислот взаимодействием изатина с алкоксиацетофенонами в присутствии хлористого аммония и аммиака.

Экспериментальная часть

2-(4-Алкоксифенил)хиолин-4-карбоновые кислоты. К смеси 14,7 г (0,1 моля) изатина, 120 мл этанола, 60 мл 33%-ного раствора едкого кали при перемешивании в течение 25—30 мин. прибавляют 0,1 моля 4-алкоксиацетофенона. Реакционную массу нагревают на водяной бане 6—8 час. Затем отгоняют растворитель, приливают 500 мл воды, подкисляют 75 мл 20%-ной соляной кислоты и оставляют 10—12 час. Осадок отсасывают, промывают водой и растворяют в 300 мл 15%-ного раствора соды, приливают 1 л воды, содержащей 25—30 г поваренной соли и оставляют на ночь. Затем раствор отфильтровывают и подкисляют 150 мл 1 н соляной кислоты. Полученные кристаллы отсасывают, 2—3 раза промывают водой и перекристаллизовывают из 75%-ного этанола (табл. 1).

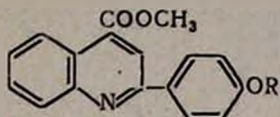
Таблица 1

R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				C		H		N	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	85,9	216—217	C ₁₇ H ₁₃ NO ₃	73,36	73,10	4,69	4,69	4,90	5,01
C ₂ H ₅	70,8	220—222	C ₁₈ H ₁₅ NO ₃	73,76	73,70	4,89	5,15	4,92	4,77
C ₃ H ₇	67,1	225—227	C ₁₉ H ₁₇ NO ₃	74,60	74,24	5,89	5,57	4,90	4,56
C ₄ H ₉	68,0	198—200	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	75,03	74,74	6,20	5,96	4,23	4,36
C ₅ H ₁₁	66,0	206—208	C ₂₁ H ₂₁ NO ₃	74,99	75,20	6,03	6,31	3,87	4,17

* По лит. данным 215—216°.

Метилловые эфиры 2-(4-алкоксифенил)хинолин-4-карбоновых кислот.
В смесь 0,05 моля 2-(4-алкоксифенил)хинолин-4-карбоновой кислоты и 250 мл абс. метанола при слабом нагревании пропускают ток сухого хлористого водорода до растворения осадка. Затем нагревают 8—10 час. После удаления метанола к остатку приливают воду, нейтрализуют поташом и экстрагируют эфиром. Отгоняют эфир, осадок перекристаллизовывают из этанола (табл. 2).

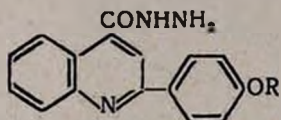
Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				C		H		N	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	79,0	113—115	C ₁₈ H ₁₅ NO ₂	74,05	73,70	5,08	5,15	4,90	4,77
C ₂ H ₅	87,2	122—125	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂	74,37	74,24	5,60	5,57	4,33	4,56
C ₃ H ₇	69,4	83—85	C ₂₀ H ₁₉ NO ₂	74,88	74,74	6,21	5,96	4,04	4,36
C ₄ H ₉	75,2	126—128	C ₂₁ H ₂₁ NO ₂	75,41	75,20	6,57	6,31	4,00	4,17
C ₅ H ₁₁	69,2	87—89	C ₂₂ H ₂₃ NO ₂	75,31	75,62	6,75	6,63	4,06	4,01

Гидразиды 2-(4-алкоксифенил)хинолин-4-карбоновых кислот. Смесь 0,01 моля метилового эфира 2-(4-алкоксифенил)хинолин-4-карбоновой кислоты и 2,5 г (0,05 моля) 86%-ного гидрата гидразина кипятят в течение 7 час. Осадок фильтруют и перекристаллизовывают из ацетона (табл. 3).

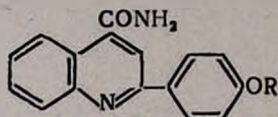
Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				C		H		N	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	78,5	202—204	C ₁₇ H ₁₃ N ₂ O ₂	70,00	69,60	5,25	5,15	14,05	14,33
C ₂ H ₅	82,7	208—210	C ₁₈ H ₁₇ N ₂ O ₂	70,02	70,34	5,43	5,57	14,00	13,67
C ₃ H ₇	78,4	192—195	C ₁₉ H ₁₉ N ₂ O ₂	71,08	71,00	5,65	5,96	13,37	13,07
C ₄ H ₉	72,7	180—182	C ₂₀ H ₂₁ N ₂ O ₂	71,39	71,61	6,45	6,31	12,30	12,53
C ₅ H ₁₁	70,2	170—172	C ₂₁ H ₂₃ N ₂ O ₂	71,89	72,18	6,25	6,63	12,33	12,03

Амиды 2-(4-алкоксифенил)хинолин-4-карбоновых кислот. Смесь 22,1 г (0,15 моля) изатина, 16 г (0,3 моля) хлористого аммония, 180 мл конц. водного раствора аммиака и 0,17 моля 4-алкоксиацетофенона перемешивают при нагревании 3 часа. После охлаждения образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 4).

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				C		H		N	
				найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	55,5	223—225	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	73,05	73,36	5,31	5,07	10,09	10,07
C ₂ H ₅	58,1	215—217	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	73,65	73,95	5,30	5,51	9,89	9,58
C ₃ H ₇	60,0	208—210	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂	74,29	74,48	5,84	5,92	9,31	9,14
C ₄ H ₉	54,5	205—207	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂	75,28	74,97	6,30	6,29	9,02	8,74
C ₈ H ₁₁	50,5	200—202	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₂	75,21	75,42	6,39	6,63	8,51	8,38

ՔԻՆՈԼԻՆԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

V. 2-(4-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)ՔԻՆՈԼԻՆ-4-ԿԱՐԲՈՆԱԹՔՎԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

Շ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ, Հ. Ս. ԱԶԱՐՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Կենսաբանական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են 2-(4-ալկօքսիֆենիլ)քինոլին-4-կարբոնաթթուներ (I), նրանց մեթիլ էսթերները II, հիդրազիդները III և ամիդները IV:

QUINOLINE DERIVATIVES

V. SOME DERIVATIVES OF 2-(4-ALKOXYPHENYL)QUINOLINE-4-CARBOXYLIC ACIDS

Sh. H. AVETIAN, H. S. AZARIAN and H. A. HAROYAN

For the purposes of biological investigations 2-(4-alkoxyphenyl)-quinoline-4-carboxylic acids, their methyl esters, hydrazides and amides have been prepared.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. C. Forbes, *Mfg. Chemist*, 26, 489 (1955), [C. A., 50, 3709c (1956)].
2. A. R. Ghazal, A. I. El-Sebal, *Egypt Pharm. Bull.* 42 (4), 465 (1960), [C. A., 61, 16658b (1964)].
3. T. Kaku, Y. Kase, T. Sakuma, *J. Pharm. Soc. Japan*, 75, 531 (1953), [C. A., 48, 5152f (1954)].
4. H. C. White, F. W. Bergstrom, *J. Org. Chem.*, 7, 497 (1942).
5. В. И. Максимов, Э. А. Прякина, *ЖОХ*, 28, 247 (1958).
6. W. Pfützinger, *J. prakt. Chem.*, 33, 100 (1886); 38, 582 (1888); H. A. Burch, *J. Med. Chem.*, 12, 535 (1969).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XXXVII. СИНТЕЗ ИНДОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ФУРАНОВЫМ ЦИКЛОМ

Г. Е. ГАБРИЕЛЯН и Г. Л. ПАПАЯН

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

Поступило 8 XII 1971

С целью исследования биологической активности синтезированы этиловый эфир 5-метокси-3-(α -фурил)индол-2-карбоновой кислоты, соответствующий гидразид, 1-бензильное производное последнего, соответствующие кислоты, аминоксифурилы, ацилпроизводные гидразида и другие соединения.

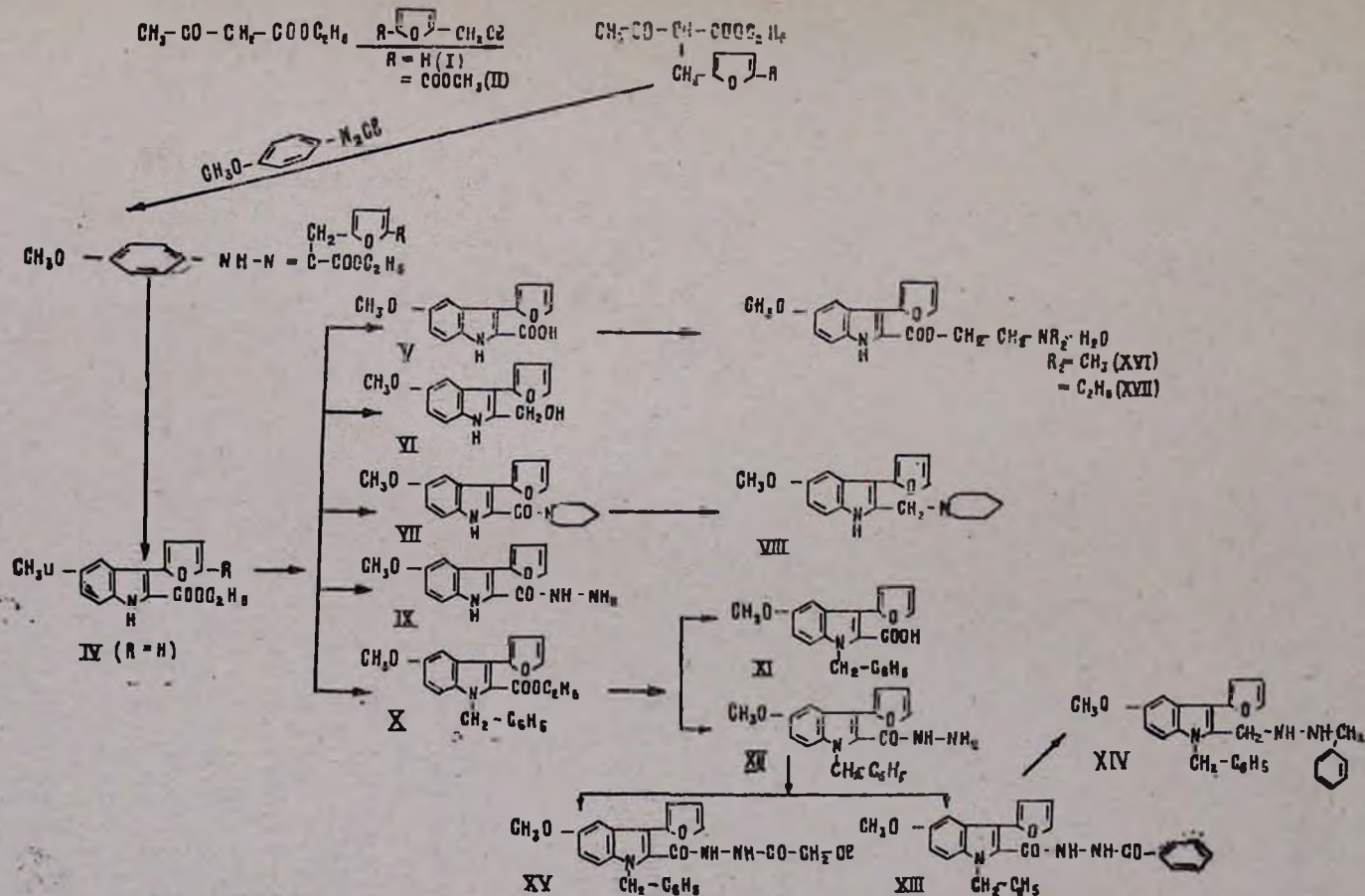
Библ. ссылок 2.

В литературе имеется мало данных о соединениях, в которых ядро индола непосредственно связано с кольцами пиррола, пиридина и других гетероциклов, получающихся в основном циклизацией боковой цепи пиррольной части индола. Данные о фурановых производных индола почти отсутствуют.

С целью выбора подходящего пути синтеза и исследования биологических свойств соединений, сочетающих в себе гетероциклы фурана и индола, нами с 58—61%-ным выходом синтезированы этиловый эфир 5-метокси-3-(α -фурил)индол-2-карбоновой кислоты и ряд его производных.

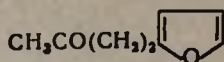
Синтез осуществлен взаимодействием фурфурилацетоуксусного эфира с диазониевой солью *n*-анизидина и циклизацией полученного гидразона по Фишеру в индольное соединение. Выход исходного фурфурилацетоуксусного эфира не превышал 42%, что по нашим наблюдениям зависело от обработки реакционной смеси водой, т. к. при применении сухого эфира выход достигал 67%. Очевидно, при действии воды часть фурфурилацетоуксусного эфира подвергалась гидролизу и терялась. В то же время 5-карбметоксифурфурилацетоуксусный эфир был получен с высоким выходом при обработке смеси водой. Однако превращение его в индольное соединение происходило с трудом. К тому же, несмотря на многократные перекристаллизации и очистки пропусканием через колонки с окисью алюминия, аналитические данные вещества были неудовлетворительными. При попытке очистить вещество омылением в кислоту получили продукт, данные анализа которого соответствовали монокислоте IV. Повторное омыление в жестких условиях с целью получения дикарбоновой кислоты не дало положительного результата. Омыление же IV, $R=COOC_2H_5$ (полученного из этилового эфира 5-хлорметилфу-

Армянский земледельческий журнал, XXVI, 9—5



ран карбоновой кислоты [1]) протекало полностью с образованием дикарбоновой кислоты.

Для циклизации в индольное соединение кетонному расщеплению подвергнут I. В результате с 50%-ным выходом получен 4-(α -фурил)-бутанон-2 (XVIII), охарактеризованный в виде 2,4-динитрофенилгидразона, фенилгидразона и оксима.



XVIII

Подобная реакция с II ($\text{R}=\text{COOCH}_3$) протекала по типу кислотного расщепления с образованием 5-карбоксифурил-2- β -пропионовой кислоты [2].

Омылением IV получена кислота V, а взаимодействием с пиперидином—соответствующий пиперидиламид VII; с гидратом гидразина IV образовал гидразид IX. Из IV получен 1-бензильный аналог X и гидразид последнего XII; кислота XI получена омылением X; из гидразида XII хлорацетилированием и бензоилированием получены соответствующие N-ацилгидразиды XV и XIII; восстановлением IV алюмогидридом лития получен соответствующий спирт VI, а из VII—5-метокси-2-(N-пиперидилметил)-3-(α -фурил)индол (VIII). Взаимодействием с диметилили диэтиламиноэтанолами синтезированы соответствующие аминоэфиры XVI и XVII, выделенные в виде гидратов. Восстановлением XIII алюмогидридом лития получен N-бензил-N'-[1-бензил-3-(α -фурил)-5-метокси-2-индолилметил]гидразин (XIV).

Экспериментальная часть

Фурфуролацетоуксусный эфир (I). В 180 мл сухого метанола небольшими кусочками вносили 12,5 г (0,54 г-ат) натрия. После охлаждения до комнатной температуры при перемешивании приливали 102 г (0,7 моля) ацетоуксусного эфира. Перемешивание продолжали 25—30 мин., затем прикапывали раствор 25 г (0,21 моля) хлористого фурфурила в 300 мл сухого эфира. Смесь кипятили на водяной бане 2—2,5 часа, частично отгоняли растворитель. На образовавшуюся соль приливали сухой эфир, перемешивали, затем декантировали эфирный раствор. После отгонки растворителя оставшееся вещество перегоняли при 132—134°/5 мм. Выход 30,01 г (66,7%). Найдено %: С 62,89; Н 6,64. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Вычислено %: С 62,85; Н 6,66.

5-Карбметоксифурфуролацетоуксусный эфир (II) получен по рецепту [2].

Гидразон этилового эфира β -фурил-*n*-метоксифенилпировиноградной кислоты. К раствору 3,5 г (0,02 моля) *n*-анизидина в 5,4 мл спирта прибавили 2,7 мл соляной кислоты и 30 г льда, через 5—10 мин. снова прибавили 4,3 мл соляной кислоты и при —2°—4° прикапывали раствор 2,1 г

(0,03 моля) нитрита в 6,7 мл воды. Отдельно приготовили смесь 35,1 г льда, 6 г (0,02 моля) фурфуролацетоуксусного эфира и 30 мл 40%-ного едкого натра. Полученный раствор diaзотиевой соли небольшими порциями приливали к этой смеси. Затем добавили 28 г льда и подкислили 5,4 мл соляной кислоты. Полученное маслянистое вещество экстрагировали бензолом, бензольные экстракты отфильтровывали через сухой поташ, высушивали над сернистым натрием. После отгонки растворителя получили жидкое вещество, которое кристаллизуется растворением в бензоле и осаждением петролевым эфиром. Т. пл. 99—101°, выход 7,05 г (83%). Найдено %: C 63,51; H 5,63; N 9,18. $C_{16}H_{18}N_2O_4$. Вычислено %: C 63,57; H 5,93; N 9,27.

Этиловый эфир 3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (IV). К раствору 30,2 г (0,1 моля) гидразона в 100 мл сухого спирта небольшими порциями приливали 8 мл серной кислоты. Смесь нагревали на водяной бане 7 час., по охлаждении перелили в воду. Выделившееся маслообразное вещество экстрагировали бензолом. После отгонки растворителя вещество закристаллизовалось (из петролевого эфира). Т. пл. 113—114°, выход 16,53 г (58—61%). Найдено %: C 67,34; H 5,28; N 4,87. $C_{16}H_{15}NO_4$. Вычислено %: C 67,36; H 5,26; N 4,91. Активность $H=1$.

3-(α -Фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновая кислота (V). Смесь 6,4 г (0,02 моля) IV и 1 г (0,02 моля) едкого натра в 30 мл спирта нагревали на водяной бане 4 часа. Полученную соль растворили в воде, экстрагировали бензолом. Водный слой кипятили с углем и отфильтровали. Кислоту осадил соляной кислотой (1:1) и перекристаллизовали из смеси диоксан-вода. Т. пл. 188—189°, выход 4,73 г (83%). Найдено %: C 65,32; H 4,29; N 4,84. $C_{14}H_{11}NO_4$. Вычислено %: C 65,37; H 4,28; N 5,44.

Гидразид 3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (IX). Смесь 2,85 г (0,01 моля) IV и 1 г 85%-ного гидрата гидразина в 30 мл абс. спирта нагревали на водяной бане 6 час., отфильтровали, фильтрат выпарили. Вещество кристаллизовали действием сухого эфира. Для удаления непрореагировавшего исходного продукта вещество на фильтре промывали сухим бензолом и перекристаллизовали из смеси диоксан-петролевым эфиром. Т. пл. 144—145°, выход 1,78 г (66%). Найдено %: C 61,79; H 4,40; N 15,85. $C_{14}H_{13}N_3O_3$. Вычислено %: C 61,99; H 4,79; N 15,49.

2-Оксиметил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол (VI). Раствор 51,3 г (0,18 моля) IV в сухом бензоле прикапывали к эфирному раствору 6,9 г (0,1 моля) алюмогидрида лития. После 6-часового нагревания на водяной бане разлагали 5%-ным раствором едкого натра, экстрагировали эфиром. После отгонки растворителя оставшееся маслообразное вещество растворяли в тетрагидрофуране и осаждали петролевым эфиром. Т. пл. 81—82°, выход 17,45 г (40,6%). Найдено %: C 69,46; H 5,35; N 6,01. $C_{14}H_{13}NO_3$. Вычислено %: C 69,13; H 5,35; N 5,76.

Пиперидиламид 3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (VII). 2,85 г (0,01 моля) IV в 25 мл пиперидина и 5 мл ледяной уксусной кислоты нагревали 15 час. По охлаждении смесь разбавляли абс. эфи-

ром. Образовавшийся амид отфильтровали, промыли эфиром, затем водой и перекристаллизовали из смеси ацетон—вода. Т. пл. 225—227°, выход 1,39 г (43%). Найдено %: С 70,88; Н 6,31; N 8,50. $C_{19}H_{20}N_2O_3$. Вычислено %: С 70,37; Н 6,17; N 8,64.

2-N-Пиперидилметил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол (VIII). Раствор 3,24 г (0,01 моля) VII в сухом тетрагидрофуране прикапывали к эфирному раствору 0,42 г (0,01 моля) алюмогидрида лития. После нагревания на водяной бане в течение 5 час. смесь разлагали 50%-ным едким натром. После отгонки растворителя вещество кристаллизовали действием петролейного эфира и перекристаллизовывали из смеси тетрагидрофуран-петролейный эфир. Т. пл. 113—115°, выход 1,59 г (51,6%). Т. пл. гидрохлорида 124—126°, йодметилата 144—145°. Гидрохлорид. Найдено %: Cl 10,53. $C_{19}H_{23}N_2O_2Cl$. Вычислено %: Cl 10,24. Йодметилат. Найдено %: J 27,97. $C_{20}H_{25}N_2O_2J$. Вычислено %: J 28,09.

Этиловый эфир 1-бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (X). К смеси 10 г (0,04 моля) IV в сухом бензоле и 1,6 г (0,04 моля) амида натрия после перемешивания в течение 1 часа прикапывали 5,06 г (0,04) хлористого бензоила. Смесь нагревали на водяной бане 8—10 час. По охлаждении прикапывали 15 мл воды, бензольный слой отделяли от водного. После отгонки растворителя вещество перекристаллизовали из абс. эфира. Т. пл. 249—250°, выход 7,41 г (57%). Найдено %: N 3,60. $C_{23}H_{21}NO_4$. Вычислено %: N 3,73.

1-Бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновая кислота (XI). Смесь 6,3 г (0,01 моля) X и 0,7 г (0,01 моля) едкого натра в среде диоксана нагревали 5 час. Образовавшуюся соль растворили в воде, экстрагировали бензолом. Водный раствор нагревали с углем, отфильтровали и осадили соляной кислотой (1:1). Выделившуюся в виде масла кислоту экстрагировали бензолом. После отгонки растворителя вещество кристаллизовали из петролейного эфира. Т. пл. 75—76°, выход 2,95 г (51%). Найдено %: С 73,16; Н 5,44; N 3,33. $C_{21}H_{17}NO_4$. Вычислено %: С 72,62; Н 4,89; N 4,03.

Гидразид 1-бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XII). Смесь 3,75 г (0,01 моля) X и 0,5 г 85%-ного гидрата гидразина в 25 мл абс. спирта нагревали на водяной бане, выпаривали досуха. Полученное маслообразное вещество кристаллизовали из петролейного эфира. Перекристаллизацию проводили растворением в хлороформе и пропусканием через колонку с Al_2O_3 и осаждением петролейным эфиром. Т. пл. 220—222°, выход 2,2 г (61%). Найдено %: С 69,41; Н 5,88; N 11,18. $C_{21}H_{19}N_3O_3$. Вычислено %: С 69,80; Н 5,26; N 11,63. ●

Гидразид N-бензоил-1-бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XIII). К смеси 3,61 г (0,01 моля) XII в среде пиридина прикапывали 1,5 г (0,01 моля) хлористого бензоила. Смесь нагревали 6 час. По охлаждении в колбу вносили измельченный лед. Осадок отфильтровывали, промывали несколько раз водой. Перекристаллизация из смеси диоксан-ледяная вода. Т. пл. 203—204°, выход 4,47 г (96,3%). Найдено %: С 72,67; Н 5,62; N 8,95. $C_{28}H_{23}N_3O_4$. Вычислено %: С 72,25; Н 4,94; N 9,03.

N-Бензил-*N'*-1-бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндолилметилгидразин (XIV). К эфирному раствору 1,8 г (0,05 моля) алюмогидрида лития при-капывали 10,57 г (0,02 моля) XIII в сухом тетрагидрофуране. После на-гревания на водяной бане в течение 4 час. смесь разлагали 5%-ным раст-вором едкого натра. После отгонки растворителя вещество перекристал-лизовали из смеси тетрагидрофуран-петролейный эфир. Т. пл. 108—109°, выход 4,99 г (50,5%). Найдено %: C 77,25; H 6,54; N 9,06. $C_{28}H_{27}N_3O_2$. Вычислено %: C 76,89; H 6,17; N 9,61. Т. пл. гидрохлорида 179—181° (моногидрохлорид). Найдено %: Cl 6,77. $C_{28}H_{26}N_3O_2Cl$. Вычислено %: Cl 7,49.

Хлорацетилгидразид 1-бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-кар-боновой кислоты (XV). Смесь 1,09 г (0,1 моля) хлорангидрида моно-хлоруксусной кислоты в сухом диоксане и 3,61 г (0,01 моля) XII нагр-вали при 100° 7 час. и отфильтровали. К фильтрату прибавили сухой эфир, выделившееся вещество отфильтровали. Перекристаллизация из смеси диоксан-эфир. Т. пл. выше 300°, выход 0,52 г (40%). Найдено %: C 62,61; H 5,1; N 9,85; Cl 8,07. $C_{23}H_{20}N_3O_4Cl$. Вычислено %: C 63,08; H 4,57; N 9,60; Cl 8,11.

Гидрат β -диметиламиноэтилового эфира 3-(α -фурил)-5-метоксиин-дол-2-карбоновой кислоты (XVI). Смесь 2,57 г (0,01 моля) V и 1,04 г (0,01 моля) β -диметиламиноэтанола в сухом толуоле нагревали на мас-ляной бане в течение 14 час. с водоотделителем при температуре бани 150—160°. По охлаждении отфильтровали. Осадок перекристаллизовали из смеси сухой спирт-эфир (1:1). Т. пл. 181—183°, выход 1,98 г (57,5%). Найдено %: C 62,80; H 6,35; N 8,31. $C_{18}H_{22}N_2O_5$. Вычислено %: C 62,40; H 6,35; N 8,09.

*Гидрат *N*-диэтиламиноэтилового эфира 3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XVII)*. Смесь 4 г (0,015 моля) V и 1,8 г (0,015 мо-ля) β -диэтиламиноэтанола нагревали на масляной бане в течение 14 час. при температуре бани 150—160°. Смесь отфильтровали, перекристалли-зовали из смеси сухой спирт-эфир (1:1). Т. пл. 199—201°, выход 3,21 г (55,4%). Найдено %: C 63,72; H 7,30; N 7,65. $C_{20}H_{26}N_2O_3$. Вычислено %: C 64,17; H 6,95; N 7,48.

ԻՆԴՈՒԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXXVII. ՅՈՒՐԱՆԻ ՕՂԱԿՈՎ ԻՆԴՈՒԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՔԵԶ

Գ. Ե. ԳԱՐՐԻԵԼՅԱՆ և Հ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պ-անիզիդինի դիազոնիումային աղը ֆորֆուրիլ-ացե-տոքացախաթթվական էթիլէսթերի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով ֆուրանի ռդակ պարունակող ինդոլային միացություններ ստանալու հնարավորությունը:

60% ելքով ստացվել է 3-(α -ֆուրիլ)-5-մեթօքսիինդոլ-2- կարբոնաթթվի էթիլէսթերը (IV), որից սինթեզվել են նրա մի շարք ածանցյալներ՝ հիդրա-չիդ, վերջինիս քլորացետիլային և բենզոլային ածանցյալներն ու նրանց վե-

րականգնված արգասիքները. պիպերիդին ամիդը և նրա վերականգնված ածանցյալը դիմեթիլ- և դիէթիլամինաէթիլ էսթերներ:

IV և նրա հիդրազիդը բենզոլալոբվել են ինդոլային կորիզի առաջին դիրքում:

INDOL COMPOUNDS

XXXVII. SYNTHESIS OF INDOLIC COMPOUNDS CONTAINING FURAN CYCLE

G. E. GABRIELIAN and H. L. PAPAYAN

By the action of diazoniumic salt of *p*-anisidin with furfuryl-acetic acid, the possibility of synthesis of indolic compounds containing furan cycle has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, Синтезы гетероцикл. соед., 1, 36 (1965), Изд. АН Арм. ССР, Ереван.
2. А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, Синтезы гетероцикл соед., 2, 42 (1957), Изд. АН Арм. ССР, Ереван.

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

Поступило 19 VII 1972

Табл. 2, библ. ссылок 24.

Род *Centaurea* (василек) включает около 550 видов. В пределах Кавказа и Закавказья встречается не менее 60 видов из 178, распространенных в СССР [1]. Почти для всех представителей рода, по данным народной медицины и фармакологических испытаний, характерно диуретическое, шизотропное, гипотензивное, гипогликемическое и ранозаживляющее действие, а также влияние на сердце и гладкую мускулатуру [2]. Многие васильки обладают выраженными антибиотическими свойствами [3,4], поэтому они были предметом многочисленных исследований по выделению «действующих начал». Из разных видов василька выделены алкалоиды [5—8], гликозиды флавоноидного характера [2], антоцианы [9], сесквитерпеновые лактоны [10—18], стероиды [19] и кумарины [20].

В настоящем сообщении приведены результаты предварительного фитохимического исследования *Centaurea squarrosa* Willd. (василек оттопыренный), широко распространенного на территории Армянской ССР и химически малоизученного. Материалом служило сырье, собранное в различные сроки вегетации в районе Еревана. Результаты фитохимического анализа сведены в табл. 1.

Анализ выявил наличие в растении сапонинов тритерпеновой природы с пенным числом 1/5000 в надземной части и 1/5800 в корнях. Анализ дал также положительную качественную реакцию на сердечные гликозиды, но так как реакцию на ядро циклопентанопергидрофенантрена в данном случае могут дать и стероиды, содержащиеся в растении, а на пятичленное лактонное кольцо—сесквитерпеновые лактоны, то при отсутствии литературных данных о сердечном действии василька оттопыренного говорить о присутствии в нем сердечных гликозидов преждевременно.

На основании качественного фитохимического анализа было проведено определение количественного содержания алкалоидов (в наземной части растения) и сесквитерпеновых лактонов (по органам и фазам

вегетации). Выделенная сумма алкалоидов, составляющая 0,12% веса сухого сырья, представляла собой густую темную некристаллизующуюся смолу, состоящую, по данным хроматографии, по меньшей мере, из двух оснований. Попытки разделения суммы алкалоидов были безуспешны.

Рассмотрение полученных данных (табл. 2) позволяет заключить, что наиболее богаты сесквитерпеновыми лактонами листья (особенно в фазу плодоношения), плоды и бутоны.

Таблица 1

Типы веществ	Корни	Надземная часть
Алкалоиды	+	+++
Гликозиды	+	+++
Лактоны	+++	+++
Флавоноиды	—	+++
Кумарины	—	—
Антрахиноны	—	—
Дубильные вещества	—	—
Углеводы	++	+++
Сапонины	++	++
Сесквитерпеновые лактоны	+++	+++
Стероиды		+++

— отсутствие, + следы, ++ средняя реакция, +++ сильная реакция.

Таблица 2

Орган	Бутионизация			Ц в е т н ы е			Плодоношение		
	%	R _f	ИК спектр, см ⁻¹	%	R _f	ИК спектр, см ⁻¹	%	R _f	ИК спектр, см ⁻¹
Бутоны	3,56	0,65	1760; 1810						
Цветки				1,22	0,65	1755; 1790			
Плоды							3,72	0,3 0,47	1740; 1795
Стебли	0,71	0,65	1760	1	0,65	1755	1,47	0,47 0,57	1745; 1780
Лист	5,13	0,65	1760; 1780	4,77	0,65	1755; 1780	7,21	0,45 0,57	1745; 1770
Прикорнев. розетка	3,8	0,65	1760; 1780	0,42	0,65	1755; 1780			
Корень	0,1	0,46	1755	0,31	0,55	1750; 1770	0,27	0,47	1740

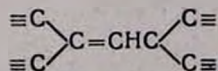
Из петролейно-эфирной фракции экстракта растения хроматографией на колонке с окисью алюминия выделено оптически активное кристаллическое вещество I нейтрального характера с выходом 0,053% состава C₃₀H₅₀O₂. Определение природы I качественными реакциями позво-

лило отнести его к классу стероидов. В его ИК спектре имеется широкая полоса поглощения при 3250—3460 (валентные колебания OH) и средней интенсивности при 1630 см^{-1} (несопряженная $\text{C}=\text{C}$ связь). Спиртовый характер I подтвердился его ацетилированием и окислением хромовым ангидридом до кетона. В ИК спектре ацетильного продукта отсутствует полоса активного водорода и появляется интенсивная полоса поглощения при 1720 (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ сложного эфира) и полоса при 1245 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ ацетата). В ИК спектре продукта окисления вместо полос спиртового гидроксила обнаруживается сильная полоса при 1710 см^{-1} , соответствующая циклогексаноновому карбонилу [21].

На принадлежность спирта I, прозрачного в области 220—400 нм в обычных растворителях, к ряду пентациклических тритерпенов указывает появление характерного максимума поглощения в УФ спектре I при 308 нм после непродолжительного нагревания его серноокислого раствора [22].

Обилие сигналов протонов $\text{C}-\text{CH}_3$ -групп в ЯМР спектрах I, ацетильного продукта и кетона в интервале 0,69—1,4 м. д. (δ) также указывает на возможную принадлежность I к пентациклическим тритерпенолам. Ацетилирование I приводит к появлению в спектре трехпротонного синглета с химическим сдвигом 1,99 м. д. (CH_3-CO) и парамагнитному сдвигу сигнала водорода, геминального к гидроксилу (однопротонный мультиплет при 2,9—3,15 м. д. в I переходит в однопротонный мультиплет при 4,31—4,45 м. д. в ацетильном продукте). В спектре кетона отсутствует сигнал этого водорода.

В ЯМР спектрах всех трех соединений наблюдается однопротонный синглет при 4,56 м. д., имеющий слабое расщепление ($J=2 \text{ гц}$), обусловленное, по-видимому, дальним спин-спиновым взаимодействием. Сигнал этот следует отнести к олефиновому водороду и, таким образом, в соединении I можно предположить существование фрагмента



Соединение I является новым веществом, т. к. по своим характеристикам не совпадает ни с одним из описанных в литературе тритерпенов.

Экспериментальная часть

Качественному фитохимическому анализу по общепринятой методике [23] подвергали воздушно-сухое измельченное растение *Centaurea squarrosa* Willd, собранное в фазу цветения (с. Аван, 1968 г.) и по фазам вегетации (с. Джрвеж, 1969 г.).

ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 в хлороформном растворе, ЯМР спектры — на спектрометре Varian 60A с внутренним эталоном TMS в растворе четыреххлористого углерода.

Выделение суммы алкалоидов. 5,3 кг воздушно-сухого измельченного растения экстрагировали в перколяторе метанолом до полного извле-

чения алкалоидов. Экстракт сгустили до 1 л, разбавили 1 л воды, промыли хлороформом, и водный раствор после подщелачивания 25%-ным раствором аммиака экстрагировали хлороформом. Хлороформный экстракт высушили сульфатом натрия, хлороформ отогнали. Остаток—6,36 г (0,12% веса растения) прозрачной желто-бурой смолы на хроматограмме показывает два пятна с R_f 0,70 и 0,80 (нисходящая БХ в системе *n*-бутанол, вода, уксусная кислота 5:4:1; проявитель—реактив Драгендорфа).

Выделение сумм сесквитерпеновых лактонов по органам в каждую фазу вегетации производили экстракцией проб 200 г высушенного сырья метанолом (5 раз по 1 л). Объединенный метанольный раствор сгущали до 50 мл, разбавляли 100 мл воды, промывали петролейным эфиром (экстракт А) и экстрагировали 300 мл хлороформа (порциями по 50 мл). После отгонки высушенного сульфатом натрия хлороформного раствора оставалась темная прозрачная смола, имеющая характерные для сесквитерпеновых лактонов полосы поглощения в ИК спектре [11] и дающая окрашивание на бумажной хроматограмме при опрыскивании 1%-ным раствором перманганата калия в 2%-ной серной кислоте, что также характерно для сесквитерпеновых лактонов [11] (табл. 2).

Тритерпеновый спирт I. Объединенные петролейно-эфирные экстракты А (около 3 л) сгустили до объема 50 мл и хроматографировали на колонке с окисью алюминия IV степени активности. Элюирование проводили петролейным эфиром. Из фракций 11—17 получили 1,48 г (0,053% веса растения) кристаллического вещества, плавящегося после многократных перекристаллизаций из ацетона и спирта при 196—198°. R_f 0,66 (ТСХ на окиси алюминия IV степени активности в системе хлороформ—спирт, 30:1, проявитель—пары йода), $[\alpha]_D^{20} = 71^\circ \pm 2,5^\circ$ (с 1,09 хлороформ). Найдено %: С 84,42; Н 11,97; N 0,00. Мол. вес 450 (по Раути), 426 (масспектрометрически). $C_{30}H_{50}O$. Вычислено %: С 84,43; Н 11,81. Мол. вес 426,7. Вещество дает положительную качественную реакцию на стероиды (реакции Либермана-Бурхарда и Залковского) [24] и нерастворимо в кислотах и щелочах.

Ацетилпроизводное из I. 0,3 г I растворили в 3 мл уксусного ангидрида и 5 мл пиридина, нагревали на водяной бане 2 часа и оставили стоять 18 час. Холодную смесь разбавили 100 мл воды, отфильтровали выпавшие кристаллы и промыли 10%-ной соляной кислотой, затем водой. Осадок высушили и перекристаллизовали из ацетона. Получили 0,23 г ацетилпроизводного с т. пл. 214—215°, $[\alpha]_D^{24} = 100^\circ \pm 3^\circ$ (с 0,87 хлороформ). R_f 0,88. Проба смешения с I плавится при 162—167°.

Окисление I. 0,1 г I растворили в 50 мл ацетона, перегнанного над перманганатом калия и смешали при 0° с 10 каплям смеси из 1 г хромового ангидрида, 5 мл воды и 8 мл серной кислоты. К реакционной смеси через 2 мин. прибавили 100 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирное извлечение (200 мл) промыли водой, высушили сульфатом натрия, эфир отогнали. Остаток растворили в 20 мл бензола и пропустили через колонку с окисью алюминия II° степени активности. Из бензольных элюа-

тов получили 48 мг кристаллического вещества с т. пл. 145—147° (из эфира), R_f 0,74 (ТСХ на окиси алюминия II степени активности), $[\alpha]_D^{15} = -90^\circ \pm 5^\circ$ (с 0,23 четыреххлористый углерод).

ՏԵՐԵՓՈՒԿ CENTAUREA SQUARROSA WILLD ԲՈՒՅՍՈՒ ԲՈՒՍԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶ

Լ. Վ. ՌԵՎԱԶՈՎԱ, Մ. Ի. ԵՐԻԲԵԿՅԱՆ և Վ. Հ. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված տերեփուկ՝ *Centaurea squarrosa* բույսում ալկալոիդների, ստերոիդների, սեսքվիտերպենային լակտոնների, ֆլավոնոիդների, սապոնինների և ածխաջրերի ներկայությունը: Որոշված է բույսի տարբեր օրգաններում սեսքվիտերպենային լակտոնների պարունակությունը նրա ածեցողության տարբեր շրջաններում: Անջատված է $C_{30}H_{50}O$ մոլեկուլային բանաձևով օպտիկապես ակտիվ բյուրեղային սպիրտ, որի պենտացիկլիկ տրիտերպենային բնույթն ապացուցված է ացետիլ օքսիդացումով, ՈՒՄ, ԻԿ, ՄՄՌ սպեկտրների միջոցով:

PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF THE PLANT *CENTAUREA SQUARROSA* WILLD

L. V. REVAZOVA, M. I. YERIBEKIAN and V. H. MNATSAKANIAN

The presence of alkaloids, steroids, sesquiterpenic lactones, flavonoids, saponins and hydrocarbons in the plant *Centaurea squarrosa*, has been established. The contents of sesquiterpenic lactones in different plant organs according to vegetative phases have been determined. A crystalline optically active alcohol of molecular structure $C_{30}H_{50}O$ has been isolated, whose pentacyclic triterpenic nature has been proved by acetylation, oxidation and by means of UV, IR and NMR spectra.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Շ. Յ. Զոլոտնիցկայա, Лекарственные ресурсы флоры Армении, т. II, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1965.
2. Բ. Վ. Կурмаз, Фитохимическое исследование некоторых васильков юго-восточной Украины, Канд. дисс., Запорожье, 1964.
3. Վ. Գ. Դրոբոտկո, Բ. Ե. Այզեման, Մ. Օ. Շվայգեր, Շ. Ն. Զеленуха, Դ. Ս. Մանդրիկ, Антимикробные вещества в высших растениях, АН УССР, Киев, 1958, стр. 283, 292.
4. Մ. Մոնյա, Մ. Տաբաу, Գ. Րաշ, *Planta medica*, 16, 58 (1968).
5. Ա. Դ. Կузовков, Ս. Շ. Մасагетов, Ք. Ի. Բогомасова, *ЖОХ*, 23, 167 (1953).
6. Մ. Ա. Բакенова, Կր. ин-та ботаники АН Каз. ССР, 17, 177 (1963).
7. Զ. Ֆ. Аһмед, Ֆ. Մ. Կаммудա, Ա. Մ. Րիշ, Տ. Ի. Իзмай, *Planta medica*, 18, 227 (1970).
8. Բ. Վ. Կурмаз, *Укр. фарм. ж.*, № 2, 60 (1962).
9. Ա. Դ. Կурова, *Лек. раст. СССР и их применение*, Медицина, М., 1967, стр. 636.

10. B. Drozd, Dissert. pharmac. pharmacol. PAN, 20, 93 (1968).
11. К. С. Рыбалко, М. Е. Перельсон, А. И. Шретер, М. И. Власов, И. А. Губанов, М. Г. Пименов, Р. Е. Пименова, Н. П. Новосельцева, А. А. Серебрякова, Апт. дело, № 5, 37 (1965).
12. M. Suchy, V. Herout, Coll., 27, 1510 (1962).
13. M. Suchy, V. Herout, F. Sorm, Coll., 33, 2238 (1968).
14. W. E. Thlessen, H. Hope, N. Zarghami, D. E. Heinz, P. Deuel, E. A. Hahn, Chem. and Ind., 1969, 460.
15. N. Zarghami, D. E. Heinz, Chem. and Ind., 1969, 1556.
16. М. Н. Мухаметжанов, А. И. Шретер, Д. А. Пакалн, ХПС, 590 (1969).
17. М. Н. Мухаметжанов, В. И. Шейченко, А. И. Баньковский, К. С. Рыбалко, ХПС, 505 (1970).
18. Р. И. Евстратова, М. Н. Мухаметжанов, В. И. Шейченко, А. И. Шретер, Д. А. Пакалн, ХПС, 186 (1969).
19. Z. F. Ahmed, F. M. Hammouda, A. M. Rizk, S. I. Ismail, Planta medica, 19, 264 (1971).
20. М. Н. Мухаметжанов, А. И. Шретер, Д. А. Пакалн, ХПС, 435 (1969).
21. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, ИЛ, М., 1961, стр. 90.
22. Э. Т. Оганесян, А. Л. Шинкаренко, В. А. Бандюкова, ХПС, 212 (1968).
23. Г. К. Никонов, Лоу-Чжи-Цин, Чи Чин-Де, Мо Лин-Тэнь, Дун Ли-Ли, Мин Чи-Мез, Хо Туан-Сэнь, Ло Я-Чин, Апт. дело, № 2, 71 (1961).
24. Г. В. Лазурьевский, Н. В. Терентьева, Л. А. Шамишурин, Практик. работы по химии прив. соедин., Высшая школа, М., 1961, стр. 178.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.945.32+547.551.42

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИСУЛЬФОХЛОРИДОВ

VI. О РЕАКЦИИ АНИЛИНА С БУТЕН-2-ДИСУЛЬФОХЛОРИДАМИ-1,4

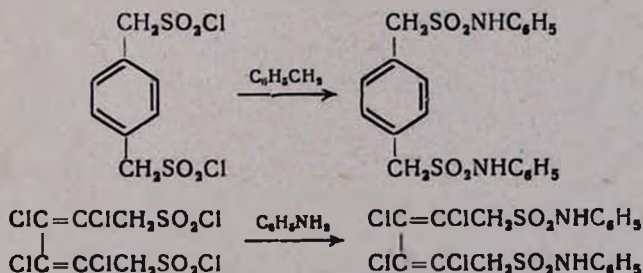
Э. Е. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 16 X 1972

Ранее нами было показано, что бутен-2-дисульфохлориды-1,4 при взаимодействии с аммиаком и аминами, подобно этандисульфохлориду-1,2 отщепляют SO_2 и HCl , образуя амид 1,3-диеновой сульфокислоты и что неспособное отщепить HCl в этих условиях аналогичное соединение—*о*-ксилол- ω, ω' -дисульфохлорид—при взаимодействии с анилином образует нормальный продукт конденсации—дисульфанилид [1].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования реакции анилина с двумя соединениями, которые можно рассматривать как винилоли этих дисульфохлоридов—*п*-ксилол- ω, ω' -дисульфохлоридом и 2,3,4,5-тетрахлор-2,4-гексадиендисульфохлоридом-1,6. Показано, что они, как и *о*-ксилол- ω, ω' -дисульфохлорид, образуют соответствующие дисульфамиды. Отсутствие отщепления SO_2 и HCl в случае 2,3,4,5-тетрахлор-2,4-гексадиендисульфохлорида-1,6 можно объяснить нарушением винилологии вследствие накопления атомов галоида в молекуле.



Экспериментальная часть

п-Ксилол- ω, ω' -дисульфохлорид. а) Раствор 5,2 г (0,03 моля) *п*-ксилидендихлорида [2] и 4,6 г (0,06 моля) тиомочевины в 50 мл этанола кипятят в течение 18 час. После удаления основной части растворителя выпадают кристаллы бис-*S*-производного тиомочевины в

количестве 3,5 г (35,7%); т. пл. 240° (после промывки бензолом). Найдено %: N 17,37; S 21,80. $C_{10}H_{16}Cl_2N_4S_2$. Вычислено %: N 17,12; S 21,66.

б) Полученный продукт хлорируют в водной среде при охлаждении льдом [3]. Вес дисульфохлорида 2,3 г (71,8%), т. пл. 148°. Найдено %: S 21,09; Cl 23,70. $C_8H_8Cl_2O_4S_2$. Вычислено %: S 21,15; Cl 23,43.

2,3,4,5-Тетрахлор-2,4-гексадиендисульфохлорид-1,6. а) Раствор 9,5 г (0,025 моля) 1,6-дибром-2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-2,4 [4] и 3,8 г тиомочевины в 80 мл этанола кипятят в течение 11—12 час. После выпаривания этанола до малого объема и его охлаждения выпадают сероватые кристаллы бромистоводородной соли бис-S-производного тиомочевины. Вес 4,2 г (31,8%), т. пл. 208—210° (из этанола). Найдено %: N 10,84; Br 30,29; Cl 26,59. $C_8N_{12}Cl_4Br_2N_4S_2$. Вычислено %: N 10,56; Br 30,18; Cl 26,79.

б) Раствор 2,9 г (0,01 моля) 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиена-2,4 [4] и 1,5 г тиомочевины и 50 мл этанола кипятят в течение 15—16 час. Хлористоводородную соль выделяют аналогично бромистоводородной. Вес 1,7 г (38,7%). После перекристаллизации из этанола и промывки эфиром т. пл. 227—229°. Найдено %: S 14,30; N 12,74; Cl 48,56. $C_8H_{12}Cl_6N_4S_2$. Вычислено %: S 14,52; N 12,75; Cl 48,30.

в) 0,8 г бромистоводородной соли, растворенной в 30 мл воды, превращают в азотнокислую соль прибавлением рассчитанного количества 10%-ного раствора азотнокислого серебра, фильтруют $AgBr$ и фильтрат хлорируют обычным способом [1]. Полученный кристаллический сульфохлорид очищают петролейным эфиром. Вес 0,2 г (33,3%), т. пл. 115—117°. Найдено %: Cl 50,81. $C_6H_4Cl_2O_4S_2$. Вычислено %: Cl 51,07.

При непосредственном хлорировании хлористоводородной соли в аналогичных условиях дисульфохлорид получается с незначительным выходом и трудно поддается очистке.

Дианилид п-ксилол- ω,ω' -дисульфокислоты. Раствор 1,5 г дисульфохлорида (0,005 моля) и 1,8 г анилина (0,02 моля) в 60 мл эфира кипятят в течение 30 мин. и оставляют на ночь. Выделение SO_2 не наблюдается. Реакционную смесь фильтруют, осадок соли анилина промывают эфиром, эфирные экстракты выпаривают, остаток обрабатывают 5%-ным раствором едкого натра, фильтруют и дисульфоганилид осаждают соляной кислотой. Получают 1,2 г (57,1%), т. пл. 192° (из этанола). Найдено %: S 15,17; N 7,05. $C_{20}H_{20}N_2O_4S_2$. Вычислено %: S 15,17; N 6,73.

Дианилид 2,3,4,5-тетрахлор-2,4-гексадиендисульфокислоты-1,6. Смесь 1 г 2,3,4,5-тетрахлор-2,4-гексадиендисульфохлорида-1,6 (0,0025 моля), 0,9 г анилина (0,01 моля) и 20 мл бензола кипятят в течение 30 мин. (выделение SO_2 не наблюдалось) и оставляют на ночь. Дианилид выделяют как в случае дианилида п-ксилол- ω,ω' -дисульфокислоты. Вес 0,4 г (30,8%), т. пл. 110° (с разл.). Найдено %: S 11,84; N 5,60; Cl 27,06. $C_{18}H_{16}Cl_4N_2O_4$. Вычислено %: S 12,08; N 5,29; Cl 26,80.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, Э. К. Оганесян, А. В. Мушегян, Э. Л. Асоян, Арм. хим. ж., 19, 604 (1966).
2. Вейганд-Хильгетат, Методы эксперимента в органической химии, Изд. Химия, М., 1968, стр. 783.
3. J. B. Johnson, J. M. Sprague, J. Am. Chem. Soc., 58, 1348 (1936).
4. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 151 (1950).

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

В статье Геворкяна, Бадаляна и Манукяна «Взаимодействие α -галогенированных эфиров с 1-галоген-2-винилацетиленами» [1] указывалось, что при взаимодействии бис-хлорметилового эфира с 1-бром-2-винилацетиленом, в результате реакции присоединения и последующей циклизации можно ожидать образования двух продуктов: 3-хлор-метил-4-хлор-5-бромдигидро-2,6-пирана (I) или его изомера 3-(хлорбромметил)-4-хлортетрагидропирана (II). Для выбора между структурами I и II они определили порядок присоединения α -хлорэфиров к 1-галоген-2-алкенилацетиленам.

Авторы указывают, что α -хлорэфиры присоединяются к 1-галоген-2-винилацетиленам и 1-бром-2-изопропенилацетилену по двойной связи с образованием 1,3-галоген-5-алкоксипентенов-I с выходами 15—55% и некоторого количества продуктов 1,4-присоединения—алленового строения. На основании этого авторы выбирают схему II. Кстати, в эксперименте ими был выделен циклический продукт с выходом 34%, но не было доказано, является ли он продуктом I или II (или, возможно, смесью обоих веществ). Кроме того, об остальной части вещества ничего не сообщалось. В статье непонятным образом приведены только данные относительно продуктов 1,2-присоединения, а об алленовых продуктах авторы ничего не пишут, хотя в схемах образования I и II авторы приводят два алленовых соединения—продукты 1,4- и 4,1-присоединения.

Мы считаем, что уважаемые авторы недостаточно обоснованно выбирают структуру II в качестве строения единственного продукта реакции, т. к. алленовые продукты тоже могут циклизоваться в I. Отметим, что алленовые продукты в этих условиях не изомеризуются в продукты 1,2-присоединения. Кроме того, 3-метилтетрагидропиран, полученный авторами гидрированием II, с таким же успехом мог образоваться и при гидрировании I. Кстати, авторы указывают, что восстановление II водородом в момент выделения было описано ими ранее, однако в статье [2], на которую они ссылаются, нет никакого описания методики восстановления.

Ссылаясь на [3], авторы пишут: «Исключением является изопропенилацетилен, который при взаимодействии с небольшим количеством (около 10%) α -хлорметилового эфира образует также продукт присоединения по этиленовой связи». Однако в статье [3] ясно написано, что с изопропенилацетиленом α -хлорэфиры взаимодействуют в эквимолярном количестве.

Далее авторы пишут: «Изменение порядка присоединения электрофильного агента авторами не рассматривается, хотя и очевидно, что оно вызвано повышением нуклеофильной активности двойной связи по сравнению с ней в винилацетиленовой системе».

Разумеется, что нельзя отождествлять 1-галоген-2-алкенилацетилены с другими винилацетиленовыми системами и сравнивать порядок присоединения к ним хлорэфиров. Тем не менее этим авторы [1] хотят показать, что обнаружение продукта 1,2-присоединения по электрофильному механизму является их заслугой. И в этом авторы сильно ошибаются, так как еще 10 лет тому назад было показано, что α -хлорметил-овые эфиры присоединяются к винилизопропенилацетилену «селективно по той двойной связи, которая более обогащена электронами, т. е. по электрофильному механизму» [4].

Из сказанного следует, что авторы, не располагая твердыми данными о структуре полученных промежуточных и побочных продуктов, образующихся в процессе реакции, сделали поспешные выводы о ее течении и недостаточно знакомы с литературой по этому вопросу, который является объектом их исследований.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Ш. О. Бадалян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 851 (1972).
2. А. А. Геворкян, Ш. О. Бадалян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 623 (1972).
3. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 184 (1964).
4. С. А. Вартанян, Л. Г. Месропян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 137 (1963).

А. О. ТОСУНЯН

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

Поступило 12 I 1973

Ըճգեանուր և ֆիզիկական բիւիա

Բեյլերյան Ն. Մ., Մելիք-Օնանցյան Լ. Գ. — Բենդուլի միջավայրում բուսական միջին, դե-ն-բուսականներ և բենդուլի գերօքսիդի ներկայութեամբ 2, 2, 6, 6-տետրամեթիլ-4-օքսոպիպերիդին-1-օքսիլ կայուն ազդեկալի սպառման էինեթիկայի ուսումնասիրություն	707
Ավայան Հ. Լ., Առաքելովա Է. Ռ., Հարությունյան Է. Հ. — Մոլեկուլների կոնֆորմացիան և ֆիզիկոլոգիական ակտիվությունը, VI. α-Դիֆինիլբացախաթթվի Դ-գիլեթիլմեխալոնպիլային էսթերի հիդրոբորմիդի տենտգենաստրուկտուրային հետազոտություն	713

Ֆնորգանական և տնային բիւիա

Թառայան Վ. Մ., Միքայելյան Ջ. Ա. — Բրոմապալազատի էքստրակցիան մեթիլենային կապույտով	720
---	-----

Օրգանական բիւիա

Օրդյան Մ. Բ., Ավետիսյան Ռ. Վ., Դրիգորյան Վ. Ս., Էյդուս Յա. Տ. — Հիդրոկարբոպոքսիման տեսակցիաներ, VII. էսթերների սինթեզ հեքսեն 1-ից՝ մըջնաթթվի և մեթանոլի օդուկությամբ, ֆոսֆորաթթվական կատալիզի պայմաններում	737
Ռադանյան Շ. Հ., Սարգսյան Կ. Լ. — Զհագեցած միացությունների տեսակցիաներ, IX. Կարբոնաթթուների հալոգենանհիդրիդների միացում լծորդված ենիններին	733
Քիրամիջյան Կ. Պ., Իճեհյան Մ. Հ., Բաբայան Ա. Ք. — Հիդրազինիտամային ազդի վերաբերվորում կծու կալիումի և ֆենիլլիթիումի ազդեցությամբ, Ցալածական գործոնի դերի մասին	738
Հակոբյան Լ. Ա., Հովակիմյան Է. Վ., Մատուրյան Ի. Ս., Մացոյան Ս. Գ. — Ացետիլենային պոլիմերների սինթեզ Մանիթի տեսակցիայով	743
Հակոբյան Ա. Մ., Մահալյան Ա. Մ., Սաֆարյան Ա. Ա. — Մալեինանհիդրիդի հեռմեթիլ- և թ-ֆենիլ-3,4-դիբրո-2-պերոնների դիենային սինթեզի ուսումնասիրություն	747
Պիրջանով Լ. Շ., Աղեկյան Ա. Ա., Մարգարյան Է. Ա. — Արեւալիլ միջինների ածանցյալներ, V. Մի քանի տեղակալված ֆենիլեթիլամիներ և 2-արեւալիլլաւսոլիդիներ սինթեզ	751
Հարայան Հ. Ա., Խաչատրյան Թ. Ա. — Օ-(3-Բրո-4-մեթոքսիբենզիլ)- և Օ-(3-բրոկրոտիլ)հիդրօքսիլամիներ սինթեզ և մի քանի տեսակցիաներ	758
Ավետյան Շ. Հ., Ազարյան Հ. Ս., Հարայան Հ. Ա. — Քինոլինի ածանցյալներ, V. 2-(4-Ալկօքսիֆենիլ)քինոլին-4-կարբոնաթթվի մի քանի ածանցյալներ	763
Գաբրիելյան Գ. Ն., Պապայան Հ. Լ. — Ինդուլի ածանցյալներ, XXXVII. Յուրանի օդակով էնդուլային միացությունների սինթեզ	768
Ռեազովա Լ. Վ., Նրիբեկյան Մ. Ի., Մնացականյան Վ. Հ. — Տերեփուկ՝ Centaurea squarrosa Willd բույսի բուսաբանական անալիզ	775

Կարն հազորգաններ

Հովանենիսյան Է. Ն., Նսայան Հ. Տ. — Դիուլֆոբրոքիդների փոխարկումներ, V. Անիլինի և 2-բուսեն-1,4-դիուլֆոբրոքիդների տեսակցիայի հարցի շուրջ	781
---	-----

Քճնագանութուն և գրախոսութուն

Թոսունյան Հ. Հ. —	784
-----------------------------	-----

Общая и физическая химия

<i>Бейлерян Н. М., Мелик-Оганджанян Л. Г.</i> — О кинетике расхода стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксида в бензоле в присутствии бутиламина, ди- <i>n</i> -бутиламина и перекиси бензоила . .	707
<i>Авоян Р. Л., Аракелова Э. Р., Арутюнян Э. Г.</i> — Конформация и физиологическая активность молекул. VI. Рентгеноструктурное исследование гидробромида γ -диэтиламинопропилового эфира α -дифенилуксусной кислоты	713

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Тараян В. М., Микаелян Дж. А.</i> — Экстракция бромпалладата метиленового голубого	720
---	-----

Органическая химия

<i>Ордян М. Б., Аветисян Р. В., Григорян В. С., Эйбус Я. Т.</i> — Реакции гидрокарбалкокслирования. VII. Синтез сложных эфиров из гексена-1 при помощи муравьиной кислоты и метанола в условиях фосфорнокислотного катализа	727
<i>Бадянян Ш. О., Саркисян К. Л.</i> — Реакции неопредельных соединений. IX. Присоединение галогенангидридов карбоновых кислот к сопряженным енинам	733
<i>Кираниджян К. П., Инджикян М. Г., Бабаян А. Т.</i> — Перегруппировка гидразининовых солей под действием едкого кали и фениллития. О роли стерического фактора	738
<i>Акопян Л. А., Овакимян Э. В., Цатурян И. С., Мацюян С. Г.</i> — Синтез ацетиленовых полиаминов по реакции Манниха	743
<i>Акопян А. Н., Саакян А. М., Сафарян А. А.</i> — Исследования в области хлорирования органических соединений и превращений хлорпроизводных. X. Изучение реакции диенового синтеза 6-метил- и 6-фенил-3,4-дихлорпиропов-2 с малеиновым ангидридом	747
<i>Пирджанов Л. Ш., Агекян А. А., Маркарян Э. А.</i> — Производные арилкаламинов. V. Синтез некоторых замещенных фенилэтиламинов и 2-арилалкилсальсолидинов	751
<i>Ароян А. А., Хачатурян Т. А.</i> — Синтез и некоторые реакции О-(3-хлор-4-метоксibenзил)- и О-(3-хлоркротил)гидроксиламинов	758
<i>Аветян Ш. А., Азарян А. С., Ароян А. А.</i> — Производные хинолина. V. Некоторые производные 2-(4-алкоксифенил)хинолин-4-карбоновых кислот	763
<i>Габриелян Г. Е., Папаян Г. Л.</i> — Производные индола. XXXVII. Синтез индольных соединений с фурановым циклом	768
<i>Ревазова Л. В., Ерибекян М. И., Мнацаканян В. А.</i> — Фитохимический анализ <i>Centaurea squarrosa</i> Willd	775

Краткие сообщения

<i>Оганесян Э. Е., Есян Г. Т.</i> — Превращения дисульфохлоридов. VI. Реакция анилина с бутен-2-дисульфохлоридами-1,4	781
---	-----

Критика и библиография

<i>Тосунян А. О.</i> —	784
----------------------------------	-----

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

- Beylerian N. M., Melik-Ohanjanian L. G.* — 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidine-1-oxyl Radical Consumption in the Presence of *n*-Butyl-, *n*-Dibutylamines and Benzoyl Peroxide in Benzene Solutions 707
- Avoyan H. L., Arakelova E. R., Haroutyunian E. H.* — Conformation and Physiological Activity of Molecules. VI. X-ray Studies of γ -Diethylamino-propyl α -Diphenylacetate Hydrobromide 713

Inorganic and Analytical Chemistry

- Tarayan V. M., Mikaelian J. A.* — The Extraction of Bromopalladate Anion with Methylene Blue 720

Organic Chemistry

- Ordian M. B., Avetissian R. V., Grigorian V. S., Eidus Ya. T.* — Carbalkoxylation Reactions. VII. Synthesis of Esters from Hexene-1, Formic Acid and Methanol in the Conditions of Phosphoric Acid Catalysis . . 723
- Badanyan Sh. H., Sarkissian S. K.* — Reactions of Unsaturated Compounds. IX. The Addition of Acyl Halides to Conjugated Enines 733
- Kiramijian K. P., Injikian M. H., Babayan A. T.* — The Rearrangement of Hydrazinium Salts by the Action of Potassium Hydroxide and Phenyl Lithium 738
- Hakopian L. A., Hovakimian E. V., Tsaturian I. S., Matsoyan S. G.* — Syntheses of Acetylenic Polyamines by Manikh Reaction 743
- Hakopian A. N., Sahakian A. M., Safarian A. A.* — Synthesis and Transformation of Haloorganic Compounds. X. Condensation of 6-R-3,4-Dichloro-2-pyrons with Malein Anhydrid 747
- Pirjanov L. Sh., Aghezhian A. A., Markarian E. A.* — Arylalkylamine Derivatives. V. Synthesis of Some Substituted Phenylethylamines and 2-Arylalkylsalsolidines 751
- Haroyan H. A., Khachatryan T. A.* — Synthesis and Some Reactions of O-(3-Chlor-4-methoxy-benzyl)- and O-(3-Chlorcrotyl)hydroxylamines 758
- Avetian Sh. H., Azarian H. S., Haroyan H. A.* — Quinoline Derivatives. V. Some Derivatives of 2-(4-Alkoxyphenyl)quinoline-4-carboxylic Acids 763
- Gabriellian G. E., Papayan H. L.* — Indol Compounds. XXXVII. Synthesis of Indolic Compounds Containing Furan Cycle 768
- Revazova L. V., Yeribekian M. I., Mnatsakanian V. H.* — Phytochemical Analysis of the Plant *Centaurea Squarrosa* Willd 775

Short Communications

- Hovhannissian E. Ye., Yessayan H. T.* — The Conversions of Disulfochlorides. VI. On the Reaction of Anilines with 2-Butene-1,4-disulfochlorides . . 771

Criticism and Bibliography

- Tossounian H. H.* — 784