

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Ց Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան,  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, **Հ. Ա. Հարոյան**,  
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելիքոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ս. Ա. Ցեր-Դանիելյան (պատ. ծախսագար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.1044+547.44.2+547.284.3

ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР АЦЕТИЛЬНЫХ И  
 АЦЕТИЛПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ, ВЫМОРАЖИВАЕМЫХ  
 ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН, Р. Р. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

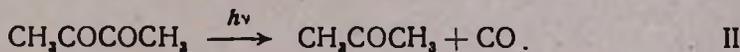
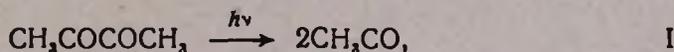
Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 VI 1973

Обнаружены ацетильные и ацетилперекисные радикалы в газофазных реакциях термического и фотохимического распада диацетила и фотохимического распада ацетона и уксусного альдегида. Записаны их ЭПР спектры.

Рис. 4, библиографических ссылок 9.

Рядом авторов в результате масс-спектроскопических исследований [1,2], а также изучения спектров поглощения и испускания [3, 4а, 5] было показано, что экспериментальные данные по фотохимическому распаду диацетила могут быть объяснены с привлечением следующих первичных процессов распада:



Предполагалось далее [4], что один из ацетильных радикалов быстро разлагается с образованием метильного радикала и СО.

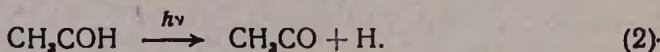
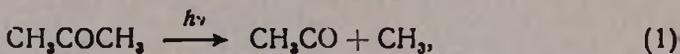
Проведение ингибированного йодом фотолиза диацетила в коротковолновой области подтвердило, хотя и косвенно, предположение радикального его распада с образованием радикалов  $\text{CH}_3\text{CO}$  [2].

В настоящей работе сделана попытка, используя метод вымораживания радикалов из зоны газофазной фотохимической реакции, получить прямое доказательство существования ацетильных и ацетилперекисных радикалов и записать их ЭПР спектры.

С целью исключения вторичных процессов исследования проводились при давлениях, не превышающих 0,05 тор, и больших линейных скоростях. Согласно методике, описанной в работах [6, 7, 8], пары диацетила, глубоко очищенного от кислорода, с большой скоростью пропускались через трубку из оптически прозрачного кварца, облучаемую сбоку УФ светом. Выходящий из зоны облучения поток омывал охлаждаемую

жидким азотом поверхность, помещенную в резонатор спектрометра ЭПР. Полученный ЭПР спектр ацетильных радикалов, накопленных за 15 мин. эксперимента, приводится на рис. 1.

Для идентификации ацетильных радикалов нами было проведено также изучение продуктов распада ацетона и уксусного альдегида. Согласно литературным данным [5,9], фотолиз ацетона и уксусного альдегида прстекает по следующим схемам:



На рис. 2 приводятся ЭПР спектры радикалов, полученных нами при вымораживании продуктов газофазного фотохимического распада ацетона и уксусного альдегида. Как видим, спектры по общей ширине, по числу и месту расщеплений очень похожи друг на друга и на спектр радикалов, полученных при разложении диацетила (рис. 1).

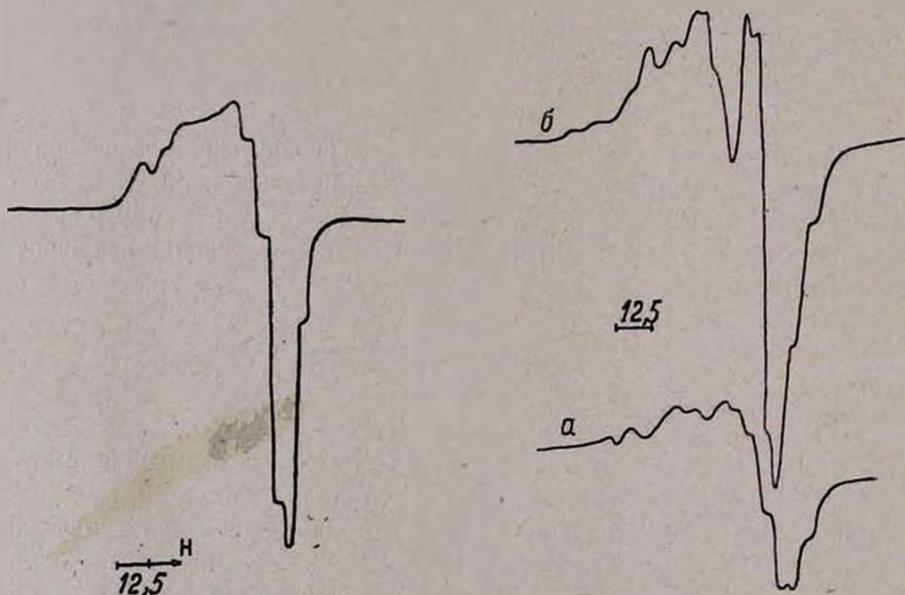


Рис. 1. Спектр ацетильных радикалов, полученных при облучении глубоко очищенного от кислорода диацетила.

Рис. 2. Спектры ацетильных радикалов, полученных при облучении: а—ацетона, б—уксусного альдегида.

На рис. 3а приводятся ЭПР спектр ацетилперекисных радикалов, полученных в результате облучения смесей диацетила, ацетона или уксусного альдегида с молекулярным кислородом. Такой же спектр был получен в работе [46].

Чтобы убедиться, что перекисные радикалы, полученные нами, принадлежат радикалам  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ , а не радикалам  $\text{HO}_2$ , возникшим в ре-

зультате реакции диацетила с возбужденными молекулами кислорода, нами был проделан следующий эксперимент. Пары глубоко очищенного от кислорода диацетила, как описано выше, пропускались через оптически прозрачную кварцевую трубку, облучаемую сбоку УФ светом. Одновременно, по внутренней стеклянной трубке при давлениях, не превышающих давление диацетила, пропускался молекулярный кислород.

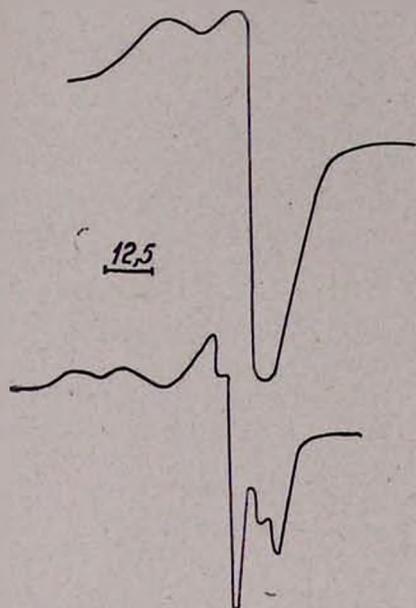


Рис. 3. Спектры радикалов: а — ацетилперекисный, б —  $\text{HO}_2$ .

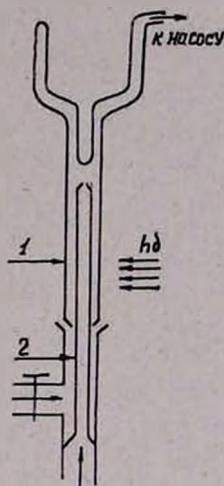


Рис. 4. Устройство, позволяющее проводить разделение облучаемых реагентов от не нуждающихся в нем: 1 — трубка из оптически прозрачного кварца, 2 — стеклянная трубка с капилляром.

Видоизмененная установка имеет вид, представленный на рис. 4. На охлаждаемой жидким азотом поверхности или в непосредственной близости от нее ацетильные радикалы могли прореагировать с молекулярным кислородом. Спектр полученных перекисных радикалов идентичен приведенному на рис. 3а.

Сравнение вида спектров радикалов  $\text{HO}_2$  (рис. 3б) и радикалов, полученных при облучении смеси диацетила с молекулярным кислородом (рис. 3а), также показало их различие. Это дает нам право отрицать наличие реакции диацетила с возбужденной молекулой кислорода, идущей с отрывом атомарного водорода и образованием радикалов  $\text{HO}_2$ .

Ацетильные и ацетилперекисные радикалы были нами получены и при термической газофазной реакции распада и окисления диацетила. Эксперименты проводились по методике, описанной в работе [6—8], при условии низкого давления диацетила или его смеси с молекулярным кис-

лородом ( $p=0,05$  тор) и больших линейных скоростях. Температура эксперимента  $T=500^\circ$ . ЭПР спектры полученных радикалов согласуются с соответствующими спектрами, полученными при фотохимических реакциях распада и окисления диацетила.

Была сделана попытка стабилизировать метильные радикалы в матрице диацетила. Преследовалась цель выяснить, не принадлежит ли сверхтонкое расщепление метильным радикалам, могущим образовываться по реакции



С этой целью производилось sensibilizированное парами ртути фотохимическое разложение метана с использованием устройства, приведенного на рис. 4. Одновременно в качестве матрицы для радикалов  $\text{CH}_3$  по внутренней стеклянной трубке подавались пары диацетила. Взаимная диффузия исключалась. Спектр метильных радикалов зарегистрирован не был.

Таким образом, обнаружение ацетильных и ацетилперекисных радикалов позволяет сделать заключение, что в условиях наших экспериментов первичным процессом фотохимического и термического распада диацетила и фотохимического распада ацетона и уксусного альдегида является радикальный распад с образованием ацетильных радикалов.

Описанные выше опыты проводились на спектрометрах ЭПР-2 и Е-3 фирмы «Вариан». Полученные результаты находятся в хорошем согласии между собой.

#### ԳԱԶԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ ՄՏԱՅՎԱՄ ԱՅԵՏԻԼԱՅԻՆ ԵՎ ԱՅԵՏԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱՐԵՐՈՒՄ ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Կ. Գ. ԳԱԶԱՐՅԱՆ, Թ. Ա. ԳԱՐԻԲՅԱՆ, Ր. Ր. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Կատարված է դիացետիլի շերմային ու ֆոտոքիմիական քայքայում և ացետոնի ու քսիցախալդեհիդի ֆոտոքիմիական քայքայում: Հետազոտությունները կատարվել են զազ ֆազում: ԷՊՌ մեթոդով սառեցման եղանակով գրանցվել են բոլոր երեք նյութերի դեպքում նույնանման ռադիկալներ, որոնք հանդիսանում են ացետիլ ռադիկալներ: Թթվածնի առկայության դեպքում ըստացվում են ացետիլպերօքսիդային ռադիկալներ: Հատուկ փորձով ցույց է տրված, որ մեթիլ ռադիկալների սառեցումը մեր փորձի պայմաններում անհնարին է:

#### ESR OBSERVATION OF ACETYL AND ACETYLPEROXIDE RADICALS IN GASEPHASE REACTION AT $77^\circ\text{K}$

K. G. GAZARIAN, T. A. GHARIBIAN, R. R. GRIGORIAN and  
A. B. NALBANDIAN

It has been shown, that during thermic and photochemical decomposition of biacetyl and photochemical decomposition of acetone and

acetaldehyde acetyl and acetylperoxide radicals are formed and were recorded their ESR spectra.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. F. Sheat, W. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 77, 1421, 4532 (1955); A. G. Harrison, E. P. Lossing, Canad. J. Chem., 37, 1478 (1959).
2. W. E. Bell, F. E. Blacet, J. Am. Chem. Soc., 76, 5322 (1954).
3. H. Ishikawa, W. L. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 84, 1502 (1962).
4. (a) W. A. Noyes, G. V. Porter, J. E. Jolley, Chem. Rev., 56, 49 (1956);  
(б) Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 208, 394 (1973).
5. W. A. Noyes, W. A. Mulac, M. S. Matheson, J. Chem. Phys., 36, 880 (1962);  
Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, Изд. "Мир", М., 1968.
6. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, 149 (1967).
7. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 285 (1969).
8. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 176, 866 (1967).
9. М. Я. Мельников, Л. М. Байдер, Н. В. Фок, ДАН СССР, Химия, 206, 122 (1972).

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
 ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ  
 ГОМОГЕННЫХ РАСТВОРАХ

Р. В. ЕГОЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, С. С. ПОСТОЛАКЯН и Г. А. МАРМАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 VI 1973

Изучена кинетика полимеризации винилацетата в смесях метанол+вода при иницировании персульфатом калия и системой персульфат калия+триэтаноламин. Найдено, что полимеризация в присутствии воды приводит к изменению энтропии активации при неизменном значении энергии активации, а метанол влияет на скорость иницирования полимеризации посредством комплексообразования с триэтаноламином. Изучено влияние последнего на степень полимеризации и разветвленность полученного поливинилацетата.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Ранее нами была исследована иницированная перекисью бензоила и динитрилом азоизомасляной кислоты радикальная полимеризация винилацетата (ВА) в метанольных и водно-метанольных гомогенных растворах, в присутствии и в отсутствие триэтанолamina [1,2].

Наличие воды в системе дает возможность изучать кинетику полимеризации ВА при иницировании водорастворимым инициатором.

Целью настоящей работы является изучение механизма полимеризации ВА, иницированной персульфатом калия и системой персульфат калия+триэтаноламин (ТЭА).

Методом ингибирования [1] были определены скорости иницирования в интервале температур от 40 до 55°. В таблице приведены значения энергий активации иницирования, полимеризации и разности  $E_p - \frac{1}{2} \cdot E_{обр}$  для двух иницирующих систем.

Таблица

Инициатор	$E_{ин}$ , ккал/моль	$E_{пол}$ , ккал/моль	$E_p - \frac{1}{2} E_{обр}$ , ккал/моль
$K_2S_2O_8$	30,5	23,4	8,1
$K_2S_2O_8 + ТЭА$	17,0	13,2	4,7

Разность  $E_p - \frac{1}{2} E_{обр}$  в случае применения  $K_2S_2O_8$ , равная 8,1 ккал/моль, практически совпадает со значением, полученным в случае иницирования перекисью бензоила полимеризации ВА в массе

(8 ккал/моль) [3] и данными Бережных—Фельдеша и Тьюдеша [4]. Полученная нами зависимость отношения  $K_p/K_{обp}^{1/2}$  от температуры\* выражается уравнением

$$K_p/K_{обp}^{1/2} = 20,0 \cdot 10^4 \exp(-8100/RT) M^{-1/2} \text{сек}^{-1/2}.$$

Из сравнения данных настоящей и предыдущих работ [1, 2] следует, что в присутствии воды увеличивается значение отношения  $K_p/K_{обp}^{1/2}$ , и действие воды сказывается на изменении энтропии активации, а не на разности  $E_p - 1/2 E_{обp}$ . В отсутствие воды значение предэкспоненты составляет  $5,68 \cdot 10^4 M^{-1/2} \text{сек}^{-1/2}$  [3]. В присутствии воды это значение увеличивается до  $20,0 \cdot 10^4 M^{-1/2} \text{сек}^{-1/2}$ , что говорит в пользу того, что вода, будучи осадителем для ПВА, влияет на конформацию макрорадикалов, делая их более компактными [1, 2].

Подробно изучена кинетика полимеризации ВА в смеси вода + метанол при иницировании системой  $K_2S_2O_8 + (HOC_2H_4)_3N$ .

Из прямолинейности зависимостей  $W_{пол}$  от  $[A]^{1/2}$  и  $[P]^{1/2}$ , а также  $\frac{1}{\tau} \approx W_{ин}$  от  $[P]$  и  $[A]$  (определенных методом ингибирования, где  $\tau$  — период индукции) вытекает, что

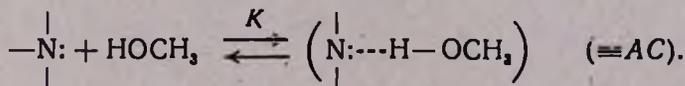
$$W_{пол} \approx (a + b [A]^{1/2}) [P]^{1/2}$$

и

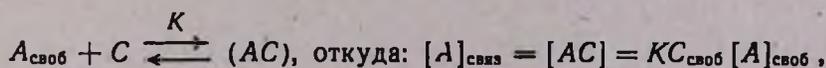
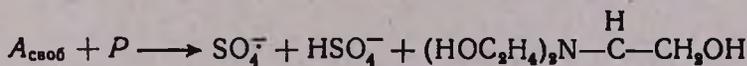
$$W_{ин} = K_{ин} [P] [A],$$

где  $[P]$  и  $[A]$  — соответственно концентрации персульфата калия и триэтаноламина.

При изучении влияния метанола на скорость иницирования оказалось, что в отсутствие ТЭА метанол не влияет на скорость иницирования, тогда как с увеличением концентрации метанола уменьшается скорость иницирования системой  $K_2S_2O_8 + ТЭА$  (рис. 1). Замедляющее действие метанола можно объяснить, полагая, что образуется менее активный по отношению к персульфату комплекс



На основании этого можно предложить следующий механизм для генерации первичных радикалов:



где  $P$  — молекула персульфата,  $C$  — молекула метанола.

\* Отношение  $K_p/K_{обp}^{1/2}$  рассчитано, принимая  $W_{обp} = 2K_{обp} \pi^2$ .

Концентрация взятого амина  $[A_x]$  равна сумме концентраций связанного и свободного амина, откуда

$$W_{ин} = K_i [P] [A]_{своб} = K_i [P] \frac{[A_x]}{1 + K[C]},$$

где  $[C_0] \cong [C]_{своб}$ , т. к.  $[C_0] \gg [A]$ .

Таким образом,

$$W_{ин} = \frac{[RNO\cdot]}{\tau} = K_i [P] \frac{[A_x]}{1 + K[C]}.$$

$$\frac{\tau}{[RNO\cdot]} = \frac{1 + K[C]}{K_i [P] [A_x]} = \frac{1}{\alpha} + \frac{K}{\alpha} [C],$$

где  $\alpha = K_i [P] [A_x]$

$$\tau = \frac{1}{\alpha} [RNO\cdot] + [RNO\cdot] \frac{K}{\alpha} [C].$$

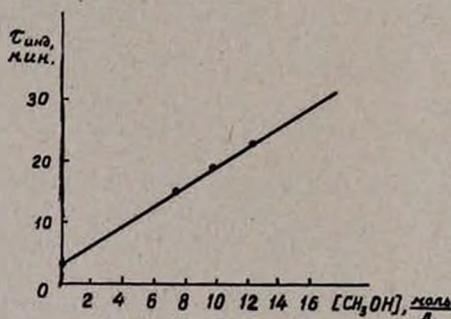


Рис. 1. Зависимость индукционного периода от концентрации метанола при  $[BA]=6,0$ ,  $[K_2S_2O_8]=1 \cdot 10^{-3}$ ,  $[TЭA]=1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $50^\circ$ .

Из этого уравнения следует линейная зависимость между  $\tau$  и  $[C]$ , что в действительности наблюдается (рис. 1). Из рис. 1 определялась константа стойкости образования комплекса (AC)—она оказалась равной  $0,7$  при  $50^\circ$ .

Из уравнения Майо

$$\frac{1}{P} - \left[ (1 + \lambda) \frac{K_0}{K_p^2} \frac{W}{[M]^2} - C_s \frac{[CH_3OH]}{[BA]} \right] = C_A \left( \frac{[TЭA]}{[BA]} \right) + C_M$$

определен коэффициент передачи цепи через молекулу амина (для BA  $\lambda=0$  [5],  $C_s=7,75 \cdot 10^{-5}$  [1]).  $C_A$  оказался равным  $2,2 \cdot 10^{-2}$ , а  $C_M=1,4 \cdot 10^{-4}$  (рис. 2), что совпадает с лит. данными [6]. Значение  $C_M$  совпадает также со значением, определенным из другой зависимости:

$$\left[ \frac{1}{P_n} - C_s \frac{[CH_3OH]}{[BA]} \right] = f \left( \frac{W}{[M]^2} \right) \text{ (рис. 3).}$$

Интересно было изучить влияние воды и ТЭА на свойства образовавшегося ПВА. Поэтому полученные инициированием  $K_2S_2O_8$  и системой  $K_2S_2O_8 + ТЭА$  поливинилацетатные образцы подвергались омылению для определения разветвленности по методу, описанному в работе [1]. Ока-

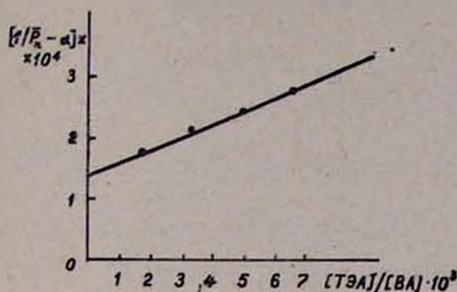


Рис. 2. Зависимость  $\frac{1}{P_n} - \alpha$

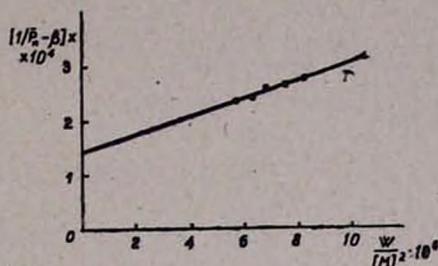


Рис. 3. Зависимость  $\frac{1}{P_n} - \beta$

(где  $\alpha = (1 + \lambda) \frac{K_n W_n}{K_p^2 [BA]^2} - C_s \frac{[CH_2OH]}{[BA]}$ ) (где  $\beta = C_s \frac{[CH_2OH]}{[BA]}$ ) от  $\frac{W_n}{[M]^2}$  при  $50^\circ$  от отношения  $[ТЭА]/[ВА]$  при  $50^\circ$ .

залось, что разветвленности в обоих случаях почти одинаковы—на 1260 + 1300 звеньев приходится одно разветвление. По сравнению с ПВА, полученным в растворе метанола в отсутствие воды при иницировании перекисью бензоила [1], разветвленность оказалась меньше почти вдвое.

**ՋՈՒՐ-ՄԵԹԱՆՈՒԱՅԻՆ ՀՈՄՈԳԵՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՕՐԻՆԱԶՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ**

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Ն. Մ. ՌԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ս. Ս. ՊՈՍՏՈՒԿՅԱՆ և Գ. Ա. ՄԱՐՄԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջուր-մեթանոլային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատով և կալիումպերսուլֆատ—տրիէթանոլամին ռեդոքս համակարգով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերացման կինետիկան: Պարզվում է, որ ջրի ներկայությամբ նախաէքսպոնենտի արժեքը մոտ 4 անգամ մեծանում է, անփոփոխ մնալով  $E_p - 2/3 E_0$ -ի արժեքը: Այս հանգամանքը և ջրի ներկայությամբ  $K_p/K_0^{-1/2}$ -ի մեծանալը հեղինակներին հանգեցնում է այն եզրակացության, որ ջրի ներկայությամբ մակրոռադիկալների կոնֆորմացիան ավելի կոմպակտ է:

Արգելակման եղանակով ցույց է տրված, որ մեթանոլը փոքրացնում է հարուցման արագությունը, երբ հարուցումը կատարվում է պերսուլֆատ—տրիէթանոլամին համակարգով: Դանդաղեցնող ազդեցությունը բացատրվում է տրիէթանոլամին-մեթանոլ ոչ ակտիվ կոմպլեքսի առաջացմամբ:

Վինիլացետատի և ամինի միջոցով որոշված են նաև շղթայի փոխանցման գործակիցները: Ցույց է տրված, որ ջրի ներկայությամբ մոտ 2 անգամ փոքրանում է պոլիվինիլացետատի ճյուղավորման աստիճանը:

POLYMERIZATION OF VINYLACETATE IN  
METHANOL-WATER HOMOGENOUS SOLUTIONSR. V. EGHOYAN, N. M. BEYLERIAN, S. S. POSTOLAKIAN and  
G. A. MARMARIAN

The free-radical polymerization of vinylacetate has been studied in methanol-water solutions initiated by persulfate and also by persulfate-riethanolamine systems.

It has been found that water diminishes chain branching, while amine is a chain transfer agent.

It is supposed that in the presence of the water the conformation of the macroradicals has been more compact.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 26, 442 (1973).
2. Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Л. Б. Князян, Арм. хим. ж., 26, 985 (1973).
3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 922 (1972).
4. Т. А. Бережных-Фельдеш, Ф. Тюдеш, Высокомолекул. соед., 6, 1529 (1964).
5. C. H. Bamford, R. W. Dison, G. C. Eastmond, Polymer, 10, № 11, 885 (1969).
6. R. Autrata, J. Mueller, Coll. Czechosl. Chem. Commun., 24, 3442 (1959).

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.257.5+5546.655.4

## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ЦЕРИЯ (IV) ЦИСТЕИНОМ

Г. Н. ШАПОШНИКОВА и Н. Г. ГАЛФАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VII 1973

Методами спектрофотометрического, потенциометрического, амперометрического и биамперометрического титрования изучена реакция взаимодействия церия (IV) с цистеином. Реакция относится к типу окислительно-восстановительных и заканчивается при мольном отношении  $\text{Ce(IV)}:\text{Z}=4:1$ . Возможно амперометрическое титрование  $2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-6}$  М растворов Ce (IV). Метод применен для определения церия в ортите.

Рис. 4, библиографические ссылки 3.

Из реакций, предложенных для амперометрического определения церия (IV), наибольший интерес представляют специфичные для Ce (IV) окислительно-восстановительные, т. к. почти все остальные представители группы редкоземельных элементов не обладают переменной валентностью. Поскольку  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  имеет высокий окислительный потенциал (1,4—1,7 в), Ce (IV) легко может быть восстановлен различными восстановителями, например, аскорбиновой кислотой, йодидом калия, солью Мора [1], ртути-ионом [2], имеющими, за исключением последнего, непостоянный титр. Некоторые из них недостаточно селективны для церия (IV).

Сульфгидрильная группа цистеина обладает восстановительными свойствами, что представляет определенный интерес. Литературных данных о взаимодействии церия (IV) с цистеином нами не найдено.

Исследование реакции между церием (IV) и цистеином проводили методами спектрофотометрического, потенциометрического, амперометрического и биамперометрического титрований.

При добавлении цистеина к церию (IV) присущая его иону желтая окраска обесцвечивается, раствор остается прозрачным—это позволило изучить систему церий (IV)—цистеин методами спектрофотометрического титрования. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-4А при 340 нм.

Как видно из рис. 1, оптическая плотность, обусловленная церием (IV), при добавлении цистеина уменьшается и при соотношении 4:1 становится равной нулю, т. е. заканчивается химическая реакция.

Изучение системы церий (IV)—цистеин потенциометрическим методом проводили на потенциометре ЛПМ-60 м. Индикаторным электродом служил платиновый электрод. Результаты потенциометрического титрования представлены на рис. 2.

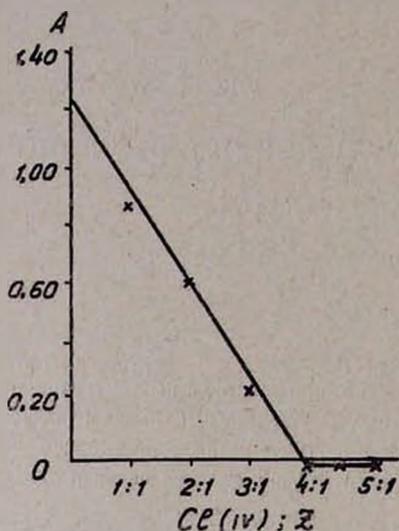


Рис. 1. График спектрофотометрического титрования  $6,7 \cdot 10^{-3}$  М Се(IV).

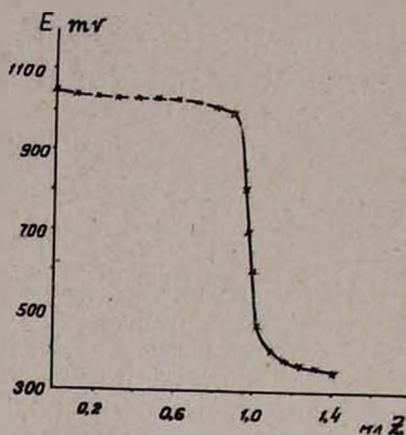
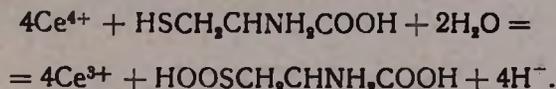


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования 4,0 мл  $7 \cdot 10^{-3}$  М Се(IV)  $7 \cdot 10^{-3}$  М цистеином.

При добавлении цистеина к раствору церия (IV) наблюдается четкий скачок потенциала, соответствующий мольному отношению 4:1, что совпадает с данными спектрофотометрического титрования. То обстоятельство, что скачок потенциала регистрируется на платиновом электроде, подтверждает окислительно-восстановительный характер реакции. Вышеуказанная стехиометрия наблюдается как в серноокислой, так и в серноокислой среде в интервале кислотности 0,1—1,0 н.

Система Се (IV) : Z была изучена также методом амперометрического и биамперометрического титрований. Опыты проводили на амперометрической установке с одним вращающимся платиновым и двумя поляризованными электродами с площадью  $1 \text{ см}^2$ . Для выбора потенциала были сняты вольт-амперные кривые фона—1 н серной кислоты (рис. 3, кр. 1) и серноокислого раствора церия (IV) (рис. 3, кр. 2). Исходя из вольт-амперной кривой, амперометрическое титрование церия (IV) цистеином проводили при +0,2 в (м. и. эл.). Кривая титрования характеризуется четким перегибом (типа «а») и отмечает конец реакции при мольном отношении 4:1, что хорошо согласуется с данными спектрофотометрического и потенциометрического титрования. Исходя из вышеизложенного, взаимодействие церия (IV) с цистеином можно представить уравнением



Степень окисления серы меняется от  $-2$  до  $+2$ , что соответствует 4 электронной реакции.

Пропорциональность диффузионного тока концентрации сохраняется в интервале  $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6}$  М растворов церия в случае серной и  $3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-6}$  растворов в случае  $0,1$  н соляной кислот. Поскольку система  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  относится к хорошо обратимым, возможно биамперометрическое определение церия. При наложении на электроды напряжения  $0,2-0,4$  в электродными реакциями, обуславливающими индикаторный ток на катоде и аноде, являются восстановление и окисление ионов  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ . После эквивалентной точки образуется необратимая система, в результате чего величина тока далее не меняется (рис. 4). Возможно титрование  $6,4 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-5}$  М растворов церия (IV).

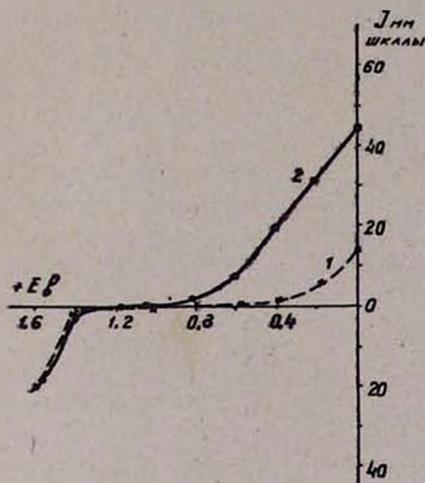


Рис. 3. Вольт-амперные кривые: 1 —  $0,1$  н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 —  $4,54 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{Ce(IV)}$  на фоне  $0,1$  н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

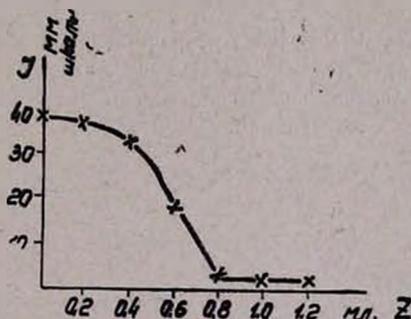


Рис. 4. Биамперометрическое титрование церия(IV) цистеином. Взято  $0,5$  мл  $\text{Ce(IV)}$ .

Изучено влияние некоторых ионов на амперометрическое определение церия (IV) цистеином; не мешают алюминий, цинк, свинец, висмут, титан, кадмий, кобальт, магний, кальций, медь, никель. Мешает железо (III).

Метод применен для определения церия в ортите. Навеску ортита разлагали и обрабатывали по методике [3]. Полученный раствор переносили в мерную колбу, создавали  $0,1$  н кислотность по серной кислоте и аликвотную часть титровали при  $+0,2$  в по току восстановления церия. Результаты определения церия в ортите получены методом ампер-титрования— $6,30$  и методом добавок— $6,20\%$ .

## ՑԵՐԻՈՒՄԻ (IV) ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՈՒՄ ՑԻՍՏԵԻՆՈՎ

Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Ն. Գ. ԳԱԼՖԱՅԱՆ

Ցիստեինի հետ ցերիումի (IV) փոխազդման ռեակցիան ուսումնասիրված է սպեկտրաֆոտոչափական, սրտենցիոչափական, ամպերաչափական և բիամպերաչափական տիտրման եղանակներով: Ռեակցիան պատկանում է օքսիդա-վերականգնողական ռեակցիաների տիպի, ավարտվում է  $Ce(IV):Z=4:1$  մոլային հարաբերության դեպքում: Ամպերաչափական տիտրումները հրեանարվոր է իրականացնել  $Ce(IV) 2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6}$  մ լուծույթների դեպքում: Ծղանակը կիրառված է օրտիտում ցերիումի որոշման համար:

## AMPEROMETRIC DETERMINATION OF CERIUM BY CYSTEINE

G. N. SHAPOSHNIKOVA and N. G. GALFAYAN

The reaction of cerium(IV) with cysteine has been studied by different methods and an amperometric titration method worked out for the determination of cerium in minerals.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Сонгина, Амперометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1967.
2. Г. С. Ачарян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 25, 753 (1972).
3. Анализ минерального сырья, Под ред. Ю. И. Книпович, Гос. научн. тех. изд. хим. литературы, Л., 728, 1959.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЫ  
ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА

А. В. МУШЕГЯН, В. Х. КСИПТЕРИДИС и К. Э. ХАЧАТУРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1973

Проведен колебательный расчет пропаргилового спирта ( $C_3H_7OH$ ) и его дейтеро-производного ( $C_3H_6OD$ ) для уточнения типа симметрии, отнесения частот нормальных колебаний, а также определения силового поля.

Полученные данные хорошо согласуются с типом симметрии  $C_1$ . Проведено отнесение основных и неосновных частот колебаний.

Найденные силовые коэффициенты можно применять для расчета более сложных систем.

Рис. 3, табл. 3, библиографические ссылки 13.

Установление спектральных характеристик сопряженных и ненасыщенных соединений всегда находилось в центре внимания исследователей. В целом ряде работ проведен спектроскопический расчет ацетиленовых соединений, но очень мало работ [1] для ацетиленовых соединений, содержащих гетероатом.

Для пропаргилового спирта и его дейтеропроизводных недавно сделано приближенное отнесение частот [2] по правилу произведения Теллера-Редлиха [3], но не проведен расчет колебаний и не определены значения силовых коэффициентов.

Целью настоящей работы является расчет колебаний молекул пропаргилового спирта и его дейтеропроизводного и полная интерпретация их экспериментальных спектров. Силовые коэффициенты пропаргилового спирта в дальнейшем можно применить для расчета нормальных колебаний, а также интенсивности различных винилацетиленовых сопряженных и несопряженных спиртов и т. д.

## Экспериментальная часть

*Получение  $C_3H_7OD$ .* Взаимодействием 10 мл (0,17 моля) пропаргилового спирта с 4 г (0,17 г-ат) металлического натрия в среде абс. эфира при нагревании не выше  $37^\circ$  получен  $C_3H_7ONa$ , а его гидролизом  $D_2O-C_3H_7OD$ . Очистка и идентификация полученного вещества проведены на препаративном хроматографе Nester/Faust. Газ-носитель — гелий, сорбент — 25% силиконовый каучук (SE-30) на твердом носителе

60—80%  $\text{CH}_2\text{OH}$  А, длина колонки 170 см, температура 75°, объемная скорость газа 50 мл/60 сек.

ИК спектры жидкого и твердого состояний были сняты на спектрометре UR-10, а для газового состояния—на ИКС-14. Спектр комбинационного рассеяния для  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ —на спектрометре «Codelq» РН-0; источник излучения—Ag-Ne лазер.

Для интерпретации полос неассоциированных групп OH и  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$  пропаргиловый спирт был исследован в растворителях  $\text{CCl}_4$  ( $3700-1330 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{CS}_2$  ( $1330-400 \text{ см}^{-1}$ ).

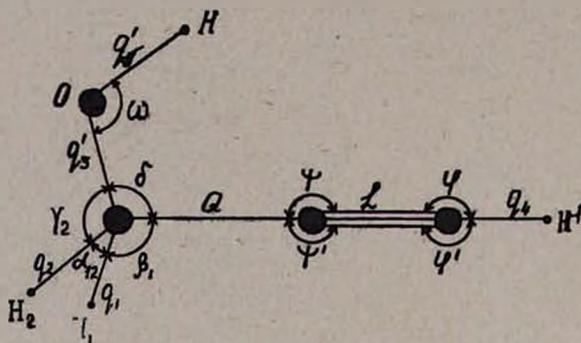


Рис. 1. Равновесная конфигурация и естественные координаты молекулы пропаргилового спирта.

Введенные координаты указаны на рис. 1, ИК спектры  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OD}$  приведены на рис. 2, спектр комбинационного рассеяния  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ —на рис. 3, частоты и формы нормальных колебаний—в табл. 1, значения частот—в табл. 2, силовые коэффициенты ( $K$ )—в табл. 3.

*Введенные координаты и значения геометрических параметров.* При выборе исходной конфигурации пропаргилового спирта мы исходили из микроволновых измерений Хироты [4], показавшего, что устойчивой является *gash*-конфигурация, в которой проекция связи OH с *транс*-расположением находится под углом  $120^\circ$ .

Таким образом, устойчивая конфигурация пропаргилового спирта относится к типу симметрии  $C_1$ .

Значения длин связей и валентных углов взяты из работ [5—8]:  $(\text{C}-\text{H}) = 1,09$ ;  $(\text{C}-\text{C}) = 1,4577$ ;  $(\text{C}-\text{O}) = 1,2074$ ;  $(\equiv\text{C}-\text{H}) = 1,058$ ;  $(\text{C}\equiv\text{C}) = 1,427$ ;  $(\text{O}-\text{H}) = 0,956 \text{ \AA}$ .

Для группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  все валентные углы приняты тетраэдрическими. Величина угла  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  точно не известна, но по данным рентгеновского анализа предполагают, что она близка к тетраэдрическому. Такое предположение относительно угла  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  не может внести больших погрешностей в конечные результаты, т. к. его вариация до 2% ( $107-110^\circ$ ) не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям величины кинематических коэффициентов.

Для расчета кинематических коэффициентов за единицу массы принята «спектроскопическая масса» водорода, а за единицу длины—длина связи С—Н, равная 1,09Å. Зависимая координата  $\beta$  была исключена, т. к.

$$\beta_1 = -(\alpha_{12} + \beta_2 + \gamma_1 - \gamma_1 + \delta).$$

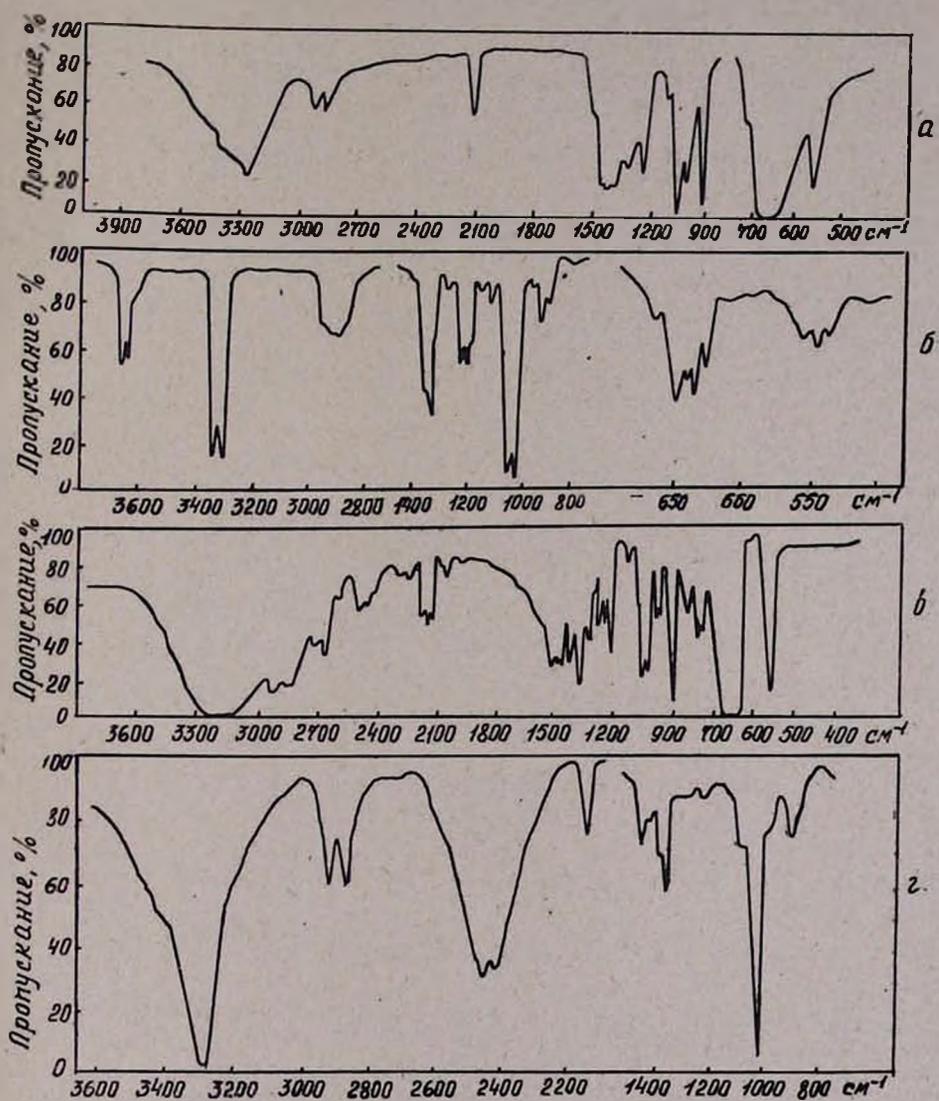


Рис. 2. ИК спектры молекул  $C_2H_5OH$  и  $C_2H_5OD$ .  $C_2H_5OH$ : а — жидкость, б — газ, в — кристалл;  $C_2H_5OD$ : г — жидкость.

При расчете были использованы значения силовых коэффициентов  $C_2H_5$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ , взятые из [9—12]. Для улучшения совпадения рассчитанных значений с экспериментальными пришлось методом вариации несколько изменить некоторые величины силовых коэффициентов.

Частоты и формы нормальных колебаний молекулы  $C_2H_2ON$  Таблица 1

Код- цифра	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$	$\nu_7$	$\nu_8$	$\nu_9$	$\nu_{10}$	$\nu_{11}$	$\nu_{12}$	$\nu_{13}$	$\nu_{14}$	$\nu_{15}$	$\nu_{16}$	$\nu_{17}$
Частоты см <sup>-1</sup>	668	626	560	302	3300	2120	210	2942	2875	1026	3630	1462	974	1210	976	545	1320
$\psi$	1,18	-0,01	-0,04	0,01	0	0	-0,04	0	0	0	0	0	0	0,02	0,11	-0,04	0
$\psi'$	0,09	1,18	0,04	-0,04	0	0	0	0	0	-0,01	0	-0,01	0	-0,04	-0,07	-0,01	0
$\psi''$	-0,26	0	0,14	-0,09	0	0	0,25	0	-0,04	0,14	0	0,05	-0,02	-0,09	0,16	-0,22	0
$\psi'''$	0	-0,24	-0,11	0,49	0	0	0,03	-0,08	-0,01	0,05	0	0,02	0,09	0,09	-0,21	-0,22	0,02
$q_4$	0	0	0,01	0	1,04	0,13	0	0	0	0	0	0	0,01	0,01	0	0	0
$\lambda$	0	0	0,05	0	-0,14	0,39	0	0	0	-0,03	0	0	0,02	0,02	-0,01	0	0,01
$\Omega$	0,01	-0,01	0,26	-0,01	0,03	-0,027	0	-0,01	-0,09	-0,10	0	0,03	0,10	0,10	-0,06	0	0,04
$q_1$	0	0	-0,02	-0,01	0	0	0	0,85	0,60	0,01	-0,02	0,02	-0,01	0,03	-0,04	-0,02	0,01
$q_2$	0	0	-0,01	-0,01	0	0	0	-0,63	0,83	0	-0,01	0,01	-0,03	0	-0,04	-0,01	-0,02
$q_3$	0,01	-0,01	0,09	-0,01	0	0,02	0	-0,01	-0,01	0,34	-0,03	0,03	-0,08	-0,12	-0,06	0,07	-0,05
$q_5$	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0,01	0,01	0,98	-0,01	0,02	0	0	0	-0,04
$\alpha_{12}$	-0,02	0,03	0,09	0,07	0	-0,03	0,02	-0,03	-0,12	0,07	0,07	1,44	0,24	0,04	0,25	0,03	0,05
$\gamma_1$	-0,02	0,02	-0,05	0,03	0	-0,04	0,01	-0,11	0,06	0,26	-0,12	-0,56	0,78	0,35	0,20	0,07	0,34
$\gamma_2$	-0,03	0,03	0,27	0,07	0	-0,03	0,01	0,09	-0,01	-0,09	0,02	-0,36	-0,50	0,27	0,77	0,09	-0,26
$\beta_2$	0,07	0	-0,28	0,02	0	0,03	0,13	0,01	0,08	-0,12	0,02	-0,09	-0,01	0,01	0,14	0,26	-0,07
$\beta_1$	-0,01	0,01	0,17	0,06	0	0,03	0,01	0,12	0,03	-0,09	0	-0,36	-0,04	-1,01	0,14	0,05	0,01
$\omega$	0	0	-0,03	0,01	0	-0,02	0,01	-0,09	-0,02	-0,08	0,01	0,01	-0,35	0,08	0,02	0,02	1,17

\* Экспериментальные данные

Расчет частот и форм нормальных колебаний был произведен с помощью ЭВМ БЭСМ-4.

### Обсуждение результатов

Валентное колебание  $\nu_{\text{OH}}$  характеризуется частотой  $3620 \text{ см}^{-1}$  и, как и следовало ожидать, чувствительно к изменению как агрегатного состояния, так и полярности среды. Колебание  $\nu_{\text{OH}}$  в газовой фазе появляется при  $3665$  и  $3644$ , а  $\nu_{\text{OD}}$  — при  $2678 \text{ см}^{-1}$ . В жидкой фазе для  $\nu_{\text{OH}}$  характерна широкая полоса (рис. 2а).

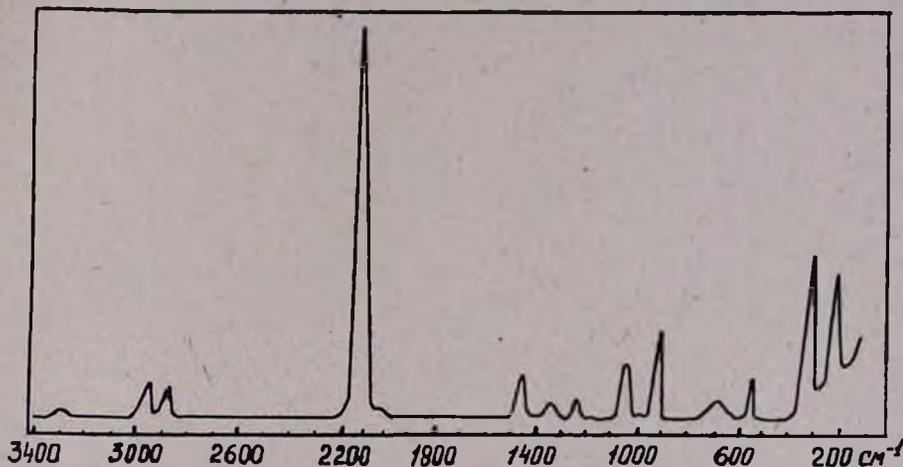


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния молекулы  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (жидкость).

В области  $1300\text{--}1430 \text{ см}^{-1}$  наблюдается наложение ряда полос. При сопоставлении спектров пропаргилового и дейтеропропаргилового спиртов видно, что колебание  $\delta_{\text{OH}}$  проявляется в области  $1330$ , а частота при  $1420 \text{ см}^{-1}$  характерна для ассоциированного колебания  $\delta_{\text{OH}}$ ;  $\delta_{\text{OD}}$  колебание вследствие водородной связи в жидкой фазе проявляется при  $1080$ , а в растворе — при  $932 \text{ см}^{-1}$ .

В работах [2, 13] для  $\nu_{\text{C=C}}$  приводятся два различных значения:  $2135$  и  $2120 \text{ см}^{-1}$ . Нами для  $\nu_{\text{C=C}}$  была получена частота при  $2120 \text{ см}^{-1}$ . По данным [2], к симметричным и асимметричным колебаниям  $\nu_{\text{CH}_2}$  группы  $-\text{CH}_2-$  относятся частоты  $2925$  и  $2950 \text{ см}^{-1}$ , соответственно, а частота  $2875 \text{ см}^{-1}$  отнесена к обертому деформационного колебания  $-\text{CH}_2-$  группы. По нашим экспериментальным и расчетным данным, к симметричному валентному колебанию  $\nu_{\text{CH}}$  относится частота  $2875 \text{ см}^{-1}$ , а асимметричному колебанию соответствует частота  $2930 \text{ см}^{-1}$ . О том, что полоса при  $2875 \text{ см}^{-1}$  не является обертоном деформационного колебания  $\delta_{\text{CH}_2}$ , свидетельствует тот факт, что линия  $2875 \text{ см}^{-1}$  сильно поляризована ( $\rho = 0,35$ ), в то время как линия  $\delta_{\text{CH}_2}$  очень слабо ( $\rho = 0,75$ ) (табл. 2).

Интерпретация спектров молекулы  $C_2H_3OH$ 

газ	ИК, $см^{-1}$			КР		Расчетные данные, $см^{-1}$	Отнесение
	кристалл	раствор	жидкость	жидкость, $см^{-1}$	степень деполяри- з., $\rho$		
3665 3644		3620				3620	$\nu_{OH}$ своб.
3331 3322		3320		3292	0,55	3300	$\nu_{=CH}$
2930	2932	2930	2930	2933	0,50	2942	$\nu_{CH_2}$ асим.
2910	2880	2875	2874	2875	0,35	2876	$\nu_{CH_2}$ сим.
	2120 2216 2113	2120	2120	2117	0,42	2120	$\nu_{C=C}$
1480 } 1470 } 1460 }	1490 } 1460 } 1450 }	1452	1454	1453	0,75	1462	$\delta_{CH_2}$ асим.
1400 } 1390 } 1383 }	1405 } 1385 }	1382	1364				$\delta_{CH_2}$ сим.
			1420 1395				$\delta_{OH}$ ассоц.
	1365			1358	0,75		$\delta_{CH_2}$
1303 } 1289 } 1275 }		1330				1320	$\delta_{OH}$ своб.
1228 } 1217 } 1205 }		1194		1232	0,83	1210	$\delta_{H-C-C}$
1051 } 1046 } 1032 }	1048 } 1036 } 1025 }	1032	1027	1031	0,57	1025	$\nu_{CO}$
980 } 967 } 955 }	990 } 980 }	972	982	986		974	$\delta_{H-C-O}$
918 } 907 } 897 }	930 } 925 } 917 }	907	917	916	0,39	920	$\nu_{C=C}$
657 } 656 } 639 }	630—700	655	673	677	0,89	668	$\delta_{C=C-H}$
629		649		668	0,89	626	$\delta_{C=C-H}$
560 } 550 } 540 }	565	551	555	555	0,56	545	$\delta_{C-C-O}$
324 } 305 } 291 }				316	0,89	302	$\delta_{C=C-C}$
240				221	0,90	210	$\delta_{C=C-C}$

\* Из-за большой ширины полосы определение точного значения частоты было затруднено.

Если молекула типа  $C \equiv C-H$  имеет осевую симметрию, то деформационное колебание ацетиленового водорода должно быть дважды вырожденным и в области  $610-680 \text{ см}^{-1}$  появится одна частота. Для пропаргилового спирта, относящегося к группе симметрии  $C_1$ , вырождение должно сниматься. Действительно, полосы поглощения в области  $628$  и  $655 \text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\nu_2$  и  $\nu_1$ .

Таблица 3

Силовые коэффициенты молекулы (K)  $C_2H_2OH$

K	$10^6 \text{ см}^{-2}$	K	$10^6 \text{ см}^{-2}$	K	$10^6 \text{ см}^{-2}$
$C \equiv C-C$	0,30	$C-H$	7,90	$C-C-O$	1,15
$C \equiv C-H$	0,42	$C-O$	8,00	$H-C-C$	0,80
$C-H$	9,83	$O-H$	12,36	$C-O-H$	1,15
$C \equiv C$	24,22	$H-C-H$	0,70		
$C-C$	8,03	$H-C-O$	1,06		

В молекуле пропаргилового спирта многие валентные колебания являются характерными, т. к. они проявляются во многих подобных молекулах.

Ввиду трудностей в отнесении деформационных колебаний для данной молекулы их интерпретация возможна только по форме. Исходя из форм деформационных колебаний  $\nu_{13}$ ,  $\nu_{14}$ ,  $\nu_{16}$  и  $\nu_{17}$ , можно утверждать, что в этих колебаниях преимущественно участвуют следующие координаты:

$$\nu_{13} = 974 \quad (0,104, \quad L_{13}, \quad \tau_1, \quad -0,499, \quad \omega)$$

$$\nu_{14} = 1210 \quad (0,102, \quad q', \quad \tau_1, \quad \tau_2, \quad -1,014).$$

$$\nu_{16} = 545 \quad (-0,218, \quad \psi', \quad L_{16}, \quad \delta)$$

$$\nu_{17} = 1320 \quad (0,338, \quad \tau_1, \quad \tau_2, \quad \omega).$$

$\nu_{13}$ ,  $\nu_{14}$  и  $\nu_{17}$  колебания для группы  $CC_2H_2OH$  можно считать характеристическими по форме, а  $\nu_{16}$  — по частоте.

Авторы выражают благодарность Ю. Н. Панченко за ценные советы.

ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՏԱՏԱՆՈՂԱԿԱՆ ՍՊԵԿՏՐԵՆԵՐԸ

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ, Վ. Խ. ԿՍԻՊՏԵՐԻԻՍ Ե Վ. Է. ԿԱԶԱՏՈՐՅԱՆ

Պրոպարգիլային սպիրտի սիմետրիայի տիպը ճշտելու, նորմալ տա-  
տանումների հաճախականությունների վերագրելու, ինչպես նաև ուժային

դաշտը որոշելու համար կատարված է պրոպարգիլային սպիրտի և դեյտերիական ածանցյալի տատանման հաշվարկ:

Ստացված տվյալները լավ համապատասխանում են  $C_1$  սիմետրիայի տիպին: Կատարված է  $C_3H_3OH$ -ի ինչպես հիմնական, այնպես էլ ոչ հիմնական հաճախականությունների վերագրում:

Որոշված ուժային հաստատունները կարելի է կիրառել ավելի բարդ համակարգերի հաշվարկի համար:

## THE VIBRATIONAL SPECTRA OF PROPARGYLIC ALCOHOL

A. W. MUSHEGHIAN, W. Ch. KSYPTERIDIS and K. E. KHACHATURIAN

To be able to determine the symmetry type and the normal modes of vibration model calculations are performed for propargylic alcohol ( $C_3H_3OH$ ) and its deuterium analog ( $C_3H_3OD$ ). The values of the force constants obtained may be used to perform calculations of other compounds.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Zerbi, M. Gussoni, J. Chem. Phys., 41, 456 (1964).
2. R. A. Nyquist, Spectrochim. Acta, 27, 2513 (1971).
3. O. Redlich, Z. Physik. Chem. (Leipzig), B28, 371 (1935).
4. E. Hirota, J. Molec. Spectroscopy, 26, 335 (1968).
5. В. Горди, В. Смир, Радиоспектроскопия, Гостехиздат, М., 1955.
6. L. F. Thomas, E. I. Sherrard, I. Sheridan, Trans. Faraday Soc., 51, 69 (1955).
7. E. V. Ivash, D. M. Pentson, J. Chem. Phys., 21, 1804 (1953).
8. C. C. Costain, J. Chem. Phys., 29, 864 (1958).
9. М. В. Волкенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебание молекул, т. 1, 1949, стр. 400.
10. Б. И. Степанов, ЖФХ, 19, 497 (1945).
11. Л. А. Грибов, Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул, Изд. ЛГУ, 1965.
12. C. F. Ketelaar, Phys. Rev., 36, 531 (1930).
13. R. A. Nyquist, W. I. Pottes, Spectrochim. Acta, 16, 419 (1960).

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
 1,4-ДИМЕТОКСИ-5,6-ДИГИДРО-7Н-10Вг-бензо(с)КАРБАЗОЛА

Д. А. АВАНЕСОВА, Р. Л. АВОЯН и Э. Г. АРУТЮНЯН

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

Поступило 1 VI 1973

Рентгеноструктурным анализом установлено, что соединение, синтезированное по реакции Фишера из *л*-бромфенилгидразина и 5,8-диметокси- $\beta$ -тетралона, представляет собой 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-10Вг-бензо(с)карбазол  $C_{18}H_{16}NO_2Br$ . Кристаллическая структура на основе трехмерного эксперимента (число независимых ненулевых рефлексов равно 352) получена методом тяжелого атома. Уточнение структуры проведено последовательными рядами Фурье. Кристаллы ромбические, с параметрами элементарной ячейки  $a=8,72$ ,  $b=20,31$ ,  $c=8,87$  А,  $N=4$ , пр. гр.  $P2_12_12_1$ .

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

Синтез и постановка задачи

Ранее сообщалось о получении производных бензокарбазолов фишер-овской конденсацией 5,8-диметокси- $\beta$ -тетралона с фенилгидразином, а также с изомерными карбоксифенилгидразинами [1].

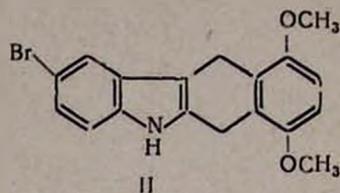
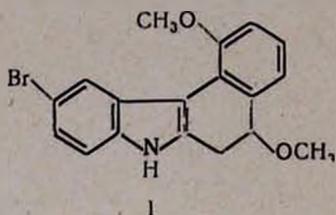
Реакция нуклеофильного замещения  $\beta$ -тетралона происходит, как известно, в положении 1. Было показано, что и фишер-овская конденсация  $\beta$ -тетралона с фенилгидразином происходит по метиленовой группе 1 с образованием ангулярного 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазола [2]. На основании этого полученным веществам приписывалось строение ангулярных 1,4-диметокси-5,6-дигидро-бензо(с)карбазолов [1].

Наличие двух метоксильных групп в исходном 5,8-диметокси- $\beta$ -тетралоне, синтезированном по методу Гроба, могло создать пространственные затруднения и изменить направление фишер-овской конденсации и вместо ангулярного бензо(с)карбазола мог образоваться линейный бензокарбазол.

В литературе нет данных об этом. Химический путь решения вопроса не привел к успеху и строение полученных веществ осталось не до конца выясненным.

С целью установления строения путем рентгеноструктурного анализа по реакции Фишера из эквимольных количеств *л*-бромфенилгидразина и 5,8-диметокси- $\beta$ -тетралона в растворе абс. этилового спирта в присутствии каталитических количеств конц.  $H_2SO_4$  получено соединение с «тяжелым» атомом с т. пл. 200—202°. Найдено %: С 60,54; Н 4,66;

N 3,45; Br 22,48. Вычислено %: C 60,37; H 4,46; N 3,62; Br 22,32. Полученное вещество могло иметь одну из нижеприведенных формул:



### Рентгеноструктурное исследование

Кристаллы формы прямоугольной пластинки получены при перекристаллизации вещества из этилового спирта. Пространственная группа  $P2_12_12_1$  ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки (методы Лауэ, качания и фотографирования обратной решетки,  $\lambda$  Cu) следующие:  $a = 8,72 \pm 0,03$  А,  $b = 20,31 \pm 0,06$  А,  $c = 8,87 \pm 0,03$  А,  $V = 1571$  А<sup>3</sup>,  $d_{изм.} = 1,50$  г/см<sup>3</sup>,  $d_{выч.} = 1,523$  г/см<sup>3</sup>,  $N = 4$ . Оси  $a$  и  $c$  находятся в плоскости пластинки кристалла.

Трехмерный эксперимент для структурного анализа получен на камере фотографирования обратной решетки (развертки  $hk0 + hk3$ ) на неотфильтрованном медном излучении, без учета поглощения кристаллом (размеры  $0,1 \times 0,4 \times 1,0$  мм). Количество рефлексов, отличных от нуля интенсивностей, равно 352. Регистрация интенсивностей рефлексов на рентгенограммах производилась визуально с помощью марок почернения. В ходе получения структурных факторов от интенсивностей учитывались факторы Лоренца и поляризационный.

Структура расшифрована методом тяжелого атома. Координаты атома брома ( $x = 0,827$ ,  $y = 0,500$ ,  $z = 0,353$ ), полученные из трехмерного ряда Паттерсона, были использованы для локализации «легких» атомов (без атомов водорода). Для этого понадобилось несколько синтезов электронной плотности, в первом из которых был учтен только атом Br; при этом структурные факторы разных слоевых линий не были приведены к одному масштабу. Структура уточнялась четырьмя последовательными приближениями рядов Фурье. Слоевые множители и общий тепловой параметр ( $B = 3,3A^2$ ) уточнялись методом наименьших квадратов. Окончательный R-фактор равен 0,247. Цель исследования (определение химической структурной формулы) была выполнена однозначно. Нас не интересовали точная геометрия и абсолютная конформация молекулы, поэтому дальнейшее уточнение структуры было приостановлено. Координаты атомов приведены в таблице.

Распределение электронной плотности по молекуле (рис.) указывает на соединение I. Молекула обладает значительными пространственными затруднениями. Однако в кристалле она принимает такую конформацию, что внутримолекулярное расстояние  $C_{11} \dots O_2$  (рис.) в 3,01А (ошибка

$\pm 0,05 \text{ \AA}$ ) становится немногим меньше суммы вандерваальсовых радиусов этих атомов  $1,80 + 1,36 = 3,16 \text{ \AA}$  [3], но существенно больше расстояния  $\sim 2,20 \text{ \AA}$  в идеальной плоской молекуле.

Таблица

Координаты атомов

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
Br	0,8258	0,4951	0,3530	C <sub>9</sub>	0,576	0,423	0,503
O <sub>1</sub>	0,683	0,055	-0,113	C <sub>10</sub>	0,719	0,422	0,353
O <sub>2</sub>	0,966	0,255	0,186	C <sub>11</sub>	0,743	0,363	0,266
N <sub>7</sub>	0,473	0,240	0,446	C <sub>12</sub>	0,673	0,297	0,330
C <sub>1</sub>	0,892	0,207	0,153	C <sub>13</sub>	0,513	0,350	0,390
C <sub>2</sub>	0,982	0,178	0	C <sub>14</sub>	0,526	0,200	0,366
C <sub>3</sub>	0,899	0,115	-0,033	C <sub>15</sub>	0,636	0,242	0,283
C <sub>4</sub>	0,759	0,113	-0,047	C <sub>16</sub>	0,739	0,198	0,147
C <sub>5</sub>	0,456	0,128	0,233	C <sub>17</sub>	0,636	0,138	0,153
C <sub>6</sub>	0,400	0,200	0,167	C <sub>18</sub>	0,793	0,015	-0,137
C <sub>8</sub>	0,466	0,367	0,549	C <sub>19</sub>	1,139	0,255	0,100

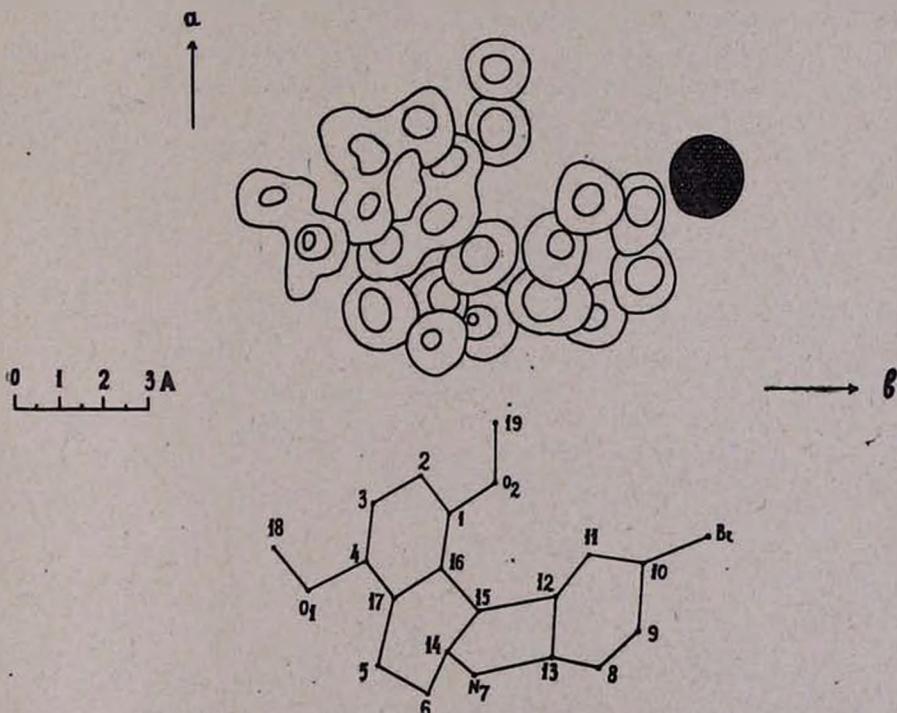


Рис. Проекция структуры молекулы вдоль с.

1,4-ԴԻՄԵԹՕԲՍԻ-5,6-ԴԻՀԻԴՐՈ-7H-10Br-ԲԵՆԶՈ(C)ԿԱՐԲԱԶՈՒԻ  
ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՌԵՆՏԳԵՆԱԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԱՑԻՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Ա. ԱՎԱՆԵՍՈՎԱ, Հ. Լ. ԱՎՈՅԱՆ Ե Է. Չ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Նկարագրված են 1,4-դիմեթօքսի-5,6-դիհիդրո-7H-10Br-բենզո(C)կարբազոլի սինթեզը և նրա ռենտգենակառուցվածքային անալիզի արդյունքները: Եռաչափ փորձնական նյութի հիման վրա (անկախ ռեֆլեքսների թիվը 352 է), ծանր ատոմի մեթոդով վերծանված է միացության բյուրեղական կառուցվածքը: Ճշտումը կատարված է Ֆուրյեի հաջորդական սինթեզների միջոցով մինչև  $R=0,247$ : Նյութի ռոմբիկ սինգոնիային պատկանող բյուրեղների պարամետրերն են՝  $a=8,72$ ,  $b=20,31$ ,  $c=8,87$   $N=4$ , տարածական խումբը՝  $P2_12_12_1$ : Ապացուցված է, որ միացության մոլեկուլն ունի 1, այլ ոչ թե II ֆորմուլային համապատասխանող կառուցվածք:

SYNTHESIS AND X-RAY STRUCTURE ANALYSIS OF  
1,4-DIMETHOXY-5,6-DIHYDRO-7H—10Br-BENZO(C)CARBAZOL

D. A. AVANESSOVA, H. L. AVOYAN and E. H. HARUTYUNIAN

By X-ray structure analysis it has been shown that the Fisher reaction between *p*-bromophenylhydrazin and 5,8-dimethoxy- $\beta$ -tetralon leads 1,4-dimethoxy-5,6-dihydro-7H—10Br-benzo(c)carbazol. The rhombic crystals have the following parameters:  $a = 8,72$ ,  $b = 20,31$ ,  $c = 8,87$  A,  $N = 4$ , space group  $P2_12_12_1$ . The structure was determined by the heavy atom method (352 hkl reflexions) and by Fourier analysis,  $R = 0,247$ .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. А. Аванесова, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 23, 280 (1970).
2. E. Ohlgi, Gazz. chim. Ital., 60, 194 (1930).
3. L. Pauling, Nature of Chemical Bond, 3rd edit., 1960.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОВОГО  
 СТАРЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО  
 ФЕНИЛ-β-НАФТИЛАМИНОМ

Р. А. ПЕТРОСЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и К. А. ОРДУХАНЫАН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный  
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 23 IV 1973

Методами ИК и УФ спектроскопии исследовано фотоокисление полихлоропрена в присутствии различных доз добавок антиоксиданта—фенил-β-нафтиламина. Определена его критическая концентрация, равная 2% весовой доли полимера. Показано, что время полного расхода амина и индукционного периода окисления полихлоропрена совпадает, т. е. защитное действие амина проявляется за время индукционного периода.

Рис. 4, библиографический ссылок 5.

Световое старение синтетических каучуков включает широкий круг химических превращений, приводящих к утрате полимером ценных эксплуатационных качеств [1]. Введение малых доз стабилизирующих добавок способно в несколько раз повысить эксплуатационную выносливость полимерного материала за счет перераспределения поглощенной энергии между молекулой полимера и введенной добавкой.

Ранее мы рассматривали стабилизирующее действие антиоксиданта—2,2'-метилена-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) различной концентрации [2].

Настоящее сообщение посвящено спектроскопическому изучению фотоокисления полихлоропрена, стабилизированного фенил-β-нафтиламином (Неозон-Д, фирма E. I. Du Pont de Nemours and Co Inc. USA) при УФ облучении. По изменению оптической плотности полосы поглощения в области  $1580 \text{ см}^{-1}$ , которую мы отнесли к деформационным колебаниям NH-групп в молекуле амина [3,4] с использованием выражения

$$\frac{D_t - D_{\text{пр}}}{D_0 - D_{\text{пр}}} = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

(где  $D_0$  и  $D_t$ —оптические плотности полосы поглощения амина на определенной длине волны до облучения и в момент времени  $t$ ,  $D_{\text{пр}}$ —предельное значение оптической плотности после длительного облучения) определено время полного расхода амина в процессе старения. Для сравнения снимались УФ спектры облученных образцов полихлоропрена. Эк-

спериментально установлено, что время  $\tau$  полного расхода антиоксиданта совпадает со временем индукционного периода окисления полимера.

### Экспериментальная часть

Образцы для исследований синтезировались методом эмульсионной полимеризации при  $40^\circ$  в атмосфере воздуха. Инициатор—персульфат калия, регулятор—трет-додецилмеркаптан, эмульгатор—алкилсульфонат натрия (Е-30)  $C_{12}H_{25}SO_3Na$ . Степень конверсии полимера составляла 65% ( $M=250000$ ). Чистота исходного хлоропрена контролировалась хроматографическим методом.

Антиоксидант фенил- $\beta$ -нафтиламин в количестве 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 3,0 вес. % к полимеру вводился в него при осаждении.

Пленки толщиной 25—30 ( $\pm 5$ ) мк получались испарением 3% раствора полихлоропрена в тетрахлорметане. Толщина пленок измерялась с помощью вертикального оптиметра ИКВ-3 и значением оптических плотностей в ИК спектрах поглощения пленок. Закристаллизованные пленки облучались в специальной установке из стандартного оборудования полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 мощностью 1,3 вт/см<sup>2</sup>.

ИК спектры облученных образцов снимались на двухлучевом спектрофотометре Нулгер Н-800 со сменной призмой из NaCl в области 3500—700 см<sup>-1</sup>, а УФ спектры—на приборе СФ-4.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ИК спектры поглощения нестабилизированного полихлоропрена и с добавкой фенил- $\beta$ -нафтиламина, из сравнения которых видно, что в присутствии амина ИК спектр чистого полимера заметно изменяется—появляются новые полосы поглощения в области 1600—1400 см<sup>-1</sup>. Можно предположить, что появление полосы 1580 см<sup>-1</sup> обусловлено деформационными колебаниями NH-групп в молекуле фенил- $\beta$ -нафтиламина [3]. Указанная полоса более интенсивна по сравнению с полосами в области 1520 и 1480 см<sup>-1</sup> (область колебаний ароматических колец [4]) и может быть применена для количественных расчетов расхода амина в процессе фотоокисления полихлоропрена. Область колебаний 2800—3000 см<sup>-1</sup> не изменяется со временем облучения и поэтому не представляет интереса.

Анализ ИК спектров поглощения показывает, что в используемом интервале содержаний фенил- $\beta$ -нафтиламина в полимере (0,5—3,0 вес. %) выполняется закон Бугера—Ламберта—Бера (т. е. наблюдается линейная зависимость между  $D_{1580}$  и концентрацией амина). Следовательно, система полимер—стабилизатор аддитивна.

В процессе облучения стабилизированного полихлоропрена наблюдается постепенное уменьшение оптической плотности полосы  $1580 \text{ см}^{-1}$ , причем с повышением содержания антиоксиданта интенсивность поглощения падает резко. Используя выражение (1), из данных по изменению оптической плотности полосы поглощения  $1580 \text{ см}^{-1}$  построены кинетические кривые изменения концентрации амина в процессе УФ облучения (рис. 2).

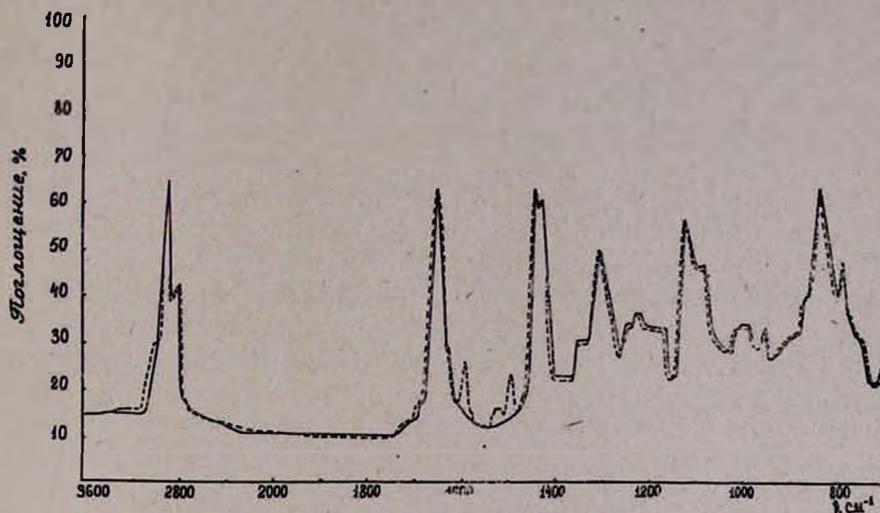


Рис. 1. ИК спектры поглощения полихлоропрена: — без стабилизатора, --- пленка, содержащая 2,0% фенил-β-нафтиламина.

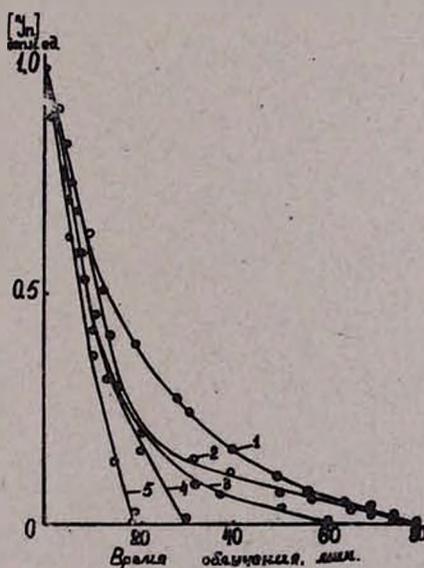


Рис. 2. Зависимость изменения относительной концентрации фенил-β-нафтиламина в пленке полихлоропрена от времени облучения для разного содержания фенил-β-нафтиламина: 1 — 2,0; 2 — 3,0; 3 — 1,5; 4 — 1,0; 5 — 0,5%.

Из хода кинетических кривых видно, что скорость расхода амина различна для различных концентраций его в полимере. Нулевые концентрации на графике соответствуют времени полного расхода антиоксиданта, удлиняющегося с увеличением дозы амина в полихлоропрене. Одновременно при содержании в полимере 2 и 3 вес. % антиоксиданта времена полного расхода амина совпадают и равны 80 мин, что одного порядка со временем индукционного периода окисления  $\tau$ . Наименьшая скорость расхода стабилизатора наблюдается при 2% концентрации амина (от весовой доли полимера), являющейся оптимальной и способной обеспечить полимеру сохранность физико-механических свойств при эксплуатации и хранении в атмосферных условиях.

Аналогичный характер носит зависимость  $\tau = f[Y_n]$ . Из рис. 3 видно, что с увеличением дозы амина в полимере величина индукционного периода  $\tau$  увеличивается. В области высоких концентраций (2 и 3 вес %) кривая зависимости  $\tau = f[Y_n]$  приближается к предельному значению. И здесь проявляется критическая концентрация амина при 2 вес. %, после которой рост  $\tau$  замедляется. Снижение  $\tau$  после критической концентрации антиоксиданта, очевидно, связано с иницирующим действием радикалов ингибитора [5], и избыток антиоксиданта сверх критической быстро расходуется.

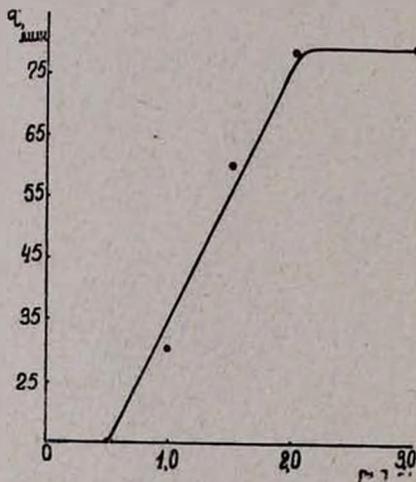


Рис. 3. Зависимость индукционного периода окисления полихлоропрена от концентрации фенил- $\beta$ -нафтиламина.

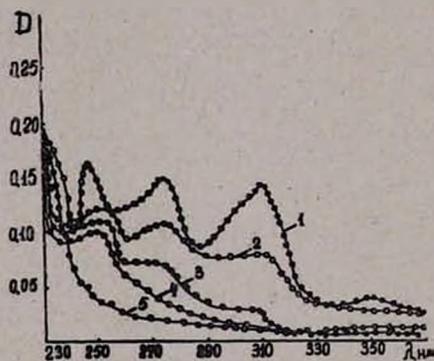


Рис. 4. Изменение УФ спектров поглощения фенил- $\beta$ -нафтиламина (3,0%) в пленке полихлоропрена в ходе облучения: 1 — до облучения; 2 — 30 мин.; 3 — 60 мин.; 4 — 80 мин.; 5 — спектр чистого полихлоропрена.

УФ спектры облученных образцов полихлоропрена с различными дозами амина подтверждают результаты ИК анализа. УФ спектр поглощения фенил- $\beta$ -нафтиламина в пленке полихлоропрена приведен на рис. 4. При облучении УФ светом исчезают пики поглощения  $\tau=275$  и  $310$  нм и возникает новая полоса поглощения в области  $\tau=250$  нм. Это

говорит о том, что амин полностью расходуется. Время полного расхода амина при этом приблизительно одного порядка со временем  $\tau$ . В частности, из рис. 4 видно, что при содержании 3 вес. % амина к полихлоропрену время полного его расхода и индукционного периода окисления  $\tau$  совпадает и равно 80 мин. При дальнейшем облучении наблюдается расхождение продуктов фотохимического превращения самого амина, которые могут или сенсibiliзировать, или ингибировать процесс окисления.

Ֆենիլ- $\beta$ -նԱՅԹիլԱՄԻՆՈՎ ԿԱՅՈՒՆԱՅՎԱԾ ՊՈԼԻՔԼՈՐՍՊՐԵՆԻ  
ԼՈՒՑՍԱՅԻՆ ԾԵՐԱՑՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐՍԿՈՒՄԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐԻԱՆ և Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԿԻԱՆԻԱՆ

ԻԿ և ՈՒՄ սպեկտրադիտական մեթոդներով ուսումնասիրված է ֆենիլ- $\beta$ -նԱՅԹիլամինի տարբեր դոզաներ պարունակող պոլիքլորապրենի ֆոտոօքսիդացումը:

Որոշված է հակաօքսիդիչի կրիտիկական կոնցենտրացիան՝ պոլիմերի կշռային մասի 2%-ը:

Տույց է տրված, որ ամինի լրիվ ծախսի ժամանակը համընկնում է պոլիքլորապրենի օքսիդացման փնդուկցիոն շրջանի  $\tau$  հետ, այսինքն ամինի պահպանող ազդեցութունն արտահայտվում է փնդուկցիոն շրջանի ժամանակ:

SPECTROSCOPIC STUDY OF AGING OF PHENYL- $\beta$ -NAPHTHYLAMINE STABILIZED POLYCHLOROPRENE

R. A. PETROSSIAN, R. V. BAGHDASSARIAN and K. A. ORDUKHANIAN

Polychloroprene photooxidation in the presence of phenyl- $\beta$ -naphthylamine is studied by IR and UV spectroscopy. The critical concentration of the antioxidant is determined. The time of full amine consumption is shown to coincide with oxidation induction period of polychloroprene, i. e. the protective effect of the amine is displayed during the induction period.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических каучуков, Госхимиздат, М., 1963.
2. Р. В. Багдасарян, К. А. Ордуханян, Р. А. Петросян, «Промышленность синтетического каучука», М., ЦНИИТЭНефтехим, 4, 13, 1972.
3. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М., 418, 1959.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 335—357, 104—106, 1963.
5. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резины, М., Госхимиздат, 1957.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.811

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СИНТЕЗ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ  
 АЛЛИЛГАЛОГЕНИДОВ С *бис*-ХЛОРМЕТИЛОВЫМ  
 ЭФИРОМ И ЦИНКОМ

А. А. ГЕВОРКЯН, Ш. О. БАДАНЯН и А. С. АРАКЕЛЯН

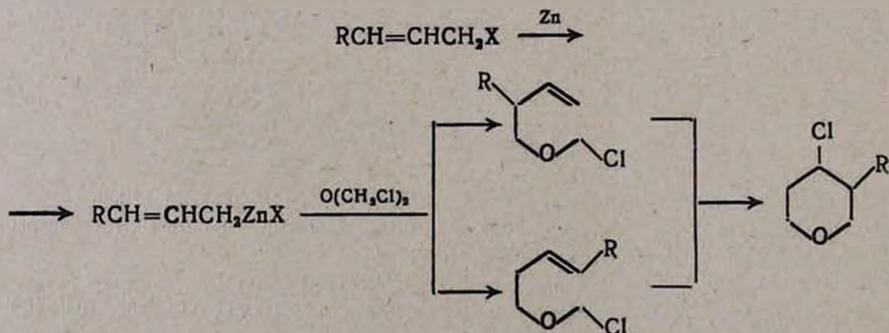
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VIII 1972

Реакция аллилгалогенидов с *бис*-хлорметиловым эфиром в присутствии порошка цинка приводит к 4-хлортетрагидропиранам.

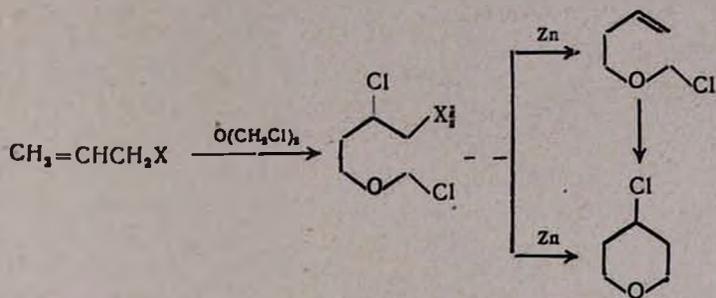
Библ. ссылок 6.

Ранее было показано, что образование тетрагидропиранов при взаимодействии *бис*-хлорметилового эфира с олефинами, 1,3-диенами и алленами идет с промежуточным генерированием  $\alpha$ -галогенэфиров аллилкарбинолов [1—3]. Основываясь на таком представлении о химизме реакции, мы нашли еще один путь образования тетрагидропиранового цикла: реакцию между аллилгалогенидами и *бис*-хлорметиловым эфиром в присутствии порошка цинка. Предполагалось, что в ходе реакции получится цинкорганическое соединение, обменное взаимодействие которого с *бис*-хлорметиловым эфиром приведет к  $\alpha$ -хлорэфиру аллилкарбинола и, далее, по известной схеме [1—3] к производным тетрагидропирана.

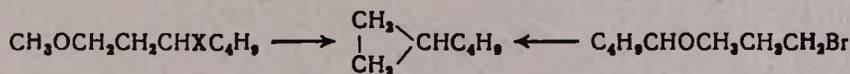


Однако 4-хлортетрагидропиран был получен и из хлористого аллила, не способного образовать аллильное производное с цинком. Поэтому предполагался также другой механизм образования 4-хлортетрагидро-

пирана, включающий присоединение бис-хлорметилового эфира к аллил-галогенидам и дегалогенирование по схеме



Это противоречило некоторым литературным данным, согласно которым  $\alpha$ -галогенэфиры с бромистым аллилом дают смесь продуктов присоединения по правилу и против правила Марковникова [4,5]. Литературные данные об аномальном присоединении основывались на том факте, что аддукт бромистого аллила и  $\alpha$ -хлорэфиров при обработке цинком давал производное циклопропана. Однако, как показано в настоящем сообщении, последнее могло образоваться и по другой схеме—отщеплением галогена и алкоксила от продукта нормального присоединения хлорметилового эфира к бромистому аллилу. Поэтому в данном случае реакция с цинком не совсем удобна для установления строения углеводородного скелета аддукта. Действительно, при взаимодействии  $\alpha$ -галогенэфиров, аддуктов галогенметилового эфира и гексена с магнием или цинком получен продукт, идентичный известному образцу бутилциклопропана [6].

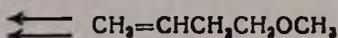
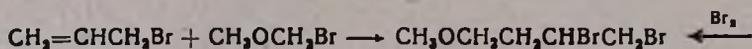
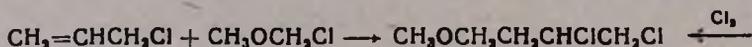


Повторное исследование реакции хлорметилового эфира с бромистым аллилом в присутствии хлористого цинка показало, что при этом действительно получают два продукта (соотношение хроматографических пиков 2:8), идентичные 1,2-дихлор-4-метоксибутану [7] и аддукту бромметилового эфира с хлористым аллилом. Хроматографическая идентичность последнего основному продукту реакции хлорметилового эфира с бромистым аллилом могла иметь место, если  $\alpha$ -галогенэфир действительно атакует  $\beta$ -углеродный атом аллильной системы [4,5] или происходит нормальное присоединение по правилу Марковникова, сопровождающееся 1,2-смещением брома в случае бромистого аллила. Не исключалось также, что время выхода предполагаемых хлорбромидов просто не совпадает.

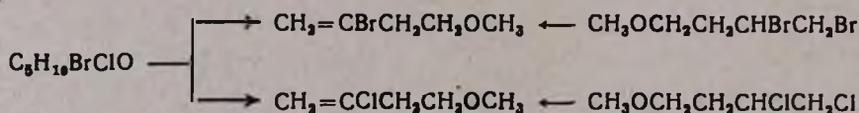
Выяснилось, что обработка аддукта из хлорметилового эфира и бромистого аллила цинком дает два вещества в соотношении 9:1, по ГЖХ идентичные известным образцам метилового эфира аллилкарбинола [7] и метилового эфира циклопропилкарбинола, полученного нами из

метилаллилового эфира по Симонсу—Смиту [8]. Преимущественное образование метилового эфира аллилкарбинола из продукта, на 80% состоящего из «антимарковниковского» продукта, говорит о том, что последний обладает линейным скелетом.

Окончательное доказательство порядка присоединения к аллилгалогенидам получили встречным синтезом дигалогенидов, получающихся взаимодействием хлорметилового эфира с хлористым аллилом и бром-метилового эфира с бромистым аллилом. Показано, что в ходе этих реакций, исключая влияние разноименного галогена на строение аддукта смещением, получают дигалогениды нормального строения, идентичные продуктам галогенирования метилового эфира аллилкарбинола.



Исходя из вышесказанного, можно было полагать, что реакция  $\alpha$ -хлорэфира с бромистым аллилом протекает по правилу Марковникова, но сопровождается 1,2-смещением атома брома. Однако выяснилось, что аддукт при отщеплении одной молекулы галогеноводорода образует не 2-бром-4-метоксибутен-1, а 2-хлор-4-метоксибутен-1, идентичный продукту дегидрохлорирования заведомого образца 1,2-дихлор-4-метоксибутана.



Таким образом, стало очевидным, что присоединение  $\alpha$ -хлорэфиров к аллилгалогенидам происходит согласно правилу Марковникова, без 1,2-смещения атомов галогена. Поэтому образование 4-хлортetraгидропирана из бис-хлорметилового эфира в принципе можно считать вполне вероятным: промежуточный тригалогенэфир, в котором атомы галогена находятся в 1,2-, 1,5- и 1,6-положениях, внутримолекулярной циклизацией мог привести к 4-хлортetraгидропирану. Оставалось выяснить, возможно ли предполагаемое отщепление от таких молекул.

С этой целью был синтезирован хлорметиловый эфир 4-хлорбутанола и исследовано его взаимодействие с цинком и магнием. Было показано, что в отличие от гомоцепных 1,6-дигалогенидов, гетероцепная молекула хлорметилового эфира 4-хлорбутанола под влиянием этих металлов не циклизуется.

Исходя из полученных данных можно полагать, что реакция с бис-хлорметиловым эфиром не протекает через аддуктообразование или, если даже протекает, то с промежуточным генерированием метилового эфира аллилкарбинола.

## Экспериментальная часть

Ход реакции, а также чистоту и идентичность синтезированных соединений контролировали ГЖХ на приборе УХ-2 с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводили на аналитических колонках длиной 150, 250 и 420 см, наполненных хроматоном, хромосорбом или целитом-545 с нанесенными 1—7% ПЭГ—1500 или 3% трицианэтоксипропана. Температура разделения 50, 75, 95, 110, 130 и 150°, скорость газа-носителя (азот) 40—60 мл/мин.

*4-Хлортетрагидропиран. а. Из бромистого аллила.* К 20 г цинк-медной пары прибавили смесь 24,2 г (0,2 моля) бромистого аллила и 23 г (0,2 моля) бис-хлорметилового эфира в равном объеме сухого эфира. Происходящую экзотермическую реакцию контролировали внешним охлаждением так, чтобы температура смеси не превышала 30—35°. После прибавления компонентов смесь кипятили еще 8 час., обрабогали 10% раствором соды, экстрагировали эфиром, промыли водой и высушили над сульфатом магния. Перегонкой выделили 14,48 г (60%) 4-хлортетрагидропирана с т. кип. 56—58°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4630,  $d_4^{20}$  1,1590, идентичного с известным образцом [9].

*б. Из хлористого аллила.* Аналогично из 12 г (0,15 г-ат) цинка, 11,28 г (0,15 моля) хлористого аллила и 17,3 г (0,15 моля) бис-хлорметилового эфира получили 2 г (11%) 4-хлортетрагидропирана с т. кип. 56—58°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4630, по ГЖХ идентичен описанному выше.

*3-Этил-4-хлортетрагидропиран.* В аналогичных условиях из 15 г (0,1 моля) 3-бромпентена-1, 11,5 г (0,1 моля) бис-хлорметилового эфира и 8 г порошка цинка в присутствии 50 мл сухого эфира получили 6,3 г (43,1 %) продукта с т. кип. 68—70°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4610,  $d_4^{20}$  1,060, по константам и ГЖХ идентичного с известным образцом 3-этил-4-хлортетрагидропирана [8].

*1,2-Дибром-4-метоксибутан.* При охлаждении ледяной водой и перемешивании к 8,6 г (0,1 моля) 4-метоксибутена-1 [4] в 150 мл сухого эфира по каплям прибавили 16 г (0,1 моля) брома. Выделили 19,7 г (80%) дибромиды с т. кип. 90—91°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,5090,  $d_4^{20}$  1,6953. Это соединение по ГЖХ идентично продукту присоединения бромметилового эфира к бромистому аллилу в присутствии хлористого цинка с т. кип. 91—92/14 мм,  $n_D^{20}$  1,5040.

*1,2-Дихлор-4-метоксибутан.* Аналогично из 4,3 г (0,05 моля) 4-метоксибутена-1 получили 5,81 г (74%) дихлорида с т. кип. 75—77°/18 мм,  $n_D^{20}$  1,4530,  $d_4^{20}$  1,1565, по константам и ГЖХ совпадающего с аддуктом хлорметилового эфира и хлористого аллила [1—3,10], являющимся индивидуальным веществом.

*1-Хлор-2-бром-4-метоксибутан.* Получен при взаимодействии бромметилового эфира с хлористым аллилом в присутствии бромистого цинка. Выход 55%; т. кип. 76—77°/7 мм;  $n_D^{20}$  1,4785;  $d_4^{20}$  1,4290. По ГЖХ, индивидуальное соединение.

*1,2-Дихлор- и 1-бром-2-хлор-4-метоксибутаны* получили с общим выходом 70% при взаимодействии хлорметилового эфира с бромистым аллилэм в присутствии 20—25% хлористого цинка, т. кип. 68—75°/7 мм.  $n_D^{20}$  1,4780—1,4900. Узкая фракция с т. кип. 66,5—67,5°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4780,  $d_4^{20}$  1,3970 соответствует известной [4,5]; по ГЖХ, является смесью (2:8) 1,2-дихлор- и 1-бром-2-хлор-4-метоксибутанов [1—3,10], описанных выше.

*Взаимодействие смеси 1,2-дихлор- и 1-бром-2-хлор-4-метоксибутанов с цинком.* К 6 г цинка в 10 мл сухого дибутилового эфира при нагревании по каплям прибавили 18 г (0,089 моля) аддукта хлорметилового эфира с бромистым аллилом (т. кип. 66—68°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4780). Нагревали около 1 часа, отогнали 4 г (52,50%) вещества с т. кип. 64—75°/680 мм. по ГЖХ являющегося смесью 4-метоксибутена-1 [4] и метилового эфира циклопропилкарбинола (см. ниже) в соотношении, более чем 9:1.

*Бутилциклопропан.* Смесь 5,5 г (0,033 моля) 1-метокси-3-хлоргептана и 4 г магния нагревали с обратным холодильником 3—4 часа и отогнали вещество с т. кип. 95—105°/680 мм. Повторной перегонкой выделили 1 г (34,0%) вещества с т. кип. 93—95°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4080,  $d_4^{20}$  0,7318.

Аналогично из 1-метокси-3-бромгептана при нагревании с цинком или магнием получили бутилциклопропан с выходом 80%. Полученные образцы бутилциклопропанов по константам и ГЖХ идентичны известному образцу [3].

*Метилловый эфир циклопропилкарбинола.* К 21 г (0,32 моля) цинк-медной пары в присутствии каталитического количества йода прибавили 14,4 г (0,2 моля) метилаллилового эфира и 84,4 г (0,315 моля) йодистого метилена в 110 мл сухого эфира. После утихания экзотермической реакции смесь кипятили еще 16 час., обработали насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагировали эфиром и высушили над сульфатом магния. Ректификацией выделили 6 г (34,9%) вещества с т. кип. 74—76°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4030,  $d_4^{20}$  0,8290.

*4-Хлор-1-хлорметоксибутан.* При охлаждении ледяной водой через смесь 58 г (0,37 моля) 4-хлорбутанола-1 и 15 г (0,5 моля) параформальдегида пропускали ток сухого хлористого водорода до насыщения. Органический слой отделили, высушили и перегнали. Выход 48 г (60%). Т. кип. 87—89°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4620,  $d_4^{20}$  1,1693.

*2-Хлор-5-метоксипентен-1.* К перемешиваемой смеси 8,4 г (0,15 моля) едкого кали, 3 мл метанола и 2 мл воды по каплям прибавили 14 г 1,2-дихлорметоксипентана. Затем реакцию смесь кипятили 2 часа, вылили в воду, экстрагировали эфиром, высушили. Выделили 3 г исходного дихлорида и 6 г (71,1%) 2-хлор-5-метоксипентена-1 с т. кип. 55—57°/44 мм,  $n_D^{20}$  1,4372,  $d_4^{20}$  1,0182.

*2-Бром-5-метоксипентен-1.* В аналогичных условиях из 4,5 г (0,018 моля) 1,2-дибром-5-метоксипентана получили 1,5 г (50,50%) 2-бром-5-метоксипентена-1 с т. кип. 66—67°/73 мм,  $n_D^{20}$  1,4680,  $d_4^{20}$  1,3293.

Кратная связь этого соединения имеет поглощения при 960, 1620 и 3070 см<sup>-1</sup>, характерные для =СН<sub>2</sub>-группы.

Взаимодействие смеси 1,2-дихлор- и 1-бром-2-хлор-4-метоксибутанов с водно-спиртовой щелочью. К перемешиваемой смеси 8,4 г (0,15 моля) едкого кали, 4 мл метанола и 2 мл воды по каплям прибавили 20 г смеси 1,2-дихлор- и 1-бром-2-хлор-4-метоксибутанов и при 40—50° нагревали еще 2 часа, обработали водой, экстрагировали эфиром, высушили. Выделили 10 г исходного вещества и 3 г продукта с т. кип. 58—60°/45 мм,  $n_D^{20}$  1,4412. Соединение по ГЖХ идентично с образцом 2-хлор-5-метоксипентана-1 (т. кип. 55—57°/44 мм,  $n_D^{20}$  1,4372,  $d_4^{20}$  1,0182), полученного дегидрохлорированием 1,2-дихлор-5-метоксипентана в описанных выше условиях.

ՀԱՆՈՒՅՆՈՐԳԿԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵՋ ԱԼԻԼՀԱՆՈՒՅՆԻՆԵՐԻ, ԲԻՍ-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԵԹԵՐԻ ԵՎ ՑԻՆԿԻ ՓՈՆԿԱՋԴՄԱՄԲ

Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Հ. Շ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ալիլհալոգենիդները և բիս-քլորմեթիլեթերը ցինկի փոշու ներկայությամբ առաջացնում են 4-քլորտետրահիդրոպիրաններ:

Այս ռեակցիայի մեխանիզմը պարզաբանելու նպատակով վերստին ուսումնասիրվել է ալիլհալոգենիդների և  $\alpha$ -հալոգենեթերների ռեակցիան, քանի որ զրական որոշ տվյալների համաձայն  $\alpha$ -քլորեթերները, ալիլհալոգենիդների հետ տալիս են արգասիքներ նաև հակառակ Մարկովնիկովի կանոնի: Ռեակցիայի Մարկովնիկովի կանոնին հակառակ ընթանալու եզրակացությունը հիմնված էր այն բանի վրա, որ ադուկտի և ցինկի փոշու փոխազդումից ստացվել էր ցիկլոպրոպանի ածանցյալ: Ներկա աշխատանքում ցույց է տրվել, որ այդ ադուկտները որպես  $\gamma$ -հալոգենեթերներ կարող են հանգեցնել նորմալ ածխածնային շղթայով ցիկլոպրոպանների:

THE REACTIONS OF HALOORGANIC COMPOUNDS

THE SYNTHESIS OF TETRAHYDROPYRANS BY THE INTERACTION OF ALLYL HALIDES, bis-CHLOROMETHYL ETHER AND ZINC

A. H. GEVORGIAN, Sh. H. BADANIAN and A. S. ARAKELIAN

The reaction of allyl halides, bis-chloromethyl ether and zinc leads to the 4-chlorotetrahydropyrans. The mechanism of the reaction is discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 259 (1962).  
 2. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. Ц. Малхасян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 587 (1972).

3. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 24, 909 (1971).
4. Б. Ф. Пишнамазаде, Ш. Д. Гасанова, Азерб. хим. ж., 1968, 35.
5. А. З. Шахмамедбекова, М. С. Байгалова, И. М. Мамедов, М. А. Шахгельдиев, Азерб. хим. ж., 1968, 99.
6. J. T. Grogson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Org. Chem., 20, 275 (1955).
7. Lespleau, С. г., 144, 1161 (1907); [Bell. 1, 442].
8. H. E. Simmons, R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc., 81, 4256 (1959).
9. J. Colonge, P. Bolsde, С. г., 240, 1552 (1955).
10. С. D. Nenitzescu, V. Przemetzky, Chem. Ber., 74, 676 (1941).

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### XIII. АНОМАЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ГАЛОГЕНА АМИНАМИ В ВИНИЛ- И БУТАДИЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

Ш. О. БАДАНЯН, М. Г. ВОСКАНЯН, Г. Г. ХУДОЯН и Р. Г. АГАБАБЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 IX 1972

Исследована реакция замещения галогена аминами в *бис*-замещенных винилацетиленовых галогенидах. Выведен ряд относительной реакционной способности винилацетиленовых галогенидов в реакциях нуклеофильного замещения аминами. Установлено, что при взаимодействии бутадиенилацетиленовых галогенидов с аминами замещающая группа вступает в седьмое положение с образованием диалкиламиновинилбутатриенов.

Библ. ссылки 12.

Несмотря на обширные исследования по замещению и перегруппировкам в пропаргильных системах, где имеет место вступление замещающих групп в положение 3 или их исключительное 1,3-перемещение в образующихся продуктах нормального замещения [1], в литературе отсутствовали данные о реакции замещения в винилпропаргильных системах. Лишь в последнее время было установлено, что при замещении галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах замещающая группа либо вступает на место уходящего заместителя, либо становится у конечного углеродного атома винильной группы [2,3]. В то время, как замена водорода у второго углеродного атома винильной группы на метильную приводит к сильному замедлению реакции замещения и к изменению природы полученных продуктов [4], электронодонорный заместитель (метильная группа) у конечного углеродного атома винильной группы не оказывает заметного влияния на реакцию кумуленообразования [5].

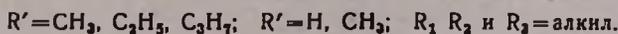
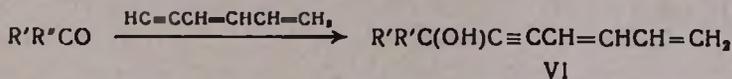
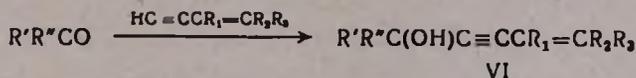
В продолжение наших исследований по влиянию структурных изменений в винилэтильном радикале на направление реакции нами изучалось замещение галогена аминами в *бис*-замещенных винилацетиленовых галогенидах. В качестве объекта исследований были выбраны диалкилизобутенилэтинил-, диалкилвторичнобутенилэтинил- и диалкилциклогексенилэтинилхлориды. Оказалось, что ни при комнатной температуре, ни при длительном нагревании на кипящей водяной бане названные хлориды I не вступают в реакцию кумуленообразования с аминами; наблюдается лишь частичное отщепление галогеноводорода с выделением соответствующих диенинов II:



Не исключается возможность протекания реакции через образование аллилзамещенных кумуленовых аминов V с последующей их аллильной перегруппировкой в аминотетраметилкумулены IV, что менее вероятно.

Строение соединений IV подтверждено данными ИК спектроскопии, в которых отсутствовали частоты тройной связи и незамещенной винильной группы. Они характеризовались рядом интенсивных полос поглощения в области 2046—2049, 1616, 1609 см<sup>-1</sup>, полностью соответствующих их винилкумуленовому строению.

Синтез винилацетиленовых I и бутадиенилацетиленовых III хлоридов осуществляли, исходя из соответствующих карбинолов VI и VII, получаемых, в свою очередь, из замещенных винилацетиленов (по реакции Фаворского) и бутадиенилацетилена (по реакции Гриньяра):



### Экспериментальная часть

Исходные непредельные углеводороды: 3-метил-3-пентен-1-ин, 5-метил-3-пентен-1-ин, циклогексенилацетилен и бутадиенилацетилен получены известными способами [7,8,9,10].

*Диметилвторичнобутенилэтинилкарбинол.* К 28 г (0,5 моля) едкого кали при охлаждении льдом прибавлено 16 г (0,2 моля) 3-метилпентен-3-ина-1. Затем в течение 45 мин. при 0—5° и перемешивании по каплям внесено 17,5 г (0,3 моля) ацетона. Перемешивание продолжалось при этой температуре еще 3 часа. К реакционной смеси прибавлен эфир, смесь гидролизована при охлаждении 35 мл воды. Водный слой экстрагирован эфиром, эфирный экстракт нейтрализован разбавленной соляной кислотой, высушен над сернокислым магнием, после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 16,3 г (59,4%) диметилвторичнобутенилэтинилкарбинола, т. кип. 80—82°/15 мм;  $n_D^{20}$  1,4712;  $d_4^{20}$  0,8684;  $MR_D$  44,43, вычислено 42,82. Найдено %: С 77,85; Н 10,10. С<sub>9</sub>Н<sub>14</sub>О. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

*Диметилизобутенилэтинилкарбинол.* Аналогично из 8,3 г (0,104 моля) изобутенилацетилена и 11,6 г (0,2 моля) ацетона получено 7,2 г (50,3%) диметилизобутенилэтинилкарбинола, т. кип. 64—65°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4828;  $d_4^{20}$  0,9168;  $MR_D$  42,97, вычислено 42,82. Найдено %: С 77,95; Н 9,90. С<sub>9</sub>Н<sub>14</sub>О. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

*Диметилвторичнобутенилэтинилхлорметан.* В 12,5 г (0,091 моля) диметилвторичнобутенилэтинилкарбинола при охлаждении ледяной водой введено 3,5 г (0,095 моля) хлористого водорода. После отделения

выделившегося водного слоя остаток высушен над хлористым кальцием и перегнан в вакууме. Получено 10,2 г (71,8%) диметилвторичнобутенилэтинилхлорметана, т. кип. 63—65°/15 мм;  $n_D^{20}$  1,4800;  $d_4^{20}$  0,9011;  $MR_D$  48,73, вычислено 46,14. Найдено %: Cl 22,28.  $C_9H_{13}Cl$ . Вычислено %: Cl 22,68.

*Диметилизобутенилэтинилхлорметан.* Аналогично из 13,8 г (0,1 моля) диметилизобутенилэтинилкарбинола и 3,65 г (0,1 моля) хлористого водорода получено 2,5 г (25,5%) диметилизобутенилэтинилхлорметана, т. кип. 79—81°/21 мм;  $n_D^{20}$  1,4845;  $d_4^{20}$  0,9104;  $MR_D$  49,22, вычислено 46,11. Найдено %: Cl 22,46.  $C_9H_{13}Cl$ . Вычислено %: Cl 22,68.

Обратно выделено 5 г исходного карбинола с т. кип. 102—105°/23 мм,  $n_D^{20}$  1,4835.

*Диметилциклогексенилэтинилхлорметан.* К смеси 10 г (0,061 моля) диметилциклогексенилэтинилкарбинола (II) и 1 г пиридина при охлаждении льдом и перемешивании прибавлено по каплям 6,5 г (0,082 моля) хлористого тионила. Перемешивание продолжалось при комнатной температуре 4 часа и еще полчаса при 45—50°. Затем реакционная смесь вылита на лед, экстрагирована эфиром и высушена над сернокислым магнием. После удаления эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 6,5 г (58,05%) диметилциклогексенилэтинилхлорметана, т. кип. 82—84°/2,5 мм;  $n_D^{20}$  1,5430;  $d_4^{20}$  1,0233;  $MR_D$  56,2, вычислено 53,2. Найдено %: Cl 18,84.  $C_{11}H_{15}Cl$ . Вычислено %: Cl 19,45.

*Диметилбутадиенилэтинилкарбинол.* К эфирному раствору бутадиенилэтинилмагнийбромиды, полученному из 7,29 г (0,3 г-ат) магния, 32,7 г (0,3 моля) бромистого этила и 22,5 г (0,288 моля) бутадиенилацетилена, при температуре—15° добавлено 23,2 г (0,4 моля) ацетона. После перемешивания при комнатной температуре реакционная смесь оставлена на ночь. Комплекс разложен насыщенным раствором хлористого аммония при—10°. Продукт экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 26 г (66,3%) диметилбутадиенилэтинилкарбинола, т. кип. 50°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5250;  $d_4^{20}$  0,9919;  $MR_D$  42,22, вычислено 42,35. Найдено %: C 78,99; H 9,11.  $C_9H_{12}O$ . Вычислено %: C 79,41; H 8,82.

Аналогично получены и нижеследующие карбинолы.

*Метилэтилбутадиенилкарбинол.* Из 2,43 г (0,1 г-ат) магния, 10,9 г (0,1 моля) бромистого этила, 7,2 г (0,092 моля) бутадиенилацетилена и 10,8 г (0,15 моля) метилэтилкетона получено 10 г (72,2 %) метилэтилбутадиенилкарбинола, т. кип. 59—62°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,5200;  $d_4^{20}$  0,9820;  $MR_D$  46,96, вычислено 46,97. Найдено %: C 79,77; H 9,23.  $C_{10}H_{14}O$ . Вычислено %: C 80,00; H 9,33.

*Изопропилбутадиенилэтинилкарбинол.* Из 2,04 г (0,125 г-ат) магния, 13,6 г (0,125 моля) бромистого этила, 9,0 г (0,115 моля) бутадиенилацетилена и 9,0 г (0,125 моля) изомаляного альдегида получено 10 г (57,8%) изопропилбутадиенилэтинилкарбинола, т. кип. 72°/3 мм:

$n_D^{20}$  1,5185;  $d_4^{20}$  0,9716;  $MR_D$  46,92, вычислено 46,97. Найдено %: С 79,30; Н 9,44.  $C_{10}H_{14}O$ . Вычислено %: С 80,00; Н 9,33.

*Бутадиенилэтинилметилкарбинол.* Из 2,04 г (0,125 моля) магния, 13,1 г (0,125 моля) бромистого этила, 9 г (0,115 моля) бутадиенилацетилена и 5,5 г (0,125 моля) уксусного альдегида получено 4 г (22,4%) бутадиенилэтинилметилкарбинола, т. кип.  $66^\circ/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,5320;  $d_4^{20}$  0,9740;  $MR_D$  38,81, вычислено 37,73. Найдено %: С 77,95; Н 8,73.  $C_8H_{10}O$ . Вычислено %: С 78,68; Н 8,19.

*Диметилбутадиенилэтинилхлорметан.* В раствор 6 г диметилбутадиенилэтинилкарбинола пропущен ток хлористого водорода. Поглощено 1,7 г. После обычной обработки выделено 4,5 г (66,1%) диметилбутадиенилэтинилхлорметана, т. кип.  $51-54^\circ/3$  мм;  $n_D^{20}$  1,5230;  $d_4^{20}$  1,0147;  $MR_D$  46,51, вычислено 45,69. Найдено %: Cl 22,76.  $C_8H_{11}Cl$ . Вычислено %: Cl 22,97.

*Метилэтилбутадиенилэтинилхлорметан.* Аналогично из 5,8 г метилэтилбутадиенилэтинилкарбинола и 1,4 г хлористого водорода получено 4,4 г (67,6%) метилэтилбутадиенилэтинилхлорметана, т. кип.  $49-51^\circ/1$  мм;  $n_D^{20}$  1,5190;  $d_4^{20}$  0,9884;  $MR_D$  51,74, вычислено 50,31. Найдено %: Cl 20,75.  $C_{10}H_{13}Cl$ . Вычислено %: Cl 21,00.

*Изопропилбутадиенилэтинилхлорметан.* К смеси 4 г изопропилбутадиенилэтинилкарбинола и 1 г пиридина добавлено 3,3 г хлористого тиомила при  $-5^\circ$ , смесь перемешивалась при комнатной температуре 4 часа. После обычной обработки выделено 2,9 г (64,1%) изопропилбутадиенилэтинилхлорметана, т. кип.  $61-65^\circ/3$  мм;  $n_D^{20}$  1,5110;  $d_4^{20}$  0,9853;  $MR_D$  51,23, вычислено 50,31. Найдено %: Cl 21,50.  $C_{10}H_{13}Cl$ . Вычислено %: Cl 21,07.

*1-Диметиламино-7-метилоктатетраен-2,4,5,6.* Через раствор 9,5 г диметилбутадиенилэтинилхлорметана в 25 мл эфира пропущено 6,5 г газообразного диметиламина. Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре 3 дня. После обычной обработки выделено 3,1 г (30,4%) 1-диметиламино-7-метилоктатетраена-2,4,5,6, т. кип.  $89-90^\circ/3$  мм;  $n_D^{20}$  1,5640;  $d_4^{20}$  0,8967;  $MR_D$  59,12, вычислено 55,07. Найдено %: N 8,58.  $C_{11}H_{17}N$ . Вычислено %: N 8,59. Смолистый остаток  $\sim 3$  г.

*1-Диметиламино-7-метилнонатриен-2,4,5,6.* Аналогично из 3,39 г (0,02 моля) метилэтилбутадиенилэтинилхлорметана и 2,7 г (0,06 моля) диметиламина в 15 мл эфира получено 1,2 г (33,6%) 1-диметиламино-7-метилнонатриена-2,4,5,6, т. кип.  $97^\circ/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,5590;  $d_4^{20}$  0,8883;  $MR_D$  64,33, вычислено 59,69. Найдено %: N 7,53.  $C_{12}H_{19}N$ . Вычислено %: N 7,91. Смолистый остаток 1 г.

*Взаимодействие винилацетиленовых галогенидов с диметиламином.* Смесь 0,03 моля винилацетиленового галогенида I (диметилвторичнобутенилэтинилхлорметана или диметилизобутенилэтинилхлорметана, или диметилциклогексенилэтинилхлорметана) и 0,1 моля диметиламина оставалась при комнатной температуре 10 дней. После соответствующей обработки выделены: а) в случае диметилвторичнобутенилэтинилхлор-

метана 0,9 г изопропенилвторичнобутенилацетилену II ( $R'$  и  $R_3 = H$ ;  $R''$ ,  $R_1$  и  $R_2 = CH_3$ ), т. кип.  $42^\circ/10$  мм;  $n_D^{20}$  1,4944 [12] и 3 г непрореагированного хлорида, т. кип.  $65^\circ/15$  мм;  $n_D^{20}$  1,4810; б) в случае диметил-изобутиленэтинилхлорметана 0,8 г изопропенилизобутиенилацетилену II ( $R'$  и  $R_1 = H$ ;  $R''$ ,  $R_2$  и  $R_3 = CH_3$ ), т. кип.  $40^\circ/10$  мм;  $n_D^{20}$  1,4950;  $d_4^{20}$  0,8095. Найдено %: С 81,24; Н 9,67.  $C_9H_{12}$ . Вычислено %: С 81,66; Н 10,00 и 2,5 г непрореагированного хлорида, т. кип.  $80^\circ/21$  мм;  $n_D^{20}$  1,4845; г) в случае диметилциклогексенилэтинилхлорметана обратно выделено 4,3 г исходного хлорида, т. кип.  $82-83^\circ/2,5$  мм;  $n_D^{20}$  1,5430.

### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XIII. ՎԻՆԻԼ- եՎ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐՈՒՄ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ ՀԱԼՈԳԵՆԻ ԱՆՈՄԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՈՒՄ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ԽՈՒԴՈՅԱՆ և Ռ. Գ. ԱԳԱԲԱԲՅԱՆ

Դուրս է բերված վինիլացետիլենային հալոգենիդներում հալոգենի ամիններով նուկլեոֆիլ տեղակալման, հարաբերական ռեակցիոնունակության շարք: Հաստատված է, որ բուտադիենիլացետիլենային հալոգենիդների և ամինների փոխազդման ժամանակ տեղակալող խումբը կանգնում է յոթերորդ դիրքում, առաջացնելով դիակիլամինամինիլբուտատրիեններ:

### REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XIII. ABNORMAL SUBSTITUTION OF HALOGEN BY AMINES IN THE VINYL- AND BUTADIENYLACETYLENIC HALIDES

Sh. H. BADANIAN, M. G. VOSKANIAN, G. G. KHUDOYAN and R. G. AGHABABIAN

The relative reactivity of vinylacetylenic halides in the nucleophilic substitution reactions by amines has been observed. It has been shown that butadienylacetylenic halides undergo substitution with the formation of dialkylaminovinylbutatriens-vinylcumulens.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Усп. хим., 36, 1563 (1967).
2. S. A. Vartanian, Sh. O. Badanian, UPAC Abstracts of Congress, Lectures and Scientific papers, London, 1963, 226; Angew. Chem. 75, 1034 (1963).
3. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 547 (1963); 17, 505 (1964).
4. С. А. Варганян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 24, 14 (1968).
5. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
6. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», 1965, стр. 355.

7. *A. F. Thompson, N. A. Milas, J. Roulo*, J. Am. Chem. Soc., 63, 752 (1941).
8. *Б. С. Купин, А. А. Петров*, Тр. ЛТИ им. Ленсовета, 60, 70 (1960).
9. *J. C. Hemlet, H. V. Henbest, E. R. H. Johns*, J. Chem. Soc., 1951, 2652.
10. *И. М. Долгопольский, И. М. Добромильская, К. Н. Подкопаева*, ЖОХ, 17, 1696 (1947).
11. *С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян*, Изв. АН Арм. ССР, 12, 107 (1959).
12. *И. Н. Назаров, С. Б. Бахмутская*, ЖОХ, 18, 1077 (1948).

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ  
 ЛАКТОНОВ

XXIII. СИНТЕЗ 4-КАРБЭТОКСИ-5-БРОМ-5,6,6-ТРИАЛКИЛ-  
 5,6-ДИГИДРОПИРОНОВ-2

А. А. АВETИСЯН, К. Г. АКОПЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 VI 1973

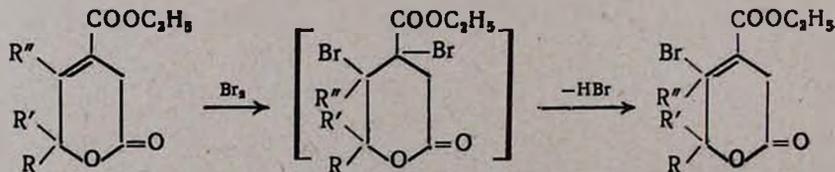
Разработан новый метод синтеза 4-карбэтоксн-5,6,6-триалкил-5-бром-5,6-дигидропиранов-2. Показано, что 4-карбэтоксн-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропираны-2 реагируют с бромом в среде четыреххлористого углерода, образуя промежуточные дибромиды, которые при удалении растворителя превращаются в соответствующие 4-карбэтоксн-5-бром-5,6,6-триалкил-5,6-дигидропираны-2.

При этом двойная связь с положения 4,5 переходит в положение 3,4.  
 Бявл. ссылок 3.

Галогенирование δ-еноллактонов подробно изучено и описано в [1,2,3]. Показано, что δ-еноллактоны на холоду легко присоединяют бром по двойной связи с образованием реакционноспособных дигалогенидов, в условиях перегонки подвергающихся частичному [1] или полному [2,3] дегидрогалогенированию с сохранением лактонного цикла.

Эта реакция может являться удобным способом получения труднодоступных пиранов-2 различного строения.

Нами изучалась реакция присоединения брома к 4-карбэтоксн-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранам-2 и 4-карбэтоксн-5,6,6-диалкил-3,6-дигидропиранам-2. Были получены 4-карбэтоксн-5,6,6-триалкил-5-бром-5,6-дигидропираны-2 и 4-карбэтоксн-5-бром-5,6,6-диалкил-5,6-дигидропираны-2, позволяющие заключить, что реакция протекает путем присоединения брома по двойной связи с образованием соответствующих дибромидов, отщепляющих при отгонке растворителя молекулу бромистого водорода с перемещением двойной связи с положения 4,5 в положение 3,4 и превращающихся в соответствующие 4-карбэтоксн-5-бром-5,6,6-триалкил-5,6-дигидропираны-2 и 4-карбэтоксн-5-бром-5,6,6-диалкил-5,6-дигидропираны-2 с хорошими выходами:



- I.  $R''=R'=R=CH_3$ ; II,  $R''=R'=CH_3$ ,  $R=C_2H_5$ ; III,  $R''=CH_3$ ,  $R'R=(CH_2)_5$ ;  
 IV,  $R''=R'=C_2H_5$ ,  $R=H$ ; V,  $R''=R'=C_2H_5$ ,  $R=H$ .

Этим способом синтезированы не описанные в литературе 4-карбэтокси-5-бром-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропираны-2 и 4-карбэтокси-5-бром-5,6-диалкил-5,6-дигидропираны-2, которые могут применяться в синтезе новых производных 5,6-дигидропиранов-2.

Полученные соединения—кристаллические вещества или вязкие жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях. В ИК спектрах бромидов найдены полосы поглощения в области 1745, 1620 и 1715  $\text{см}^{-1}$ , характерные для шестичленного лактона, сопряженной  $\text{C}=\text{C}$ -связи и эфирной группы, соответственно.

### Экспериментальная часть

**Бромирование 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранов-2.** К раствору 2 г 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранов-2 в 40 мл абс. диэтилового эфира прибавляют раствор 1,28 г брома в 20 мл  $\text{CCl}_4$ . Смесь оставляют при комнатной температуре на ночь. После отгонки растворителя остаток—кристаллы—промывают ксилолом и эфиром.

Таким путем получены:

а) 1,2 г (51,9%) 4-карбэтокси-5-бром-5,6,6-триметил-5,6-дигидропирана-2 с т. пл. 162°. Найдено %: С 45,23; Н 5,31; Вг 27,87.  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$ . Вычислено %: С 45,39; Н 5,15; Вг 27,93;

б) 1,17 г (43,3%) 4-карбэтокси-5-бром-5,6-диметил-6-этил-5,6-дигидропирана-2 с т. пл. 97—99°. Найдено %: Вг 26,1; С 47,13; Н 5,31.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BrO}_4$ . Вычислено %: Вг 26,23; С 47,21; Н 5,57;

в) 1 г (69,4%) 4-карбэтокси-5-бром-5-метил-6-пентаметилен-5,6-дигидропирана-2 с т. пл. 154°. Найдено %: Вг 23,9; С 50,63; Н 5,71.  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Br}$ . Вычислено %: Вг 24,43; С 50,75; Н 5,74.

**Бромирование 4-карбэтокси-5,6-диалкил-3,6-дигидропирана-2.** К раствору 2 г эфиrolактона в 40 мл абс. диэтилового эфира, прибавляют раствор 1,2 г брома, в 20 мл  $\text{CCl}_4$ . Смесь оставляют на ночь; удаляют растворитель, перегоняют в вакууме.

Получены: а) 1,3 г (48,14%) 4-карбэтокси-5-бром-5,6-диэтил-5,6-дигидропирана-2 с т. пл. 164—165°/2 мм. Найдено %: Вг 25,82; С 47,30; Н 5,43.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BrO}_4$ . Вычислено %: Вг 26,23; С 47,21; Н 5,57;

б) 1,34 г (51%) 4-карбэтокси-5-бром-5,6-дипропил-5,6-дигидропирана-2 с т. кип. 188—190°/2 мм. Найдено %: Вг 24,3; С 50,83; Н 6,24.  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Br}$ . Вычислено %: Вг 24,02; С 51,06; Н 6,38.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXIII. 4-ԿԱՐԲԵՏՔՕՍԻ-5-ԲՐՈՄ-5,6,6-ՏՐԻԱԿԻԼ-5,6-ԴԻԶԻԴՐՈՊԻՐՈՆ-2-ՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ք. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ Ե Մ. Տ. ԴԱՆԿՅԱՆ

Մշակված է 4-կարբէթօքսի-5-բրոմ-5,6,6-տրիալկիլ-5,6-դիհիդրոպիրան-2-նեբրի սինթեզի նոր մեթոդ: Ցույց է տրված, որ 4-կարբէթօքսի-5,6,6-տրի-

ալկիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ները *ռեակցիայի մեջ են մտնում բրոմի հետ, առաջացնելով համապատասխան դիբրոմիդներ, որոնք հետագայում արտազատելով 1 մոլ բրոմաջրածին, վերածվում են համապատասխան 4-կարբէթօքսի-5-բրոմ-5,6-տրիալկիլ-5,6-դիհիդրոպիրոն-2-ներին*։ Տեղի է ունենում կրկնակի կապի տեղափոխություն 4,5 դիրքից՝ 3,4 դիրքը։

## STUDY OF UNSATURATED LACTONES

### XXIII. THE SYNTHESIS OF 4-CARBETHOXY-5-BROM-5,6,6-TRIALKYL-5,6-DIHYDROPYRONES-2

A. A. AVETISSIAN, K. G. HAKOPIAN and M. T. DANGHIAN

It has been shown, that bromination of 4-carbethoxy 5,6,6-trialkyl-3,6-dihydropyrones-2 leads to 4-carbethoxy-5-bromo-5,6,6-trialkyl-5,6-dihydropyrones-2.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. А. Лукьянец, Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, ЖОХ, 34, 2507 (1964).
2. Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье, Р. Я. Левина, ДАН, 109, 117 (1956).
3. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, З. С. Сиденко, М. Ю. Лурье, ЖОХ, 29, 403 (1959).

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

VI. СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ  
 N-АРИЛАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛЭТИЛАМИНОВ

Э. А. МАРКАРЯН, Л. Е. АСЦАТРЯН и С. Е. МАРКАРЯН

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

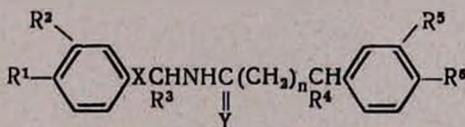
Поступило 1 VI 1973

Конденсацией хлорангидридов замещенных фенилуксусных, арилциклопентанкарбоновых и дифенилпропионовой кислот VI и VII с фенилпропиламином Va, феноксипропиламином Vб и гомовератриламином Vв получены соответственно амиды II и IV. Восстановлением алюмогидридом лития (АГЛ) указанных амидов получены вторичные амины I и III. Гидрохлориды последних обладают адренолитическим и симпатолитическим действиями.

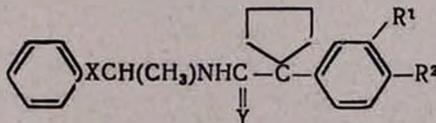
Табл. 2, библиографических ссылок 12.

Нами сообщалось о синтезе и фармакологических свойствах арилалкиламинов с различными заместителями [1—3], обладающих значительными адренолитическими и коронарорасширяющими свойствами [2].

В продолжение изучения зависимости адренолитических свойств от строения нами предпринят синтез новых арилалкиламинов с общей структурой I и III.



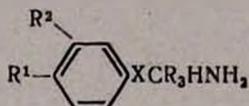
I, Y=H<sub>2</sub>; II, Y=O; n=0; 1.



III, Y=H<sub>2</sub>; IV, Y=O.

Амины, полученные восстановлением соответствующих амидов II и IV АГЛ в эфирно-тетрагидрофурановом растворе, являются маслообразными веществами и охарактеризованы в виде гидрохлоридов, а не-

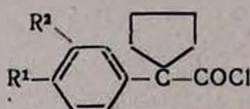
которые—также в виде свободных аминов (табл. 2). Амиды синтезированы конденсацией замещенных в ароматическом или алифатическом фрагментах фенилэтиламинов (Va-в) с хлорангидридами арилциклопентанкарбоновых, арил- и дифенилуксусных и дифенилпропионовой кислот (VIa-в, VIIa-д). Общеизвестно, что указанные фрагменты нередко являлись компонентами различных биологически активных соединений.



Va, X=CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>;

б, X=CH<sub>2</sub>O, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>;

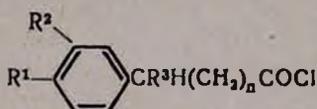
в, X=CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=H.



VIa, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H

б, R<sup>1</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H

в, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=OCH<sub>3</sub>;



VIIa, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H; n=0

б, R<sup>1</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H; n=0

в, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=OCH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=H; n=0

г, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; n=0

д, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, n=1.

Все амиды—кристаллические вещества, очищенные перекристаллизацией (табл. 1). Чистота их проверена ТСХ. ИК спектры показывают характерную полосу поглощения  $\text{>C=O}$  при  $1640 \pm 5$  и  $\text{HN}$  амида при  $1535, 3320 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ .

Фармакологические исследования, проведенные О. М. Авакяном, показали, что гидрохлориды аминов I, III в дозах 0,05 ммоль/мл на изолированном семьявносящем протоке крысы [12] являются средними симпатолитиками; в то же время проявляют или слабое адrenoлитическое, или адrenoлитическое свойство, переходящее в адренометическое в тех случаях, когда ароматический радикал удален от основного азота на два углеродных атома: I, III ( $n=0$ ; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=H, OCH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub>=H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub>=H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>=H, OCH<sub>3</sub>).

### Экспериментальная часть

*Исходные продукты.* Феноксинизопропиламин получен восстановлением оксима феноксиацетона АГЛ [4]; гомовератриламины синтезированы по [5]. Хлорангидриды получены обычным способом из соответствующих кислот, синтезированных методами [6—11]. Т. пл. веществ определены на микронагревательном столике марки «Боётиус».

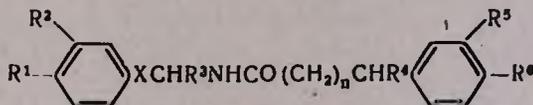
*Получение амидов II и IV.* К раствору 0,1 моля хлорангидрида в 70—80 мл абс. бензола прибавляют по каплям 0,1 моля амина и 0,11 моля пиридина, перемешивают при комнатной температуре 0,5 часа, а затем нагревают на водяной бане 6—8 час. После охлаждения фильтруют, про-

мывают 3% раствором HCl, затем 5% раствором соды, отгоняют растворитель, а остаток перекристаллизовывают из смеси бензол-петролейный эфир (1:1). Хроматографирование проводят в тонком слое окиси алюминия второй степени активности с подвижной фазой бензол—ацетон (4:1). Амиды выявили одно пятно с  $R_f$  в пределах 0,5—0,8. ИК спектры сняты прибором UR-10 в вазелиновом масле:  $\nu$   $\text{C}=\text{O}$

$1640 \pm 5$ ,  $\nu$   $\text{HN}$   $3320 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ . Получены следующие IV, фенилизопропиламид 1-(3,4-диметоксифенилциклопентан)-1-карбоновой кислоты, выход 71,4%, т. пл. 88—89°. Найдено %: С 75,18; Н 7,77; N 3,78.  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_3$ . Вычислено %: С 75,20; Н 7,99; N 3,81. Феноксизопропиламид фенилциклопентанкарбоновой кислоты, выход 49,3%, т. пл. 110—111°. Найдено %: N 4,58.  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ . Вычислено %: N 4,33. Феноксизопропиламид 1-(4-метоксифенилциклопентан)-1-карбоновой кислоты, выход 70%, т. пл. 117—119°. Найдено %: N 3,62.  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ . Вычислено %: N 3,90.

Данные амидов II приведены в табл. 1.

Таблица 1



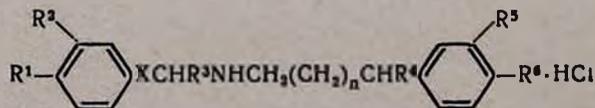
X	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	N, %	
											найдено	вычислено
CH <sub>2</sub> O	0	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	70,80	76—77	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	5,51*	5,70
CH <sub>2</sub> O	0	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	85,50	118—119	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	4,12	4,06
CH <sub>2</sub> O	1	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	47,76	92—93	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	4,76	4,56
CH <sub>2</sub> O	0	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	43,35	99—100	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	4,80	4,69
CH <sub>2</sub> O	0	H	H	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	54,16	107—108	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	4,19	4,27
CH <sub>2</sub>	0	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	68,96	104—104,5	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	4,83**	4,68
CH <sub>2</sub>	1	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	62,83	122—123	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	4,65	4,47
CH <sub>2</sub>	0	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	92,30	100—101	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	3,62	3,73
CH <sub>2</sub>	0	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	32,74	103—104	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	4,50	4,25
CH <sub>2</sub>	0	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	39,84	112—114	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub>	4,12	3,90

\* Найдено %: С 75,81; Н 7,86. Вычислено %: С 75,98; Н 7,56.

\*\* Найдено %: С 72,29; Н 7,24. Вычислено %: С 72,24; Н 7,02.

Получение вторичных аминов I и III. К раствору 0,1 моля АГЛ в 100—150 мл абс. эфира прикапывают раствор или суспензию 0,05 моля амида в смеси абс. эфира и тетрагидрофурана. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником 10—12 час., охлаждают, разлагают 5—6 мл воды, осадок отсасывают и промывают эфиром. Эфирные растворы сушат, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме или, растворив в абс. эфире, осаждают гидрохлорид. Получены следующие

Таблица 2



X	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Выход, %	т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
											найденно		вычислено	
											N	Cl	N	Cl
CH <sub>2</sub> O	0	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	71,40	105—106	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO·HCl	4,51*	11,75	4,70	12,10
CH <sub>2</sub> O	0	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	44,60	103—104	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> NO·HCl	3,67	10,12	3,82	9,68
CH <sub>2</sub> O	1	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	53,02	97—98	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO·HCl	4,81	11,43	4,58	11,62
CH <sub>2</sub> O	0	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	40,04	124—126	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> ·HCl	4,42	11,12	4,35	11,04
CH <sub>2</sub> O	0	H	H	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	41,35	99—100	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> ·HCl	3,59	10,70	3,98	10,09
CH <sub>2</sub>	0	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	42,30	180—181	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> ·HCl	4,53	11,21	4,35	11,04
CH <sub>2</sub>	1	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	16,30	191—192	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> ·HCl	3,93	10,72	4,20	10,50
CH <sub>2</sub>	0	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	42,22	93—95	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> ·HCl	3,27	9,13	3,52	8,93
CH <sub>2</sub>	0	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	43,00	171—172	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> ·HCl	4,12	9,92	3,98	10,09
CH <sub>2</sub>	0	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	52,91	174	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub> ·HCl	3,27	10,11	3,66	9,56

\* Получены также данные основания. Т. кип. 110—113°/4 мм;  $d_4^{20} = 1,5411$ ;  $n_D^{20} = 1,0119$ . Найдено %: С 80,5; Н 7,99; N 6,17. C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO. Вычислено %: С 80,00; Н 8,20; N 5,80.

III: 1-(3,4-диметоксифенил) - 1-[(N-фенилизопропил)аминометил]циклопентан, выход 88, 89%; т. кип. 250—255°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,5547;  $d_4^{20}$  8,0751. Найдено %: N 3,5.  $C_{23}H_{31}NO_2$ . Вычислено %: N 3,96. Гидрохлорид 1-фенил - 1-[(N-феноксинизопропил)аминометил]циклопентана, выход 42,31%, т. пл. 118—119°. Найдено %: N 4,45; Cl 9,86.  $C_{21}N_2NO \cdot HCl$ . Вычислено %: N 4,52; Cl 10,27. Гидрохлорид 1-(4-метоксифенил)-1-[(N-феноксинизопропил)аминометил]циклопентана, выход 44,47%, т. пл. 150—151°. Найдено %: N 4,51; Cl 9,31.  $C_{22}H_{29}NO_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: N 3,72; Cl 9,45.

Данные аминов I приведены в табл. 2.

Чистота полученных гидрохлоридов, перекристаллизованных из абс. этилового спирта, подтверждена хроматографированием в тонком слое окиси алюминия с подвижной фазой-хлороформ.

### ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅՑԱԼՆԵՐ

#### VI. N-ԱՐԻԼԱԿԻԼ ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԵՆԻԼԻԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Լ. Ե. ԱՍՏԱՏՐՅԱՆ և Ս. Ե. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ադրենալիտիկ հատկությունների ուսումնասիրության նպատակով տեղափոխված արոմատիկ թթուների քլորանհիդրիդների հետ ֆենիլիզոպրոպիլամինի, ֆենոքսիիզոպրոպիլամինի և հոմոպերատրիլամինի փոխազդամբ ըստացված են II և IV ամիդները, որոնք լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնված են համապատասխան I և III ամինների: Ստացված նյութերը ենթարկվել են քրոմատոգրաֆիական, ֆիզիկա-քիմիական և ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության:

### ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES

E. A. MARGARIAN, L. G. ASTSATRIAN and S. E. MARGARIAN

By the interaction of phenylisopropylamine, phenoxylisopropylamine and homoveratrylamine with substituted aromatic acid chlorides the corresponding amides have been obtained. The amides were then reduced to the corresponding amines by lithium aluminumhydride. Hydrochlorides of these amines have adrenolytic and sympatholytic activity.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. А. Алексанян, Г. А. Хоренян, Р. С. Балаян, Ж. С. Арустамян, Арм. хим. ж., 24, 703 (1971).
2. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 24, 791 (1971).
3. Э. А. Маркарян, А. А. Агекян, Л. Ш. Пирджанов, Арм. хим. ж., 25, 505 (1972).

4. А. Л. Мнджоян, Р. Л. Оганесян, Т. Р. Акоюн, Л. Р. Хачатарян, Арм. хим. ж., 23, 528 (1970).
5. J. S. Bick, J. Am. Chem. Soc., 56, 1769 (1934).
6. E. Shwenk, D. Para, J. Org. Chem., 11, 800 (1946).
7. F. H. Marquart, Helv. Chim. Acta, 48, 1486 (1965).
8. J. C. Cain, J. H. Simonsen, C. Smith, J. Chem. Soc., 103, 1937 (1913).
9. E. R. Shepard, H. D. Porter, J. F. Noth, C. K. Simans, J. Org. Chem., 17, 568 (1952).
10. А. Л. Мнджоян, М. Г. Цинкер, Арм. хим. ж., 20, 20 (1967).
11. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, ХГС, 5, 679 (1973).
12. О. М. Авакян, Биол. ж. Армении, 21, 6 (1968).

## СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2-ДИМЕТИЛ-4-ДИАЛКИЛАМИНО-4-ЦИАНТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

С. А. ВАРТАНЯН, А. О. ТОСУНЯН, М. Р. БАГДАСАРЯН и  
 В. Н. МАДАКЯН

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

Поступило 19 VII 1972

Взаимодействие оксинитрила II со вторичными аминами или 2,2-диметилтетрагидропиранона-4 (I) с гидрохлоридами соответствующих вторичных аминов и цианистым калием приводит к 2,2-диметил-4-диалкиламино-4-цианотetraгидропиранам (V—IX). Восстановлением аминонамидов V—IX алюмогидридом лития получен ряд 2,2-диметил-4-диалкиламино-4-аминометилтетрагидропиранов (X—XIII), алкоголизом 2,2-диметил-4-диметиламино-4-цианотetraгидропирана (V)—ряд сложных эфиров 2,2-диметил-4-диалкиламино-4-тетрагидропиранкарбоновой кислоты. Приведены результаты фармакологического исследования.

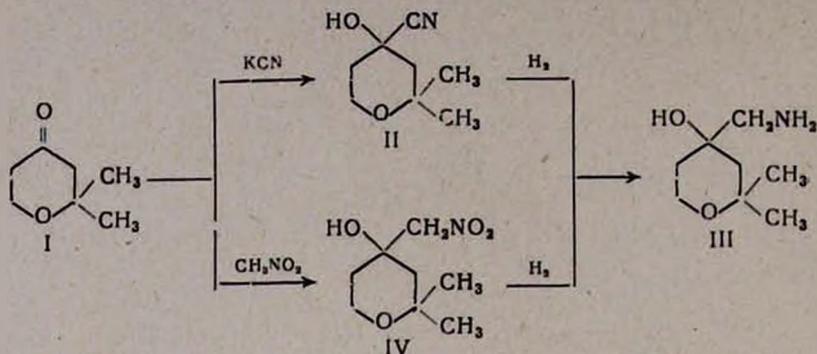
Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Цель настоящей работы—получение новых анальгетиков с помощью синтеза и превращения кислородсодержащих гетероциклов—4,4-дизамещенных тетрагидропиранов.

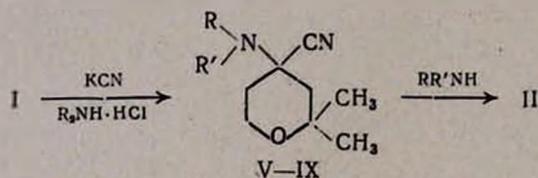
Исходным продуктом для намеченного синтеза служил 2,2-диметил-4-циано-4-тетрагидропиранол (I) [1]. Восстановлением оксинитрила I алюмогидридом лития (АГЛ) или по методу Буво-Блана, а также под давлением водорода (5—7 атм) в сухом метаноле, насыщенном аммиаком в присутствии катализатора Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получен 2,2-диметил-4-аминометил-4-тетрагидропиранол (II). Надо отметить, что I, IV—VIII восстанавливаются более удачно АГЛ.

Строение аминоспирта III доказано встречным синтезом. Взаимодействием 2,2-диметилтетрагидропиранона-4 [2] с нитрометаном в щелочной среде получен 2,2-диметил-4-нитрометил-4-тетрагидропиранол (IV), а восстановлением АГЛ в сухом эфире или в присутствии Pt катализатора в этаноле—аминоспирт III. Т. пл. пикратов III, полученные двумя способами, хорошо совпадают. Проба смешения депрессию не дала.

Чистота аминоспирта III проверена ТСХ на пластинке в системе растворителей бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5. В ИК спектрах найдены характерные частоты колебаний—С—О—С—группы в цикле 1050—1100 и NH<sub>2</sub>, аминной 3300—3370 см<sup>-1</sup>. Получен также спектр ЯМР (в ССl<sub>4</sub> в присутствии ГМДС этанола). В области 3,25 м. д. получен четкий синглет, отнесенный к ОН-группе.

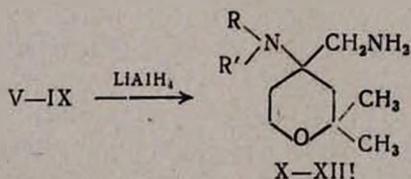


Синтезированы также некоторые 4-диалкиламино-4-цианотетрагидропираны (V—IX) двумя путями: а) прямым взаимодействием вторичных аминов с оксинитрилом II; б) взаимодействием гидрохлоридов соответствующих аминов и цианистого калия одновременно с I по методу Зелинского [3]



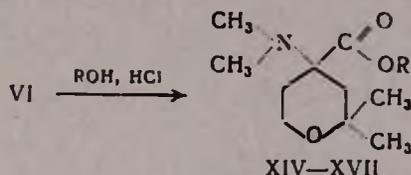
V R=R'=H; VI R=R'=CH<sub>3</sub>; VII R и R'=морфолин  
VIII R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=H; IX R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R'=H

Аминонитрилы V—IX гладко восстанавливаются АГЛ с образованием диаминов—2,2-диметил-4-диалкиламино-4-аминометилтетрагидропиранов (X—XIII). Чистота диаминов проверена ТСХ в системе буганол—уксусная кислота—вода, 4:1:5. Во всех случаях получается одно пятно.



X R=R'=CH<sub>3</sub>; XI R и R'=морфолин; XII R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=H  
XIII R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R'=H

Аминонитрил VI в абс. спиртах, насыщенных хлористым водородом, подвергается алкоголизу с образованием сложных эфиров 2,2-диметил-4-диалкиламинотетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (XIV—XVII).



XIV R=CH<sub>3</sub>; XV R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; XVI R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; XVII R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

По данным ГЖХ, XIV—XVII состоят из смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм в количествах 49 и 51%, разделенных с помощью ТСХ на окиси алюминия второй степени активности.

Фармакологические исследования показали, что гидрохлориды 2,2-диметил-4-диалкиламино-4-цианотetraгидропиранов (V—IX) обладают анальгетическими свойствами\*.

### Экспериментальная часть

2,2-Диметилтетрагидро-4-пиранон [2] и 2,2-диметил-4-циано-4-тетрагидропиранол (I) [1] синтезированы известными способами.

**2,2-Диметил-4-нитрометил-4-тетрагидропиранол (III).** А. К смеси 0,5 мл 10 н едкого натра и 7,63 г (0,125 моля) нитрометана в 25 мл метанола при 30—36° по каплям добавлено 16,02 г (0,125 моля) 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранона и после перемешивания смеси при комнатной температуре в течение 4 дней продукт реакции нейтрализован эквивалентным количеством соляной кислоты, вода и метанол удалены, продукт реакции экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки высушены над сульфатом магния. Получено 9,3 г не вошедшего в реакцию исходного кетона и 6,8 г (28,8%) IV, т. кип. 132—134°/7 мм;  $n_D^{20}$  1,4758;  $d_4^{20}$  1,1463;  $M_{rD}$  найдено 46,59, вычислено 45,73. Найдено %: N 7,41. C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Вычислено %: N 7,09.

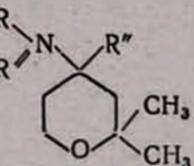
Б. Смесь 12,2 г (0,2 моля) нитрометана, 25,63 г (0,2 моля) кетона и 25 мл этанола охлаждена до 10° и в течение 1 часа по каплям к ней добавлено 20 мг 10 н раствора (0,2 моля) едкого натра. После обработки описанным выше способом получены 6,7 г исходного кетона и 13,5 г (35,8%) IV, т. кип. 133—135°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4759.

**2,2-Диметил-4-циано-4-диалкиламинотetraгидропираны (V—IX).** А. К смеси 0,1 моля 2,2-диметилтетрагидропиранона-4, 0,11 моля гидрохлорида соответствующего амина и 50 мл метанола по каплям добавлен раствор 0,1 моля цианистого калия в 25—30 мл воды. После перемешивания смеси в течение 2 суток при комнатной температуре метанол удален под уменьшенным давлением, остаток нейтрализован соляной кислотой. Образовавшийся маслянистый слой несколько раз экстрагирован эфиром, водный слой насыщен поташом, остаток экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты объединены, высушены над сульфатом магния. Получены аминонитрилы V—IX (табл.).

\* Изучение биологических свойств соединений проведено под руководством Э. В. Власенко.

R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$
H	H	CN	46,9	125—127/12	1,4910
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	63,9	111—112/8	1,4691
морфолин	—	CN	49,4	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CN	61,9	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	H	CN	17,8	—	—
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	84,9	118—120/17	1,4860
морфолин	—	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	58,1	189—191/16	1,4850
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	66,2	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	75,3	130—132/9	1,4820
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	63,5	98—101/15	1,4580
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62,4	99—102/14	1,4572
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60,1	102—103/13	1,4543
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	59,5	89—92/10	1,4505

Таблица



$d_4^{20}$	Т. пл., °C	Молекулярная формула	N, %		Т. пл., °C		
			найде- но	вычис- лено	пик- рата	окса- лат	гидро- хлорид
1,0885	—	$C_9H_{14}ON_2$	18,07	18,16	210	163	71
0,9850	—	$C_{10}H_{18}ON_2$	15,40	15,37	95	107	78
—	105—106	$C_{12}H_{20}O_2N_2$	12,95	12,48	—	—	126
—	89	$C_{14}H_{18}ON_2$	12,11	12,16	—	—	—
—	109	$C_{15}H_{20}ON_2$	11,51	11,46	—	—	—
1,0119	—	$C_{10}H_{22}ON_2$	15,24	15,03	122	163	83
1,0564	—	$C_{12}H_{24}O_2N_2$	12,10	12,27	203	61	132
—	76	$C_{14}H_{22}ON_2$	11,50	11,95	75	185	—
0,9626	—	$C_{15}H_{24}O_2N_2$	11,40	11,28	—	210	189
0,9921	—	$C_{11}H_{21}O_2N$	7,39	7,36	—	—	67
0,9809	—	$C_{12}H_{23}O_2N$	6,18	6,12	—	—	75
0,9724	—	$C_{13}H_{25}O_2N$	5,51	5,75	—	—	61
0,9703	—	$C_{14}H_{27}O_2N$	5,23	5,44	—	—	64

Б. Аминонитрилы V—IX с низкими выходами получают также прямым взаимодействием оксинитрилов II с соответствующими аминами в соотношении 1:3 при интенсивном перемешивании в течение 20—30 час. при 65—75°.

*Восстановление аминонитрилов V—IX и оксинитрила II алюмогидридом лития.* К охлажденному в бане со льдом (0—5°) раствору 0,12 моля АГЛ в 200 мл абс. эфира по каплям прибавлен раствор 0,1 моля соответствующего нитрила (I, IV—VIII) в 20—25 мл эфира. По окончании восстановления при охлаждении и интенсивном перемешивании реакционной массы понемногу, последовательно прибавлено 4 мл воды, 3 мл 20% раствора едкого натра и 14 мл воды. Эфирный раствор отделен, осадок промыт несколько раз эфиром, эфирные экстракты объединены, высушены над сульфатом магния. Получен ряд диаминов X—XIII (табл.).

*Восстановление 2,2-диметил-4-цианотетрагидропиранола-4 (II). А. Каталитическое восстановление.* В насыщенном аммиаке (~15 г) растворе 100 мл метанола и 15,5 г (0,1 моля) оксинитрила восстановлены в присутствии 2 г Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в автоклаве под давлением 5—7 атм при комнатной температуре. После удаления растворителя и обычной обработки амина получено 8 г (51,6%) 2,2-диметил-4-аминометил-4-тетрагидропиранола-4 (III), т. кип. 98—103°/11 мм;  $n_D^{20}$  1,4680;  $d_4^{20}$  1,0058; MR<sub>D</sub> найдено 43,26, вычислено 43,54. Найдено %: N 8,46. C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: N 8,79. Т. пл. пикрата 183°. Найдено %: N 14,82. C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено %: N 14,42. Т. пл. оксалата 86°. Найдено %: N 5,51. C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N. Вычислено %: N 5,62. Т. пл. гидрохлорида 169°. Найдено %: N 7,19; Cl 13,40. C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NCl. Вычислено %: N 7,09; Cl 13,03.

*Б. Восстановление по Буво-Блану.* К раствору 5 г оксинитрила II в 100 мл сухого этанола, нагретого до 50°, добавлено 6 г металлического натрия в виде кусочков в течение 1 часа. После охлаждения к смеси прилито 50 мл конц. соляной кислоты. После удаления этанола и обычной обработки 50% раствором едкого натра получено 2,7 г (52,9%) аминоспирта III, т. кип. 98—100°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4680.

Т. пл. пикрата 182°. Проба смешения с известным образцом депрессии не дала.

*Восстановление 2,2-диметил-4-нитрометил-4-тетрагидропиранола (IV).* 5 г III в 40 мл абс. этанола в присутствии Pt-катализатора (по Адамсу) гидрировалось при комнатной температуре. После удаления растворителя получено 4,0 г (95,2%) аминоспирта III; т. кип. 96°/10 мм;  $n_D^{20}$  1,4672. Т. пл. пикрата 182°. Проба смешения с предыдущим образцом депрессии не дала.

*Алкоголиз аминонитрила VI.* К насыщенному хлористым водородом (25—30%) соответствующему сухому спирту добавлен аминонитрил VI (соотношение 6:1); смесь оставлена при комнатной температуре 15—20 час., затем нагрета с обратным холодильником в течение 3 час. После удаления растворителя остаток подщелочен конц. раствором едкого кали, экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния. Кон-

станты и выходы полученных сложных эфиров  $\alpha$ -аминокислот (XIV—XVII) приведены в таблице.

Разделение метилового эфира 2,2-диметил-4-диметиламино-4-тетрагидропиранкарбоновой кислоты осуществлено на приборе «Хром-2»; колонка  $85 \times 0,6$  см с 4% полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1% КОН; газ-носитель—гелий.

Аналитические количества  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы разделены ТСХ на  $Al_2O_3$  второй степени активности в системе гексан—эфир, 3:7. Т. кип.  $\alpha$ -формы 71—72°/10 мм;  $n_D^{20}$  1,4534;  $R_f$  0,48. Т. кип.  $\beta$ -формы 73—74°/10 мм;  $n_D^{20}$  1,4559;  $R_f$  0,81.

### 2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱ-4-ՑԻԱՆՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Հ. Հ. ԹՈՍՍՈՆՅԱՆ, Մ. Ռ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Վ. Ն. ՄԱԴԱԿՅԱՆ

2,2-Դիմեթիլ-4-ցիանտետրահիդրոպիրանոլ-4-ի (I) և երկրորդային ամինների փոխազդմամբ կամ 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրանոն-4-ի համապատասխան երկրորդային ամինների քլորհիդրատների ու կալիումի ցիանիդի փոխազդմամբ սինթեզված են տետրահիդրոպիրանի շարքի մի շարք ամինանիտրիլներ V—IX:

Ամինանիտրիլներ V—IX և օքսինիտրիլ III-ը լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնելիս ստացվել են համապատասխան X—XIII դիմիմինները և II ամինասպիրտը: Քլորաջրածնով հագեցած շոր սպիրտներում V ամինանիտրիլի ալկոհոլիզով ստացված են համապատասխան  $\alpha$ -ամինաթթվի էսթերները XIV—XVII:

V, VI միացությունները և նրանց քլորհիդրատը ունեն անալգետիկ հատկություն:

## SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF 2,2-DIMETHYL-4-DIALKYLAMINO-4-CYANOTETRAHYDROPYRANS

S. H. VARDANIAN, H. H. TOSSUNIAN, M. R. BAGHDASSARIAN  
and V. N. MADAKIAN

By the action of secondary amines on 2,2-dimethyl-4-cyanotetrahydropyranol-4 or by the interaction of 2,2-dimethyltetrahydropyranon-4 with the hydrochlorates of secondary amines and potassium cyanate some aminonitriles-derivatives of tetrahydropyran have been obtained.

Aminonitriles and oxynitril are reduced by means of lithium aluminumhydride to the corresponding diamines and aminoalcohol. Alcoholysis of aminonitril leads to the ethers of the corresponding  $\alpha$ -aminoacids.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Р. С. Гюли-Кевхян, Изв. АН Арм ССР, 7, 45 (1954); И. Н. Назаров, Б. В. Унковский, ЖОХ, 28, 3181 (1956).
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Д. Н. Терехова, Изв. АН СССР, 1943, 50.
3. И. Д. Зелинский, Г. Л. Стадников, ЖРФХО, 58, 722 (1906).

УДК 541.124+547.496.2+547.496.3+661.717.3

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXIV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕЗАМЕЩЕННОГО И N-ЗАМЕЩЕННЫХ  
 5-МЕТИЛ-3-ОКСОГЕКСЕН-4,1-ОВЫХ ЭФИРОВ ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ  
 КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНОЙ И ДИЭТИЛАМИНОМ

Т. Р. АКОПЯН, Р. М. ХАЧАТРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им А. Л. Миджояя  
 АН Армянской ССР, Ереван

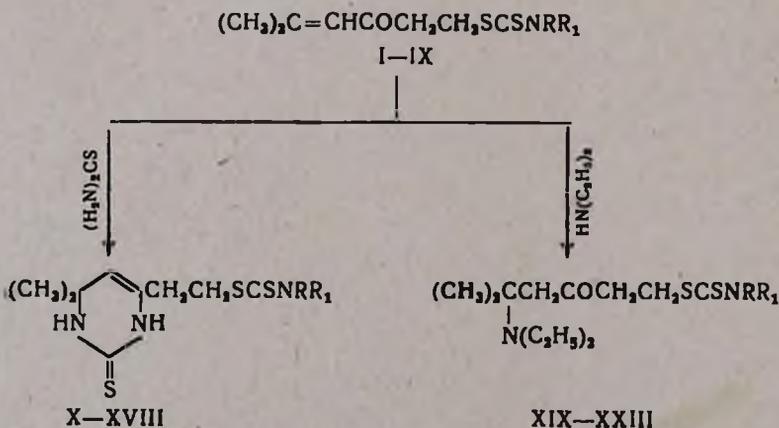
Поступило 20 IV 1973

Взаимодействием 5-метил-3-оксогексен-4,1-овых эфиров дитиокарбаминных кислот с тиомочевинной и диэтиламином синтезированы (2-тио-4,4-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-6)этил-2- и 5-метил-5-диэтиламино-3-оксогексан-1-овые эфиры дитиокарбаминных кислот.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Настоящая работа является продолжением исследования по синтезу и изучению новых производных эфиров дитиокарбаминных кислот [1,2].

В данном сообщении описывается ряд (2-тио-4,4-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-6)этил-2- (X—XVIII) и 5-метил-5-диэтиламино-3-оксогексан-1-овых эфиров дитиокарбаминных кислот (XIX—XXIII), синтез которых осуществлен взаимодействием соответствующих эфиров дитиокарбаминных кислот I—IX [1] с тиомочевинной в присутствии алкоголята натрия при 75° и с диэтиламином согласно схеме



В соответствии с химизмом процесса, представленным схемой, первичными продуктами взаимодействия эфиров дитиокарбаминовых кислот с тиомочевинной должны являться производные тиомочевины и изотиуролиевых оснований, образование которых возможно из-за существования двух изомерных форм.



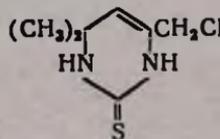
В условиях реакции изотиуролиевые основания перегруппировываются в соответствующие тиомочевинные производные, под влиянием гидроксильных ионов превращающиеся в соответствующие 2-тиотетрагидропиримидины (X—XVIII) с одновременной дегидратацией аналогично [3]. В ИК спектрах X—XVIII отсутствуют полосы поглощения в области 1690—1670  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний сопряженной карбонильной группы.

Присоединение диэтиламина протекает исключительно по винильной группе эфиров дитиокарбаминовых кислот I—IX с образованием соответствующих соединений XIX—XXIII. В ИК спектрах последних отсутствует полоса поглощения замещенной винильной группы.

#### Экспериментальная часть

(2-Тио-4,4-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-6)этил-2-овые эфиры дитиокарбаминовых кислот (X—XVIII). К смеси 0,83 г (0,011 моля) тиомочевины, 0,7 г (0,03 г-ат) натрия и 70 мл абс. этанола при 40—50° по каплям добавляют 0,01 моля спиртового раствора эфира дитиокарбаминовой кислоты. Затем температуру смеси доводят до 70° и перемешивают 6 час. После охлаждения смеси содержимое колбы обрабатывают 30 мл 5% раствора уксусной кислоты, экстрагируют эфиром и сушат над серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток обрабатывают петролейным эфиром. Выпавшие кристаллы фильтруют и высушивают. Константы полученных соединений X—XVIII приведены в табл. 1.

5-Метил-5-диэтиламино-3-оксогексан-1-овые эфиры дитиокарбаминовых кислот (XIX—XXIII). Смесь 0,01 моля соответствующего эфира дитиокарбаминовой кислоты, 0,8 г (0,01 моля) диэтиламина и 50 мл абс. эфира кипятят 2 час. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают абс. эфиром и высушивают. Полученные соединения представляют собой хорошо растворимые в воде белые кристаллы, разлагающиеся при комнатной температуре. Константы соединений XIX—XXIII приведены в табл. 2.



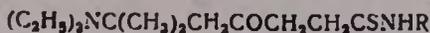
R	R <sub>1</sub>	Выход, %	Т. разл., °С	Молекулярная формула	C	
					найдено	
H	H	66,4	141—142	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> S <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	41,14	
H	CH <sub>3</sub>	50,0	155—156	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> S <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	43,42	
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53,2	191—192	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> S <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	45,47	
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	48,7	194—195	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> S <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	47,25	
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	45,3	182—184	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> S <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	49,01	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	71,6	181—183	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> S <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	45,41	
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73,0	157—159	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> S <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	53,64	
H	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	68,2	168—170	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> S <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	54,43	
H	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	70,7	201—202	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> S <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	52,29	

Таблица 1

H, SCSNRR<sub>1</sub>

А н а л и з, %						
	H		N		S	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
41,35	5,52	5,78	16,23	16,07	36,65	36,80
43,61	6,50	6,22	15,40	15,27	34,71	34,93
45,65	6,38	6,61	14,36	14,52	33,51	33,24
47,48	6,81	6,97	13,97	13,84	31,40	31,69
49,18	7,22	7,30	13,06	13,23	30,13	30,29
45,65	6,47	6,61	14,43	14,52	33,11	33,24
53,38	6,06	5,67	12,83	12,45	28,41	28,50
54,67	6,13	6,01	11,68	11,96	27,09	27,36
52,44	7,20	7,33	12,38	12,23	28,09	28,00

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
				C		H		S		N	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH <sub>3</sub>	70,2	55—56	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> S <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	52,12	53,40	8,83	9,02	22,30	22,08	9,47	9,64
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75,4	78—79	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> S <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	56,37	56,55	9,22	9,49	20,27	20,13	8,54	8,78
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	62,3	76—77	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> S <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	57,62	57,79	9,45	9,70	19,02	19,28	8,13	8,42
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	75,5	84—85 с разл.	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> S <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	61,09	61,32	7,81	8,00	18,32	18,19	7,69	7,95
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	61,5	100—102 с разл.	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> S <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	62,03	62,25	8,15	8,25	17,29	17,50	7,48	7,64

## ՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXXIV. ՁՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԵՎ N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 5-ՄԵԹԻԼ-3-ՕՔՍՈՆԶԵՔՍԵ-4,1-ԴԻԹԻՈԿԱՐԲԱՄԻՆԱԹԲԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶՂՈՒՄԸ ԹԻՈՄԻՋԱՆՑՈՒԹԻ ԵՎ ԴԻԹԻԼԱՄԻՆԻ ՀԵՑ

Տ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Չտեղակալված և N-տեղակալված 5-մեթիլ-3-օքսոհեքսեն-4,1-դիթիոկարբամինաթթվի էսթերների, թրոմիզանյութի և դիէթիլամինի փոխազդմամբ սինթեզված են համապատասխանաբար՝ (2-թիո-4,4-դիմեթիլ-1,2,3,4-տետրահիդրոպիրիմիդին-6)էթիլ-2-(X—XVIII) և 5-մեթիլ-5-դիէթիլամինո-3-օքսոհեքսան-1-դիթիոկարբամինաթթվի էսթերները:

THE INTERACTION OF THIOUREA AND DIETHYLAMINE WITH UNSUBSTITUTED AND N-SUBSTITUTED ESTERS OF 5-METHYL-3-OXOHXENE-4,1-DITHIOCARBAMIC ACIDS

T. R. HAKOPIAN, R. M. KHACHATRIAN and S. H. VARDANIAN

By the interaction of thiourea and diethylamine with unsubstituted and N-substituted esters of 5-methyl-3-oxohexene-4,1-dithiocarbamic acid the corresponding (2-thio-4,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-6)-ethyl-2 compounds and esters of 5-methyl-5-diethylamino-3-oxohexane-1-dithiocarbamic acid are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Акопян, Р. М. Хачатрян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 25, 975 (1972).
2. Т. Р. Акопян, Р. М. Хачатрян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж. (в печати).
3. Р. М. Хачатрян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 25, 338 (1972).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XXXIV. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-(4-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-6-МЕТИЛПИРИМИДИНОВ

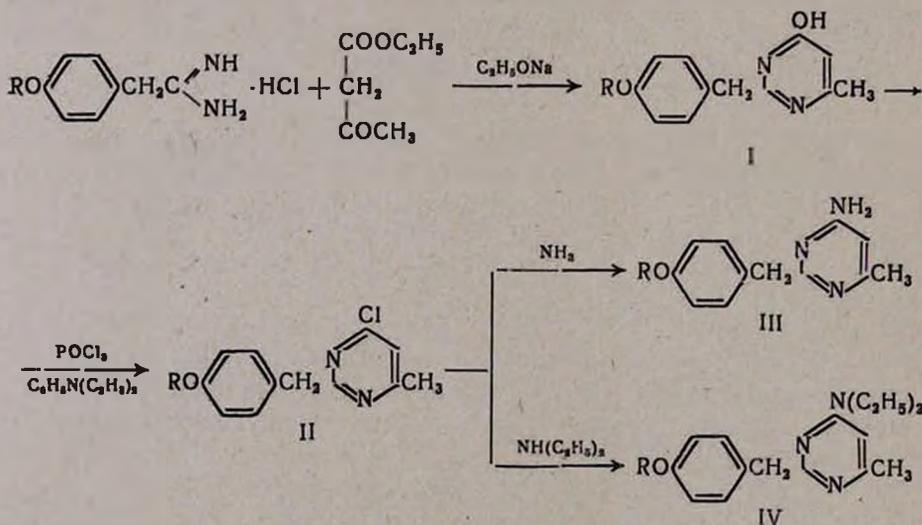
А. А. АРОЯН<sup>1</sup>, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН, В. Э. ХАЧАТРЯН и  
 Р. Г. МИРЗОЯН

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

Поступило 1 IV 1973

С целью изучения противоопухолевых свойств синтезирован ряд 2-(4'-алкоксибензил)-6-метилпиримидинов, содержащих хлор-, окси- и аминогруппы в положении 4. Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 3.

Настоящая работа является продолжением исследований [1] по синтезу потенциальных антиметаболитов нуклеинового обмена среди производных пиримидина. Описывается ряд 4-замещенных 2-(4'-алкоксибензил)-6-метилпиримидинов (I—IV), синтезированных по следующей схеме:



R=CH<sub>3</sub>...C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R'=OH, Cl, NH<sub>2</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

Реакцию амидинов 4-алкоксифенилуксусных кислот с этиловым эфиром ацетоуксусной кислоты проводили в условиях, аналогичных конденсации вышеуказанных амидинов с малоновым эфиром [1].

Синтезированные 2-(4'-алкоксибензил)-4-окси-6-метилпириимидины—белые кристаллические вещества, не растворимые в бензоле, эфире, ацетоне. Их можно перекристаллизовывать из спирта. Чистота и индивидуальность их установлена ТСХ на микропластинке ( $\text{SiO}_2\text{-G}$ , эфир—метанол, 4:1, проявление парами йода).

Известно, что замещение гидроксильных групп оксипириимидинов хлором, действием хлорокиси фосфора может быть проведено быстрее и при более низких температурах в присутствии диметиланилина [2]. Попытка хлорирования 2-(4'-алкоксибензил)-4-окси-6-метилпириимидинов хлорокисью фосфора в присутствии диметиланилина оказалась безуспешной. Повышение температуры и увеличение продолжительности реакции не привело к желаемым результатам. Удовлетворительные результаты были достигнуты при использовании диэтиланилина вместо диметиланилина.

Все хлоропириимидины—белые кристаллические вещества с четкой температурой плавления (их можно перегонять в вакууме); хорошо растворимы в эфире, бензоле, хлороформе. Их можно перекристаллизовывать из спирта. Хроматографированием в тонком слое  $\text{SiO}_2\text{-G}$  (система эфир-петролейный эфир, 1:1) выявлено одно пятно (табл.)

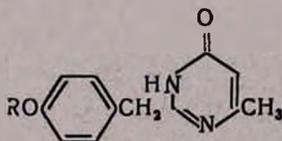
Нами изучено аминирование 2-(4'-алкоксибензил)-4-хлор-6-метилпириимидинов аммиаком и диэтиламином. Синтез 2-(4'-алкоксибензил)-4-амино-6-метилпириимидинов проводился взаимодействием соответствующих хлорпириимидинов с избытком метанольного раствора аммиака. Лучшие результаты—средний выход продуктов реакции 75%—получены при нагревании реакционной смеси в автоклаве при  $180^\circ$  в течение 7—8 час.

В аналогичных условиях синтезированы 2-(4'-алкоксибензил)-4-диэтиламино-6-метилпириимидины.

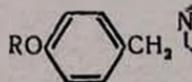
Чистота и индивидуальность полученных аминопириимидинов установлены ТСХ на микропластинке ( $\text{SiO}_2\text{-G}$ , метанол-вода, 4:1, проявление парами йода).

Строение соединений I, II и III вытекает из пути синтеза и подтверждается их ИК, ЯМР и масс-спектрами.

ИК спектры соединений I содержат в области двойных связей поглощение  $1600$  (колебание бензольного ядра),  $1660$  (ассоц.  $\text{C}=\text{O}$ ) [3],  $1580$  (пириимидиновое ядро),  $1030$  (алкоксильная группа),  $3350$  (валентные колебания оксигруппы),  $3170 \text{ см}^{-1}$  (иминогруппа). Исходя из этих данных, можно сделать заключение о том, что соединения I в кристаллическом виде находятся в двух таутомерных формах.



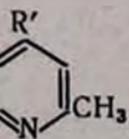
В спектрах соединений II бензольное кольцо характеризуется поглощением  $1605 \text{ см}^{-1}$  (колебание скелета). Интенсивность поглощения



R	R'	Т. пл., °C	Выход, %	R <sub>f</sub>	Молекулярная формула	найдено
CH <sub>3</sub>	OH	160—161	61,0	0,77	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	67,97
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	180—181	81,9	0,73	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68,92
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OH	145—146	76,5	0,75	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	69,93
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OH	155—256	78,5	0,82	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70,01
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OH	147—148	80,5	0,85	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70,31
CH <sub>3</sub>	Cl	78—79	56,0	0,40	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O	63,02
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	75—76	62,3	0,46	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O	64,20
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	40—41	61,6	0,49	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	65,21
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> *	Cl	—	65,0	0,43	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	64,82
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	60—61	40,0	0,48	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	65,80
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	177—178	71,8	0,81	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	68,40
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	185—186	71,7	0,84	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	69,40
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH <sub>2</sub>	169—170	87,4	0,88	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	70,27
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH <sub>2</sub>	158—159	79,8	0,80	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	70,13
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH <sub>2</sub>	148—149	96,2	0,87	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O	70,64

\* Т. кип. 182—183°/1 м.м.

Таблица



А н а л и з, %						
С	Н		N		Cl	
	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
67,81	6,43	6,13	11,89	12,17	—	—
68,83	6,87	6,60	11,26	11,47	—	—
69,74	7,11	7,02	11,18	10,85	—	—
69,74	7,22	7,02	11,15	10,85	—	—
70,56	7,56	7,40	10,63	10,29	—	—
62,78	5,52	5,27	11,53	11,24	14,34	14,25
64,00	5,86	5,78	11,05	10,66	13,74	13,49
65,09	6,14	6,19	10,31	10,12	13,04	12,81
65,09	6,30	6,19	10,23	10,12	13,14	12,81
66,08	6,79	6,58	9,91	9,63	12,47	12,19
68,10	6,59	6,59	18,31	18,33	—	—
69,11	7,35	7,04	17,47	17,27	—	—
70,01	7,80	7,44	16,07	16,33	—	—
70,01	7,38	7,44	16,62	16,33	—	—
70,82	7,83	7,80	15,81	15,49	—	—

пиридинового ядра ( $1575 \text{ см}^{-1}$ ), как и следовало ожидать, здесь максимальна.

В соединениях III 3280 и 3100 (валентные колебания аминогруппы), 1665 (деформационные колебания аминогруппы), 1600 (бензольное ядро) и  $1585 \text{ см}^{-1}$  (пиридиновое кольцо).

Ароматические протоны (спиновая система  $A_2B_2$ ) соединений I и II образуют в спектрах ЯМР группу линий, напоминающую квартет АВ (6,7—7,2 м. д.). Метиленовые протоны в виде синглета проявляются в области 3,6—4,15 м. д.

Интересно, что в оксипиридинах синглет протона, находящегося в 5 положении пиридинового ядра (5,86—5,9 м. д.), смещен в сторону сильного поля, по сравнению с сигналом этого же протона в хлорпиридинах (6,82—7,00 м. д.). Это говорит о том, что электронная плотность в 5 положении в оксипиридинах по сравнению с соответствующими хлорпиридинами значительно повышена. Сигнал метильной группы находящейся в 6 положении пиридинового ядра дает синглет в области 2—2,5 м. д.

На рис. приведены масс-спектры соединений I, II и III ( $R = \text{CH}_3$ ).

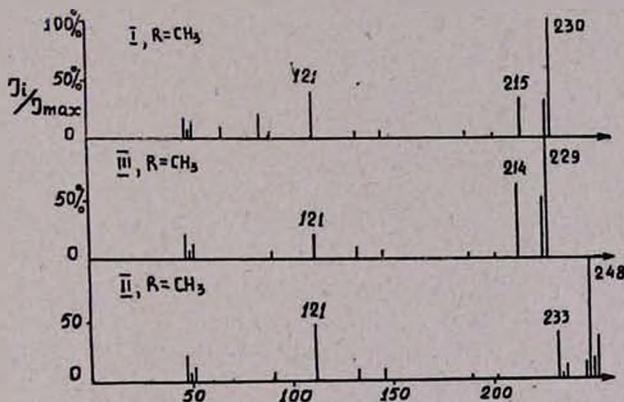


Рис. 1. Масс-спектры пиридинов I, III, II ( $R = \text{CH}_3$ ).

Как видно из этих спектров, самым интенсивным пиком для всех трех соединений является молекулярный ион, масса которого соответствует брутто-формуле данных соединений. Второй по интенсивности пик в спектрах имеет массу  $M-15$ , что соответствует потере метильной группы. Кроме того, во всех спектрах этих соединений имеется пик с  $m/e$  121 (третий по интенсивности), что указывает на наличие метоксибензильного радикала.

### Экспериментальная часть

ИК спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле сняты на приборе UR-20, ЯМР спектры—на приборе «Вариан Т-60» с рабочей частотой 60 мГц. Спектры соединений I получены в стандартных условиях

(7% растворы в гексадегидроэтанол), а соединений II—в  $CCl_4$ . Внутренним эталоном служил (ГМДС). Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник.

2-(4'-Аллоксибензил)-4-окси-5-метилпиримидины (I). Смесь 0,1 моля гидрохлорида 4-аллоксифенилацетамида, 0,1 моля этилового эфира ацетоуксусной кислоты и этилата натрия, приготовленного из 6,9 г (0,3 г-ат) натрия и 100 мл абс. этанола, при перемешивании нагревают на водяной бане 6—8 час. Отгоняют 2/3 спирта, добавляют 100 мл воды и подкисляют конц. соляной кислотой до pH 5. Осадок фильтруют, промывают водой и сушат при 100° (табл.).

2-(4'-Аллоксибензил)-4-хлор-6-метилпиримидины (II). Смесь 0,01 моля I, 6,12 г (0,04 моля) свежеперегнанной хлорокиси фосфора и 3 мл диэтилаланина нагревают на водяной бане до полного растворения (около 1 часа). Отгоняют избыток хлорокиси фосфора, добавляют ледяную воду, экстрагируют эфиром и сушат над безводным серноокислым натрием. После удаления эфира остаток закристаллизовывается (табл.).

2-(4'-Аллоксибензил)-4-амино-6-метилпиримидины (III). Стальной автоклав емкостью 100 мл загружают 0,01 моля II, 50 мл метанольного раствора аммиака (содержащего 0,025—0,03 моля аммиака) и нагревают при 180° около 6 час. После охлаждения кристаллы отсасывают, промывают водой, затем эфиром и сушат (табл.).

2-(4'-Метоксибензил)-4-диэтиламино-6-метилпиримидин. Смесь 2,5 г (0,01 моля) 2-(4-метоксибензил)-4-хлор-6-метилпиримидина, 1,46 г (0,02 моля) диэтиламина и 30 мл абс. метанола нагревают в стальном автоклаве при 180°. Отгоняют спирт досуха, к остатку добавляют воду, экстрагируют эфиром и высушивают безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 2,0 г (70%). Т. кип. 185—186°/1 мм.  $n_D^{20}$  1,5656;  $d_4^{20}$  1,0699.  $R_f=0,68$ . Найдено %: С 71,44; Н 8,22; N 14,78.  $C_{17}H_{23}N_3O$ . Вычислено %: С 71,55; Н 8,12; N 14,72.

2-(4'-Этоксibenзил)-4-диэтиламино-6-метилпиримидин. Получен аналогично из 2,63 г (0,01) моля 2-(4-этоксibenзил)-4-хлор-6-метилпиримидина, 1,46 г (0,02 моля) диэтиламина и 30 мл абс. метанола. Выход 2,1 г (70%). Т. кип. 197—198°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5601;  $d_4^{20}$  1,0653.  $R_f=0,74$ . Найдено %: С 72,45; Н 8,64; N 14,30.  $C_{18}H_{25}N_3O$ . Вычислено %: С 72,21; Н 8,42; N 14,04.

#### ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXXIV. ՄԻ ՔԱՆԻ 4-ՑԵՂԱԿԱԼՎԱՅ 2-(4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)-6-ՄԵԹԻԼՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԵՆՔԵԶ

**Է. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ**, Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ, Վ. Է. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Ե Ռ. Գ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Աշխատանքը նվիրված է հակառուսցրային հատկություններն ունեցող նասիրելու նպատակով կատարված 4 դիրքում քլոր-, օքսի- և ամինախմբեր պարունակող մի շարք 2-(4-ալկոքսիբենզիլ)-6-մեթիլպիրիմիդինների սինթեզին:

Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների իչ, ՊՄՌ և մասս-սպեկտրները:

## PYRIMIDINE DERIVATIVES

## XXXIV. SOME 4-SUBSTITUTED 2-(4'-ALKOXYBENZYL)-6-METHYLPYRIMIDINES

H. A. HAROYAN, R. G. MELIK-OHANJANIAN,

B. E. KHACHATRIAN and R. G. MIRZOYAN

For the purpose of pharmacological studies 2-(4'-alkoxybenzyl)-6-methylpyrimidines have been synthesized having of chloro, hydroxy and amino groups in the 4th position.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967).
2. G. W. Kenner, B. Lythgoe, A. R. Todd, A. Topham, J. Chem. Soc., 1943, 574.
3. Ю. Н. Шейнкер, Т. В. Гертицкая, Т. П. Сычева, ЖОХ, 31, 599 (1957).

УДК 542.91+547.854.5

## СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ ЭФИРОВ

А. С. АДЖИБЕКЯН, Ю. З. ТЕР-ЗАХАРЯН, Г. М. ПАРОНИКЯН  
 и Э. А. МАРКАРЯН

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

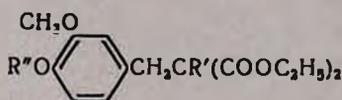
Поступило 19 VII 1972

Осуществлен синтез алкил-, аллил-3-метокси-4-алкоксибензилмалоновых эфиров и на их основе—соответствующих барбитуратов. Получены 2-алкил-(3-метокси-, 3,4-диметоксифенил)пропионовые кислоты, взаимодействием которых с 6-АПК синтезированы новые пенициллины.

Изучены противосудорожные и мутагенные свойства барбитуратов и противомикробные свойства пенициллинов.

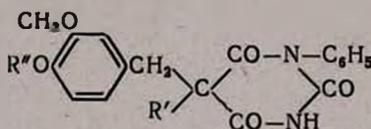
Табл. 6, библиограф. ссылок 6.

Ранее сообщалось о синтезе некоторых производных барбитуровых кислот на основе *n*-алкоксибензилзамещенных малоновых эфиров [1]. В настоящей статье приводятся результаты исследований по синтезу 3-метокси-4-алкоксибензил (алкил)малоновых эфиров (I), получению на их основе замещенных барбитуратов II, новых пенициллинов III и изучению их биологической активности.

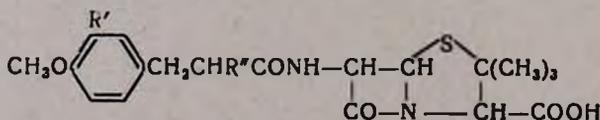


I

$\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}; \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5.$



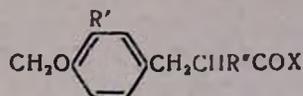
II



III  $\text{R}' = \text{H}, \text{OCH}_3; \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}.$

Взаимодействием 3-метокси-4-алкоксибензилхлоридов [2] с алкилзамещенными малоновыми эфирами [3] получены I, конденсацией их с фенилмочевинной (взятых в соотношении 1:1,5)—1-фенил-5-(3-метокси-4-алкокси)-5-алкилбарбитуровые кислоты (II) с выходом до 60%.

Для синтеза пенициллинов III диэтиловые эфиры алкил-4-метоксип-бензил-, алкил-3,4-диметоксибензилмалоновых кислот подвергают омы-лению и декарбоксилированию с выделением 2-алкил-3-(3-метокси-4-алк-оксифенил)пропионовых кислот (IV, X=OH, R'=OCH<sub>3</sub>, H), хлорангидри-ды которых вводят в реакцию с 6-АПК с образованием соответствующих пенициллинов III [4].



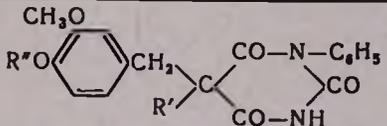
IV R'=H, OCH<sub>3</sub>; R''=CH<sub>3</sub>, ... C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>

Изучение противосудорожных свойств не выявило активности у II на судороги, вызванные никотином, коразолом, ареколином и электрическим током.

Изучение мутагенного действия замещенных барбитуровых кислот II по методу, описанному нами ранее [5], показало, что многие соединения из этой группы обладают мутагенным действием, увеличивают частоту реверсии по треониновому локусу у биохимического мутанта Escherichia coli P-672 до 140% по сравнению с контролем (табл. 1). Мутагенным действием обладают те соединения, у которых R'=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Замена R''=CH<sub>3</sub>O на R''=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> не повлияло на мутагенную активность соединений. Изучение наиболее активных соединений будет продолжено.

Таблица 1

Частота возникновения ревертантов под воздействием замещенных барбитуровых кислот

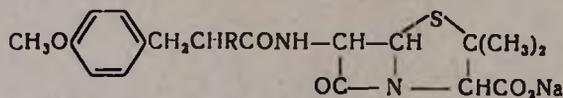
		Ревертанты	
R'	R''	абсолют-ные числа	% к контролю
H	CH <sub>3</sub>	81	135
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	74	124
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	72	120
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	60	100
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	60	100
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	60	100
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66	110
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74	124
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84	140
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	100
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72	122
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	100
К о н т р о л ь		60	100

Полученные пенициллины мало токсичны; переносимость их находится в пределах 1500—2000 мг/кг при однократном внутривенном введении белым мышам; они обладают низкой йодометрической активностью. В основном алкоксипроизводные несколько активнее соответствующих диалкоксипроизводных (табл. 2). Такое соотношение активности подтвердилось и при изучении антимикробного действия. Антибактериальная активность в отношении грамположительных бактерий (*Staph. aureus*, *Staph. albus*, *Strept. pyogenes*, *B. subtilis*) снижается при введении метоксигруппы в *meta*-положение. В отношении грамотрицательных бактерий (*E. coli*, *o*-ss, *Sh. dys. Flexneri*, *E. typhi prot. vulgaris*) испытанные пенициллины неактивны. Некоторые пенициллины оказались в 4 раза активнее бензилпенициллина в отношении устойчивых стафилококков, выделенных в клинике. Эти пенициллины разлагаются пенициллиназой *Vac. licheniformis* 749/с за час в количестве 30 и 35 единиц, соответственно. В тех же условиях разлагается 60 единиц бензилпенициллина.

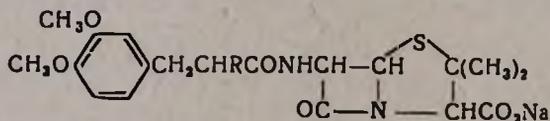
Таблица 2

Сравнительная активность пенициллинов

R	Йодметрическая активность, ед/мг	Минимальная бактериостатическая концентрация, мкг/мл										
		<i>Staph. aureus</i> 209 p	<i>Staph. albus</i>	<i>Strept. Pyogenes</i>	<i>B. subtilis</i> Атсс	<i>E. coli</i> O-55	<i>Sh. dys. Flexneri</i>	<i>E. typhi</i>	<i>Prot. vul-garis</i>	<i>St. 209</i> адаптир. к б/п	<i>Staph. 39</i>	<i>Staph. 186</i>
											клинич. пенициллиназ. продуц.	



CH <sub>3</sub>	80	6,25	6,25	6,25	31,2	>500	>500	>500	>500	>500	500+	500
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	570	0,048	0,09	0,78	15,6	>500	250	250	>500	500	500-	500-
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	680	0,19	0,19	0,78	3,9	>500	250	250	>500	>500	500-	500+
											250±	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	540	0,09	0,09	0,78	3,9	>500	500	500	>500	500	500-	500++
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	860	0,09	0,09	0,78	1,9	>500	62,5	62,5	>500	125	500-	500++



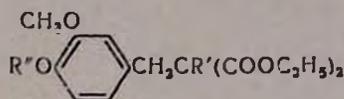
CH <sub>3</sub>	148	12,5	12,5	2,5	31,2	>500	>500	>500	>500	>500	500	>500
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	44	12,5	12,5	25	>31,2	>500	>500	>500	>500	>500	500++	500++
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	270	3,12	1,56	6,25	>15,6	>500	>500	>500	>500	>500	500++	500++
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	540	0,78	0,78	1,56	15,6	>500	500	>500	>500	>500	500++	500
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	530	1,56	1,56	1,56	1,56	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500

### Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры двузамещенных малоновых кислот (I). К 0,79 г (0,1 моля) измельченного гидрида лития в 100 мл абс. толуола при перемешивании прибавляют в течение 30 мин. 0,1 моля свежеперегнанно-

го алкил-, аллилзамещенного малонового эфира в 100 мл абс. толуола и нагревают при 60—70° 2—3 часа, после чего прикапывают раствор 0,1 моля 3-метокси-4-алкоксибензилхлорида в 30 мл абс. толуола. Смесь кипятят 8 час., охлаждают, отгоняют толуол, к остатку приливают воду, экстрагируют эфиром и после высушивания над сернокислым натрием отгоняют растворитель и перегоняют в вакууме (табл. 3).

Таблица 3



R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C / мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %				R <sub>f</sub>
							С		Н		
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	
H	CH <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	74,9	200—201/1	1,5026	1,1349	61,35	61,92	7,28	7,14	0,66
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	61,4	203—204/1	1,4983	1,1191	62,70	62,91	7,13	7,45	0,52
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	50,0	207—208/1	1,5016	1,1303	63,58	63,88	7,21	7,74	0,59
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	53,2	220—222/1	1,5000	1,1074	65,10	64,75	8,40	8,00	0,58
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	54,6	221—223,1	1,4960	1,0835	65,90	65,55	8,11	8,25	0,67
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	58,3	195—200/2	1,5002	1,1035	65,23	65,12	7,55	7,48	0,77
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	60,0	190—192/1	1,4972	1,1042	62,51	62,94	7,30	7,45	0,70
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	59,1	210—211/1	1,4920	1,0865	64,40	63,88	7,90	7,74	0,72
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	45,0	204—205/1	1,4931	1,0997	64,05	64,75	8,40	8,00	0,62
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	54,0	198—200/1	1,4952	1,0330	65,96	65,55	9,00	8,25	0,60
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub>	47,0	172—175/0,5	1,4950	1,0937	66,80	66,29	7,90	8,47	0,62
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	61,2	206—208/1	1,5002	1,0741	65,35	65,91	8,25	7,74	0,53

\* Система бензол—ацетон, 20:1.

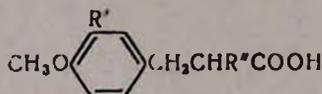
2-Алкил-3-(3,4-диметоксифенил)пропионовые кислоты (IV, R' = OCH<sub>3</sub>, R = CH<sub>3</sub>, ..., C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>). Смесь 0,1 моля диэтилового эфира алкил-3,4-диметоксибензилмалоновой кислоты и 0,32 моля 10% водно-спиртового раствора едкого натра нагревают 6 час., отгоняют спирт и экстрагируют эфиром, водный слой подкисляют соляной кислотой; получают около 30 г маслообразных продуктов. Декарбоксилирование последних при 170—180° приводит к получению 2-алкил-3-(3,4-диметоксифенил)пропионовых кислот.

Аналогично получают и 2-алкил-3-(*n*-метоксифенил)пропионовые кислоты (табл. 4).

1-Фенил-5-(3-метокси-4-алкоксибензил)-5-алкилбарбитуровые кислоты (II). К алкоголяту, полученному из 60 мл абс. этилового спирта и 4 г (0,175 г-ат) металлического натрия, прибавляют 10,2 г (0,075 моля) фенилмочевины и нагревают до ее растворения. Затем приливают 0,05 моля диэтилового эфира 3-метокси-4-алкоксибензилалкилмалоновой кислоты.

Смесь кипятят на водяной бане 12 час. Отгоняют спирт, остаток промывают эфиром, растворяют в воде и подкисляют разбавленным раствором соляной кислоты (табл. 5); выпадают кристаллы или получаются маслообразные продукты, закристаллизовывающиеся при стоянии в холодильнике. Перекристаллизовывают из 50% этилового спирта или воды.

Таблица 4



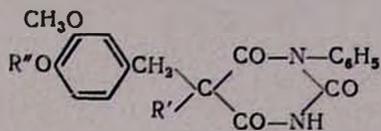
R'	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм.и	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %			
							С		Н	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	74,1	168—170/2	*	—	68,30	68,02	7,52	7,27
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	76,9	172—174/2	*	—	69,00	69,21	7,35	7,74
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	82,8	185—187/7	1,5252	1,0598	71,08	71,24	8,00	8,16
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	75,7	188—190/2	1,5030	1,0345	70,92	71,16	8,41	8,53
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	75,9	195—197/4	1,5242	1,0842	71,30	70,89	7,22	7,32
CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	53,5	200—202/6	*	—	64,74	64,25	7,45	7,18
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	66,6	192—195/3	*	—	65,30	65,53	7,28	7,61
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	70,0	208—210/8	1,5132	1,0740	66,35	66,64	8,08	7,99
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	71,2	212—215/6	1,5068	1,0686	67,38	67,64	8,10	8,33
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	68,2	215—217/7	*	—	67,65	67,18	6,91	7,24

\* Вязкие вещества.

*1-Метил-2-(*p*-метоксифенил)этилпенициллины.* К раствору 4,3 г (0,02 моля) хлорангидрида 2-метил-3-(*p*-метоксифенил)пропионовой кислоты в 40 мл абс. ацетона добавляют при перемешивании в течение 15 мин. смесь растворов (0,02 моля) 6-АПК в 50 мл абс. ацетона и 5 г NaHCO<sub>3</sub> в 90 мл воды. Перемешивают 4 часа, оставляют на ночь и экстрагируют эфиром. К водному слою добавляют 50 мл чистого эфира, подкисляют 1*n* соляной кислотой до pH 2—3 и водный слой экстрагируют эфиром. Экстракт промывают ледяной водой, сушат над сернокислым натрием в течение часа и подщелачивают 8% раствором бикарбоната натрия до pH 7,0. Водный слой экстрагируют эфиром и леофилизируют. Получаются натриевые соли пенициллинов. Часть эфирного раствора после подщелачивания упаривают в вакууме и полученный пенициллин используют для хроматографии, ИК спектроскопии и анализов (табл. 6).

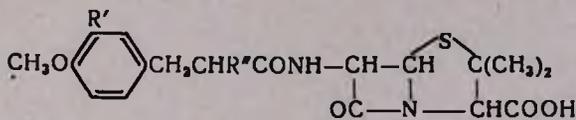
*Биологический эксперимент.* Антибактериальную активность пенициллинов определяют методом двукратных серийных разведений на мясопептонном бульоне (pH 7,2—7,4) при микробной нагрузке 20 млн. микробных тел в мл. Определялись минимальные концентрации пенициллинов, вызывающие полную задержку роста микроорганизмов.

Таблица 5



R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	61,9	189—190	63,42	64,39	5,63	5,12	7,79	7,90
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54,1	131—132	64,79	65,20	6,20	5,47	7,30	7,60
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	64,3	179—180	66,26	65,97	6,02	5,80	7,34	7,32
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	59,4	153—155	66,45	66,65	6,02	6,10	6,85	7,06
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	51,7	196—198	67,20	67,31	6,42	6,38	6,42	6,82
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	49,3	150—151	67,02	66,99	6,20	5,85	6,65	7,05
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	69,4	155—156	65,05	65,20	5,40	5,47	7,31	7,60
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	76,8	160—161	65,62	65,97	5,60	5,80	7,10	7,32
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	67,5	145—146	65,50	66,65	6,00	6,10	7,00	7,06
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54,5	162—164	67,20	67,31	6,21	6,38	6,61	6,82
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	75,0	173—174	68,15	67,90	6,32	6,64	6,62	6,59
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58,2	118—120	67,16	67,63	6,15	5,92	6,72	6,86

Таблица 6



R''	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %				R <sub>f</sub>
					N		S		
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	40,0	98—99	6,40	7,12	8,00	8,16	0,60
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	53,3	72—74	6,76	6,89	7,53	7,88	0,58
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	32,1	89—90	6,50	6,66	7,20	7,62	0,68
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	61,0	99—100	6,02	6,45	7,10	7,38	0,65
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	58,3	73—74	6,67	6,69	8,04	7,66	0,62
CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	58,0	74—75	7,00	6,68	8,01	7,59	0,52
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	42,8	82—83	6,28	6,41	7,31	7,36	0,48
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	52,1	101—102	6,25	6,23	7,08	7,12	0,57
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	49,3	64—65	6,32	6,08	7,58	6,91	0,61
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	56,3	70—72	6,35	6,25	7,84	7,15	0,67

Испытание проводили сравнительно с натриевой солью бензилпенициллина [4]. Для определения степени гидролиза пенициллинов пенициллиназой *Vac. licheniformis* 749/c применили йодометрический метод. Гидролиз проводили в буферном растворе (рН 6,8—7,0) при 37°. Исходная концентрация пенициллинов 2000 ед/мл. Определяли количество пенициллина в единицах действия, инактивированные 1 ед. пенициллиназы за 1 час. [6]

## ԿԵՆՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՏԵՂԱԿԱՎԱՎԱԾ ՄԱՂՈՆԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ս. ՉԱԶԻՐԵԿՅԱՆ, ՅՈՒ. Չ. ՏԵՐ-ՉԱԽԱՐՅԱՆ, Գ. Մ. ԳԱՐՈՆԻԿՅԱՆ Ե Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ալկիլ-, ալիլ-3-մեթօքսի-4-ալկօքսիբենզիլ մալոնաթին էսթերների հիման վրա սինթեզված են համապատասխան բարբիտուրատները, Ստացված են նաև 2-ալկիլ-3-(3-մեթօքսի-, 3, 4-դիմեթօքսիֆենիլ)պրոպիոնական թթուներ, որոնց քլորանհիդրիդների հետ 6-ԱՊԿ փոխազդամար սինթեզված են պենիցիլինները, Ուսումնասիրված են բարբիտուրատների հակացնցումային և մուտագեն, իսկ պենիցիլինների՝ հակամիկրոբային հատկությունները:

## SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS ON THE BASIS OF SUBSTITUTED MALONATES

A. S. HAJIBEKIAN, I. Z. TER-ZAKARIAN, G. M. PARONIKIAN and E. A. MARGARIAN

On the basis of alkyl-, allyl-3-methoxy-, 4-alkoxy malonates and 2-alkyl-3 (3-methoxy; 3,4-dimethoxyphenyl)propionic acids the corresponding barbiturates and penicillins have been synthesized.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, А. С. Аджибекян, Арм. хим. ж., 9, 834 (1971).
2. E. R. Shepard, J. F. Noth, J. Am. Chem. Soc., 72, 4364 (1950).
3. О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 371 (1962).
4. А. Л. Мнджоян, М. Г. Цинкер, Э. С. Мкртчян, Ю. З. Тер-Захарян, Ш. Г. Оганян, Хим. фарм. ж., 3, 5 (1970).
6. Ю. З. Тер-Захарян, Ш. Г. Оганян, Антибиотики, 1, 11 (1971).
5. Г. М. Пароникян, Л. Г. Акоюн, Генетика, 7, 113 (1971).

**АРУТЮН АСАТУРОВИЧ АРОЯН**

Химическая общественность нашей республики понесла тяжелую утрату. Полный трудовой энергии и энтузиазма, безвременно ушел из жизни один из лучших химиков нашей республики, заведующий сектором гетероциклических соединений Института тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна АН Армянской ССР, доцент кафедры органической химии Ереванского государственного университета—Арутюн Асатурович Ароян.



А. А. Ароян родился в 1919 г. в городе Айди Западной Армении. Среднее образование получил в Ленинакане. В 1936 г. поступил на химический факультет Ереванского государственного университета, который окончил с отличием в 1941 г. В том же году он приступил к преподавательской работе в Ленинаканском педагогическом институте, откуда в 1944 г. был призван в Советскую армию. После демобилизации из армии в августе 1946 г. Ароян работает ассистентом на кафедре органической химии Ереванского государственного университета. Занимаясь под руководством академика А. Л. Мнджояна исследованием путей синтеза антигистаминных соединений, он успешно защитил в 1951 г. диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук. В 1955 г. А. А. Ароян переходит на работу в Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР. В том же году ему были присвоены ученые звания доцента и старшего научного сотрудника. В 1959 г. в ИТОХ был создан сектор гетероциклических соединений № 2, научным руководителем которого А. А. Ароян был до последних дней своей жизни.

Насыщенной и многосторонней была научная деятельность А. А. Арояна. Одно из основных направлений его работы—глубокое и систематическое изучение реакции хлорметилирования, явившееся значительным вкладом в химию как ароматических, так и гетероциклических соединений. На основе этих исследований были разработаны методы получения ряда биологически активных соединений, в том числе бис-( $\beta$ -хлорэтил) аминов, пиримидинов и пуринов. Они были обобщены в докторской диссертации, которую А. А. Ароян успешно защитил в 1972 г. В настоящее время в институте продукты хлорметилирования широко применяются при получении противоопухолевых, антибактериальных, гипотензивных, гипогликемических препаратов. Не менее интересны также совместные исследования А. А. Арояна с зарубежными учеными по определению конфигурации метиланабазина, анатабина и метиланатабина, проведенные в Чехословакии в 1960 г.

Обладая глубокой теоретической подготовкой и большим опытом экспериментальной работы, он вырастил и воспитал плеяду квалифицированных химиков, ныне успешно работающих как в Институте тонкой органической химии, так и во многих других научно-исследовательских институтах и промышленных предприятиях.

А. А. Ароян автор более ста научных работ. Им получено около двадцати авторских свидетельств. Под его руководством создано 3 новых лекарственных препарата, один из которых проходит клинические испытания. Он был редактором сборника «Синтезы гетероциклических соединений» и активным членом редколлегии «Армянского химического журнала».

Свою научную деятельность А. А. Ароян сочетал с плодотворной педагогической работой. В течение долгих лет он был одним из авторитетных и любимых студентами преподавателей кафедры органической химии Ереванского государственного университета.

Принципиальный коммунист, замечательный ученый, глубоко преданный науке, прекрасный товарищ, требовательный к себе и к другим, он снискал любовь и уважение коллектива института и всей химической общественности.

Арутюн Асатурович Ароян был человеком исключительной честности, скромности, чистоты и благородства. Таким он останется навсегда в памяти всех, кто имел счастье общаться с ним.

Т. Р. ОВСЕПЯН

ԸՅգհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Դագարյան Կ. Գ., Դարիբյան Թ. Ա., Գրիգորյան Ռ. Ռ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Գաղային ֆազուս ստացված ացետիլենային և ացետիլպերօքսիդային ազդեկալների հայտնաբերում և Գրի մեթոդով . . . . . 363

Սոյան Ռ. Վ., Բեյլերյան Ն. Մ., Պոստոլայան Ս. Ս., Մարմարյան Գ. Ա. — Զուրմեթանոլային հոմոգեն լուծույթներում վինիլացետատի պոլիմերման միջանի օբինաչափություններ . . . . . 368

Անօրգանական և ամալիսիկ բիմիա

Շապոշնիկովա Գ. Ն., Գալֆայան Ն. Գ. — Ցերեռուսի (IV) ամպերաչափական տիտրում ցիսսահինով . . . . . 373

Մուշոբյան Ա. Վ., Կսիպոբերիդի Վ. Խ., Խաչատուրյան Կ. Է. — Գրոպաբիլիային սպիրտի տատանողական սպեկտրները . . . . . 377

Ավանեսովա Գ. Ա., Ավոյան Հ. Լ., Հարությունյան Է. Հ. — 1,4-Դիմեթօքսի-5,6-դիհիդրո-7H-10BΓ-բենզոլ(C)հարբազրի սինթեզ և սենսիվիզացիայի հետազոտություն . . . . . 385

Պետրոսյան Ռ. Ա., Բաղդասարյան Ռ. Վ., Օրդուխանյան Կ. Ա. — Ֆենիլ-β-նաֆթիլամինով կալունացված պոլիբրոպրենի լույսային ձեռացման սպեկտրագիտական հետազոտություն . . . . . 389

Օրգանական բիմիա

Գևորգյան Ա. Հ., Բաղանյան Շ. Հ., Առաքելյան Ա. Ս. — Հալոգենօրգանական միացությունների ռեսակցիաներ, Ցետրահիդրոպերանների սինթեզ ալիլհալոգենիդների, բիս-բրոմիդների և ցինկի փոխազդամբ . . . . . 394

Բաղանյան Շ. Հ., Ոսկանյան Մ. Գ., Խուրդյան Գ. Գ., Աղաբաբյան Ռ. Գ. — Զհագեցած միացությունների ռեսակցիաներ, XIII. Վինիլ- և բուտադիենիլացետիլենային հալոգենիդներում ամիններով հալոգենի անոմալ տեղակալում . . . . . 401

Ավետիսյան Ա. Ա., Հովսեփյան Գ. Գ., Դանդյան Մ. Տ. — Ուսումնասիրություն չհագեցած լակտոնների ընդամասնում, XXIII. 4-հարբեթօքսի-6-բրոմ-6,6-տրիպլիլ-5,6-դիհիդրոպիրոն-2-ների սինթեզ . . . . . 408

Մարգարյան Է. Ա., Ասծատրյան Լ. Ս., Մարգարյան Ս. Ս. — Արիլալիլամինների ածանցյալներ, VI. N-Արիլալիլտեղակալված միջանի ֆենիլէթիլամինների սինթեզ և կենսաբանական հատկությունները . . . . . 411

Վարդանյան Ս. Հ., Քոստանյան Հ. Հ., Բաղդասարյան Մ. Ռ., Մաղակյան Վ. Ն. — 2,2-Դիմեթիլ-4-դիպլիլիլամինա-4-ցիտանտրահիդրոպիրանների սինթեզ ու փոխարկումներ . . . . . 417

Հակոբյան Տ. Ռ., Խաչատրյան Ռ. Մ., Վարդանյան Ս. Հ. — Զհագեցած միացությունների բիմիա: XXXIV. Զսեղակալված և N-տեղակալված 5-մեթիլ-3-օքսոհեքսեն-4,1-դիթիոկարբամինաթթվի էսթերների փոխազդու թիոմիդանյութի և դիէթիլամինի հետ . . . . . 424

**Հարյան Հ. Ա.** Մելիք-Օհանջանյան Ռ. Գ., Խաչատրյան Վ. Է., Միրզայան Ռ. Գ. — Գրիմիդինի ածանցյալներ, XXXIV. Միջանի 4-տեղակալված 2-(4'-ալիլօքսիբենզիլ)-6-մեթիլպիրիմիդինների սինթեզ . . . . . 428

Հաջիբեկյան Ա. Ս., Տեր-Զաքարյան Յու. Զ., Պարոնիկյան Գ. Մ., Մարգարյան Է. Ա. — Կենսաբանողեն ալկալի միացությունների սինթեզ տեղակալված մալոնային էսթերների հիման վրա . . . . . 434

Խ Ե Ր Ո Յ Ի Կ Ա

**Հ. Ա. Հարոյան** . . . . . 441

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Газарян К. Г., Гариббян Т. А., Григорян Р. Р., Налбандян А. Б.</i> — Обнаружение методом ЭПР ацетильных и ацетилперекисных радикалов, вымораживаемых из газовой фазы . . . . .	363
<i>Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Постолакян С. С., Мармарян Г. А.</i> — Некоторые закономерности полимеризации винилацетата в водно-метанольных гомогенных растворах . . . . .	368

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>Шапошникова Г. Н., Галфаян Н. Г.</i> — Амперометрическое титрование цетрия (IV) цистеном . . . . .	373
<i>Мушегян А. В., Ксиптеридис В. Х., Хачатурян К. Э.</i> — Колебательные спектры молекулы пропаргилового спирта . . . . .	377
<i>Аванесова Д. А., Авоян Р. Л., Арутюнян Э. Г.</i> — Синтез и рентгеноструктурное исследование 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н—10В-бензо(с)карбазола . . . . .	385
<i>Петросян Р. А., Багдасарян Р. В., Ордухьян К. А.</i> — Спектроскопическое исследование светового старения полихлоропрена, стабилизированного фенил-β-нафтиламинои . . . . .	389

## Органическая химия

<i>Геворкян А. А., Баданян Ш. О., Аракелян А. С.</i> — Реакции галогенорганических соединений. Синтез тетрагидропиранов взаимодействием аллилгалогенидов с бис-хлорметилловым эфиром и цинком . . . . .	394
<i>Баданян Ш. О., Восканян М. Г., Худоян Г. Г., Агабабян Р. Г.</i> — Реакции непредельных соединений. XII. Аномальное замещение галогена аминами в винил- и бутадииенилацетиленовых галогенидах . . . . .	401
<i>Аветисян А. А., Акоюн К. Г., Дангян М. Т.</i> — Исследование в области ненасыщенных лактонов. XXIII. Синтез 4-карбэтокси-5-бром-5,6,6-триалкил-5,6-дигидропиранов-2 . . . . .	408
<i>Маркрян Э. А., Асатрян Л. Е., Маркрян С. Е.</i> — Производные арилалкиламинов. VI. Синтез и биологические свойства некоторых арилалкилзамещенных фенилэтиламинои . . . . .	411
<i>Вартанян С. А., Тосунян А. О., Багасарян М. Р., Мадакян В. Н.</i> — Синтез и превращения 2,2-диметил-4-диалкиламино-4-циантетрагидропиранов . . . . .	417
<i>Акоюн Т. Р., Хачатрян Р. М., Вартанян С. А.</i> — Химия непредельных соединений. XXXIV. Взаимодействие незамещенного и N-замещенных 5-метил-3-оксогексен-4,1-овых эфиров дитиокарбаминовых кислот с тиомочевинной и диэтиламинои . . . . .	424
<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;"><i>Ароян А. А.</i></span> , <i>Мелик-Оганджян Р. Г., Хачатрян В. Э., Мирзоян Р. Г.</i> — Производные пиримидина. XXXIV. Синтез некоторых 4-замещенных 2-(4-алкоксбензил)-6-метилпиримидинои . . . . .	428
<i>Аджибекян А. С., Тер-Захарян Ю. Э., Пароникян Г. М., Миркрян Э. А.</i> — Синтез биологически активных соединений на основе замещенных малоновых эфиров . . . . .	434

## Х р о н и к а

<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;"><i>А. А. Ароян</i></span> . . . . .	441
--	-----

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

<i>Gazarian K. G., Gharibian T. A., Grigorian R. R., Nalbandian A. B.</i> —ESR Observation of Acetyl and Acetylperoxide Radicals in Gasephase Reaction at 77°K . . . . .	363
<i>Eghoyan R. V., Beylerian N. M., Postolakian S. S., Marmarian G. A.</i> —Polymerization of Vinylacetate in Methanol-Water Homogenous Solutions . . . . .	368

## Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Shaposhnicova G. N., Galfayan N. G.</i> —Amperometric Determination of Cerium by Cysteine . . . . .	373
<i>Musheghyan A. W., Ksypterids W. Ch., Khachaturlan K. E.</i> —The Vibrational Spectra of Propargylic Alcohol . . . . .	377
<i>Avanessova D. A., Avoyan H. L., Harutyunian E. H.</i> —Synthesis and X-Ray Structure Analysis of 1,4-Dimethoxy-5,6-Dihydro-7H—10Br-benzo(c)-Carbazol . . . . .	383
<i>Petrosian R. A., Baghdassarian R. V., Ordukhantian K. A.</i> —Spectroscopic Study of Aging of Phenyl-β-Naphthylamine Stabilized Polychloroprene . . . . .	379

## Organic Chemistry

<i>Gevorglan A. H., Badantan Sh. H., Arakellian A. S.</i> —The Reactions of Haloorganic Compounds. The Synthesis of Tetrahydropyrans by the Interaction of Allyl Halides, bis-chloromethyl Ether and Zinc . . . . .	391
<i>Badantan Sh. H., Voskantan M. G., Khuodoyan G. G., Aghababian R. G.</i> —Reactions of Unsaturated Compounds. XII. Abnormal Substitution of Halogen by Amines in the Vinyl- and Butadienylacetylenic Halides . . . . .	401
<i>Avetisssian A. A., Hakobian K. G., Danghtan M. T.</i> —Study of Unsaturated Lactones. XXIII. The Synthesis of 4-Carboethoxy-5-brom 5,6,6-Trialkyl-5,β-Dihydropyrone-2 . . . . .	408
<i>Margarlian E. A., Ascatrlian L. E., Margarlian S. E.</i> —Arylalkylamine Derivatives . . . . .	411
<i>Vartanian S. H., Tossuntan H. H., Baghdassarian M. R., Madaktan V. N., Vlassenco E. V., Azilvian A. A.</i> —Synthesis and Some Reactions of 2,2-Dimethyl-4-Dialkylamino-4-Cyanotetrahydropyrans . . . . .	417
<i>Hakoptian T. R., Khatchatourian R. M., Vardanian S. H.</i> —The Interaction of Thiourea and Diethylamine with Unsubstituted and N-Substituted Esters of 5-Methyl-3-Oxohexene-4,1-Dithiocarbamic Acids . . . . .	424
<b>Haroyan H. A.</b> , <i>Melk-Ohanjanian R. G., Khachatrlan B. E., Mirzoyan R. G.</i> —Pyrimidine Derivatives. XXXIV. Some 4-Substituted 2-(4'-Alkoxymethyl)-6-methylpyrimidines . . . . .	428
<i>Hajtbekian A. S., Ter-Zacharian I. Z., Paroniklan G. M., Margarlian E. A.</i> —Synthesis of Biologically Active Compounds on the Basis of Substituted Malonates . . . . .	434

## Chronicle

<b>H. A. Haroyan</b> . . . . .	441
--------------------------------	-----