

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Կ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելիքոսյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաջյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Իրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бадамян (зам. главного редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (глав. редактор),
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Мантяшян, Э. А. Маркарян,
Г. Т. Мартиросян, Л. Г. Мелконян, В. А. Мнацаканян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), Г. А. Чхаджян,

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Бареквмутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.538.141+678.71

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА,
ПОЛУЧЕННОГО ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СТИРОЛА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Г. А. КАЗАРЯН, Ю. Г. КРЕЙНДЛИН и Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 9 I 1973

Методом гель-проникающей хроматографии и теоретическим путем рассчитано молекулярно-весовое распределение «живого» полистирола, полученного катионной полимеризацией в условиях электродиализа.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Большую информацию о полимере и механизме его образования дает функция распределения по молекулярным весам.

Функция распределения целиком определяется совокупностью элементарных реакций полимеризационного процесса и может быть установлена теоретически лишь для простых случаев. Отсюда следует, что анализ функции распределения полимерных молекул, полученных в определенных условиях, может дать некоторые сведения о механизме полимеризации.

Экспериментальная часть

Полимеризация стирола проводилась в трехкамерном электродиализаторе [1].

В центральной и катодной камерах в качестве среды использовали насыщенные растворы солей NH_4ClO_4 и NR_3HClO_4 в CH_3NO_2 . В анодную камеру помещали раствор катализатора в CH_3NO_2 . Камеры отделены друг от друга целлофановыми мембранами. При подаче на электроды напряжения постоянного тока анионы и катионы из центральной камеры переходят в анодную и катодную камеры, соответственно.

Напряжение постоянного тока подавалось на электроды с помощью стабилизирующего выпрямителя типа ВС-22 и УИП-1. Молекулярно-весовое распределение полистирола определяли с помощью гель-хроматографа модели 200 фирмы «Waters Associates» США. Колонки для

фракционирования полимеров были заполнены полистирольным гелем с проникающей способностью $0,8 \cdot 10^2 - 10^2$, $3,5 \cdot 10^2 - 7 \cdot 10^2$, $7 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$, $5 \cdot 10^3 - 1,5 \cdot 10^4$, $5 \cdot 10^4 - 1,5 \cdot 10^5$, $7 \cdot 10^5 - 10^6$. Растворителем служил *o*-дихлорбензол. Рабочая температура— 135° , скорость элюирования— 1 мл/мин . Концентрация растворов полистирола была в пределах $0,05 - 0,15 \text{ вес. \%}$ (в зависимости от мол. веса), объем пробы— 2 мл .

Для предупреждения окисления в процессе растворения применялся антиокислитель ирганокс 1010. Для калибровки использовали узкие фракции полистирола $\left(\frac{M_w}{M_n} = 1,01\right)$ фирмы „Waters Associates“ США.

Перед опытом предварительно высушенный стирол перегонялся в вакууме. Испытанием на полноту осушки являлась реакция с безводным хлористым алюминием—хорошо высушенный стирол не дает реакции. Показатель преломления стирола n_D 1,5464.

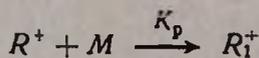
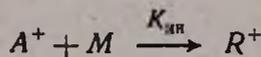
Очистка нитрометана проводилась по следующему методу. Исходный нитроалкан трижды промывали в делительной воронке, энергично встряхивая его с раствором, содержащим по 25 г бикарбоната и бисульфата натрия в 1 л воды и взятом в количестве 20% веса нитрометана.

Таким же образом нитрометан трижды промывали 5% водным раствором серной кислоты и трижды водой. Промытый нитрометан оставляли над безводным сульфатом магния в течение нескольких дней, затем фильтровали и оставляли над прокаленным хлористым кальцием.

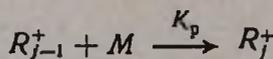
Перед использованием реактив перегоняли на 1-метровой колонке с металлической насадкой, отбирая фракции, отвечающие температуре кипения чистого нитрометана ($100,5 - 101^\circ$). Перегнанный нитрометан держали над молекулярными ситами. Показатель преломления n_D 1,3819, а уд. электропроводность— $6,5 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

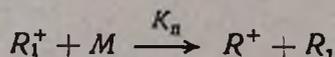
Основные элементарные акты процесса полимеризации в описанных условиях следующие:



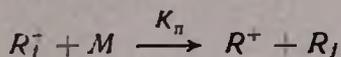
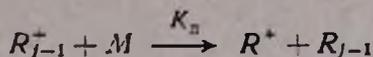
.....



.....



.....



.....

Здесь $K_{ин}$, K_p , K_n — соответственно константы иницирования, роста и передачи цепи на мономер.

Активность всех катионов принимаем одинаковой. Тогда скорость изменения концентрации R^+ , R_1^+ , R_2^+ и R_j^+ во времени t описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[R^+]}{dt} = V_{ин} - K_p [M] [R^+] + K_n [M] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j^+] \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[R_1^+]}{dt} &= K_p [R^+] [M] - (K_p + K_n) [R_1^+] [M] \\ \frac{d[R_2^+]}{dt} &= K_p [R_1^+] [M] - (K_p + K_n) [R_2^+] [M] \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{d[R_j^+]}{dt} &= K_p [R_{j-1}^+] [M] - (K_p + K_n) [R_j^+] [M] \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Суммируя (1) и (2), получаем дифференциальное уравнение, решая которое, находим:

$$\sum_{j=0}^{\infty} [R_j^+] = V_{ин} t \quad (3)$$

Здесь $V_{ин}$ — скорость иницирования.

Для того, чтобы построить теоретическую кривую распределения по молекулярным весам, нужно было найти решение дифференциальных уравнений (1) и (2), которое оказалось равным:

$$[R^+] = ht + \frac{b}{a^2} (1 - e^{-at}) \quad (4)$$

$$[R_1^+] = ht \frac{m}{a} + \left(\frac{bm}{a^3} - \frac{hm}{a^2} \right) (1 - e^{-at}) - \frac{bm}{a^2} t e^{-at} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} [R_2^+] &= ht \left(\frac{m}{a} \right)^2 + \left(\frac{bm^2}{a^4} - \frac{2hm^2}{a^3} \right) (1 - e^{-at}) - \\ &- m \left(\frac{bm}{a^3} - \frac{hm}{a^2} \right) e^{-at} t - \frac{bm^2}{a^2} e^{-at} \frac{t^2}{2} \end{aligned} \quad (6)$$

.....

$$[R_j^+] = \left(\frac{m}{a}\right)^j \left(ht + \frac{b}{a^2} - j \frac{h}{a}\right) - \left(\frac{m}{a}\right)^j e^{-at} \times \\ \times \sum_{z=0}^j \left[\frac{b}{a^2} - \frac{(j-z)h}{a} \right] \frac{(at)^z}{z!}, \quad (7)$$

где $a = (K_p + K_n)[M]$; $b = V_{\text{ин}} \cdot K_p [M]$; $m = K_p [M]$; $h = \frac{K_n}{K_p - K_n} V_{\text{ин}}$.

Можно показать, что при

$$j \rightarrow \infty \lim [R_j^+] = 0 \quad (8)$$

Из формулы (7) видно, что для $j \leq 300$ члены, содержащие e^{-at} , настолько малы, что ими можно пренебречь. В итоге для расчета можно пользоваться формулой:

$$[R_j^+] = \left(\frac{m}{a}\right)^j \left(ht + \frac{b}{a^2} - j \frac{h}{a}\right) \quad (9)$$

Или окончательно:

$$\frac{[R_j^+]}{\sum_{j=0}^{\infty} [R_j^+]} = \left(\frac{K_p}{K_p + K_n}\right)^j \left(\frac{K_n}{K_p + K_n} + \frac{K_p}{[M]t(K_p + K_n)^2} - \frac{K_n \cdot j}{[M]t(K_p + K_n)^2} \right) \quad (10)$$

Это уравнение представляет собой искомую функцию распределения «живых» полимерных молекул по длине цепи j . Результаты расчета по формуле (10) приведены в таблице. Значение константы K_n взято из работы [2].

Таблица
Молекулярно-весовое распределение «живого»
полистирола по данным гель-хроматографии
и теоретическим расчетам

j	$\frac{[R_j^+]}{\sum_0^{\infty} [R_j^+]}$ экспериментальное	$\frac{[R_j^+]}{\sum_0^{\infty} [R_j^+]}$ теоретическое
15	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$
25	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$
50	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-3}$
100	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$
125	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$9,60 \cdot 10^{-4}$
250	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$
300	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \cdot 10^{-5}$

Как видно из таблицы, при больших j расчетные и экспериментальные данные сходятся. Несоответствие при малых j можно объяснить некоторыми потерями низкомолекулярных фракций во время эксперимента.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы: методом гель-проникающей хроматографии рассчитано молекулярно-весовое распределение полистирола, полученного катионной полимеризацией стирола в условиях электродиализа; теоретически выведена функция молекулярно-весового распределения. При сопоставлении результатов, полученных теоретически и экспериментально, можно сделать вывод о правильности предложенной схемы процесса полимеризации.

ՊՈԼԻՍՏԻՐՈԼԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՌԱՑԻՆ ԲԱՇԽՈՒՄ, ՍՏԱՑՎԱԾ
ԷԼԵԿՏՐՈԴԻԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ՍՏԻՐՈԼԻ ԿԱՏԻՈՆԱՑԻՆ
ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՅՈՎ

Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Գ. ԿՐԵԻՆԴԼԻՆ և Ֆ. Ս. ԴՅԱՉԿՈՎՍԿԻ

Ուսումնասիրված է «կենդանի» պոլիստիրոլի մոլեկուլա-կշռային բաշխումը, որը ստացվել է ստիրոլի կատիոնային պոլիմերիզացիայով հոսքային սիստեմում:

Գել-թափանցիկ ջրոմատոգրաֆիայով դուրս է բերված միջին թվային մոլեկուլային բաշխումը՝ պոլիմերային մոլեկուլների կոնցենտրացիայի կախումը նրանց երկարութունից:

Հաշվի առնելով շղթայի փոխանցումը մոնոմերի վրա, տեսականորեն դուրս է բերված մոլեկուլա-կշռային բաշխման ֆունկցիան:

Առաջարկված է հոսքային սիստեմում ստիրոլի կատիոնային պոլիմերիզացիայի մեխանիզմը:

MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYSTYRENE,
OBTAINED BY THE STYRENE CATIONIC POLYMERISATION
DURING ELECTRODYALYSIS

H. A. GHAZARIAN, Yu. G. KREINDLIN and F. S. DYACHKOVSKY

The molecular-weight distribution of „living“ polystyrene obtained by the styrene cationic polymerisation during dialysis has been studied. The dependence of average number molecular weight from the chain length „ j “ was found by the method of gel-penetration chromatography. The molecular-weight distribution function is theoretically determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Казарян Г. А., Дьячковский Ф. С., Ениколопан Н. С., Высокомол, соед., 7, 1314 (1966).
2. D. G. Pepper, Proc. Chem. Soc., 1961, 200.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА ПОДАЧЕЙ АНТИ-ОКСИДАНТА В ЭМУЛЬСИОННУЮ СИСТЕМУ

Л. Г. МЕЛКОНЯН, С. С. АВАКЯН и С. Ш. ЯВРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 13 XII 1973

На примере эмульсионной полимеризации хлоропрена показано, что введение стабилизатора [2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенола)—2246] в мономерную фазу перед началом полимеризации приводит к подавлению роста молекулярного веса полимера на коэчном этапе процесса, к увеличению конверсионного предела стационарного этапа и образованию полностью растворимого в бензоле и обрабатываемого полимера при концентрациях 2246 от 0,1 до 0,5% на мономере.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Изучение закономерностей стабилизации полимеров и увеличение срока службы изделий на их основе является одним из кардинальных вопросов полимерной химии.

Установление закономерностей выбора подходящих стабилизаторов, их концентрации и способа введения таковых в полимерную массу имеет большое научное и прикладное значение. Увеличение стабильности эластомеров и изделий на их основе равноценно увеличению производительности действующих заводов без дополнительных затрат. Тут весьма важным фактором является не только экономия сырья (мономера, эмульгатора, регулятора и т. д.) и рабочей силы, но и соответствующего оборудования и промышленной воды.

Стабилизация синтетических каучуков сопряжена с рядом затруднений, обусловленных высоконепредельностью их макромолекул. В связи с этим сразу же после окончания полимеризации в систему вводится значительное количество (более 1,5% на полимер) стабилизирующего агента. Достаточно полные сведения о стабилизации полимеров приведены в обзорах [1—3].

Стабилизаторы синтетических каучуков должны удовлетворять следующим требованиям [1]: а) хорошо растворяться в каучуке и органических растворителях, применяемых для введения стабилизатора в каучук, б) обеспечить сохранение свойств каучука от момента синтеза до момента изготовления изделий, а также минимальное изменение свойств каучука в процессе термической и термохимической переработки, в) обладать минимальной летучестью.

Анализ данных по существующим методам стабилизации эластомеров, синтезируемых эмульсионной полимеризацией, а также данных по ингибированию вторичных реакций, протекающих преимущественно в полимерно-мономерных (ПМ) частицах [4], дают основание полагать, что эффективность стабилизации можно значительно увеличить введением антиоксиданта в полимер не после завершения полимеризации и формирования латексных частиц, а по ходу формирования макромолекул в латексных частицах. Такой способ создаст условия равномерного рас-

пределения молекул стабилизатора в массе эластомера, в определенной мере предотвратит и побочные реакции, протекающие в объеме ПМ частиц и значительно упростит технологию процесса стабилизации. Необходимо учесть, что применяемые стабилизаторы должны обладать большим сродством к объему ПМ частиц и малым—к слоям эмульгатора, т. е. к основной зоне эмульсионной полимеризации [4—5].

На примере эмульсионной полимеризации хлоропрена нам хотелось изучить закономерности влияния концентрации одного из стабилизаторов, применяемых в промышленности, на скорость и степень полимеризации хлоропрена.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В настоящее время полихлоропреновые каучуки стабилизируются введением стабилизатора в латекс после завершения процесса полимеризации. Такой метод, очевидно, не может обеспечить равномерность распределения стабилизирующего агента по всему объему полимерных (латексных) частиц. В связи с этим, исходя из современной модели мицеллярно-эмульсионной полимеризации [6], мы решили ввести стабилизатор 2246 [2,2-метилтен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол)] в мономерную фазу перед началом полимеризации. Здесь мы исходили из представления о том, что 2246, обладая большим сродством к объему ПМ частиц и малым—к слоям эмульгатора, будет мигрировать в латексные частицы по ходу их формирования, равномерно распределяясь по всему ее объему.

Эмульсионную полимеризацию проводили при $40 \pm 1^\circ$ в 3-литровой колбе, в атмосфере воздуха по рецепту (в вес. ч.)

Хлоропрен	100,0
<i>трет</i> -Додецилмеркаптан	1,0
Канифоль	4,0
2246 переменное количество от 0,1 до	0,5
В о д а	135,0
Эмульгатор — алкилсульфонат натрия (средний состав $C_{15}H_{31}SO_3Na$)	2,0
Едкий натр	0,3
Инициатор — $K_2S_2O_8$	0,6
20% раствор аммиака	2,0 мл

Степень конверсии по ходу полимеризации определялась весовым методом. Пробы полихлоропрена выделялись этиловым спиртом, содержащим такое количество 2246, которое составляло бы суммарно 1% по мономеру. Образцы полимера высушивались при 50° и остаточном давлении 100 мм рт. ст. Средневязкостные молекулярные веса $[M_v]$ рассчитывались по формуле [7]:

$$[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,7}$$

Данные измерений приведены в таблице и на рисунке.

Таблица

% конверсии	$M_2 \cdot 10^{-3}$ при концентрации 2246 в мономерной фазе, %					
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
65	378	372	364	344	331	323
98	513 гель 5—10%	554	498	463	441	427

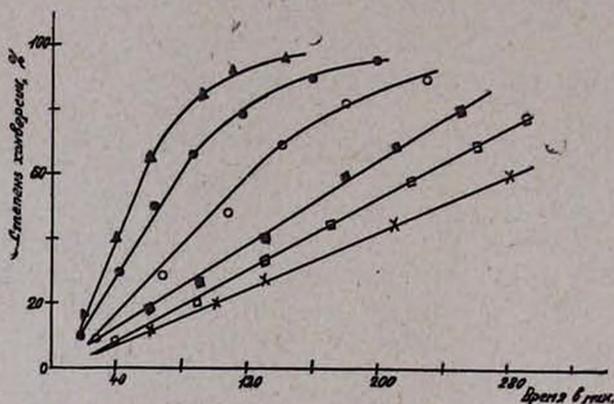


Рис. Выход полимера во времени при концентрациях 2246 в мономерной фазе, %: Δ — 0,0; \bullet — 0,1; \circ — 0,2; \blacksquare — 0,3; \square — 0,4; \times — 0,5.

Из данных таблицы видно, что введение стабилизатора в мономерную фазу приводит к подавлению роста молекулярного веса полимера на конечном этапе процесса. Кроме того, по всему ходу полимеризации молекулярные веса образцов мало изменяются и всегда образуется полностью растворимый в бензоле полимер. Увеличение концентрации стабилизатора в мономерной фазе приводит к малому уменьшению молекулярного веса полимера. Это говорит о том, что 2246 преимущественно просачивается в объем ПМ частиц, парализуя вторичные реакции, а небольшая часть его остается в гидрофильном участке слоя эмульгатора, реагируя с молекулами инициатора и первичными радикалами. Последнее обстоятельство, очевидно, приводит к соответствующему уменьшению скорости иницирования и числа полимеризационных ячеек (ПЯ). Действительно, данные рисунка подтверждают это предположение — с ростом концентрации 2246 скорость полимеризации уменьшается. При этом конверсионный предел стационарного этапа увеличивается. Эти данные хорошо согласуются с уравнением скорости полимеризации [4], согласно которому

$$V = KXNi^{1/2} \left(\frac{C_n}{C_n + K_1 C_s} \right)^{0,5} \quad (1)$$

где K — константа скорости; X — число молекул инициатора, коллективно участвующих в элементарных актах; N — число самостоятельно действующих ПЯ в единице объема системы; i — число молекул эмульгатора в одной ПЯ; C_{ii} — концентрация инициатора; $C_e = iN$ — концентрация эмульгатора; $K_1 = 1/\alpha$, α — вероятность адсорбирования одной молекулы инициатора на поверхности ПЯ.

Поскольку во всех опытах C_{ii} и C_e практически постоянны, то из уравнения (1) следует, что уменьшение скорости полимеризации связано с уменьшением числа ПЯ в единице объема (N). Правда, уменьшение N приведет к пропорциональному увеличению i , однако при этом произведение $Ni^{1/\alpha}$ уменьшится, соответственно и скорость полимеризации.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՍՊՐԵՆԻ ԿԱՅՈՒՆԱՑՈՒՄԸ ՀԱՎԱՕՔՍԻԴԻԶԸ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՍԻՍՏԵՄ ՄՏՑՆԵԼՈՒ ՄԻՋՈՑՈՎ

Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՎԱԿՅԱՆ և Ս. Շ. ՅԱՎՐՅԱՆ

Քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերման օրինակի վրա ցույց է տրված, որ ակաօրսիդիչը (2,2-մեթիլեն-բիս-4-մեթիլ-6-իզոբրոտիլֆենոլը) 0,1—0,5 քանակներով պրոցեսի սկզբում մոնոմերի մեջ մտցնելով կարգավորվում է պոլիմերի մոլեկուլային կշիռը, հատկապես խորը փոխարկումների ժամանակ մեծանում է պոլիմերման պրոցեսի ստացիոնար տիրույթը, առաջանում է ամբողջությամբ բենզոլում լուծվող և հեշտ մշակվող պոլիմեր:

STABILIZATION OF POLYCHLOROPRENE BY MEANS OF AN ANTIOXYDANT INTRODUCED INTO THE EMULSION

L. G. MELKONIAN, S. S. AVAKIAN and S. Sh. YAVRIAN

It has been shown, that introduction of 2,2-methylene-bis-(4-methyl-6-tertiary butyl phenol) in the monomer phase, before the emulsion polymerization of chloroprene restrains the increasing tendency of molecular weight and brings about a rise of the degree of polymerization. The polymer obtained, when 0,1 to 0,3% antioxydant is used is found to be soluble in benzene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Б. Пиотровский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 279 (1966).
2. К. Б. Пиотровский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 242 (1966).
3. Н. М. Эмануэль, IV симп. «Полимеры 73», Варна, октябрь 1973, стр. 5.
4. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, I, III, 1970.
5. Л. Г. Мелконян, IV симп. «Полимеры 73», Варна, октябрь 1973, стр. 65.
6. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, Арм. хим. ж., 22, 873 (1969).
7. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.33

АДСОРБЦИОННОЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ
 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ НАТРИЕВЫХ
 ЕРЕВАНИТОВ С УМЕНЬШЕНИЕМ СОДЕРЖАНИЯ СОДЫ

М. Г. МАНВЕЛЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН и М. С. ГАСПАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 V 1973

Проведено адсорбционное и электронно-микроскопическое исследование структуры натриевого ереванита-25. Показано, что его скелет имеет бидисперсное строение—сочетание кристаллической структуры Na_2CO_3 с корпускулярной структурой кремнезема, покрытой содовой оболочкой. Уменьшение содержания соды в ереваните-25 (промывка водой) приводит к увеличению удельной поверхности (S) от 1,4 до 340 $\text{мг}^2/\text{г}$, полное удаление соды путем кислотной обработки повышает ее до 437 $\text{мг}^2/\text{г}$. Для подтверждения справедливости предложенного механизма формирования структуры натриевого ереванита-25 исследован ряд модельных образцов, полученных путем мокрого и сухого смешения кремнезема с содой.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 12.

Одним из продуктов комплексной переработки нефелиновых сиенитов по способу [1,2] является натриевый ереванит, представляющий собой смесь аморфного кремнезема с содой [1,5].

В настоящей работе проводится адсорбционное и электронно-микроскопическое исследование структуры натриевых ереванитов с различным содержанием соды. В качестве исходного образца был взят ереванит-25 опытно-заводского производства, последовательной промывкой которого производилось изменение соотношения кремнезема и соды. Снижение содержания Na_2CO_3 до 10% происходило достаточно легко и быстро, дальнейшее удаление соды требовало многократной промывки при длительной выдержке в воде. Таким путем было снижено содержание соды в ереванитах от 25 до 4,2%. Образец с меньшим содержанием соды удалось получить лишь после кислотной обработки (степень чистоты 10^{-3} % в пересчете на Na_2O). Все образцы после соответствующей подготовки [6] просматривались в электронном микроскопе. Величина S рассчитывалась из изотерм адсорбции криптона [7].

В таблице и на рис. 1 приведены характеристики исследуемых образцов и кривая зависимости S от процентного содержания соды.

Таблица

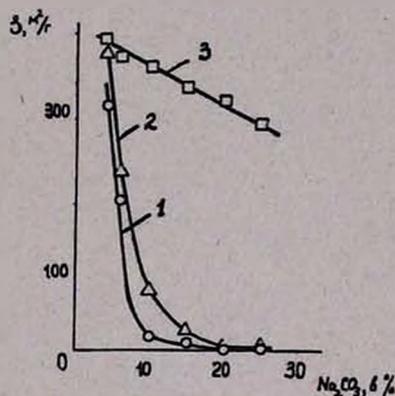
Характеристики исследуемых образцов

Образцы	Зависимость S (μ^2/g) от содержания соды (%)						
	25	20	15	10	6	4,2	10^{-3}
Натриевый ереванит	1,4	1,8	9,4	17,6	206	340	437
Смесь SiO_2 и Na_2CO_3 „мокрая” модель	3,1	4,4	25,4	81,3	245	413	—
Смесь SiO_2 и Na_2CO_3 „сухая” модель	316,7	348	366	395,4	407,8	431	—

* При величине посадочной площадки молекулы криптона в плотном монослое $\omega_{Kr} = 21,5 \text{ \AA}^2$ [7].

Как видно из таблицы и рис. 1 (кр. 1), уменьшение содержания соды в ереваните-25 приводит к росту S тем большему, чем выше степень отмывки.

Рис. 1. Зависимость величины удельной поверхности S от содержания соды в натриевых ереванитах (%): 1 — натриевый ереванит; 2 — смесь SiO_2 и Na_2CO_3 „мокрая модель”; 3 — смесь SiO_2 и Na_2CO_3 „сухая модель”.



Электронно-микроколическое исследование показывает, что ереванит-25 имеет бидисперсное строение скелета—сочетание кристаллической структуры, локально сосредоточенной в форме «друз», с корпускулярной структурой (рис. 2а). Форма корпускул, образующих губчатый скелет, деформирована, размер частиц ~ 500 — 1000 \AA , размер кристаллов 2000 — 4000 \AA . Такую же структуру имеет ереванит-20 (рис. 2а). Для ереванита-15 характерно отсутствие кристаллических скоплений (рис. 2в); губчатая структура образца как бы прощита плотными образованиями в форме дендритов. На снимке просматривается более мелкозернистая структура, из которой состоят крупные, сросшиеся агрегаты—элементы, образующие губчатую структуру. Снижение содержания соды до 10% приводит к изменению морфологии исходного образца (рис. 2а и 2г): кристаллические образования отсутствуют, образец имеет не губчатое, а глобулярное строение скелета. Мелкодисперсная глобулярная структура как бы покрыта пленкой, сквозь которую просматриваются силуэты плотносросшихся частиц с $D_{\text{н.м.}} \sim 100 \text{ \AA}$, размер агре-

гированных частиц примерно 1000 Å. При дальнейшей отмывке образца агрегация глобул заметно уменьшается (6% Na_2CO_3 рис. 2д) и, наконец, образец, содержащий 4,2% соды, имеет однородное глобулярное строение скелета с $D_{\text{с.к.}} \sim 100-70 \text{ Å}$ (рис. 2е). Такое же строение скелета, характерное для всех высокодисперсных силикагелей [8,9], имел кремнезем с 10^{-3} % общей чистоты.

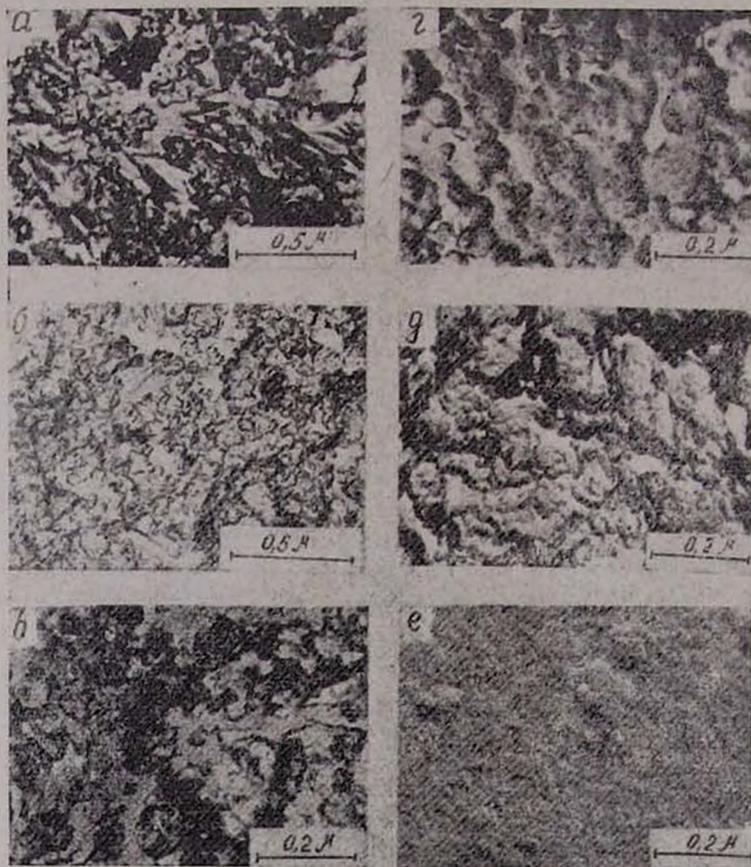


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки самооттененных платиновой угольных реплик натриевых ереванитов, содержащих соду (%): а — 25, б — 20, в — 15, г — 10, д — 6, е — 4,2 (а также кремнезем 10^{-3} % общей чистоты).

Полученные результаты дают возможность представить структуру натриевого ереванита-25 и те изменения в ней, которыми сопровождается процесс отмывки.

Видимые на снимке (рис. 2а) кристаллические скопления являются кристаллами Na_2CO_3 , выросшими в форме «друз». Однако, исходя из величины поверхности образца $S = 1,4 \text{ м}^2/\text{г}$, это не единственная форма нахождения соды в ереваните-25. При значениях S чистого SiO_2 и тон-

кодисперсного порошка Na_2CO_3 , равных 437 и $0,44 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно, замена в 1 г кремнезема $0,25 \text{ г}$ содой не может привести к столь резкому снижению поверхности (если даже принять, что S соды равна нулю, то и тогда S $0,75 \text{ г}$ чистого SiO_2 должна составить $330 \text{ м}^2/\text{г}$). Такое значение S ереванита-25 возможно в том случае, если представить, что вся поверхность глобулярного скелета кремнезема покрыта содовой оболочкой (блокировка высокоразвитой поверхности кремнезема содой). По сути дела величина $S=1,4 \text{ м}^2/\text{г}$ является поверхностью содовой оболочки с рельефом, наблюдаемым на рис. 2а, б. По технологии получения [1,2] ереванит-25 выделяется в содовом растворе и содержит 42—43% влаги, поэтому сода в общей массе влажного продукта находится в виде раствора, который равномерно покрывает поверхность каждой глобулы кремнезема, заполняя объем пор. Сушка ереванита-25 приводит к постепенному пересыщению содового раствора, в результате чего в объем крупных транспортных пор выпадают мелкие кристаллы Na_2CO_3 , а на поверхности глобул и в объеме мелких пор (зазоры между контактирующими глобулами [10]) при полном удалении воды образуется твердая содовая оболочка, склеивающая множество мелких глобул в крупные агрегаты. Такое равномерное покрытие каждой индивидуальной глобулы, а потому и всего скелета кремнезема приводит к получению однородной смеси, имеющей столь малое значение S . При отмывке ереванита-25 до 15% содержания соды в первую очередь растворяются и вымываются скопления кристаллов Na_2CO_3 , не связанных непосредственно с частицами кремнезема. Содовая оболочка при этом, по-видимому, не нарушается, т. к. губчатая структура сохраняется; величина S изменяется незначительно. Дальнейшая отмывка образца (15% и ниже Na_2CO_3) приводит к постепенному растворению—утончению и, наконец, полному разрушению содовой оболочки. На снимках по мере отмывки образца все заметнее просматривается мелкодиопероная глобулярная структура кремнезема: губчатая структура переходит в глобулярную. Резкий рост поверхности от $9,4$ до $340 \text{ м}^2/\text{г}$ можно объяснить началом и концом процесса растворения содового покрова. Начиная с ереванита-6, натрий в образце находится в связанном, по-видимому, хемосорбированном состоянии ($\rightarrow\text{Si}-\text{ONa}$) [11, 12]. Этим можно объяснить трудность удаления Na_2CO_3 при отмывке ереванитов с низким содержанием соды (длительная водная и кислотные обработки).

образце находится в связанном, по-видимому, хемосорбированном состоянии. Для подтверждения справедливости изложенного механизма структурообразования натриевых ереванитов было проведено исследование на модельных образцах, полученных смешением чистого кремнезема и тонкодисперсного порошка соды (дисперсность компонентов $<10 \text{ мк}$). Изучались образцы «мокрой» модели, полученные пропиткой кремнезема раствором соды нужной концентрации, и «сухой» модели—растиранием кремнезема с содой в атмосфере азота (SiO_2 и Na_2CO_3 предварительно высушивались при 200° , контакт с воздухом исключался).

На рис. 3а видно, что «сухая» модель ереванита-25 имеет неоднородное строение; в глобулярном скелете кремнезема сода находится в виде массивных осколков. Такое же распределение соды в SiO_2 наблюдается и у модели с 10% содержанием Na_2CO_3 (рис. 3в). Величина S образцов «сухой» модели, по мере увеличения содержания соды, уменьшается (табл.), но незначительно, и имеет, как и следовало ожидать, линейный характер (рис. 1, кр. 3). Добавка к кремнезему 25 и 10% соды приводит к снижению S до 316 и 395 $\text{м}^2/\text{г}$.

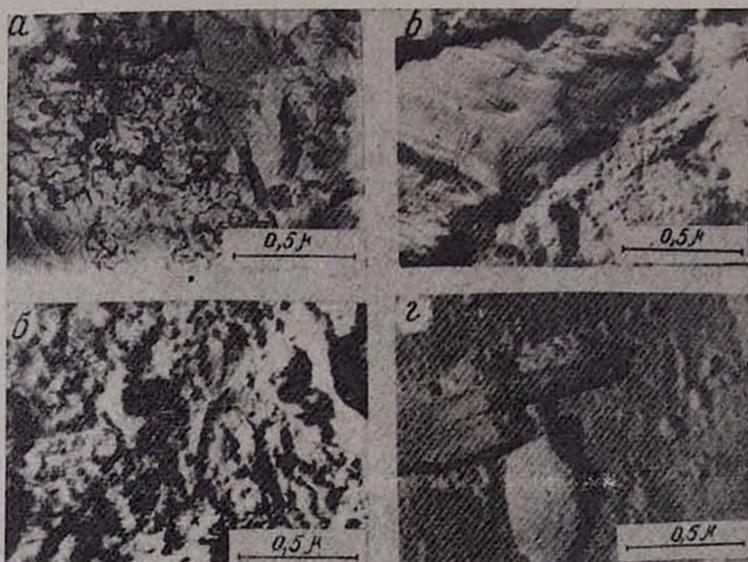


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки самооттененных платиной угольных реплик модельных образцов, содержащих соду (%): а — 25; б — 10 (образцы «сухой» модели); в — 25; г — 10 (образцы «мокрой» модели).

Пропитка кремнезема раствором соды («мокрая» модель 25% соды) приводит к агрегации мелких сферических частиц (рис. 3а) в крупные агрегаты. В общем виде морфология этого образца подобна ереваниту-25, однако распределение кристаллов Na_2CO_3 менее однородно. Даже при самом тщательном перемешивании и пропитке кремнезема содовым раствором не удается получить той степени гомогенности, которая наблюдается у ереванитов и неоднородность распределения увеличивается при уменьшении содержания соды в смеси (ср. рис 2а-в, 3а, б). На это указывают и значения S . При одинаковом ходе кривых зависимости S от процентного содержания соды для ереванитов и модельных образцов (рис. 1, кр. 1,2) поверхность последних несколько больше и эта разность увеличивается с уменьшением содержания соды.

Таким образом, полученные результаты подтверждают предложенный механизм структурообразования натриевых ереванитов. Основным фактором, определяющим высокую степень гомогенности смеси SiO_2 и

Na_2CO_3 в ереванитах, является среда—содовый раствор, из которого выделяется продукт. Так как однородность распределения компонентов по сравнению с искусственно приготовленными смесями значительно выше, применение ереванитов в производстве стекол более предпочтительно как в технологическом, так и в технико-экономическом отношении (ликвидируется ряд трудоемких операций приготовления шихты, ускорение варки шихты, улучшение качества стекол).

ՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԵՐԵՎԱՆԻՏՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ
ԱՂՍՈՐՐՑԻՈՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՄԱՆՐԱԴԻՏ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Մ. Ս. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Կատարված է նատրիումական երևանիտի կառուցվածքի ադսորբցիոն և էլեկտրոնա-մանրադիտակային հետազոտություն, ինչպես նաև տարբեր քանակությամբ աղայի սուսանասիրություն տարբեր երևանիտների կմախքի կառուցվածքի վրա պարունակության փոփոխության ազդեցությունը: Ցույց է տրված, որ նատրիումական երևանիտ-25-ը, իրենից ներկայացնելով սիլիկահողի և աղայի խառնուրդ, ունի կմախքի բիդիսպերս կառուցվածք, որտեղ Na_2CO_3 -ի խոշոր բյուրեղները լուկալ ձևով տեղավորված են սիլիկահողի կորպուսկուլար կառուցվածքի մեջ:

Սողայի լրիվ հեռացումը թթվային մշակման ճանապարհով նպաստում է տեսակարար մակերեսը 1,4-ից մինչև 440 մ²/գ մեծանալուն, որը, հավանաբար, կապված է խմնոսործված նատրիումի հեռացման հետ:

ADSORPTION AND ELECTRON-MICROSCOPIC STUDIES
OF YEREVANITE

M. G. MANVELIAN, E. B. HOVHANNISSIAN, K. B. HOVHANNISSIAN
and M. S. GASPARIAN

The adsorption and electron-microscopic studies of yerevanite has been performed. The influence of changes of carbonate content on the structural characteristics and on the skeleton formation of different yerevanites has been studied. It has been shown that yerevanite-25 which is a mixture of Na_2CO_3 and SiO_2 is a bidispersed skeleton formed by locally dispersed crystalline structures of Na_2CO_3 in silica structures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авт. свид. № 72427, 25, 111 (1948).
2. М. Г. Манвелян, Сб. Химия и технология глинозема, Тр. Всесоюз. совещания, Ереван, 1964.
3. О. Б. Африкян, Канд. дисс., Ереван, 1969.

4. М. Г. Манвелян, Н. И. Кузьмина, В. А. Вирабян, *Стекло и керамика*, № 5, 24 (1964).
5. М. Г. Манвелян, С. Б. Бадалян, *Арм. хим. ж.*, 25, 75 (1972).
6. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, *Арм. хим. ж.*, 26, 378 (1973).
7. А. В. Киселев, А. Я. Королев, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова, *Колл. ж.*, 22, 672 (1960).
8. В. М. Лукьянович, Е. А. Леонтьев, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 19; *ДАН СССР*, 103, 1093 (1955).
9. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, *Колл. ж.*, 28, 662 (1966).
10. А. П. Карнауков, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 78.
11. М. Г. Манвелян, К. С. Абаджян, В. О. Микаэлян, А. Б. Налбандян, *Арм. хим. ж.*, 24, 1069 (1971).
12. А. П. Душина, В. Б. Алексовский, *Силикагель—неорганический катионит*, Госхимиздат, Л., 1963.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МЕДИ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. С. ЧТЯН, С. Х. ЕГОЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VII 1973

Кинетические параметры, получающиеся методом вращающегося диска в температурном интервале 25—75°, подтверждают диффузионный характер взаимодействия меди с серной кислотой. Рассчитаны размеры сольватированного иона меди и значение коэффициента диффузии.

Табл. 3, библиографические ссылки 13.

Одним из основных направлений гидрометаллургического процесса является прямое растворение металлов, например, цианирование металлургического золота и серебра [1], в котором лимитирующим этапом является восстановление кислорода до перекиси водорода [2,3]. Аналогичный механизм взаимодействия наблюдается при растворении металлической меди в растворе азотнокислого аммония в серной кислоте [4]. В этом случае окислителем является азотная кислота, образующаяся в процессе общего взаимодействия [5]. Соли минеральных кислот меди в большинстве случаев получают вследствие непосредственного взаимодействия металла с кислотой [6].

Растворение металлов в присутствии кислорода осуществляется на границе раздела твердо-жидких фаз. Помимо общности механизма гетерогенного взаимодействия медь—кислота, каждый отдельный случай характеризуется специфичностью, которая обусловлена растворимостью кислорода в данной среде, степенью сольватации иона меди, величиной коэффициента диффузии этого иона и рядом других факторов.

В данном исследовании на основании экспериментальных данных обсуждены именно те характерные данные, которыми обусловлено изучаемое взаимодействие.

Актуальность поставленной задачи диктуется тем, что она лежит в основе получения сульфата меди в производственных условиях.

Экспериментальная часть

Кинетические параметры скорости и области взаимодействия медь—серная кислота определялись методом вращающегося диска [7]. Использовались реактивы: серная кислота (х. ч.), медный порошок (х. ч.), из которого был изготовлен диск.

При взаимодействии медь—серная кислота наблюдалось уменьшение серной кислоты, что приводило к увеличению содержания растворенной меди, концентрация которой определялась колориметрическим методом [8]. Отдельными сериями измерений был установлен строгий прямолинейный характер функций $\lg C = f(\tau)$ (интервал концентраций 3,25—9,27 н, число оборотов диска 60—360 об/мин, начальный объем растворов 125—360 мл), что доказывает правильность принимаемого уравнения [9] для расчетов константы скорости взаимодействия.

Таблица 1

Влияние температуры на величину константы скорости выщелачивания меди серной кислотой (площадь диска 2,50 см², исходный объем кислоты 0,25 л, число оборотов диска 60 об/мин, начальная концентрация кислоты 9,3 н)

Начальная температура опыта, °С	Значение $\frac{1}{T}, \frac{1}{^\circ\text{K}}$	Время выщелачивания, сек	Константа скорости выщелачивания в данный период, л·см ² ·сек ⁻¹ ·об ⁻¹ ·10 ³	Среднее значение константы скорости выщелачивания за весь период времени, 10 ³	lg K
25	0,00335	18000	0,208	0,2086	-6,6807
		28800	0,215		
		4320	0,203		
35	0,00324	7200	0,253	0,2410	-6,6180
		10880	0,235		
		14400	0,24		
45	0,00314	18000	0,261	0,2820	-6,5498
		23400	0,287		
		28800	0,279		
55	0,00304	7200	0,314	0,3110	-6,5086
		10800	0,299		
		10800	0,318		
65	0,00295	18000	0,363	0,3630	-6,4389
75	0,00284	10800	0,400	0,4000	-6,3979

Линейный характер функции $\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в интервале 25—75° (табл. 1) позволяет эмпирически рассчитать константы уравнения Аррениуса, эффективную величину энергии активации, а также значение температурного коэффициента процесса (табл. 2). Данные табл. 2 подтверждают диффузионный характер взаимодействия меди с серной кислотой в исследуемом интервале температур. Величина этого кинетического фактора должна обуславливаться скоростью диффузии растворенного агента на поверхности металла или образовавшихся в растворе продуктов вследствие химического взаимодействия. С целью определения лимитирующего этапа процесса количественно размеры и скорость движения сольватированного иона в сернокислом растворе оценены уравнением Стокса-Робинсона и Вишо [10—12].

Незначительные отклонения λ_{∞} от среднего значения (табл. 3) показывают подчинение полученных данных правилу Вальден-Писаржевского. Согласно расчетам, величина радиуса сольватированного иона в сернистой среде равна 4 Å. В данном случае скорость диффузии является решающим фактором.

Таблица 2

Среднее значение константы уравнения Аррениуса, энергии активации и температурного коэффициента взаимодействия меди с серной кислотой $C=9,3$ н

Температурный интервал, °С	Среднее значение константы ур. Аррениуса		Энергия активации, E , ккал/моль	Среднее значение температурного коэффициента
	A	B		
25—75	1356,9	10,76	2,697	1,118

Таблица 3

Данные измерения электропроводности и вязкости медьсодержащих сернистых растворов

Температура, °С	Экв. электропроводность, $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$	Экв. электропроводность при δ/ρ , $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$	Вязкость воды, спз	$\eta_0 \lambda_{\infty}$	Среднее значение $\eta_0 \lambda_{\infty}$
25	261,34	270	0,8903	240,38	240,35
45	301,75	403	0,5963	240,30	
65	359,00	554	0,4340	240,43	
85	390,30	720	0,3340	240,40	

Коэффициент диффузии, рассчитанный из уравнения

$$D^{\frac{2}{3}} = \frac{K \cdot \nu^{\frac{1}{3}} \cdot m}{6,12 \cdot 10^{-4} (2\pi)^{\frac{1}{2}}}$$

(ν — кинетическая вязкость раствора), составляет $0,2118 \cdot 10^{-5}$ см/сек.

Таким образом, реакция меди с серной кислотой в интервале 25—75° имеет диффузионный характер. Вследствие высокого потенциала и плотности заряда ионы многовалентных элементов не могут существовать в водных растворах в виде свободных катионов. Они образуют ионы комплексного типа. Радиус иона двухвалентной меди оценивается от 0,82 до 0,96 Å [13], а по непосредственному расчету, полученному на основании экспериментальных данных, эта величина составляет 4 Å.

Պղնձի եվ ՄՄՐԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՓՈՒԱԶԴՄԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Գ. Ս. ԶԹՅԱՆ, Ս. Խ. ԵՂՈՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Պատվող սկավառակի օգնությամբ 25—75° ջերմաստիճանային տիրույթում պղինձ-ծծմբական թթու փոխազդման կինետիկական տվյալները հաստատում են փոխազդման դիֆուզիոն բնույթը, էլեկտրահաղորդականության և մածուցիկության տվյալների հիման վրա հաշվարկվել են սովորական պղինձ իոնի շառավիղը, ինչպես նաև նրա դիֆուզիայի գործակիցը ծծմբաթթվական լուծույթի միջավայրում:

ON SOME ASPECTS OF INTERACTION OF METALLIC COPPER
WITH SULFURIC ACID

G. S. CHTIAN, S. Kh. EGHOYAN and H. G. BABAYAN

Kinetic data obtained by the method of the revolving disk at 25—75° confirm the diffusion character of the interaction of copper with sulfuric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. А. Форвард, Дж. Халперн, ЖПХ, 30, 1, 3 (1957).
2. В. Г. Тронеv, С. М. Бондин, ДАН АН СССР, 16, 281 (1931).
3. В. Г. Тронеv, С. М. Бондин, ДАН АН СССР, 16, 313 (1937).
4. J. Halpern, Electrochem. Soc., 100, 421 (1951).
5. А. Н. Крестовников, А. Х. Курумчин, Металлургия цветных металлов, Металлургияиздат, 1957, стр. 212.
6. И. Н. Плаксин, Д. М. Юханов, Гидрометаллургия, Металлургияиздат, 1949.
7. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1963, М., стр. 51, 52, 54.
8. Ю. Н. Книпович, Анализ минерального сырья, Гос. научно-тех. изд. хим. лит., Л., 1956, стр. 847.
9. Г. Г. Бабаян, Г. С. Чтян, Г. С. Паносян, М. В. Асланян, Арм. хим. ж., 25, 906, (1972).
10. R. Stoks, J. Am. Chem. Soc., 76, 1988 (1954).
11. R. Stoks, J. Am. Chem. Soc., 76, 1991 (1954).
12. В. Wischon, J. Am. Chem., 76, 2026 (1954).
13. «Справочник химика», Изд. «Химия», т. 1, 1966, стр. 283.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ α -НАФТИЛАМИНОМ

С. В. ВАРТАНЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 I 1974

Разработана амперометрический метод определения миллиграммовых количеств церия раствором α -нафтиламина (НА) с использованием платинового вращающегося микроэлектрода.

Рассмотрены возможности титрования церия (IV) по катодному диффузионному току. На вольтамперных кривых раствора церия (IV) четко выраженная площадка диффузионного тока наблюдается в интервале 0,3—0,8 в. Методами потенциометрического и амперометрического титрования, а также спектрофотометрически установлен стехиометрический коэффициент в реакции взаимодействия церия (IV) с НА (4:1). Оптимальная кислотность: 0,3—8,3 н H_2SO_4 или 1,0—3,0 н HCl. Прямая пропорциональность между концентрацией церия (IV) и величиной диффузионного тока наблюдается в интервале $2,5 \cdot 10^{-3}$ — $2,5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л церия. Метод применен к определению церия в ортате.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 4.

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

В данной статье описаны возможности амперометрического определения миллиграммовых количеств церия (IV) α -нафтиламином (НА), ранее примененным для редуктометрического определения золота (III) и рения [1—2]. При этом было показано, что растворы НА достаточно устойчивы в обычных лабораторных условиях и сохраняют свой титр постоянным в течение 2 недель.

Экспериментальная часть

Раствор церия (IV) готовили согласно прописи [3], а его титр устанавливали стандартным раствором меркуронитрата с амперометрической индикацией конечной точки титрования [4]. Раствор НА получали растворением точной навески перекристаллизованного из спирта препарата и хранили в темной склянке.

Амперометрическое титрование церия НА проводили на собранной установке по току восстановления церия (IV) на вращающемся плати-

новом микроэлектрод. Электродом сравнения служил ртутьсодержащий электрод. Титрование осуществимо только по току восстановления церия (IV), т. к. реагент не дает электродной реакции в солянокислых и серноокислых растворах.

На вольтамперных кривых раствора церия (IV) четко выраженная площадка диффузионного тока наблюдается в интервале 0,3—0,8 в. В процессе добавления НА диффузионный ток церия (IV), последовательно снижаясь, в конечной точке приобретает постоянное значение (кр. типа а). Перегиб на кривых отмечается при мольном отношении $\text{Ce(IV)} : \text{НА} = 4:1$ (рис. 1).

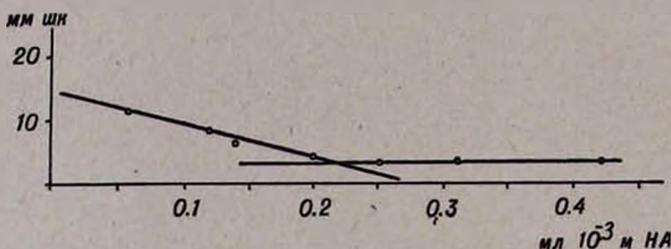


Рис. 1. Кривая амперометрического титрования церия(IV) α -нафтил-амином. $[\text{Ce(IV)}] = 3,63 \cdot 10^{-5}$ М, $V_{\text{конечн.}} = 25$ мл, среда 1 н H_2SO_4 , +0,4 в.

Та же стехиометрия наблюдается и в случае потенциометрического титрования Ce(IV) НА (рис. 2).

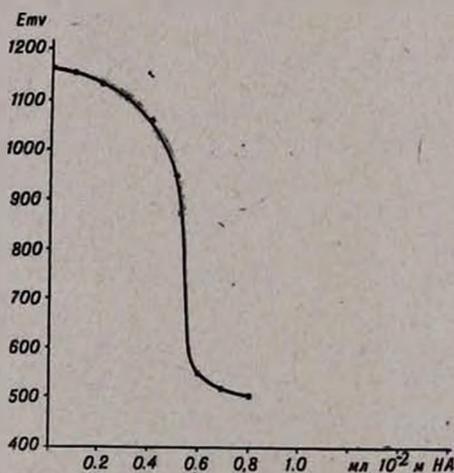


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования церия(IV) α -нафтил-амином. $[\text{Ce(IV)}] = 9,08 \cdot 10^{-3}$ М, $V_{\text{конечн.}} = 25$ мл, среда 1 н H_2SO_4 .

Взаимодействие Ce(IV) с НА изучено также спектрофотометрически. С этой целью готовили серию растворов с постоянной концентрацией

церия (IV) и переменной НА и измеряли их оптическую плотность (рис. 3).

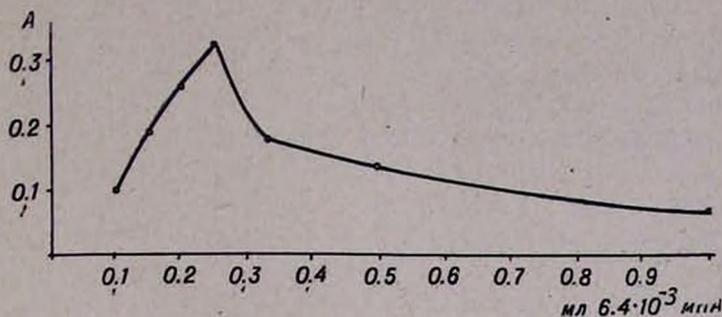
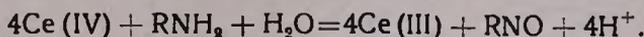
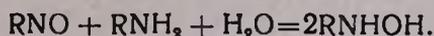


Рис. 3. Кривая спектрофотометрического определения стехиометрического коэффициента в реакции взаимодействия церия(IV) с α -нафтиламином. $[Ce(IV)] = 2.55 \cdot 10^{-4} M$; $\lambda = 360 \text{ мк}$; $b = 10 \text{ мм}$, $V_{\text{конечн.}} = 25 \text{ мл}$, среда $1 \text{ н } H_2SO_4$.

Впроть до эквивалентной точки (в присутствии избытка церия (IV)) исследуемый раствор окрашен в сине-фиолетовый цвет вследствие образования соответствующего нитрозосоединения:



После эквивалентной точки добавление избытка реактива вызывает постепенное обесцвечивание титруемого раствора. Последнее, по-видимому, следует объяснить восстановлением нитрозоафталина в бесцветный гидросиламин:



Титрование проводили в сернокислой и солянокислой средах. Оптимальная кислотность: $0,3-8,3 \text{ н } H_2SO_4$ и $1,0-3,0 \text{ н } HCl$. Точность и воспроизводимость разработанного метода была проверена математической обработкой результатов (табл. 1).

Таблица 1

Математическая обработка результатов определения церия(IV) α -нафтиламином ($\alpha=0,95$, $n=3$, $t_{\alpha}=3,2$)

Взято, мг Ce X	Найдено, мг Ce \bar{X}	S	Доверительный интервал, $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Кoeffициент вариации, W %
1,7936	1,8530	0,02078	$1,8530 \pm 0,0384$	1,12
1,2716	1,1336	0,01344	$1,1336 \pm 0,0248$	1,19
0,2553	0,2399	0,01170	$0,2399 \pm 0,0215$	4,78
0,1793	0,1728	0,006105	$0,1728 \pm 0,0107$	3,53

Амперометрическому определению церия (IV) НА не мешают: кадмий, медь, кальций, барий, магний, кобальт, никель, висмут, железо (III), хромат-ион и что представляют особый интерес торий, титан и цирконий. Мешают перманганат- и ванадат-ионы. Разработана методика определения церия применительно к его определению в ортитах без предварительного отделения церия от остальных редкоземельных элементов. Для контроля полученных результатов параллельно проводили амперометрическое определение тех же образцов меркуронитратом [4] и методом добавок.

Ход определения. Навеску ортита разлагают серной кислотой и окисляют церий (III) в церий (IV) [4]. Полученный раствор переносят в мерную колбу и доводят дистиллированной водой до метки, обеспечивая при этом оптимальную кислотность. В аликвотной части раствора проводят амперометрическое титрование церия (IV) при +0,4 в, используя платиновый микроэлектрод (табл. 2).

Таблица 2
Результаты амперометрического определения церия в ортите ($n=3$)

Н а й д е н о Ce_2O_3			Ошибка, %
меркуро- нитратом, %	методом добавок, α -нафтил- амином	α -нафтил- амином	
5,88	5,89	—	+0,16
5,88	—	5,80	-1,35

ՅԵՐԻՈՒՄԻ ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ α -ՆԱՖՏԻԼԱՄԻՆՈՎ

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Մշակված է ցերիումի (IV) միլիգրամային քանակների որոշման ամպերաչափական եղանակ պլատինե պտտվող միկրոէլեկտրոդի վրա α -նաֆտիլամինով:

Պարզված է ցերիում (IV)-ի տիտրման հնարավորությունը ըստ կատոդային դիֆուզիոն հոսանքի: Որոշումը ըստ անոդային հոսանքի հնարավոր չէ:

Պոտենցիոմետրական, ամպերաչափական տիտրման, ինչպես նաև սպեկտրաֆոտոմետրական եղանակներով հաստատված են ցերիում (IV)-ի և α -նաֆտիլամինի փոխազդեցության ռեակցիայի ստեխիոմետրական գործակիցները (4:1):

Օպտիմալ թթվությունը 0,3—8,3 և H_2SO_4 , կամ 1—3 և HCl :

Ուղիղ համեմատական կապ դիֆուզիոն հոսանքի և ցերիումի (IV) կոնցենտրացիայի միջև նկատվում է $2,50 \cdot 10^{-3}$ — $2,50 \cdot 10^{-5}$ գ-ինն/լ ցերիումի (IV) դեպքում: Չեն խանգարում Cd , Cu , Ca , Ba , Mg , Co , Ni , Bi , $Fe(III)$, $Cr_2O_7^{2-}$, Th , Tl , Zr : Խանգարում է մանգանը:

Մեթոդը կիրառված է օրտիտում ցերիումի որոշման համար:

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF Ce(IV)
WITH α -NAPHTHYLAMINE

S. V. VARTANIAN and V. M. TARAYAN

Ce(IV) can be determined by the amperometric method with α -naphthylamine. The titration was carried out in 0,3—8,3N H_2SO_4 and 1-3N HCl medium. It has been shown that Ce(IV) and α -naphthylamine react in 4:1 mol. ratio.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, С. В. Варганян, Г. Н. Шапошникова, ДАН АрмССР, 56, № 2, 92 (1973).
2. С. В. Варганян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 26, 211 (1973).
3. П. П. Коростелев, Приготовление растворов для химикоаналитических работ, Изд. АН СССР, 1962.
4. Г. С. Ачарян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 25, 753 (1972).

РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ СЕЛЕНА (IV), ТЕЛЛУРА (IV)
И ЗОЛОТА (III) В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ
МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ И
ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

Д. С. ГАЙБАҚЯՆ и Р. Т. ЕГИҚЯՆ

Ереванский государственный университет

Поступило 25 IX 1973

Методом хроматографии и электрохроматографии на бумаге и в тонком слое окиси алюминия изучены поведение, варианты разделения и идентификации микрограммовых количеств ионов селена (IV), теллура (IV) и золота (III) в щелочных растворах

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссыл. 5.

В предыдущих работах были изучены возможности разделения ионов селена (IV), теллура (IV) и золота (III) методом хроматографии на бумаге в растворах органических кислот [1], роданида аммония [2] и трилона Б [3], содержащих и не содержащих соляную кислоту, а также электрохроматографическим методом на бумаге [2,4].

Целью данной работы являлось исследование поведения указанных ионов в щелочных растворах методами хроматографии и электрохроматографии на бумаге для разработки способов их разделения. Изучена зависимость величины миграции и R_f этих ионов от концентрации раствора гидроокиси натрия в качестве подвижной фазы и электролита.

Методика исследования и приготовление стандартных растворов исследуемых ионов приведены в работе [5].

Полученные результаты и их обсуждение

Хроматография на бумаге. Зависимость R_f ионов селена (IV), теллура (IV) и золота (III) от концентрации щелочи, приведенной на рисунке, показывает, что ионы селена, независимо от концентрации щелочи, обладают большой подвижностью на бумаге; R_f больше 0,9. В щелочных растворах вследствие гидролиза ионы золота на бумаге перемещаются мало, не отрываясь от стартовой линии, а зона его имеет диффузный характер. Зоны ионов теллура занимают промежуточное положение между золотом и селеном. При концентрации щелочи больше 0,01 n R_f заметно возрастает. Значительная разница в величинах R_f разделяемых ионов наблюдается в разбавленных растворах щелочи, а именно, в интервале концентрации 0,0001—0,01 n . В указанных ра-

створах обеспечивается количественное разделение ионов золота (III), селена (IV) и теллура (IV); R_f указанных ионов составляет соответственно 0—0,22; 0,90; 0,5—0,6.

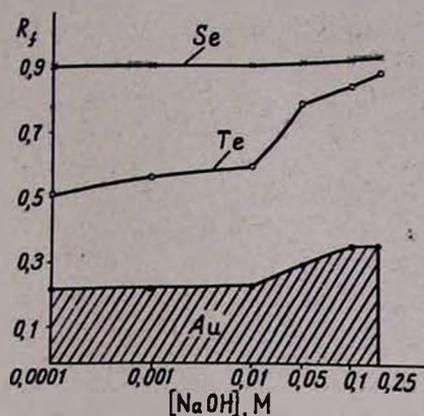


Рис. Зависимость R_f ионов селена(IV), теллура(IV) и золота(III) от концентрации NaOH методом хроматографии на бумаге.

В табл. 1 приведены данные о возможности разделения отдельных пар элементов и о степени их разделения [5].

Таблица 1

Разделение ионов селена(IV), теллура(IV) и золота(III) методом хроматографии на бумаге

Подвижная фаза NaOH и его концентрация, г-экв/л	Разделяемые пары элементов	ΔR_f	Степень разделения
0,0001	Te/Se	0,40	9,0
0,0001	Au/Se	0,78	32,0
0,0001	Au/Te	0,29	3,54
0,05	Te/Se	0,13	3,6
0,05	Au/Se	0,63	33,2
0,05	Au/Te	0,50	9,3

Таблица 2

Зависимость R_f ионов селена(IV), теллура(IV) и золота(III) от концентрации хлористого натрия методом хроматографии на бумаге

Концентрация NaCl, г-экв/л	R_f ионов		
	Se(IV)	Te(IV)	Au(III)
0,0001	0,99	0,36—0,80	0—0,45
0,001	0,99	0,40—0,77	0—0,45
0,01	0,97	0,44—0,73	0,63
0,05	0,96	0,44—0,63	0,63
0,10	0,95	0,44—0,63	0,63
0,25	0,90	0,95	0,63

В следующих сериях опытов были использованы в качестве подвижной фазы растворы хлорида натрия различной концентрации. Данные табл. 2 показывают, что ионы селена (IV), независимо от концентрации раствора NaCl, имеют большую подвижность с компактной формой зон. При концентрации 0,0001—0,1 н NaCl из-за хорошего, но нелинейного характера сорбции на бумаге зоны ионов теллура имеют вытянутую форму, зоны же ионов золота—компактную форму в пределах концентрации соли 0,01—0,25 н, ниже которого зоны этих ионов, начи-

ная со стартовой линии, имеют диффузный характер. Применение растворов NaCl больше 0,25 *n* нецелесообразно, т. к. при этом ионы теллура передвигаются на бумаге с фронтом растворителя вследствие их конкурирующего действия с ионами натрия. Таким образом, в растворах хлорида натрия возможно разделение лишь отдельных пар ионов, но не при совместном присутствии золота, селена и теллура. Применение растворов гидроокиси аммония различной концентрации и объемного соотношения с *n*-бутанолом не дало удовлетворительных результатов разделения.

Электрохроматография. Известно, что ионы селена (IV) и теллура (IV) в щелочных растворах находятся в основном в виде анионов SeO_3^{2-} и TeO_3^{2-} . Ионы же золота (III) в зависимости от концентрации щелочи могут находиться в виде гидроксохлораурат-, хлораурат-, гидроксокомплексных ионов или их смесей в различных соотношениях.

Таблица 3

Зависимость пройденного пути ионов селена(IV), теллура(IV) и золота(III) методом электрохроматографии на бумаге от концентрации раствора едкого натра, напряжения и продолжительности процесса

Концентр. NaOH, г·экв/л	Напря- жение, в	Продолж. процесса, мин	Пройденный путь ионов, мм		
			Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
0,0001	1000	120	70	-10	0
0,001			145	-7	0; 47
0,01			140	0; 36	0; 107
0,05			115	0; 46-62	0; 69
0,10			72	46	0; 40
0,25			48	32	0; 23
0,0001	1000	45	19-57	0	0-26
0,001			44-90	0	0-37
0,01			81	0	0-50
0,05			20	0	0-25
0,10			16	0	0; 11
0,25			3	5	5
0,0001	480	50	63	0	0-60
0,001			74	-7	0-67
0,01			40	-(0-20)	0-54
0,05			22	-(0-14)	0-35
0,10			22	0	22
0,25			14	0	16

Примечание: знаком минус обозначаются случаи, когда ионы перемещаются к катоду, а в других случаях к аноду.

Метод электрохроматографии разделения исследуемых ионов в тонком слое окиси алюминия не дал положительных результатов, т. к. в широком интервале концентрации электролита—раствора гидроокиси натрия, они остались неподвижными на месте их нанесения, что объясняется высоким сорбционным свойством рассматриваемых ионов к окиси алюминия в указанных условиях. Предварительные опыты показали, что

в опытах с напряжением 1000 в целесообразно применение бумаги шириной в 10 см, а при 480 в—в 8 см.

Данные табл. 3 показывают, что при напряжении 480 в, продолжительности опыта 50 мин., ширине полоски бумаги 8 см с увеличением концентрации раствора щелочи в основном уменьшается подвижность ионов селена (IV), максимальная же подвижность наблюдается при концентрации электролита 0,001 н. Уменьшение миграции ионов селена с дальнейшим повышением концентрации раствора щелочи объясняется в основном мешающим влиянием ионов гидроксила. Ионы же теллура при концентрациях щелочи 0,0001, 0,1 и 0,25 н остаются неподвижными на месте нанесения, а в интервале 0,001—0,05 н они, имея положительные заряды, перемещаются к катоду. В интервале же концентрации щелочи 0,0001—0,5 н зоны ионов золота вытянуты на расстояние ~60 мм с места их нанесения. Это объясняется гидролизом ионов золота и образованием гидроксосоединения, которые трудно мигрируют в электрическом поле.

Из табл. 3 видно, что более приемлемым является высокое напряжение (1000 в) и бумага шириной в 10 см при продолжительности процесса 120 мин. В указанных условиях ионы селена максимально мигрируют при концентрации электролита 0,001—0,01 н, при дальнейшем ее повышении пройденный ионами путь сокращается. При концентрации щелочи 0,0001—0,001 н ионы теллура показывают катодную миграцию, в интервале же концентрации 0,01—0,05 н щелочи они образуют две зоны: на месте нанесения и перемещения к катоду. Часть ионов золота в широком интервале концентрации щелочи остается также на месте нанесения вследствие частичного восстановления его, другая часть мигрирует к аноду. Максимальная миграция наблюдается при концентрации электролита 0,01 н.

ՍԵԼԵՆԻ (IV), ՏԵԼԼՈՒՐԻ (IV) ԵՎ ՈՍՎՈՒ (III) ԻՈՆՆԵՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄ
ԱԼՎԱԼԻԱԿԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ, ՔՐՈՄՍՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԵՎ
ԷԼԵԿՏՐԱՔՐՈՄՍՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ ԹՂԹԻ ՎՐԱ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ և Ռ. Տ. ԵՂԻՎՅԱՆ

Ուսումնասիրված է սելենի (IV), տելուրի (IV) և ոսկու (III) իոնների միկրոգրամային քանակների նույնականացումը, բաժանումը, լիցքը և վարքը քրոմատոգրաֆիական և էլեկտրաքրոմատոգրաֆիական մեթոդներով ալյումինումի օբսիդի նուրբ շերտի և թղթի վրա որպես շարժուն ֆազ և էլեկտրոլիտ օգտագործելով հիմնային լուծույթներ:

Հաստատված են, որ բաժանվող իոնների R_f -ների նշանակալից տարբերություն ստացվում է հիմքի 0,001—0,01 և լուծույթներում:

Այդ պայմաններում ապահովվում է սելենի, տելուրի և ոսկու իոնների քանակական բաժանումը, նրանց R_f -ները կազմում են համապատասխանաբար 0,9, 0,56—0,60 և 0—0,22:

Առաջարկված են սելենի, տելուրի և ոսկու իոնների նույնականացման և բաժանման տարբերակներ:

SEPARATION OF SELENIUM(IV), TELLURIUM(IV) AND GOLD(III)
IN ALKALINE SOLUTIONS BY THE METHODS OF PAPER
CHROMATOGRAPHY AND ELECTROCHROMATOGRAPHY

D. S. GAYBAKIAN and R. T. YEGHIKIAN

Separation and Identification of microgramm quantities of selenium(IV), tellurium(IV) and gold(III) in alkaline solution has been studied using the methods of chromatography and electrochromatography on paper and on thin layers of aluminium oxyde.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. С. Гайбалян, Р. Т. Егикян, Уч. зап. ЕГУ, Ест. науки, № 1, 53 (1973).
2. Р. Т. Егикян, Д. С. Гайбалян, ЖАХ (в печати).
3. Р. Т. Егикян, Д. С. Гайбалян, Арм. хим. ж., 26, 909 (1973).
4. Д. С. Гайбалян, Р. Т. Егикян, Арм. хим. ж., 25, 817 (1972).
5. Г. М. Варшал, В. А. Сычкова, Л. С. Шулик, ЖАХ, 25, 2177 (1970).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.39

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XIV. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
 НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ

Ш. О. БАДАНЯН, А. Н. СТЕПАНЯН и К. Л. САРКИСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

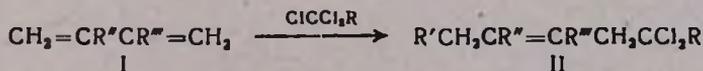
Поступило 9 X 1972

Изучены реакции радикального присоединения производных трихлоруксусной кислоты к некоторым функционально замещенным диенам и еинам.

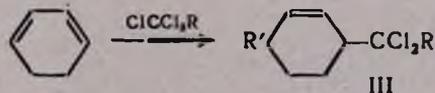
Табл. 2, библиографические ссылки 5.

Ранее было показано, что производные трихлоруксусной кислоты в присутствии солей переходных металлов с хлорсодержащими диенами образуют продукты присоединения [1—3]. В продолжение этих исследований для выяснения влияния заместителей на направление присоединения к сопряженным диенам, а также для отыскания оптимальных условий хлоралкилирования последних нами изучено взаимодействие некоторых функционально замещенных диенов и еинов с производными трихлоруксусной кислоты в условиях радикального присоединения.

Реакции эфиров трихлоруксусной кислоты с бутадиеном и циклогексадиеном, амида трихлоруксусной кислоты с циклогексадиеном, трихлорацетонитрила с изопреном, хлоропреном и 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 в присутствии протонных растворителей независимо от места атаки генерируемого радикала приводят к образованию производных алкеновых II и циклоалкеновых III кислот, соответственно. При применении спиртов в качестве среды вместо ожидаемых кислот с аллильным атомом галогена получаются продукты сольволиза последних II и III:

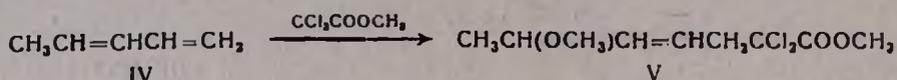


R=COOCH₃, COOC₂H₅, CN; R'=OCH₃, Cl, R''=H, Cl; R'''=H, CH₃, Cl.



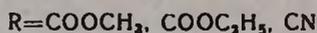
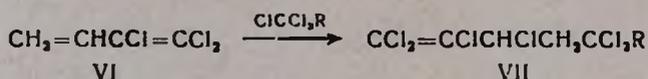
R=COOCH₃, COOC₂H₅, CONH₂; R'=OCH₃, Cl

При введении в реакцию пиперилена IV, вследствие пространственных препятствий и сравнительной устойчивости промежуточно образующегося амбидентного радикала, местом атаки становится конечный углеродный атом незамещенной винильной группы, в результате чего получается соединение V:



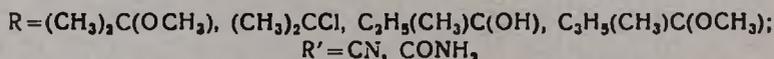
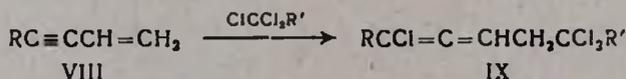
В ИК спектрах соединений II и V присутствуют полосы поглощения при 1620—1630 и 1730—1750 см^{-1} , характерные для замещенных двойных углерод—углеродных связей и карбонила, соответственно. Отсутствие в них полосы поглощения концевой винильной группы ($=\text{CH}_2$), а также имеющиеся литературные данные [1—4] относительно реакции радикального присоединения к сопряженным диенам подтверждают правильность приписываемого им строения.

В качестве другого примера можно привести взаимодействие эфиров трихлоруксусной кислоты, а также трихлорацетонитрила с 1,1,2-трихлорбутадиеном, где как электронные, так и стерические факторы направляют реакцию на незамещенную винильную группу по схеме



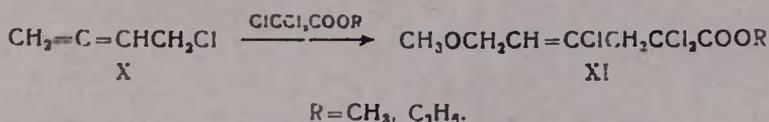
Доказательством строения соединений VII является полное отсутствие в их ИК спектрах полосы поглощения монозамещенной винильной группы ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), а также наличие интенсивной полосы поглощения при 1583—1591 (трихлорвинильная группа) и 1734—1745 см^{-1} (эфирный карбонил).

Наконец, нами установлено, что трихлорацетонитрил и трихлорацетамид с функционально замещенными вилацетиленами VIII образуют нитрилы и амиды алленовых кислот IX, ИК спектры которых характеризуются полосами поглощения аллена и эфирного карбонила при 1950—1971, 1745 см^{-1} , соответственно. В них полностью отсутствуют частоты тройной связи и монозамещенной винильной группы. Наши и литературные данные [3,5] позволяют предложить нижеприведенную схему присоединения:



Интересно, что взаимодействие эфиров трихлоруксусной кислоты с 1-хлорбутадиеном-2 в X в метаноле приводит к известным эфирам галс-

генсодержащих алкеновых кислот XI, полученных ранее из хлоропрена и эфиров трихлоруксусной кислоты [3].



Экспериментальная часть

Синтез замещенных алкеновых кислот и нитрилов. Смесь 0,1 моля эфира трихлоруксусной кислоты (трихлорацетонитрила, трихлорацетамид), 0,1 моля диена (енина) и 1 г закиси меди в 50 мл метанола (ацетонитрила) нагревалась при 65—70° 15—20 час. После удаления основной части растворителя смесь разбавлена водой, экстрагирована эфиром, эфирный экстракт промыт 10% раствором поташа, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 1 и 2.

Метилловый эфир (4-метокси-2-циклогексенил)дихлоруксусной кислоты. Вышеописанным способом из 17,75 г (0,1 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты и 9,6 г (0,12 моля) циклогексадиена получено 17,7 г (70%) метилового эфира (4-метокси-2-циклогексенил)дихлоруксусной кислоты (III, R = COOCH₃, R' = OCH₃), т. кип. 110°/2 мм; n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,2559; MR_D найдено 59,04, вычислено 58,73. Найдено %: С 47,36; Н 5,54, Cl 28,10. C₁₀H₁₄O₃Cl₂. Вычислено %: С 47,43; Н 5,53; Cl 28,00.

Этиловый эфир (4-метокси-2-циклогексенил)дихлоруксусной кислоты. Аналогично из 19,1 г (0,1 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты и 9,6 г (0,1 моля) циклогексадиена получено 25 г (90,3%) этилового эфира (4-метокси-2-циклогексенил)дихлоруксусной кислоты (III, R = COOC₂H₅; R' = OCH₃), т. кип. 112°/2 мм; n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 1,2342; MR_D найдено 62,87, вычислено 63,34. Найдено %: С 49,70; Н 5,86; Cl 26,60. C₁₁H₁₆O₃Cl₂. Вычислено %: С 49,43; Н 5,99; Cl 26,59.

Амид (4-хлор-2-циклогексенил)дихлоруксусной кислоты. Вышеописанным способом из 2 г (0,025 моля) циклогексадиена и 4 г (0,25 моля) трихлорацетонитрила получено 5,2 г (85,8%) амида (4-хлор-2-циклогексенил)дихлоруксусной кислоты (III, R = CONH₂, R' = Cl), т. пл. 98—99°. Найдено %: Cl 43,19; N 5,14. C₈H₁₇Cl₂NO. Вычислено %: Cl 43,91; N 5,77.

Таблица 1

Функционально замещенные алкены: $R_1CH(R_2)CR_3=CR_4CX_2CCl_2N$

R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	Выход, %	Т. кип., °С/мм т. пл., °С	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
											н а й д е н о				в ы ч и с л е н о			
											C	H	Cl	N	C	H	Cl	N
COOCH ₃	OCH ₃	H	H	H	H	79	90/3	1,4690	1,2141	C ₇ H ₉ O ₂ Cl ₂	36,45	4,02	46,42	—	36,27	3,89	46,00	—
COOC ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	H	H	79,6	104/4	1,4720	1,2307	C ₉ H ₁₁ O ₂ Cl ₂	39,30	4,94	43,52	—	39,10	4,52	43,38	—
COOCH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	H	80,9	77/1	1,4675	1,1798	C ₉ H ₁₁ O ₂ Cl ₂	45,20	5,50	29,30	—	44,80	5,58	29,46	—
COUCH ₃	Cl	H	H	Cl	Cl	65,6	134/3	1,5260	1,5396	C ₇ H ₆ O ₂ Cl ₄	25,59	1,58	63,70	—	25,07	1,79	63,50	—
COOC ₂ H ₅	Cl	H	H	Cl	Cl	50	134/2	1,5290	1,4938	C ₈ H ₈ O ₂ Cl ₄	27,80	2,26	60,80	—	27,50	2,29	61,02	—
COOCH ₃	OCl ₂	H	H	Cl	H	90	120/3	1,5000	1,3624 [3]									
COOC ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	Cl	H	70	113/2	1,4970	1,3000 [3]									
CONH ₂	Cl	H	H	Cl	H	82,3	124	—	—	C ₈ H ₇ Cl ₄ NO	—	—	56,80	5,86	—	—	56,57	5,57
CONH ₂	Cl	H	Cl	Cl	H	55,12	111	—	—	C ₈ H ₆ Cl ₅ NO	—	—	62,51	3,92	—	—	62,10	4,07
CONH ₂	Cl	H	CH ₃	H	H	65,2	115	—	—	C ₇ H ₁₀ Cl ₃ NO	—	—	49,30	6,61	—	—	48,91	6,67
CN	Cl	H	H	Cl	Cl	60,06	120/6	1,5360	1,5734	C ₈ H ₇ Cl ₄ N	24,29	0,95	69,90	4,20	23,84	0,99	70,50	4,63

Таблица 2

Функционально замещенные аллены:
$$\begin{array}{c} R_3 \\ R_1 \diagdown \\ R_2 \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{CCl} = \text{C} = \text{CHCH}_2\text{CCl}_2\text{R}$$

R	R ₁	R ₂	R ₃	Выход, %	Т. кип., °С / мм т. пл., °С	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	Анализ, %							
									найдено				вычислено			
									C	H	Cl	N	C	H	Cl	N
C≡N	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	49,2	135/8	1,5080	1,2040	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ NO	44,29	4,67	40,10	5,43	44,69	4,19	39,66	5,21
C≡N	CH ₃	CH ₃	Cl	55,8	118—120/7 38—40	—	—	C ₈ H ₉ Cl ₄ N	39,51	3,71	51,70	5,49	39,56	3,29	52,10	5,12
C≡N	CH ₃	C ₂ H ₅	OH	70,0	132—134/7 40—42	—	—	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ NO	44,13	4,30	40,09	5,18	44,70	4,47	39,81	5,22
C≡N	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	63,4	126—128/5	1,5050	1,2020	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ NO	47,20	5,35	37,70	4,32	46,72	4,92	37,69	4,92
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	72,1	96—97	—	—	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₂ NO ₂	—	—	35,20	5,09	—	—	35,44	4,65

ԶՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XIV. ՅՈՒՆԿՑԻՈՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ն. ՏԵՓԱՆՅԱՆ և Կ. Լ. ՏԱՐԿՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիքլորաքացախաթթվի ածանցյալների ռադիկալային միացման ռեակցիաները ֆունկցիոնալ տեղակալված դիենային և հիննային սիստեմների հետ: Ցույց է տրված, որ դիենային ու ածխաջրածինների դեպքում ռեակցիայի արդյունքում ստացվում են տեղակալված 4-հեքսենաթթուների, իսկ վինիլացետիլենային ածխաջրածինների դեպքում՝ համապատասխան ակենային թթուների ածանցյալները:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XIV. SYNTHESIS SOME FUNCTIONAL SUBSTITUTED DERIVATIVES OF UNSATURATED ACIDES

Sh. H. BADANIAN, A. N. STEPANIAN and K. L. SARKISSIAN

It was studied the radical addition reactions of trichloroacetic acide derivatives to some functional substituted diens and anines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Օ. Բադանյան, Ա. Ն. Տեփանյան, Ա. Ա. Գեջորկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 24, 498 (1971).
2. Ս. Օ. Բադանյան, Կ. Լ. Տարկիսյան, Ա. Ա. Գեջորկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 24, 589 (1971).
3. Ս. Օ. Բադանյան, Ա. Ն. Տեփանյան, Ա. Ա. Գեջորկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 25, 820 (1972).
4. И. Б. Афанасьев, Г. И. Самилвилов, *Усп. хим.*, 38, 687 (1969).
5. M. Jilia, in H. G. Viehes, „Chemistry of Acetylenes“, Marcel Dekker, N-Y, 335 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СИ. ОБРАЗОВАНИЕ СОЛЕЙ ДИГИДРО- и ТЕТРАГИДРОИЗОИНДОЛИНИЯ
 В РЕЗУЛЬТАТЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ

А. Т. БАБАЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и Г. О. ТОРОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1973

Установлено, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2,4-пентадиенильной группой замещенную группу аллильного или пропаргильного типа, почти количественно подвергаются внутримолекулярной термической циклизации.

Показана возможность участия во внутримолекулярной циклизации в качестве β,γ-непредельной группы цианметильной, ацетонильной и карбметоксиметильной групп.

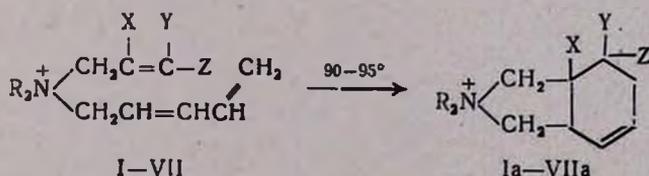
Табл. 3, библи. ссылок 2.

Нами сообщалось, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2,4-пентадиенильной группой аллильную или пропаргильную, при продолжительном нагревании их диметилформамидных растворов циклизуются с образованием солей ди- и тетрагидроизоиндолиния [1,2].

Настоящее сообщение посвящено циклизации аммониевых солей, содержащих наряду с 2,4-пентадиенильной группой замещенную аллильную (I—VII), пропаргильную (VIII, IX), цианметильную (X), ацетонильную (XI) или карбметоксиметильную (XII). Данные относительно названных солей приведены в табл. 1.

Все указанные соли в результате продолжительного нагревания их диметилформамидных растворов на кипящей водяной бане подвергаются внутримолекулярной циклизации с высокими выходами (табл. 2).

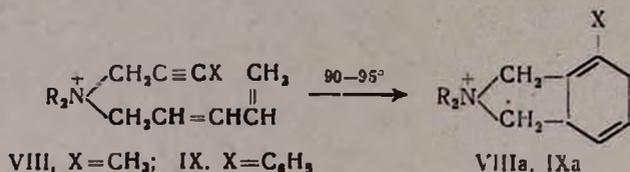
В результате циклизации солей I—VII, содержащих замещенную аллильную группу, образуются соответствующие 2,2-диалкилтетрагидроизоиндолиниевые соли Ia—VIIa:



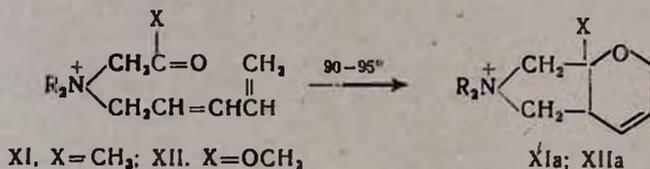
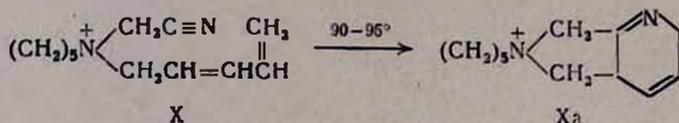
I—III, X=CH₃, Y=Z=H; IV X=Y=H, Z=CH₃; V, X=H, Y=Z=CH₃;

VI, X=Y=H, Z=CH₂CH₂OCH₃; VII, X=Y=H, Z=C₆H₅

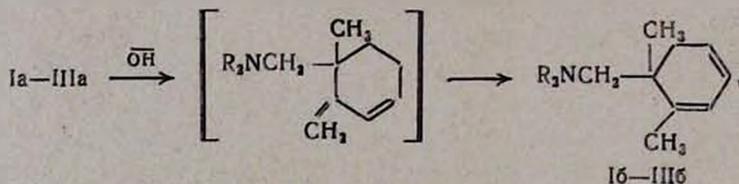
Из солей VIII и IX, содержащих замещенную пропаргильную группу, образуются 2,2-диалкил-4-метил(фенил)-5,7- α -дигидроиндолиновые соли (VIIIa и IXa):



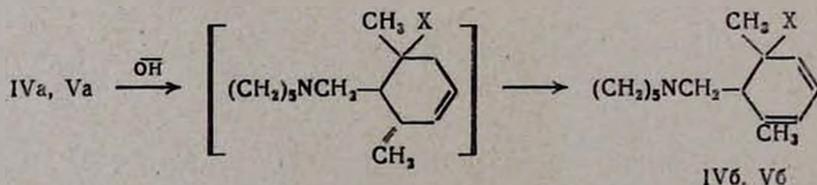
С высокими выходами циклизируются также соли X и XII:



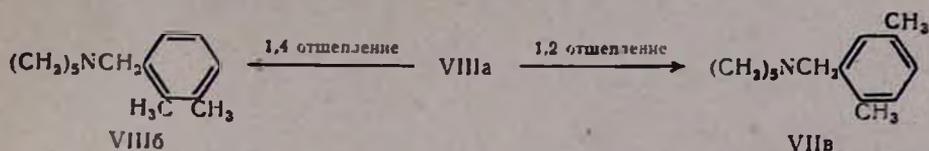
Индивидуальность продуктов циклизации подтверждена ТСХ, состав и строение—элементным, ИК и УФ спектральными анализами. В УФ спектрах исходных солей имеется характерный максимум 2,4-пентадиенильной группы при 225 м μ , отсутствующий в продукте циклизации. Строение солей Ia—Va, VIIIa и Xa подтверждено и их водно-щелочным расщеплением, приведшим в случае Ia—IIIa к образованию 1-диалкиламинометил-1,2-диметил-2,4-циклогексадиенов (Iб—IIIб):



в случае IVa и Va—к 1-пиперидинометил-2,6(2,6,6)-ди(три)метил-2,4-циклогексадиену (IVб и Vб):

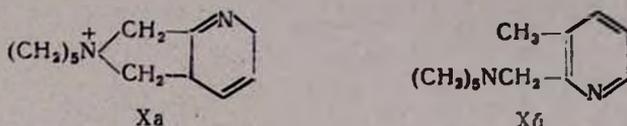


В результате водно-щелочного расщепления VIIIa можно было ожидать образование двух изомерных бензилпиперидинов:



Образуется лишь продукт 1,4-отщепления—N-(2,3-диметилбензил)-пиперидин; пикрат, т. пл. 166—168°; не дает депрессии т. пл. с известным образцом.

В результате водно-щелочного расщепления Ха образуется α-пиперидинометил-β-метилпирдин (Хб):



Данные приведены в табл. 3.

Экспериментальная часть

Хроматографирование аммониевых солей проводили на «Силуфол-UV-254», растворитель—бутиловый спирт: этиловый спирт: вода: уксусная кислота, 10:7:3:1, хроматографирование аминов—на нейтральной окиси алюминия, растворитель—бензол: эфир, 5:1; ГЖХ—на «Цвет-4» (колонка-апиезон 10%, твин 10% на целите, температура в колонке 180—200°, скорость N_2 60 мл/мин).

Четвертичные аммониевые соли I—XII получены смешением эквивалентных количеств N,N-диалкил-2,4-пентадимиламина и соответствующего аллильного или пропаргильного галогенида в эфир-ацетонитрильной среде (табл. 1).

Циклизация солей I—XII. Диметилформамидный раствор соли I—XII нагревался на кипящей водяной бане. О конце реакции судили по ИК и УФ спектрам и по ТСХ. После удаления растворителя в вакууме остаток растворяется в абс. спирте и осаждается эфиром. Данные приведены в табл. 2.

Щелочное расщепление солей Ia—Va, VIIIa, Ха. Смесь испытуемой соли с 2-кратным мольным количеством 20% водного раствора едкого кали нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и промывалкой, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. По окончании расщепления обратным титрованием соединенных солянокислых растворов определялось общее количество амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. После удаления эфира остаток подвергался разгонке. Строение полученных продуктов подтверждено ИК спектральным анализом, состав—элементным анализом, индивидуальность—ГЖХ и ТСХ.

Данные приведены в табл. 3.

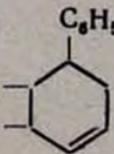
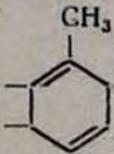
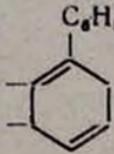
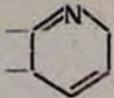
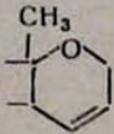
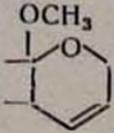
Таблица 1

Четвертичные аммониевые соли I—XII

Соли	$R_2N^+ \begin{cases} CH_2X \\ CH_2CH=CH-CH=CH_2 \end{cases}$		Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Молекулярная формула	Анализ, %				ИК спектр, cm^{-1}			УФ спектр, λ_{max} , м.м
	R_2	X					найдено		вычислено		$CH_2CH=CH-CH=CH_2$	$CH_2C=C$	$CH_2C \equiv C$	
							N	Cl (Br)	N	Cl (Br)				
I	$(CH_3)_2$	$C(CH_3)=CH_2$	88	103—105	0,23	$C_{11}H_{20}ClN$	6,82	17,60	6,95	17,61	890, 1600, 1635, 3080	980, 1640, 3090	—	225
II	$(C_2H_5)_2$.	90	—	0,25	$C_{13}H_{24}ClN$	6,51	15,12	6,67	15,40	880, 1595, 1630, 3075	970, 1640, 3095	—	225
III	$(CH_3)_3$.	90	108—110	0,38	$C_{14}H_{24}ClN$	5,81	14,30	5,80	14,70	880, 1600, 1635, 3080	970, 1645, 3100	—	225
IV	.	$CH=CHCH_3$	90	136—139	0,73	$C_{14}H_{24}ClN$	5,78	14,83	5,80	14,70	800, 1600, 1635, 3090	1640, 3015	—	225
V	.	$CH=C(CH_3)_2$	95	108—110	0,27	$C_{15}H_{20}ClN$	5,05	13,45	5,48	13,90	890, 1605, 1630, 3090	1645, 3015	—	225
VI	.	$CH=CHCH_2CH_2OCH_3$	65	—	0,30	$C_{16}H_{28}ClNO$	4,60	12,10	4,90	12,43	890, 1600, 1630, 3090	1640, 3010	—	225
VII	.	$CH \equiv CHC_6H_5$	90	78—80	0,37	$C_{19}H_{20}BrN$	4,07	(23,14)	4,02	(22,99)	890, 1600, 1625, 3085	—	—	225 255
VIII	.	$C \equiv CCH_3$	90	69—70	0,60	$C_{14}H_{23}BrN$	5,10	(28,29)	4,93	(28,17)	880, 1605, 1630, 3090	—	2250	225
IX	.	$C \equiv CC_6H_5$	95	85—86	0,50	$C_{19}H_{24}BrN$	4,16	(23,36)	4,05	(23,12)	880, 1600, 1635, 3085	—	2263	255
X	.	$C \equiv N$	90	115—116	0,46	$C_{12}H_{19}ClN_2$	12,56	15,48	12,47	15,81	885, 1600, 1630, 3085	—	2250	225
XI	..	$OCCH_3$	90	99—101	0,63	$C_{13}H_{23}BrNO$	4,94	(27,72)	4,86	(27,78)	898, 1618, 1646, 3100	1730	—	225
XII	$(C_2H_5)_2$	$COOCH_3$	75	103—105	0,40	$C_{13}H_{22}ClNO_2$	5,42	14,10	5,66	14,34	890, 1605, 1630, 3090	1725	—	225

Продукты циклизации солей I—XII

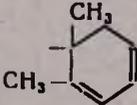
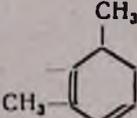
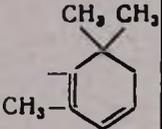
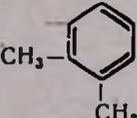
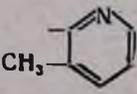
Исходная соль	Продукт циклизации	$\begin{array}{c} R_2N^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad Y \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array}$		Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Молекулярная формула	Анализ, %				ИК спектр, см ⁻¹		УФ спектр, λ _{max} , нм
		R ₂	Y					найдено		вычислено				
								N	Cl (Br)	N	Cl (Br)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I	Ia	(CH ₃) ₂		85	350 (обугл.)	0,52	C ₁₁ H ₂₀ ClN	7,05	17,63	6,95	17,61	1640, 3010	—	—
II	IIa	(C ₂ H ₅) ₂	"	90	—	0,33	C ₁₃ H ₂₄ ClN	5,66	16,00	6,07	15,40	1645, 3015	—	—
III	IIIa	(CH ₃) ₃	"	90	138—140	0,25	C ₁₄ H ₂₄ ClN	5,81	14,30	5,80	14,70	1635, 3010	—	—
IV	IVa	"		90	130—106	0,30	C ₁₄ H ₂₄ ClN	6,14	14,80	5,80	14,70	1640, 3015	—	—
V	Va	"		90	—	0,40	C ₁₀ H ₂₀ ClN	5,40	13,85	5,48	13,90	1645, 3020	—	—
VI	VIa	"		80	—	0,43	C ₁₆ H ₂₈ ClNO	4,55	11,90	4,90	12,13	1635, 3030	—	—

1	2	3	4	5	6	7
VII	VIIa	$(\text{CH}_2)_5$		90	168—170	0,30
VIII	VIIIa	"		85	98—100	0,76
IX	IXa	"		90	132—133	0,33
X	Xa	"		90	—	0,34
XI	XIa	"		90	—	0,71
XII	XIIa	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		90	160 обугл.	0,26

Продолжение таблицы 2

8	9	10	11	12	13	14	15
$C_{10}H_{20}BrN$	4,24	(23,30)	4,02	(22,99)	1740, 3025	—	255
$C_{14}H_{22}BrN$	4,63	(28,30)	14,93	(28,17)	—	1655, 3015	—
$C_{10}H_{24}BrN$	3,95	(23,44)	4,05	(23,12)	—	1650, 3020	255
$C_{12}H_{18}ClN_2$	12,88	15,52	12,47	15,81	—	1655, 3020	—
$C_{12}H_{22}BrNO$	5,11	(27,90)	4,86	(27,78)	1650, 3030	—	—
$C_{12}H_{22}ClNO_2$	5,18	14,02	5,66	14,34	1645, 3015	—	—

Продукты водно-щелочного расщепления солей Ia—Va, VIIIa, Xa

Соли	Продукт расщепления	R ₂ N—CH ₂ —Z		Выход, %	Т. кип., °C/ммл	R _f	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	N, %		П и к р а т			
		R ₂	Z							найдено	вычислено	Т. пл., °C	Молекулярная формула	N, %	
											найдено	вычислено			
Ia	I6	(CH ₃) ₂		66	88—90/7	0,78	1,4901	0,8777	C ₁₁ H ₁₉ N	8,61	8,48	120—122	C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₇	14,12	14,21
IIa	II6	(C ₂ H ₅) ₂	.	74	64—65/4	0,70	1,4909	0,8688	C ₁₃ H ₂₃ N	7,60	7,25	158—160	C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₇	13,41	13,20
IIIa	III6	(CH ₃) ₃	.	65	80—81/11	0,85	1,5128	0,9202	C ₁₄ H ₂₃ N	6,52	6,83	108—110	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₇	12,48	12,90
IVa	IV6	.		60	82—85/3	0,82	1,5054	0,9340	C ₁₄ H ₂₃ N	7,12	6,83	164—165	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₇	12,58	12,90
Va	V6	.		67	78—80/4	0,24	1,4879	—	C ₁₃ H ₂₃ N	6,02	6,39	113—115	C ₂₁ H ₂₈ N ₄ O ₇	—	—
VIIIa	VIII6	.		75	114—116/5	0,60	1,5282	0,9557	C ₁₄ H ₂₁ N	6,76	6,90	166—168	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₇	13,38	12,96
Xa	X6	.		68	122—124/6	—	1,5230	0,9839	C ₁₃ H ₁₈ N ₂	14,82	14,73	165—166	C ₁₈ H ₂₁ N ₅ O ₇	15,80	16,67

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CI. ՆԵՐՄՈՒԵԿՈՒԱՑԻՆ ՕՂԱԿԱՎՈՐՄԱՄԲ ԴԻԶԻԴՐՈՒՄ ԵՎ ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՒԶՈՒՆԴՈՒՆՈՒՄԱՑԻՆ
ԱՂԵՐԻ ԳՈՏԱՑՈՒՄ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Կ. Ծ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Գ. Ն. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Հայտնի է, որ 2,4-պենտադիենիլ խմբի հետ միաժամանակ ալիլային և պրոպարգիլային խմբեր պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերը ենթարկվում են ներմոլեկուլային ջերմային օդակազույացման, առաջացնելով դիհիդրո- և տետրահիդրոիզոինդոլինային աղեր:

Ներկա հետազոտությունը նվիրված է շորրորդային ամոնիումային աղերում 2,4-պենտադիենիլ խմբի հետ միաժամանակ տեղակալված ալիլային և պրոպարգիլային տիպի խմբեր պարունակող միացությունների նույն ռեակցիայի ուսումնասիրությանը:

Ցույց է տրված, որ միացությունները օդակ են գոյացնում համարյա քանակական ելքերով և որ այդ ներմոլեկուլային ռեակցիայում դիննոֆիլի դերում կարող են հանդես գալ ցիանմեթիլ-, ալկոհոլ- և կարբոքսիմեթիլային խմբերը:

STUDIES IN THE AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

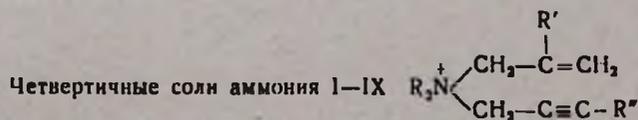
CI. DIHYDRO- AND TETRAHYDROISOINDOLINIUM SALTS FORMED
BY INTERMOLECULAR CYCLIZATION

A. T. BABAYAN, K. Ts. TAHMAZIAN and G. H. TOROSSIAN

It has been established that quortery ammonium salts, containing 2,4-pentadienyl and substituted allylic or propargylic groups underwent intramolecular thermic cyclization and formed almost with quantitative yields, dihydro- and tetrahydroisoindolinium salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

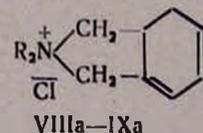
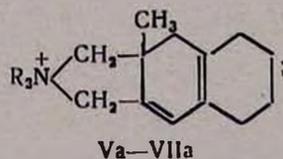
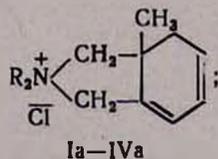
1. A. T. Babayan, K. Ts. Tahmazian, G. O. Torosyan, Арм. хим. ж., 24, 1077 (1971).
2. A. T. Babayan, K. Ts. Tahmazian, G. O. Torosyan, ЖОрХ, 9, 1156 (1973).



Соединение	R ₃	R'	R''	R _f	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹				УФ спектр, λ _{max} , м.μ
							N	Cl	N	Cl	CH ₂ = C(CH ₃) = CH ₂		—C≡C—C=C—		
I	(CH ₃) ₃	CH ₃	CH=CH ₂	0,38	45—46	C ₁₁ H ₁₈ ClN	7,21	17,55	7,01	17,79	880, 1640, 3090	980, 1610, 2245, 3020	220		
II	(C ₂ H ₅) ₃	CH ₃	CH=CH ₂	0,37	66	C ₁₃ H ₂₂ ClN	6,41	15,78	6,15	15,60	890, 1645, 3085	1615, 2250, 3015, 985	220		
III	(CH ₃) ₃	CH ₃	CH=CH ₂	0,61	127	C ₁₄ H ₂₂ ClN	5,72	15,14	5,84	14,82	880, 1645, 3090	980, 1610, 2260, 3016	220		
IV	O[(CH ₃) ₂] ₂	CH ₃	CH=CH ₂	0,63	130	C ₁₃ H ₂₀ ClNO	5,40	14,26	5,79	14,69	890, 1640, 3090	975, 1600, 2260, 3015	220		
V	(CH ₃) ₃	CH ₂		0,48	118—119	C ₁₅ H ₂₄ ClN	5,85	13,62	5,52	14,00	880, 1645, 3090	990, 1615, 2245, 3015	220		
VI	(C ₂ H ₅) ₃	CH ₂		0,50	102	C ₁₇ H ₂₈ ClN	5,23	12,44	4,97	12,61	885, 1640, 3090	990, 1610, 2250, 3010	220		
VII	(CH ₃) ₃	CH ₂		0,50	115	C ₁₆ H ₂₈ ClN	5,32	12,41	4,77	12,09	890, 1645, 3080	985, 1615, 2250, 3015	220		
VIII	(CH ₃) ₃	H	CH=CH ₂	0,61	98	C ₁₃ H ₂₀ ClN	6,43	15,54	6,20	15,74	890, 1660, 3085	990, 1610, 2250, 3010	220		
IX	O[(CH ₃) ₂] ₂	H	CH=CH ₂	0,67	78—79	C ₁₃ H ₁₈ ClNO	6,10	15,73	6,15	15,60	885, 1640, 3090	990, 1610, 2210, 3010	220		

Таблица 2

Продукты циклизации четвертичных аммониевых солей I—IX, дигидроизоиндолиновые соли



Исходная аммониевая соль	Продукт циклизации	Выход, %	R_f	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, cm^{-1}	УФ спектр, λ_{max} , μm
						N	Cl	N	Cl		
I	Ia	85	0,15	204	$C_{11}H_{18}ClN$	6,83	18,00	7,01	17,79	1600, 1635, 3015	235
II	IIa	90	0,26	110	$C_{13}H_{22}ClN$	6,03	15,45	6,15	15,60	940, 1605, 1604, 3010	235
III	IIIa	87	0,28	192	$C_{14}H_{23}ClN$	6,24	15,45	5,84	14,82	945, 1600, 1640, 3020	235
IV	IVa	90	0,11	175	$C_{12}H_{21}ClNO$	6,13	14,38	5,79	14,69	940, 1600, 1645, 3015	235
V	Va	90	0,61	188—189	$C_{15}H_{24}ClN$	5,85	14,35	5,52	14,00	950, 1610, 1640, 3015	235
VI	VIa	90	0,64	160	$C_{17}H_{28}ClN$	4,86	12,95	4,97	12,61	1600, 1640, 3020	235
VII	VIIa	95	0,72	186	$C_{18}H_{28}ClN$	4,95	12,00	4,77	12,09	1608, 1640, 3020	235
VIII	VIIIa	90	0,15	154—155	$C_{13}H_{20}ClN$	6,45	15,23	6,20	15,74	935, 1600, 1640, 3020	235
IX	IXa	90	6,01	189—190	$C_{12}H_{14}ClNO$	15,83	15,83	6,15	15,60	940, 1600, 1640, 3015	235

Данные относительно полученных дигидроизоиндолиниевых солей приведены в табл. 2. Индивидуальность, состав и строение исходных солей I—IX и продуктов их циклизации Ia—IXa доказаны ТСХ, элементным анализом, ИК и УФ спектрами.

Экспериментальная часть

УФ спектры веществ сняты на спектрофотометре СФ-4А при концентрации 10^{-4} — 10^{-5} М в воде. ИК спектры записаны на спектрофотометре UR-10. Хроматографирование аммониевых солей проведено на «Силу-фол-UV-254» с использованием системы растворителей: бутиловый спирт—этиловый спирт—уксусная кислота—вода (10:7:4:3).

Четвертичные аммониевые соли I—IX получены взаимодействием эквимольных количеств диалкил-3-алкенилпропаргиламиннов и хлористого металла в ацетонитриле. Данные приведены в табл. 1.

Общее описание процесса циклизации

К раствору 0,05 моля испытуемой соли в 8—10 мл воды прибавляется 4—5 мл 2 н раствора едкого кали. Реакция протекает с самонагреванием. Смесь нагревается на водяной бане 2 часа при 40—50°, затем экстрагируется эфиром. Водный слой нейтрализуется хлористоводородной кислотой, выпаривается досуха, продукт реакции экстрагируется абс. спиртом (табл. 2).

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ ԱՂԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СIII. 2,2-ԴԻԱԿԻԼ-4,4-Չ-ԴԻԶԻՐՈՒԶՈՒՆԻՆՈՒՄԱՑԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Կ. Մ. ԲԱԶՄԱԶՅԱՆ, Լ. Պ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ս. ՄԵԼԻՔ-ՕԶԱՆԶԱՆՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՑԱՆ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ մետալիլային խմբի հետ մեկտեղ պենտեն-4-ին -2-իլ խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումով ստացվում են N₁N-դիալկիլբենզիլամիններ, արոմատիկ ածխաջրածիններ, երկրորդային ամիններ և մրջնալոբհիդ:

Առաջարկված սխեմայի համաձայն նախ կատարվում է ելային աղի ներմոնոկուլային օղակագոյացում՝ դիհիդրոդիդրինդոլինիումային աղի առաջացմամբ, ապա՝ վերջինս ճեղքվում է: Ցույց էր տրված, որ ցիկլացված պրոդուկտի ճեղքումը բացառող մեղմ պայմաններում հնարավոր է բարձր ելքերով ստանալ օղակավորված աղը:

Ներկա ուսումնասիրությունը նվիրված է N,N-դիալկիլ-4a-դիհիդրոդիդրինդոլինիումային աղերի սինթեզին: Ցույց է տրված, որ 1—9 աղերը (աղ. 1) ջրային հիմքի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ ենթարկվում են ներմոնոկուլային օղակագոյացման, բարձր ելքերով առաջացնելով դիհիդրոդիդրինդոլինիումային աղեր (աղ. 2):

STUDIES IN AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CIII. SYNTHESIS OF 2,2-DIALKYL-4,4 α -DIHYDROISOINDOLINIC SALTS

K. Ts. TAHMAZIAN, L. P. KARAPETIAN, A. S. MELIK-OHANJANIAN
and A. T. BABAYAN

The synthesis of 2,2-dialkyl-4,4 α -dihydroisoindolinic salts by means of base-catalysed intermolecular cyclization is described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 685 (1966), А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, ЖОрХ, 4, 1323 (1968).
2. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, ЖОрХ, 6, 1161 (1970).

СИНТЕЗ ЕНАМИНОВ 2,2-ДИМЕТИЛ-4-ФОРМИЛТЕТРАГИДРО- ПИРАНА И ИХ С-АЛКИЛИРОВАНИЕ

А. С. НОРАВЯН, Э. С. САРКИСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 31 VII 1973

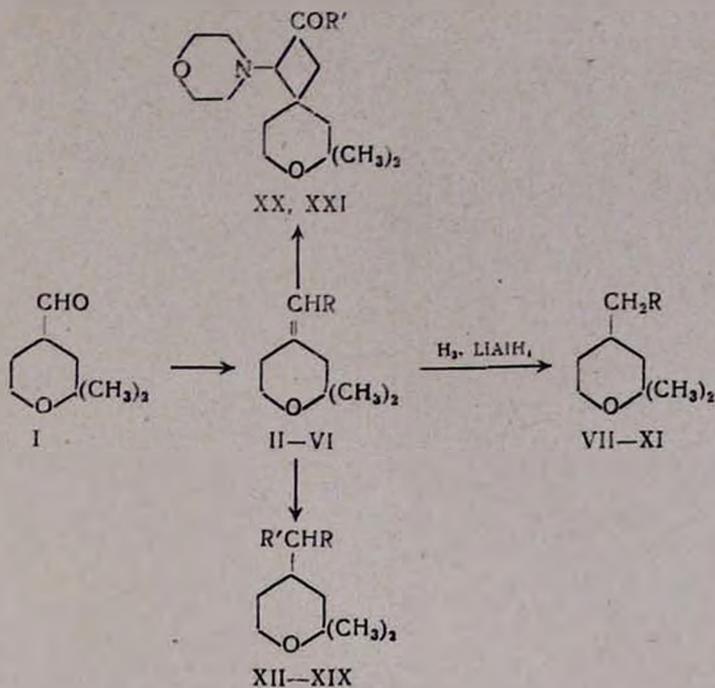
С целью исследования биологических свойств синтезированы некоторые енамины 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана и осуществлено их С-алкилирование.

Табл. 3, библиографические ссылки 3.

Взаимодействием 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана (I) с морфолином, пиперидином, пирролидином, диэтил- и дибутиламинами получены соответствующие енамины II—VI, в ИК спектрах которых найдена полоса поглощения $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} . Восстановлением енаминов II—IV на Pt-катализаторе и V, VI алюмогидридом лития получены третичные амины VII—XI. Взаимодействием енаминов II и III с алкил- и арилгаллоидами по реакции Гриньяра синтезированы амины XII—XIX. Методом масс-спектрометрии определены молекулярные веса аминов XIV—XVI и XIX 301, 287, 301 и 289 соответственно.

Енамин II реагирует с такими электрофильными агентами, как метилвинилкетон и акролеин аналогично [1] с образованием замещенных циклобутанов XX, XXI.

В ИК спектрах имеются полосы поглощения в области $\nu_{C=O}$ 1720 (XX), $\nu_{C=O}$ 1720, 2720 и 2820 cm^{-1} (XXI), характерные для СН альдегидной группы. ЯМР спектр XXI (CCl_4 , ТМС): δ 7,98 (1H, CHO), 4,15 (1H, CH—CHO).



II, VII, R=морфолил; III, VIII, R=пиперидил; IV, IX, R=пирролидил;
 V, X, R=N(C₂H₅)₂; VI, XI, R=N(C₄H₉)₂; XII, R=пиперидил, R'=C₂H₅;
 XIII, R=пиперидил, R'=C₄H₉; XIV, R=пиперидил, R'=C₆H₄CH₃;
 XV, R=пиперидил, R'=C₆H₅; XVI, R=пиперидил, R'=CH₂C₆H₅;
 XVII, R=пиперидил, R'=C₂H₅; XVIII, R=морфолил, R'=C₄H₉;
 XIX, R=морфолил, R'=C₆H₅; XX, R'=CH₃, XXI, R'=H.

Экспериментальная часть

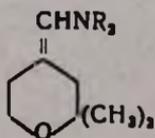
Диалкиламинопирролидиновый, пиперидиновый и морфолиновый енамины 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана (II—VI). Енамины II—VI получают по методу [2]. Константы приведены в табл. 1.

2,2-Диметил-4-морфолил(пиперидил или пирролидил)метилтетрагидропиран (VII—IX). 0,03 моля енаминов II—V, растворенных в 30 мл абс. спирта, гидрируются по Адамсу. После удаления спирта остатки перегоняются в вакууме. Константы полученных третичных аминов приведены в табл. 2.

2,2-Диметил-4-диалкиламинометилтетрагидропиран (X, XI). К раствору 0,025 моля алюмогидрида лития в 30 мл абс. эфира при перемешивании постепенно прибавляется раствор 0,01 моля диалкиленамина V (VI) в 15 мл эфира. Смесь нагревается на водяной бане 5 час., затем разлагается 20 мл 18% HCl. Образовавшийся осадок отфильтровывается, промывается эфиром. Эфирные вытяжки высушиваются над сернокислым магнием. После отгонки растворителя остаток перегоняется в вакууме (табл. 2).

№ соединения	R ₃	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰
II	O[(CH ₂) ₃] ₂	53,3	92—94/1	1,4890
III	(CH ₂) ₅	66,6	96—98/5 т. пл. 139—140°	1,4880
IV	(CH ₂) ₄	62,03	83—84/4	1,4750
V	(C ₂ H ₅) ₂	41,70	80—82/3	1,4570
VI	(C ₄ H ₉) ₂	59,55	95—96/3	1,4530

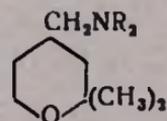
Таблица 1



δ_D^{20}	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Т. пл. оксалата, °С
		най д е н о			в ы ч и с л е н о			
		С	Н	Н	С	Н	Н	
1,0228	$C_{12}H_{21}NO_2$	67,94	10,39	6,27	68,24	10,01	6,62	126—127
0,9905	$C_{12}H_{23}NO$	74,63	10,86	6,31	74,64	11,00	6,68	172—173
1,0017	$C_{12}H_{21}NO$	73,41	11,20	7,47	73,80	10,76	7,16	152—154
0,9892	$C_{12}H_{23}NO$	72,86	11,98	6,72	73,09	11,67	7,09	185—187
0,9386	$C_{16}H_{31}NO$	75,59	12,04	5,27	75,88	12,25	5,52	207

№ соеди- нения	R ₂	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
VII	O[(CH ₂) ₂] ₂	79,7	95—97/4	1,4740	1,0392
VIII	(CH ₂) ₃	82,4	90—92/4	1,4655	0,9629
IX	(CH ₂) ₄	79,3	80—81/4	1,4645	1,0043
X	(C ₂ H ₅) ₂	70,9	86/2	1,4535	0,9817
XI	(C ₄ H ₉) ₂	81,5	101—102/1,5	1,4590	0,9591

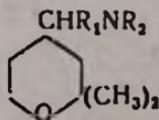
Таблица 2



Молекулярная формула	Анализ, %						Т. пл. оксалата, °С
	найдено			вычислено			
	С	Н	Н	С	Н	Н	
$C_{12}H_{23}NO_2$	67,43	11,04	6,95	67,60	10,79	6,56	94
$C_{13}H_{25}NO$	73,74	12,35	6,19	73,97	11,84	6,62	165 (шкрат)
$C_{13}H_{23}NO$	73,31	11,29	6,77	73,09	11,67	7,09	114–116 (цикрат)
$C_{13}H_{25}NO$	71,89	12,77	6,58	72,36	12,56	7,02	165
$C_{14}H_{27}NO$	74,81	12,76	5,52	75,29	12,94	5,48	172–174

№ соеди- нения	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰
XII	(CH ₂) ₅	C ₂ H ₅	64,8	106—108/6	1,4680
XIII	(CH ₂) ₅	C ₄ H ₉	65,8	123—126/6	1,4680
XIV	(CH ₂) ₅	C ₆ H ₄ CH ₃	69,4	127—130/5	1,4710
XV	(CH ₂) ₅	C ₆ H ₅	55,3	120—122/6	1,4780
XVI	(CH ₂) ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	69,4	157—158/3	1,4790
XVII	O[(CH ₂) ₃] ₂	C ₂ H ₅	78,9	126—128/11	1,4640
XVIII	O[(CH ₂) ₃] ₂	C ₄ H ₉	78,4	138—140/2	1,4680
XIX	O[(CH ₂) ₃] ₂	C ₆ H ₅	53,6	121—123/5	1,4710

Таблица 3



d_4^{20}	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Т. пл. оксалата, °С
		най д е н о			в ы ч и с л е н о			
		С	Н	Н	С	Н	Н	
0,9958	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NO}$	75,34	11,96	6,03	75,31	12,21	5,84	78
0,9780	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NO}$	75,93	12,57	4,83	76,40	12,35	5,24	89—90
0,9075	$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}$	79,72	9,68	4,56	79,73	10,29	4,64	97
0,9270	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}$	78,99	10,32	5,04	79,44	10,10	4,87	61 (цитрат)
0,9021	$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}$	79,84	9,98	4,79	79,73	10,29	4,64	114
0,9360	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{NO}_2$	69,98	10,85	6,10	69,70	11,20	5,80	107
0,9347	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NO}_2$	71,48	11,90	6,87	71,37	11,52	5,19	119
0,9972	$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$	74,55	9,61	5,12	74,74	9,34	4,83	104

2,2-Диметил-4-(α -пиперидил или морфолил)алкил или арилтетрагидропиран (XII—XIX). К реактиву Гриньяра, полученному из 0,06 моля алкил- или арилбромида и 0,06 г-ат магния в 30 мл сухого эфира, прибавляется 0,03 моля енаминов VII—VIII, растворенных в 15 мл эфира. Смесь нагревается 6 час. и оставляется на ночь. Обрабатывается по методу, описанному в [3]. Константы приведены в табл. 3.

1-(2,2-Диметил-4-тетрагидропиранил)-2-морфолил-3-ацетилциклобутан (XX). К 4,0 г (0,019 моля) енамина II, растворенного в 50 мл абс. бензола, при перемешивании в токе азота медленно добавляется 1,6 г (0,023 моля) метилвинилкетона и нагревается при 40—45° 4 часа. Выход 2,42 (45,6%), т. кип. 154—155°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4915. Найдено %: С 68,23; Н 9,84; N 5,19. $C_{19}H_{27}NO_3$. Вычислено %: С 68,32; Н 9,60; N 4,98. Оксалат, т. пл. 180—182° с разложением. Найдено %: N 3,39. Вычислено %: N 3,76. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 86°.

1-(2,2-Диметил-4-тетрагидропиранил)-2-морфолил-3-формилциклобутан (XXI). К 11,0 г (0,05 моля) енамина II, растворенного в 50 мл диоксана, приливается 2,7 г (0,05 моля) акролеина и оставляется при комнатной температуре 30 час. После отгонки растворителя остаток перегоняется в вакууме. Выход 5,5 г (39,8%); т. кип. 154—155°/2,5 мм; n_D^{20} 1,4815. Найдено %: С 67,52; Н 9,21; N 5,56. $C_{15}H_{25}NO_3$. Вычислено %: С 67,41; Н 9,36; N 5,23. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 237—239°. Цитрат, т. пл. 75—77°. Найдено %: N 2,81. Вычислено %: N 3,04.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼՏԵՏՐԱԿԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ C-ԱԼԿԻԼՈՒՄ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Է. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Կենսաբանական ակտիվության ուսումնասիրության նպատակով 2,2-դիմեթիլ-4-ֆորմիլտետրապիրանի և մորֆոլինի, պիպերիդինի, պիրոլիդինի, դիէթիլ- և դիբուտիլամինների փոխազդմամբ սինթեզված են II—VI ենամինները Pt-կատալիզատորով և լիթիումի ալյումահիդրիդով նրանց հիդրումով տաացված են VII—XI երրորդային ամինները, II, III ենամինները Գրինյարի ռեակտիվների հետ փոխազդելիս ենթարկվում են C-ալկիլման, առաջացնելով XII—XIX ամինները:

Ակրոլեինի և մեթիլվինիլկետոնի հետ 2,2-դիմեթիլ-4-ֆորմիլտետրապիրանի մորֆոլինի ենամինի փոխազդմամբ սինթեզված են համապատասխան XX—XXI տեղակալված ցիկլոբուտանները:

SYNTHESES OF 2,2-DIMETHYL-4-FORMYL-TETRAHYDROPYRANE ENAMINES AND THEIR C-ALKYLATION

A. S. NORAVIAN, E. S. SARKISSIAN and S. H. VARTANIAN

A number of enamines have been synthesised by the interaction of 2,2-dimethyl-4-formyltetrahydropyrane with morpholine, piperidine, pyr-

rolidine and diethyl- and dibuthyl amines with the purpose of studying their biological activity. The corresponding tertiary amines have been obtained by hydrogenation with Pt-catalist and lithium-aluminium hydride. The corresponding substituted cyclobutanes have been also synthesised by the action of the necessary enamine with acrolein and methyl vinyl ketone.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. C. Braunock, A. Bell, R. D. Burpitt, C. A. Relly, J. Org. Chem., 26, 625 (1961).
2. M. E. Herr, F. W. Heyl, J. Am. Chem. Soc., 74, 3627 (1952).
3. А. С. Норавян, Э. С. Саркисян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 27, 50 (1974).

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

VIII.* ДИАЛКИЛАМИНОАЛКИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
 1,4-БЕНЗОДИОКСАН-2-АМИНОЭТАНОЛА

Э. А. МАРКАРЯН и С. О. ВАРТАНЯН

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

Поступило 1 VI 1973

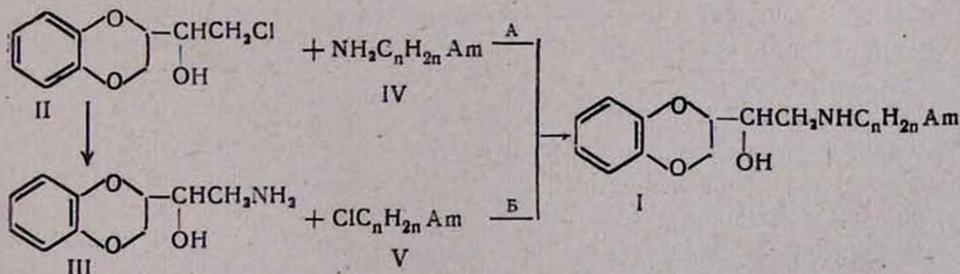
С целью изучения биологических свойств взаимодействием 1,4-бензодиоксан-2-аминоэтанол (III) с диалкиламиноалкилхлоридами (V), а также 1,4-бензодиоксан-2-хлорэтанол (II) с диалкиламиноалкиламинами (IV) синтезированы некоторые диалкиламиноалкильные производные 1,4-бензодиоксан-2-аминоэтанол.

Изучены фармакологические свойства гидрохлоридов конечных аминов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

В предыдущих работах [1,2] сообщалось о получении арилалкиламинопроизводных 1,4-бензодиоксан-2-аминоэтанол и их адrenoлитической и симпатолитической активности.

Учитывая результаты наших исследований и наличие разнообразной биологической активности у 1,4-бензодиоксанов различного строения [3,4], мы изучили пути синтеза некоторых диалкиламиноалкильных производных 1,4-бензодиоксан-2-аминоэтанол (I). В качестве диалкиламинофрагмента нами введены диметил- и диэтиламиноэтильные, пропильные, а также морфолил-, пирролидил-, пиперидилэтильные остатки, использованные ранее для синтеза фармакологически активных веществ [5].



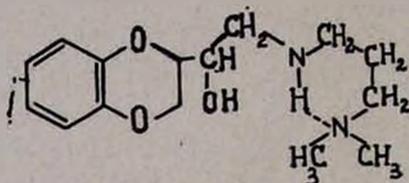
В качестве основных компонентов для синтеза использованы 1,4-бензодиоксан-2-аминоэтанол (II) [6] и полученный из него аминоэтанол III

* Сообщение VII, см. [2].

[1]. Конденсацией II с двойным количеством диамина IV по методу А I получают с выходом 70—80%. Использование пиридина взамен избытка амина приводит к снижению его выходов до 60—65%. Взаимодействием же III с аминоклоридом V в присутствии пиридина (метод Б) I выделяются с 62—67% выходом. Несмотря на более высокий выход по способу А следует отдать предпочтение второму методу, т. к. диалкиламиноалкиламины получают с посредственным выходом из V [7] по методу Габриэля.

Чистота продуктов показана ТСХ. В случае C_nH_{2n} , равному α, β -диметилпропильному остатку, выявлены два пятна, происхождение которых объяснимо согласно [8]. Хроматография на бумаге дает несколько растянутое пятно.

ИК спектры III обнаруживают поглощение свободной гидроксильной группы в области 3590, ассоциированного NH^+ в области 3200—3500 cm^{-1} . При снятии спектров с разбавлением в CCl_4 показано наличие внутримолекулярной водородной связи, что возможно между $-NH$ и азотом диалкиламина VII.



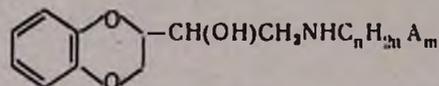
Возможность образования внутримолекулярной циклической структуры VII подтверждается также при построении стереомоделей.

Фармакологическому исследованию подвергнуты гидрохлориды конечных аминов. Установлено, что они обладают слабой симпатолитической активностью и проявляют кратковременное и нестойкое адренолитическое действие.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на приборе UR-20; температура плавления определена на микронагревательном столике марки «Боетнус».

Диалкиламиноалкильные производные 1,4-бензодиоксан-2-аминоэтанола. А. Смесь 4,3 г (0,02 моля) II, 0,04 моля замещенного диамина IV и 1 г (0,012 моля) йодистого калия в 60 мл абс. толуола нагревают 12 час. в запаянной трубке при 140°. Затем содержимое трубки переносят в стакан и подкисляют соляной кислотой до pH 3—4. Органический слой отделяют и выделяют непрореагировавший исходный продукт II, водный нейтрализуют карбонатом натрия и экстрагируют эфиром. Отгоняют растворитель, маслообразный остаток перегоняют в вакууме (табл.). I получен так же из 4,3 г (0,02 моля) II, 0,02 моля V и 1,6 г (0,02 моля) пиридина.



C _n H _{2n}	A _m	Выход, %		Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	Молекулярная формула	N, %		ТСХ.	Анализ гидрохлорида, %				Т. пл. гидрохлорида, °С	Т. пл. оксалата, °С
		А	Б				найдено	вычислено		N		Cl			
										найдено	вычислено	найдено	вычислено		
CH ₂ CH ₂	N(CH ₃) ₂	72	65	195—196/2	1,5312	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ *	10,25	10,51	0,60	8,52	8,27	20,52	20,92	145—146	191—192
CH ₂ CH ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	75	67	202—204/2	1,5141	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₃	9,38	9,61	0,58	8,08	7,62	20,05	19,40	120—121	183—184
CH ₂ CH ₂	N(C ₃ H ₇) ₂	70	62	186—188/2	1,5110	C ₁₈ H ₃₀ N ₂ O ₃	8,47	8,68	0,36	7,25	7,08	18,35	17,97	98—99	108—109
CH ₂ CH ₂ CH ₂	N(CH ₃) ₂	76	66	196—198/2	1,5290	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₃	9,62	9,99	0,61	8,25	7,92	20,35	20,17	150—151	160—161
CH ₂ CH ₂ CH ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	78	69	212—213/2	1,5210	C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₃	9,26	9,08	0,54	7,59	7,34	18,92	18,61	132—133	141—142
CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂	N(CH ₃) ₂	71	63	212—214/2	1,5222	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₃	9,98	9,51	0,56	7,42	7,66	19,08	19,38	—**	155—156
CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	72	65	215—216/2	1,5245	C ₁₈ H ₃₀ N ₂ O ₃	8,96	8,68	0,63	7,12	7,08	17,67	17,97	—**	135—136
CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂	N(CH ₃) ₂	70	62	213—214/1	1,5198	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₃	9,45	9,08	0,40 0,63	7,55	7,31	18,61	18,53	—**	112—113
CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	75	66	218—219/1	1,5220	C ₁₉ H ₃₂ N ₂ O ₃	8,06	8,38	0,37 0,57	6,96	6,85	16,85	17,34	121—122	123—124
CH ₂ CH ₂	N(C ₅ H ₁₀)	72	62	222—223/1	1,5320	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₃	8,88	9,14	0,64	7,74	7,38	18,39	18,71	118—119	131—132
CH ₂ CH ₂	N(C ₄ H ₈ O)	73	67	220—203/1	1,5330	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₄	9,28	9,08	0,61	7,63	7,34	18,85	18,61	162—164	187—188
CH ₂ CH ₂	N(C ₄ H ₈)	70	64	206—207/1	1,5375	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₃	9,67	9,57	0,59	7,92	7,66	19,05	19,43	135—136	152—153

* Найдено %: С 63,42; Н 8,22. Вычислено %: С 63,13; Н 8,32.

** Гигроскопические вещества.

Б. Смесь 4 г (0,02 моля) III, 0,02 моля замещенного аминоклорида V и 1,5 г (0,02 моля) пиридина в 60 мл абс. толуола нагревают в запаянной трубке, обрабатывают 5% раствором карбоната натрия, органический слой отделяют и остаток фракционируют в вакууме.

ИК спектры (см^{-1}): 1580 (бензольное кольцо); 1250—1270 ($=\text{C}-\text{O}-$); 3200—3500 (ассоц. NH); 3590 (ОН). Для определения внутримолекулярной водородной связи сняты спектры с разбавлением в CCl_4 при концентрации вещества 0,05, 0,025 и 0,0125 моля в кюветах с толщиной слоя в 1 мм. ТСХ проведена на окиси алюминия второй степени активности. Подвижная фаза—метанол, насыщенный аммиаком: бензол, 0,37:0,63 (табл.). Бумажная хроматография осуществлена на бумаге ленинградской фабрики «С» в системе ацетон: уксусная кислота: вода, 5:5:3, R_f 0,62—0,70.

Вязкие маслообразные основания переведены в гидрохлориды и оксалаты. Соли образуются с двумя молекулами хлористого водорода и щавелевой кислоты (табл.), перекристаллизованы они из смеси спирт: эфир, 1:2.

1,4-ԲԵՆԶՈԴԻՕԲՍԱՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

VIII. 1,4-ԲԵՆԶՈԴԻՕԲՍԱՆ -2-ԱՄԻՆԱԷԹԱՆՈՒ ՄԻ ՔԱՆԻ ԴԻԱԿԻԱՄԻՆԱԿԻԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Ս. Օ. ՎԱՐԿԱՆՅԱՆ

1,4-Բենզոդիօքսան-2-ամինաէթանոլի (IV) և դիալկիլամինաալկիլքլորիդների (IV), ինչպես նաև 1,4-բենզոդիօքսան-2-քլորէթանոլի (III) և դիալկիլամինաալկիլամինների (V) փոխազդամբ ստացված են 1,4-բենզոդիօքսան-2-ամինաէթանոլի մի քանի դիալկիլամինաալկիլամինների:

DERIVATIVES OF BENZODIOXANES

VI. DIALKYLAMINOALKYL DERIVATIVES OF 1,4-BENZODIOXANE-2-AMINOETHANOL

E. A. MARKARIAN and S. O. VARTANIAN

Dialkylaminoethyl derivatives of 1,4-benzodioxane-2-aminoethanol have been synthesised by the interaction of 1,4-benzodioxane-2-aminoethanol with dialkylaminoalkylamine chloride or 1,4-benzodioxane-2-chlorethanol with dialkylaminoalkylamines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, С. О. Вартанян, В. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 25, 1017 (1972).
2. А. Л. Мнджоян, В. Е. Бадалян, А. Г. Самодурова, Арм. хим. ж., (в печати).
3. Англ. пат., 6404282 (1964); [С. А., 62, 5283 (1965)].

4. A. Cestari, F. de Marchi, M. Babbini, G. Graziani. *Arzneum. Forsch.* 16, 1203 (1966).
5. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, *Арм. хим. ж.*, 22, 812 (1960).
6. F. de Marchi, C. A. Cossa, C. F. Sticco, *Cazz. Chim. Ital.* 95, 1447 (1965); [*C. A.*, 67, 9074 (1967)].
7. H. R. Ing, R. H. F. Manske, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2348.
8. Э. А. Маркарян, М. Т. Григорян, Р. А. Алексанян, Э. М. Огансян, *Арм. хим. ж.*, 25, 269 (1972).

**N-ЗАМЕЩЕННОЕ 6,9-ДИМЕТОКСИ-2,3,4,5-ТЕТРАГИДРО-
 1Н-3-БЕНЗАЗЕПИНЫ**

А. К. ДУРГАРЯН, С. Г. ЧШМАРИТЯН и **Г. Т. ТАТЕВОСЯН**

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

Поступило 20 IV 1973

С целью получения потенциальных транквилизаторов синтезирован ряд N-замещенных производных 6,9-диметокси-2,3,4,5-тетрагидро-1Н-3-бензазепина.

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

Гидрированные в семичленном кольце ди- и трициклические производные азепина нашли применение в производстве фармацевтических препаратов; некоторые из соединений этого ряда применяются в качестве транквилизаторов [1]. Однако биологические свойства производных тетрагидро-3-бензазепина почти не изучались; некоторые производные последнего были синтезированы Протива с сотр. [2], но в их работах нет указаний о биологических свойствах полученных ими соединений.

Учитывая, что наличие в ароматическом ядре метоксильных групп, способствующих растворимости соединений в липоидах окажет благоприятное влияние на их биологические свойства, мы синтезировали ряд N-замещенных производных 6,9-диметокси-2,3,4,5-тетрагидро-1Н-3-бензазепина (VII).

Наиболее удобным путем получения тетрагидробензазепинов является, как известно, бекмановская перегруппировка оксимов соответствующих тетралонов.

Исходным веществом в синтезе соединений VII служил 5,8-диметоксо-β-тетралон, полученный из аддукта хлоропрена с бензохиноном по прописи Гроба и Юндта [3], бекмановская перегруппировка оксима этого кетона была произведена по прописи Кнунынца и Фабричного [4] через его тозилное производное III. Перегруппировкой оксима незамещенного β-тетралона Кнунынец и Фабричный получили производное 3-бензазепина—лактама *o*-(β-аминоэтил) фенилуксусной кислоты. То же направление имела и перегруппировка тозилата III. В ПМР спектре (рис.) гидрохлорида продукта восстановления (VII, R=H) полученного лактама IV сигналы протонов двух пар одинаковых метиленовых групп при ароматическом кольце (C-1 и C-5) и при атоме азота (C-2 и C-4) проявились в виде дуплета при 3,1—3,28 м. д.

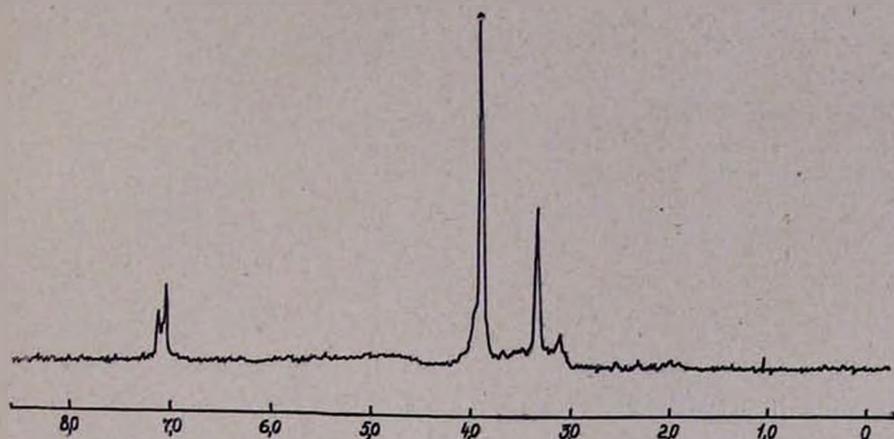
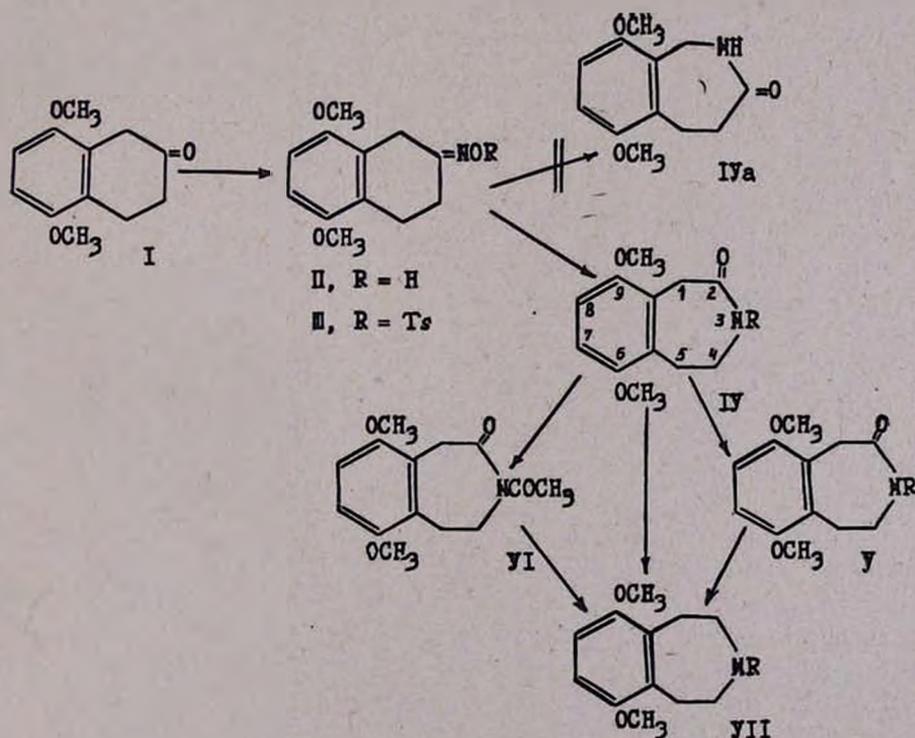


Рис.

В спектре продукта восстановления изомерного лактама IVa, второго возможного продукта перегруппировки протоны четырех метиленовых групп (С-1, С-3, С-4 и С-5), находящихся в различном электронном окружении, имели бы более сложные и распространенные в поле сигналы.



Лактам IV ацетилован укусным ангидридом, алкилован диметилсульфатом, хлористым бензилом и β -диметиламиноэтилхлоридом. Восстановлением алкилованных лактамов V и ацетильного производного VI алюмогидридом лития получены N-замещенные производные 6,9-диметокси-2,3,4,5-тетрагидро-1H-3-бензазепина VII, идентифицированные в виде гидрохлоридов.

Результаты изучения фармакологических свойств соединений (VII) будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Оксим 5,8-диметокси-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталина (II). Смесь раствора 10 г (0,048 моля) тетралона I в 96 мл этилового спирта, раствора 5,06 г (0,072 моля) солянокислого гидроксилamina и 5,96 г (0,069 моля) уксуснокислого натрия в 42 мл воды при перемешивании умеренно нагревалась (50—60°) в токе азота. Через 5 мин. выпал густой осадок белого цвета, который отфильтрован и промыт водой. Оксим очищен растворением в 50 мл спирта и осаждением водой; сушился на воздухе; т. пл. 158—159°. Выход 10 г (93%). Найдено %: С 65,38; Н 6,71; N 6,89. $C_{12}H_{15}NO_3$. Вычислено %: С 65,15; Н 6,78; N 6,33.

n-Толуолсульфонат оксима 5,8-диметокси-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталина (III). К охлажденному до—5° раствору 8,8 г (0,042 моля) *n*-толуолсульфохлаорида в 10 мл сухого пиридина при перемешивании по каплям прибавлено 7,1 г (0,32 моля) оксима II, растворенного в 12 мл сухого пиридина. Температура (около 0°) регулировалась скоростью прибавления раствора оксима. Реакционная масса оставлена на ночь в холодильнике, а затем постепенно прибавлена к 250 мл ледяной воды; выпавшее масло вскоре закристаллизовалось. Твердое вещество отфильтровано и промыто водой. Сушилось в эксикаторе над серной кислотой, т. пл. 107—108°. Выход 83%. Найдено %: С 61,21; Н 5,50; N 3,91; S 8,95. $C_{12}H_{15}NO_5S$. Вычислено %: С 60,80; Н 5,60; N 3,73; S 8,53.

6,9-Диметокси-2,3,4,5-тетрагидро-2-оксо-1H-3-бензазепин (IV). Смесь 12 г (0,032 моля) тозилата III и 240 мл метилового спирта нагревалась в автоклаве 4 часа на кипящей водяной бане. После охлаждения прозрачный раствор отфильтрован, метанол отогнан в небольшом вакууме. К остатку добавлена вода (50 мл), часть вещества при этом растворилась, раствор декантирован с нерастворившейся смолы. Смолa нагревалась с 30 мл воды и раствор после охлаждения снова декантирован. Соединенный раствор нейтрализован содой. При этом раствор помутнел и вскоре началась кристаллизация. Выпавшее вещество, окрашенное в бледно-розовый цвет, перекристаллизовано из горячей воды. Т. пл. 217—219°. Выход 3 г (79,5%). Найдено %: С 65,00; Н 6,95; N 6,70; $C_{12}H_{15}NO_3$. Вычислено %: С 65,15; Н 6,78; N 6,33.

6,9-Диметокси-2,3,4,5-тетрагидро-1H-3-бензазепин (VII, R=H, алкил). К раствору 1,37 г (0,036 моля) алюмогидрида лития в 60 мл эфира

по каплям прибавлен раствор 4 г (0,018 моля) лактама IV в 70 мл сухого диоксана. Смесь кипятилась 2 дня. После разложения охлажденной смеси водой, обычной обработки и отгонки эфира от высушенного раствора оставшийся маслообразный продукт восстановления переведен в гидрохлорид действием эфирного раствора хлористого водорода. Т. пл. 220—222°. Выход 2,1 г (47,7%). Найдено %: С 58,70; Н 7,35; N 5,62; Cl 14,77. $C_{12}H_{18}NO_2Cl$. Вычислено %: С 59,13; Н 7,38; N 5,74; Cl 14,74. ПМР спектр, δ : 3,1—3,38 (8H, дуплет, метиленовые группы С-1, С-2, С-4, С-5), 3,8—3,88 (6H, синглет, метильные группы), 7,0—7,18 м. д. (2H, дуплет, ароматические протоны).

Вышеописанным способом были получены N-замещенные производные 6,9-диметокси-2,3,4,5-тетрагидро-1H-3-бензазепина (VII). В случае N-ацетильного производного (VI) взято 3 моля алюмогидрида лития на 1 моль лактама. После обработки продукт восстановления переводился в гидрохлорид. Выходы и константы приведены в таблице.

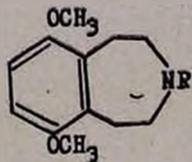
N-Метил-6,9-диметокси-2,3,4,5-тетрагидро-2-оксо-1H-3-бензазепин (V, $R = CH_3$). К раствору 6,2 г (0,028 моля) лактама IV в 30 мл абс. бензола по каплям прибавлен раствор 15 мл диметилсульфата в 15 мл абс. бензола. Смесь нагревалась на водяной бане 16 час. Охлажденная смесь обработана раствором поташа, маслянистый слой отделен от водного, последний экстрагирован хлороформом и экстракт высушен над сернокислым натрием. После отгонки растворителя часть оставшегося маслообразного вещества при растирании с абс. эфиром закристаллизовалась, а часть осталась в виде смолы. Получено 3,5 г (53,2%) белого кристаллического вещества с т. пл. 139—142°. Найдено %: С 65,98; Н 7,34; N 5,62. $C_{13}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 66,38; Н 7,25; N 5,95.

N-Бензил-6,9-диметокси-2,3,4,5-тетрагидро-2-оксо-1H-3-бензазепин (V, $R = C_6H_5CH_2$). К раствору этилата натрия, полученному из 0,47 г (0,020 моля) натрия и 12,2 мл абс. спирта, прибавлен раствор 4,5 г (0,020 моля) лактама IV в 20,5 мл абс. толуола. Избыток этанола отогнан и по каплям прибавлен раствор 2,6 г (0,020 моля) хлористого бензила в 8 мл абс. толуола. Реакционная смесь кипятилась 6 час. После охлаждения раствор отфильтрован, фильтрат промыт водой и промывные воды обработаны хлороформом, присоединенным к толуольному раствору. После отгонки растворителей темный остаток перекристаллизован из безводного спирта. Получено 3,5 г (63,7%) светло-коричневых кристаллов с т. пл. 215—216°. Найдено %: С 73,37; Н 6,30; N 4,64. $C_{19}H_{21}NO_3$. Вычислено %: С 73,37; Н 6,75; N 4,50.

Описанным выше способом получен N-диметиламиноэтил-6,9-диметокси-2,3,4,5-тетрагидро-2-оксо-1H-бензазепин (V, $R = CH_2CH_2N(CH_3)_2$). Т. пл. 141—143° (с разл.). Выход 1,5 г (16,67%). Найдено %: С 65,68; Н 7,91; N 9,63. $C_{18}H_{24}N_2O_3$. Вычислено %: С 65,75; Н 8,21; N 9,59. Гидрохлорид, т. пл. 70—72. Найдено %: Cl 10,96. Вычислено %: Cl 10,80.

N-Ацетил-6,9-диметокси-2,3,4,5-тетрагидро-2-оксо-1H-3-бензазепин (VI). Смесь 4 г (0,018 моля) лактама IV и 20 мл уксусного ангидрида кипятилась 6 час. После отгонки избытка уксусного ангидрида и уксус-

Таблица



R	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %						Т. пл., °С	Гидрохлорид		
			найденно			вычислено				Cl, %		Т. пл., °С
			С	Н	Н	С	Н	Н		найденно	вычислено	
C ₂ H ₅	56,5	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	71,29	9,00	6,30	71,51	8,93	6,00	145—146	13,18	13,07	165—167
C ₆ H ₅ CH ₃	52,5	C ₁₉ H ₂₃ NO ₂	76,38	7,19	4,63	76,76	7,74	4,71	217—218	10,68	10,64	128—130
CH ₃	41,2	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	70,12	8,21	5,92	70,58	8,59	6,33	маслообр.	13,97	13,78	140—142
CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	67,3	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,32	9,40	9,98	69,06	9,71	10,07	маслообр.	20,14	20,22	225—226

ной кислоты в вакууме водоструйного насоса твердый остаток перекристаллизован из спирта. Получено 3 г (63%) белых кристаллов с т. пл. 118—119°. Найдено %: С 60,30; Н 6,60; N 4,68. $C_{14}H_{17}NO_4 + H_2O$. Вычислено %: С 60,00; Н 6,70; N 4,98.

N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 6,9-ԴԻՄԵԹՕԲՍԻ -2,3,4,5-ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈ-
1Մ-3-ԲԵՆԶԱԶԵՊԻՆՆԵՐ

Ա. Կ. ԴՈՒՐԴԱՐՅԱՆ, Ս. Գ. ՃՇՄԱՐԻՅԱՆ և Գ. Տ. ԲԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Նոր տրանկվիլիզատոր ստանալու նպատակով սինթեզված են մի շարք N-տեղակալված 6,9-դիմեթօբսի -2,3,4,5-տետրահիդրո-1Մ-3-բենզազեպիններ:

N-SUBSTITUTED 6,9-DIMETHOXY-2,3,4,5-TETRAHYDRO-
-1H-3-BENZAZEPINES

A. K. DURGARIAN, S. G. CHSHMARITIAN and G. T. TATEVOSSIAN

The synthesis of N-substituted 6,9-dimethoxy-2,3,4,5-tetrahydro-1H-3-benzazepines has been described. These substances have been prepared as potential tranquillizers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Машковский, А. И. Полежаева, Журнал невр. и псих., 8, 964 (1959).
2. K. Pelz, M. Rajsner, J. O. Jilek, M. Protiva, Coll., 33, 2111 (1968).
3. С. А. Grob, N. Jundt, Helv. Chim. Acta, 35, 2111 (1952).
4. И. Л. Кнунянц, Б. П. Фабричный, ДАН СССР, 88, 523 (1949).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ
 БЕНЗОДИОКСАНА

VII. НЕКОТОРЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИНЫ РЯДА
 БЕНЗОДИОКСАНА

А. Л. МНДЖОЯН, В. Е. БАДАЛЯН и А. Г. САМОДУРОВА

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

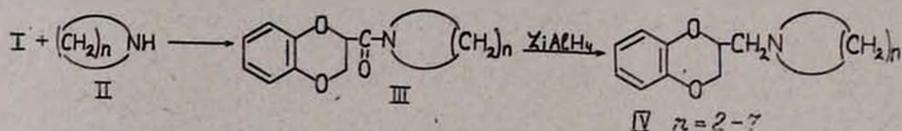
Поступило 20 IV 1973

Синтезированы производные 2-(полиметиленинимометил)-1,4-бензодиоксана с целью установления влияния величины циклоалканового кольца на их симпатолитические и аденолитические свойства.

Табл. 2, библиографических ссылок 8.

Одним из первых синтетических препаратов с аденолитической активностью были производные бензодиоксана—2-(диэтиламинометил)-1,4-бензодиоксан [1] и 2-(пиперидинометил)-1,4-бензодиоксан [2], служившие образцом для синтеза их разнообразных производных.

В настоящем сообщении описываются соединения IV,



полученные взаимодействием хлорангидрида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты (I) [3] с циклическими аминами II с последующим восстановлением образовавшихся амидов III (табл. 1) алюмогидридом лития до соответствующих аминов IV (табл. 2).

Исследование действия полученных соединений* на семявыносящий проток крыс показало их значительную аденолитическую и умеренную симпатолитическую активность, причем гидрохлориды, в основном, активнее йодметилатов. В последнем случае активность препаратов снижается по мере увеличения размеров циклоалканового кольца. В случае гидрохлоридов наивысшая активность наблюдается у 2-(этилениминометил)-1,4-бензодиоксана, затем она резко падает, после чего постепенно повышается и у гептаметилениминопроизводного почти достигает первоначального уровня.

* Биологические испытания проведены в ИТОХ АН Арм. ССР О. М. Авакяном и А. С. Цатинян.

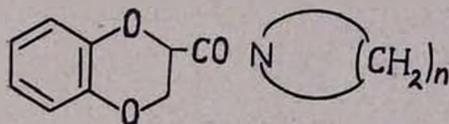
Экспериментальная часть

Азетидин получен восстановлением *N*-азетидинамида толуолсульфокислоты металлическим натрием в этиловом спирте [4]. Гексаметиленминин получен восстановлением капролактама алюмогидридом лития [5]. Гептаметиленминин получен изомеризацией оксима циклогептанона [6] в изооксим [7] с последующим восстановлением алюмогидридом лития [8].

Этиленамид 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты (III, n=2). К охлаждаемому ледяной водой раствору 2,15 г (0,05 моля) этиленимина и 6,1 г (0,06 моля) триэтиламина в 100 мл сухого бензола прикапывают 9,9 г (0,05 моля) хлорангидрида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты в 50 мл сухого бензола. Перемешивают 30 мин., выделившийся осадок отфильтровывают и промывают бензолом. Из фильтрата в вакууме при температуре бани не более 40—45° отгоняют растворитель. Остаток при охлаждении закристаллизовывается; т. пл. 78—79° (разлож.).

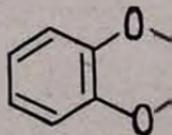
Амиды 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты (III, n=3—7). К раствору 9,9 г (0,05 моля) хлорангидрида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты в 100 мл сухого бензола приливают 0,06 моля амина II в 50 мл сухого бензола и кипятят 6 час. Смесь промывают раствором едкого натра, водой, сушат над сульфатом натрия и перегоняют (табл. 1).

Таблица 1



n	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
2	87,6	—	78—79	C ₁₁ H ₁₁ NO ₃	64,18	64,43	5,46	5,40	6,77	6,82
3	82,0	172—174/2	—	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃	66,02	65,74	6,12	5,98	6,45	6,39
4	63,3	178—180/2	—	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	67,11	66,94	6,50	6,48	5,96	6,00
5	85,0	188—192/2	49—50	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	67,84	67,99	6,97	6,93	5,61	5,66
6	64,2	204—206/2	—	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	69,08	68,94	7,44	7,32	5,11	5,36
7	82,0	215—217/2	—	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃	69,66	69,80	7,73	7,68	5,15	5,08

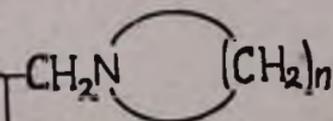
2-(Полиметилениминометил)-1,4-бензодиоксан (IV). К раствору 1,9 г (0,05 моля) алюмогидрида лития в 50 мл сухого эфира прикапывают раствор 0,025 моля III в 50 мл сухого бензола. Кипятят 8 час., разлагают 10% раствором едкого натра, фильтруют. Фильтрат сушат над сульфатом натрия, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).



n	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула
2	43,2	120—121/2	—	—	$C_{11}H_{13}NO_2$
3	81,4	130—132/2	1,1057	1,5373	$C_{13}H_{15}NO_2$
4	85,9	144—147/2	1,1139	1,5422	$C_{13}H_{17}NO_2$
5	89,2	153—155/2	1,0871	1,5382	$C_{14}H_{19}NO_2$
6	76,0	163—165/2	1,0831	1,5380	$C_{15}H_{21}NO_2$
7	87,9	171—173/2	1,0807	1,5368	$C_{16}H_{23}NO_2$

* Плавится с разложением.

аблица 2



А н а л и з, %						Т. пл. солей, °С	
С		Н		N		гидро- хлорид	подметилат
найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		
69,15	69,06	7,05	6,87	7,02	7,34	181—182	53—54*
70,51	70,22	7,44	7,36	6,89	6,83	144	61—62*
71,03	71,21	7,72	7,82	6,49	6,38	209—210	—
72,15	72,07	8,06	8,21	5,91	6,00	229—231	119—120
73,10	72,84	8,48	8,56	5,53	5,66	182—183	149—150
73,47	73,53	9,02	8,87	5,44	5,37	175—176	154—155

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈԴԻՈՔՍԱՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VII. ԲԵՆԶՈԴԻՈՔՍԱՆԻ ՇԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՑԻԿԼԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Վ. Ե. ԲԱԴԱԼՅԱՆ և Ա. Գ. ՍԱՄՈԴՈՒՐՈՎԱ

1,4-Բենզոդիօքսան -2-կարբոնաթթվի թլորանհիդրիդի և ցիկլիկ ամինների փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան ամիդներ, որոնք վերականգնված են մինչև 2-(պոլիմեթիլենիմինամեթիլ)-1,4-բենզոդիօքսանները: Ուսումնասիրված են սինթեզված նյութերի սիմպատոլիտիկ և ադրենոլիտիկ հատկությունները: Ցույց է տրված, որ այդ հատկությունները կախված են պոլիմեթիլենիմինային օղակի մեծությունից:

BENZODIOXANE DERIVATIVES

VII. SOME CYCLIC AMINES OF BENZODIOXANE SERIES

A. L. MNJOYAN, W. E. BADALIAN and A. G. SAMODUROVA

By interaction of 1,4-benzodioxane-2-carboxylic acid chloride with cyclic amines the corresponding amides have been obtained which were reduced to 2-(polymethyleneiminoethyl)-1,4-benzodioxanes. It has been shown that the sympatholytic and adrenolytic effects of these substances depend on the size of the Polymethyleneimino rings.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Fourneau, D. Bovet, C. r. soc. biol., 113, 388 (1933).
2. Soc. des usines chimiques Rhone-Poulence, Фр. пат., 770485 (1934); [C. A., 29, 477 (1935)].
3. А. Л. Мнջոյան, В. Г. Африкян, Л. З. Қазарян, С. Х. Геворкян, Н. Е. Ақолян, Л. Х. Хечумян, Изв. АН Арм. ССР, 18, 298 (1965).
4. Я. М. Янбиков, Н. Я. Демьянов, ЖОХ, 8, 545 (1938).
5. F. F. Blicke, M. J. Doornes, J. Am. Chem. Soc., 76, 2317 (1954).
6. A. H. Beckett, A. F. Casy, N. J. Harper, P. M. Phill, J. Pharm. and Pharmacol., 8, 860 (1956).
7. L. Ruzicka, M. Kobelt, D. Haffinger, V. Prelog, Helv. Chim. Acta, 32, 544 (1949).
8. E. Mosettig, A. Burger, J. Am. Chem. Soc., 52, 3457 (1930).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.26.11+547.333+678.043

ВОЗМОЖНОСТЬ СТАБИЛИЗАЦИИ
ВИНИЛАЦЕТАТА АМИНАМИ

Дж. М. НАЛБАНДЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 X 1973

Известно, что мономеры легко окисляются на воздухе и продукт окисления влияет на кинетику полимеризации и на свойства полученного полимера. Поэтому защита полимеров от окисления представляет научный и практический интерес. Целью настоящей работы является изучение процессов, происходящих в системах мономер—кислород—амин, мономер—амин—перекись в присутствии и в отсутствие кислорода хемиллюминесцентным методом.

Методика измерения описана в работе [1]. Амины очищались от примесей стандартными методами, перекись бензоила—по [2]. Растворитель—бензол «для криоскопии». Винилацетат подвергался ректификации после частичной форполимеризации.

Продувка кислорода через свежеперегранный винилацетат при 50° приводит к хемиллюминесценции через 5—6 час. Можно предположить, что хемиллюминесценция обусловлена образованием малого количества перекиси винилацетата, из-за небольшой интенсивности свечения. Йодометрические измерения, проведенные параллельно хемиллюминесцентным из того же образца, оказывались вне чувствительности метода. Однако интенсивность хемиллюминесценции в присутствии ряда аминов (диэтиламин, триэтиламин, β -оксиэтилморфолин, β -метоксиэтилморфолин, пиперидин, диэтаноламин, диэтиламиноэтанол) увеличивается примерно в 10 раз.

Из исследованных аминов самые большие светосуммы свечения дали вторичные алифатические амины. Но при добавлении алкиламиноспиртов хемиллюминесценция не регистрировалась. Вероятно, аминоспирты подавляют возможность образования перекиси мономера, и введение алкиламиноспиртов в мономер защитит его от окисления кислородом. И действительно, показано [3], что до начала фотополимеризации винилацетата происходит взаимодействие между диэтиламином и винилацетатом, а продукты этого взаимодействия—енамины—ингибируют фотополимеризацию винилацетата. Образование енаминов подтверждено

нами экспериментально. Исследовались продукты взаимодействия эквивалентных количеств диэтиламина, пиперидина, диэтанолamina с винилацетатом, предварительно освобожденных от кислорода, при комнатной температуре ИК спектрально (на приборе UR-20) и полярографически (ПА-2). То же подтверждается хемилюминесцентным методом.

При продувании кислорода через реакционную смесь возникает хемилюминесценция при 30—40°, причем интенсивность свечения максимальна в момент насыщения раствора кислородом и спадает во времени. Интенсивность свечения увеличивается с добавлением соответствующего амина.

Добавление же перекиси бензоила в количестве 10^{-2} — 10^{-1} моль/л к раствору енамина с примерным содержанием 0,2 моль/л вызывает свечение, наблюдаемое визуально.

Предварительные кинетические данные показывают, что интенсивность свечения линейно зависит от концентрации перекиси и за пределы от концентрации продукта синтеза.

Подробно изучалась реакция между продуктом взаимодействия винилацетата и диэтиламина с перекисью бензоила в бензоле в интервале 30—40° при продувке гелия через реакционную смесь. Полученные данные показывают, что когда продукт взаимодействия винилацетата с амином по отношению к перекиси бензоила в избытке, светосумма свечения оказывается намного больше светосуммы, получаемой при избытке перекиси. После затухания свечения наблюдается остаточное свечение, которое длится несколько десятков минут. Значение энергии активации довольно мало (7—6 ккал/моль). При избытке перекиси бензоила интенсивность свечения затухает быстрее—в зависимости от концентрации перекиси. Энергия активации—величина такого же порядка. Отметим, что продувка кислорода практически не влияет на кинетику процесса.

Спектральный состав свечения установлен при помощи светофильтров ЖС-18, ОС-12, КС-11, КС-15, а также на светосильном спектрометре. Хемилюминесценция появляется в красной области с максимумом при 500—520 нм. Отсюда следует, что образуется один эмиттер, о чем свидетельствует также одинаковый вид кинетических кривых хемилюминесценции, полученных с применением указанных светофильтров.

Исходя из вышесказанного, можно полагать, что изучение приведенных реакций методом хемилюминесценции дает возможность выяснить ход стабилизации винилацетата и, возможно, других мономеров.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, С. А. Аюпян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Уч. зап. ЕГУ, Ест. науки, 2, 40 (1972).
2. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм ССР, 201, 1962.
3. Р. Г. Мелконян, Канд. дисс., ЕГУ, 1972.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ α -ХЛОРМЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛОВОГО
ЭФИРА К НЕНАСЫЩЕННЫМ СИСТЕМАМ

А. О. ТОСУНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 16 VII 1973

Некоторые непредельные амины и их четвертичные аммониевые соли, синтезированные нами ранее на базе продуктов присоединения α -хлорэфиров к ненасыщенным системам, оказались биологически активными. В частности, препарат «МОХА-9» — хлорид 1-триметиламмоний-3-хлор-5-метоксипентена-2, оказался очень активным при диспепсии у домашнего скота [1].

С целью синтеза новых соединений этого ряда и испытания их биологической активности нами был синтезирован ряд хлораллиловых продуктов путем присоединения α -хлорметилциклогексилового эфира к хлоропрену, изопрену, дивинилу, ацетилену и винилацетилену в присутствии хлористого цинка. На базе продуктов присоединения получены амины и аммониевые соли.

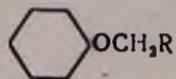
Чистота синтезированных продуктов проверена с помощью ТСХ.

По предварительным данным, некоторые из синтезированных аминов обладают анальгетическим действием.

Экспериментальная часть

Взаимодействием эквимольных количеств соответствующего ненасыщенного соединения и α -хлорметилциклогексилового эфира в 2-3-кратном объеме сухого эфира в присутствии хлористого цинка получен ряд продуктов присоединения [2—4], выходы, данные элементного анализа и некоторые физико-химические константы которых приведены в табл. 1.

Взаимодействием продуктов присоединения хлораллилового типа со вторичными аминами синтезирован ряд третичных аминов (табл. 2).



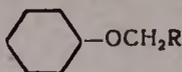
R	Общ. вы- ход, %	Относит. выход изоме- ров, %	Т. кип., °C/мм
$\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	87,6		143/10
$\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CCl}}-\text{CH}-\text{CH}_2$	40,0	11,9	124—125/7
$\text{CH}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{Cl}$		88,1	135—136/7
$\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{CH}=\text{CH}_2$	53,0	37,6	109—111/6
$\text{CH}_2\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl}$		62,4	115—117/6
$\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	51,2	5,9	94/5
$\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$		94,1	114/5
$\text{CH}=\text{CHCl}$	21,3		92—93/7
$\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CHCl}}$	44,8		165/12

Таблица 1

n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, СІ %	
		найдено	вычислено
1,4948	1,1068	30,29	29,91
1,4809	0,9820	16,66	16,31
1,4822	0,9892	16,47	16,31
1,4711	0,9909	17,85	17,48
1,4759	0,9895	17,54	17,48
1,4732	0,9806	17,34	17,66
1,4888	1,0026	17,22	17,66
1,4759	1,0342	19,76	20,29
1,5358	1,6737	10,30	10,59

Краткие сообщения

523



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Т. пл., °С	
					гидро- хлорида	окса- лата
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Cl	84,0	145—146/8	1,4792	0,9881	100	65
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Cl	52,2	158—159/8	1,4830	0,9904	102	96
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}$ Cl	79,3	175—176/10	1,4991	1,0281	159	96
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ Cl	60,2	195—197/9	1,4989	1,0143	132	160
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ Cl	75,4	198—201/7	1,4759	—	—	94
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Cl	94,0	108 (т. пл.)	—	—	—	—
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}$ CH ₃	66,7	186—188/14	1,4898	0,9350	130	80
$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ CH ₃	86,4	120/7	1,4525	—	—	89
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}$	75,0	160—162/9	1,4838	0,9248	104	101
$\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	72,5	142—143/12	1,4810	0,9238	65	87
$\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	71,0	150/7	1,4819	0,9302	80	140
$\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}$	65,2	170/7	1,4981	0,9541	172	120

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. А. Оганесян, М. А. Гогорян, Авт. свид. 254013 (1969)
2. С. А. Варганян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 10, 195 (1957).
3. С. А. Варганян, А. О. Тосунян, Л. И. Косточка, Арм. хим. ж., 21, 397 (1968).
4. С. А. Варганян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 337 (1962).

N-(1,2,4-ТРИАЗОЛИЛ-4)АМИДИНЫ 4-АЛКОКСИ(3-ХЛОР)-
 -ФЕНИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

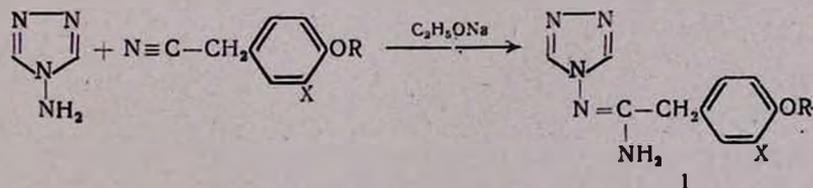
А. А. АРОЯН и М. А. ИРАДЯН

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

Поступило 16 VII 1973

Взаимодействие нитрилов со спиртами в кислой среде используется для синтеза амидинов. При этом первоначальным продуктом является гидрохлорид иминоэфира, обработка которого аммиаком или аминами приводит к гидрохлориду амидина. Определенный интерес представляет прямой синтез амидинов из нитрилов и аминов, который проводят в присутствии апротонных кислот [1], металлического натрия [2], амида натрия [3]. Этот метод является удобным для получения N-замещенных амидинов, содержащих ароматические и гетероциклические радикалы. В зависимости от природы нуклеофильного агента амидины могут быть получены в виде гидрохлоридов или же свободных оснований [4].

Нами исследовано взаимодействие аминотриазола с нитрилами 4-алкокси(3-хлор)фенилуксусных кислот. Реакция проведена в присутствии алкоголята натрия. Показано, что при этом получают N-(1,2,4-триазолил-4)амидины уксусных кислот.



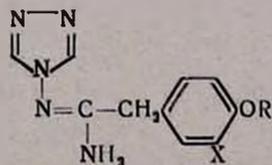
R=CH₃... *изо*-C₄H₉, X=H, Cl

Использование алкоголята калия вместо алкоголята натрия не влияет на выход N-триазолилзамещенных амидинов I.

Структура соединений I предопределяется способом получения; данные элементного анализа соответствуют приведенной формуле. В масс-спектре I (R=CH₃, X=H) имеется пик с m/e 231, соответствующий молекулярному иону приведенной формулы.

Амидины I представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в метаноле и не растворимые в других органических растворителях. Действием на I метанольным раствором хлористого водорода-

Таблица



R	X	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	R ₁ *	А н а л и з, %						Дигидрохлорид		
						най д е н о			в ы ч и с л е н о			Т. пл., °С**	Cl, %	
						С	Н	Н	С	Н	Н		най д е н о	в ы ч и с л е н о
CH ₃	H	41,5	201—202	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	0,62	57,45	5,36	30,60	57,13	5,66	30,28	207—208	23,07	23,31
C ₂ H ₅	H	43,8	182—183	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ H	0,68	58,45	6,30	28,89	58,76	6,16	28,55	193—194	22,26	22,28
C ₃ H ₇	H	40,3	178—179	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O	0,70	60,53	6,68	26,91	60,21	6,61	27,01	200—201	20,80	21,34
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	37,1	187—188	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O	0,72	59,97	6,71	26,70	60,21	6,61	27,01	199—200	21,42	21,34
C ₄ H ₉	H	41,2	170—171	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O	0,74	61,29	7,10	25,31	61,51	7,00	25,62	202—203	20,27	20,48
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	36,0	185—186	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O	0,75	61,05	7,31	25,61	61,51	7,00	25,62	196—197	20,12	20,48
ClH ₃	Cl	45,8	214—215	C ₁₁ H ₁₃ ClN ₃ O	0,50	49,44	4,28	26,10	49,72	4,52	26,36	203—204	20,65	20,94

* ТСХ на окиси алюминия II степени активности в системе этилацетат — метанол, 5:1.

** С разложением.

да получены гидрохлориды. Анализ солей показывает, что они являются дигидрохлоридами.

Экспериментальная часть

N-(1,2,4-Триазолил-4)амидины 4-алкоксифенил- и 4-метокси-3-хлор-фенилуксусных кислот (I). К алкоголяту натрия, полученному из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия и 50 мл абс. этанола, при перемешивании добавляют 8,4 г (0,1 моля) 4-амино-1,2,4-триазола [5]. После его растворения прикапывают 0,1 моля 4-алкокси(3-хлор)бензилцианида [6,7]. Смесь нагревают на водяной бане 4—5 час, затем добавляют 8—10 мл воды и перемешивают 10—15 мин, оставляют на ночь, выпавший осадок отфильтровывают. Из маточного раствора при охлаждении в холодильнике выпадает еще некоторое количество вещества. Продукт перекристаллизовывают из 50% смеси бензола и этанола (табл.).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Oxley, M. W. Patridge, W. F. Short, J. Chem. Soc., 1947, 1110.
2. F. C. Cooper, M. W. Patridge, J. Chem. Soc., 1953, 255.
3. J. A. Gautier, M. Mlocque, C. Fauran, A. Ye. Le Cloarec, Bull. Soc. chim. France, 1969, 791; 1970, 200.
4. H. G. O. Becker, L. Krahnert, G. Rasch, W. Riedlger, J. Witthauer, J. prakt. Chem., 311, 477 (1969).
5. А. Н. Кост, Ф. Генц, ЖОХ, 28, 2773 (1958).
6. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 157 (1961).
7. А. А. Ароян, П. Р. Акопян, Т. Р. Овсепян, Арм. хим. ж., 24, 828 (1971).

О ВЫДЕЛЕНИИ НОНАКОЗАНОЛА ИЗ МАКОВЫХ

Т. А. ЦУЛИКЯН, М. П. УНАНЯН, С. С. МАРКОСЯН, Г. А. ДАШЬЯН
 и В. А. МНАЦАКАНЯН

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

Поступило 31 VII 1973

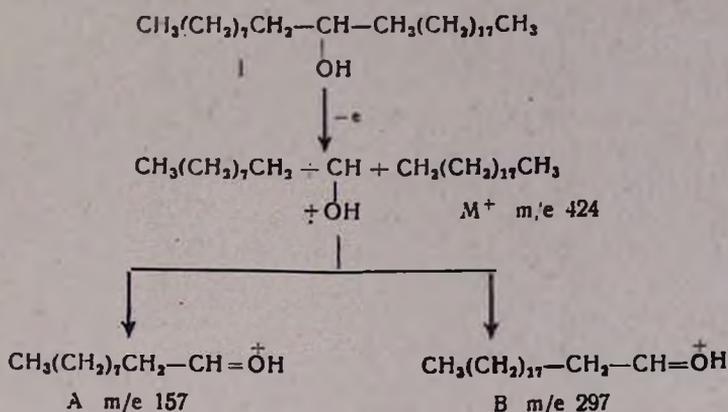
При обработке хлороформных экстрактов нейтральных веществ *Fumaria schleicheri* Soy.-Will., *Papaver fugax* Poir., *P. commutatum* F. et M., *P. dubium* L., *P. orientale* L., *P. macrostomum* Boiss., остающихся после выделения алкалоидов, нами получено одно и то же вещество I состава $C_{29}H_{50}O$ с т. пл. 81—82,5°. Наличие широкой полосы поглощения ассоциированного гидроксила (при 3210—3320 $см^{-1}$) в ИК спектре I, ацелирование его, окисление до соответствующего кетона указали на спиртовую природу I. Вместо гидроксильной полосы в ИК спектре ацетата наблюдается полоса поглощения ацетильного (1745 $см^{-1}$), а в спектре кетона—кетонного карбонила (1710 $см^{-1}$).

Характер ЯМР спектра I, а именно, отсутствие сигналов протонов вторичных и третичных метильных групп, указывает на нормальную углеродную цепь. В ЯМР спектрах как I, так и ацетата и кетона наблюдается интенсивный «метиленовый горб» с центром при 1,3 м. д., соответствующий 52 (или 48) протонам, и неразрешенная шестипротонная мультиплетная группа от двух первичных метилов в области 0,85—1 м. д. В спектре ацетата есть также трехпротонный синглет от метила ацетильной группы (при 2,0 м. д.) и однопротонный мультиплет в области 4,55—5,0 м. д., который в спектре I наблюдается в области 3,37—3,67 м. д. Этот сигнал, относимый к протону, геминальному гидроксилу и ацетилу, соответственно, отсутствует в ЯМР спектре кетона, где вместо него имеется четырехпротонный триплет от двух метиленов, соседних с карбонилем (при 2,38 м. д.).

Приведенные данные показали, что I представляет собой *n*-нонакозанол вторичноспиртового характера. Сравнив температуры плавления I и продуктов его превращений с таковыми для описанных в литературе нонакозанолов, мы пришли к выводу об идентичности I с *n*-нонакозан-10-олом.

Анализ масс-спектра I показал справедливость такого вывода. Наряду с пиками молекулярного иона M^+ , иона продукта дегидратации и серий характерных пиков углеводородных фрагментов, в масс-спектре

имеются два высокоинтенсивных пика ионов А и В. Важность этих двух фрагментарных ионов, образовавшихся при α -разрывах молекулярного иона, в том, что они однозначно определяют местонахождение гидроксильной группы.



Обнаружение нами *n*-нонакозан-10-ола в вышеприведенных растениях—не первый случай нахождения этого спирта в представителях семейств маковых и дьявольских.

Ранее I был выделен также из *Papaver somniferum* L. [1, 2, 3], *P. rhoeas* L. [4, 5] *Chelidonium majus* L. [6] из видов кордиалиса—*Corydalis pallida* Pers., *C. incisa* Pers., *C. platycarpa* Mak. [7, 8] и из *Fumaria indica* [9]. Этот факт в сочетании с нашими данными дает основание полагать, что *n*-нонакозан-10-ол характерен для растений семейств маковых и дьявольских.

Экспериментальная часть

Выделение *n*-нонакозан-10-ола (I). Сухую измельченную надземную часть растения после смачивания 10% водным раствором аммиака исчерпывающе экстрагировали хлороформом. Хлороформный раствор промыли 10% раствором серной кислоты до отрицательной реакции на алкалоиды, сгустили до 1/100 первоначального объема и оставили на 16 час. при 0—5°. Выпавший коричневый осадок отфильтровали, промыли эфиром и перекристаллизовали несколько раз из метанола, затем из хлороформа. Получили белые кристаллы с т. пл. 81—82,5°. По [10], т. пл. 81—82°, R_f 0,48 (ТСХ Al_2O_3 III степени активности в системе хлороформ—бензол, 3:7. Проявитель—0,05% водный раствор роданина В). На ГЖХ—один пик с временем удерживания 14,8 мин. (Хроматограф «Цвет-4», колонка 1 м x 4 мм, фаза—хроматон N-AW-HMDS с 10% силиконового эластомера E-301, газ—гелий, 70 мл/мин, детектор—катарометр, температура термостата 252°).

Найдено %: С 81,94; Н 13,82; М 424 (масс-спектрометрически). $\text{C}_{29}\text{H}_{60}\text{O}$. Вычислено %: С 82,08, Н 14,12; М 424,8.

Масс-спектр (МХ 1303, 40 эВ) пики с m/e 424 (0,5%), 406 (20%), 378 (1,5%), 297 (85%), 278 (5%), 252 (1%), 250 (1%), 238 (1%), 236 (1%),

224(1%), 222(2%), 210(2%), 196(2%), 194(2,5%), 182(3%), 180(5%), 168(3%), 166(7%), 157(100%), 154(4%), 152(8%), 140(4%), 139(10%), 138(8%), 127(7%), 126(8%), 125(15%), 124(9%) и далее главные пики 111(25%), 97(60%), 83(80%).

Выход I (в %) составил из *P. fugax* 0,5, *P. orientale* 0,2, *P. macrostomum* 0,35, *P. commutatum* 0,38, *P. dubium* 0,3 и *F. schleicheri* 0,55 от веса сухой надземной части.

Ацетат n-нонакозан-10-ола. Получили аналогично [1]—ацетилированием уксусным ангидридом в пиридине в виде бесцветных чешуйчатых кристаллов с т. пл. 42—44°. По [11], т. пл. 43—43,5°. Выход 98%. R_f 0,9. Найдено %: С 79,71, Н 13,04. $C_{31}H_{62}O_2$. Вычислено %: С 79,82; Н 13,3.

n-Нонакозан-10-он. Получили аналогично [1] с 98,5% выходом—окислением I хромовой кислотой в уксусноокислой среде. Т. пл. 73—75°, по [10], 74—75°. R_f 0,88. На ГЖХ—один пик с временем удерживания 13,6 мин. М 422 (масс-спектрометрически).

Оксим n-нонакозан-10-она. Получен с 95% выходом, по [11]. Т. пл. 47—49,5, по [11], 49—50°. R_f 0,15.

ИК спектры веществ сняты в вазелиновом масле на спектрофотометре UR-10, ЯМР спектры—в растворе четыреххлористого углерода на спектрометре Varian 60 мгц.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Bentley, J. Henry, D. Irvine, D. Mukeyl, F. Spring, J. Chem. Soc., 1955, 596.
2. K. Matsui, S. Akagi, F. Ugai, Chem. Pharm. Bull., 10, 872 (1962); [C. A., 59, 702 (1963)].
3. B. Borkowski, B. Drozd, W. Janiszewski, Diss. Pharm., 16 (3), 311 (1964), [C. A., 62, 12155 (1965)].
4. B. Drozd, Z. Kowalewski, Diss. Pharm., 17 (4), 527 (1965), [C. A., 64, 18029 (1966)].
5. J. Suszko, R. Wala, W. Antkowiak, Roczn. Chem., 42 (11), 1887 (1968). [C. A., 70, 112404 (1969)].
6. E. Seoane, Chem. and Ind., 1080 (1961).
7. B. Tani, N. Takao, N. Nagakura, J. Nishijo, K. Iwasa, Yakugaku Zasshi, 90 (10), 1327 (1970), [C. A., 74, 20391 (1971)].
8. H. Kaneko, S. Naruto, Yakugaku Zasshi, 91 (1), 101 (1971), [C. A., 74, 142108 (1971)].
9. S. Sattish, D. Bhakuni, Phytochemistry, 11 (9), 2888 (1972), [C. A., 77, 111560 (1972)].
10. J. Kawamura, Jap. J. Chem., 3, 89 (1928). [C. A. 23, 382 (1929)].
11. U. Kaminska-Thiel, R. Ludwiczak, Roczn. Chem., 44 (1), 103 (1970). [C. A. 73, 63222 (1970)].

Ըճգհաճուր և ֆիզիկական բիմիա

Ղազարյան Հ. Ա., Կրեյդդից Յու. Դ., Դյաչկովսկի Յ. Ս. — Գոլիստիբուրի մուկ-
կուլա-կշռային բաշխում, ստացված էլեկտրոդիտիլի պայմաններում 449

Մելրոնյան Լ. Գ., Ավագյան Ս. Ա., Յավրյան Ս. Շ. — Գոլիբուրապրենի կալուսե-
ցումը հակաօքսիդիչը էմուլսիոն սխտեմ մտցնելու միջոցով 454

Աճօրգամակամ և ամալիսիկ բիմիա

Մանվելյան Մ. Դ., Հովհաննիսյան Է. Բ., Հովհաննիսյան Կ. Բ., Դասպարյան Մ. Ս. —
Կատրիումական երևանիանների ուսումնասիրությունը աղսորդիցիոն և էլեկ-
տրոնային մանրադիտ մեթոդներով 458

Զրյան Գ. Ս., Նոյան Ա. Ն., Բաբայան Հ. Գ. — Գլորի և ծծմբական թթվի փոխ-
ազդմամբ մի քանի առանձնահատկությունների մասին 465

Վարդանյան Ս. Վ., Թառայան Վ. Մ. — Ցերիումի ամպերաչափական որոշում
ս-նաֆտիլամինով 469

Դայբակյան Դ. Ա., Նոյիկյան Ռ. Տ. — Սելենի (IV), տելուրի (IV) և ոսկու (III) իոն-
ների բաժանում ալկալիական լուծույթներում, քրոմատոգրաֆիական և
էլեկտրաքրոմատոգրաֆիական մեթոդներով թղթի վրա 474

Օրգանական բիմիա

Բադանյան Շ. Հ., Ստեփանյան Ա. Ն., Սարգսյան Կ. Լ. — Չհագեցած միացություն-
ների ռեակցիաներ, XIV. Ֆունկցիոնալ տեղակալված չհագեցած թթու-
ների ածանցյալները սինթեզ 489

Բաբայան Ա. Թ., Թահմազյան Կ. Մ., Թորոսյան Գ. Հ. — Հետազոտություններ
ամինների և ամոնիումային միացությունների քննազավառում, CI. Ներմո-
լեկուլային օդակալորմամբ զինիչրո- և տետրաչիդրոիդրոինիոնային
աղերի գոյացում 493

Թահմազյան Կ. Մ., Կարապետյան Լ. Գ., Մելիք-Օհանջանյան Ա. Ս., Բաբայան Ա. Թ. —
Ուսումնասիրություններ ամինների և ամոնիումային աղերի քննազավա-
ռում, CIII. 2,2-Դիալիլիլ-4,4-ա-դիչիդրոիդրոինիոնային աղերի սինթեզ
Նորվայան Ա. Ս., Սարգսյան Է. Ս., Վարդանյան Ս. Հ. — 2,2-Դիմեթիլ-4-ֆորմիլ-
տետրաչիդրոիդրոիդրոինիոնային սինթեզ և նրանց C-ալկիլում 498

Մարգարյան Է. Ա., Վարդանյան Ս. Օ. — 1,4-Բենզոզիդրոսանի ածանցյալներ,
VIII. 1,4-Բենզոզիդրոսան-2-ամինաէթանոլի մի քանի զինիլիլամինալիլ-
ածանցյալներ 505

Դուրգարյան Ա. Կ., Ճմարիտյան Ա. Գ., **Թադևոսյան Գ. Տ.** — N-Տեղակալված
6,9-զինիթիթ-2,3,4,5-տետրաչիդրո-1H-3-բենզազոլիններ 510

Մնջոյան Ա. Լ., Բաղդյան Վ. Ս., Սամոզուրով Ա. Գ. — Հետազոտություններ
բենզոզիդրոսանի ածանցյալների քննազավառում, VII. Բենզոզիդրոսանի շար-
քի մի քանի ցիկլիկ ամիններ 516

Կարճ հազորգումներ

Նալբանդյան Ջ. Մ., Բելլերյան Ն. Մ. — Ամիններով վինիլացետատի կայունաց-
ման հնարավորությունը 520

Թոսունյան Հ. Օ., Վարդանյան Ս. Հ. — 2-Քլորմեթիլցիկլոնեքսիլթերի միացում
չհագեցած համակարգներին 522

Հարոյան Հ. Ա., Իրադյան Մ. Ա. — 4-Ալկոքսի(3-քլոր)ֆենիլքացախաթթուների
N-(1,2,3-տրիպոլիլ-4)ամիններ 525

Յուլիկյան Տ. Ա., Հունանյան Մ. Գ., Մարկոսյան Ս. Ս., Դաշյան Գ. Ա., Մնացա-
կանյան Վ. Ա. — Կակաչազդիները նոնազոլանոլի անջատում 528

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Казарян Г. А., Крейншлин Ю. Г., Дьячковский Ф. С.</i> — Молекулярно-весовое распределение полистирола, полученного при катионной полимержизации стирола в условиях электродиализа	449
<i>Медкоян Л. Г., Авакян С. С., Яврян С. Ш.</i> — Стабилизация полихлоропрена подачей антиоксиданта в эмульсионную систему	454

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Манвелян М. Г., Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Гаспарян М. С.</i> — Адсорбционное и электронно-микроскопическое исследование изменения структуры натриевых ереванитов с уменьшением содержания соды	458
<i>Чтян Г. С., Егоян С. Х., Бабаян Г. Г.</i> — О некоторых особенностях взаимодействия меди с серной кислотой	465
<i>Вартанян С. В., Тараян В. М.</i> — Амперометрическое определение перия α -нафтиламином	469
<i>Гайбакин Д. С., Егикян Р. Т.</i> — Разделение ионов селена(IV), теллура(IV) и золота(III) в щелочных растворах методами хроматографии и электрохроматографии на бумаге	474

Органическая химия

<i>Бадаян Ш. О., Степанян А. Н., Саркисян К. Л.</i> — Реакции непредельных соединений. XIV. Синтез функционально замещенных производных непредельных спиртов	479
<i>Бабаян А. Т., Тагмазян К. Ц., Торосян Г. О.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CI. Образование солей дигидро- и тетрагидронзонидолина в результате внутримолекулярной циклизации	485
<i>Тагмазян К. Ц., Карапетян Л. П., Мелик-Оганджянян А. С., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений, CIII. Синтез 2,2-диалкил-4,4- α -дигидронзонидолиновых солей	493
<i>Нораян А. С., Саркисян Э. С., Вартанян С. А.</i> — Синтез енаминов 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана и их С-алкилирование	498
<i>Маркарян Э. А., Вартанян С. О.</i> — Производные бензодиоксана. VIII. Диалкиламиноалкильные производные 1,4-бензодиоксан-2-аминоэтанола	505
<i>Дургарян А. К., Чимаритян С. Г., Татевосян Г. Т.</i> — N-Замещенные 6,9-диметокси-2,3,4,5-тетрагидро-1Н-3-бензазепины	510
<i>Мжджоян А. Л., Бадалян В. Е., Самодурова А. Г.</i> — Исследования в области производных бензодиоксана. VII. Некоторые циклические амины ряда бензодиоксана	516

Краткие сообщения

<i>Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М.</i> — Возможность стабилизации винилацетата аминами	520
<i>Тосунян А. О., Вартанян С. А.</i> — Присоединение α -хлорметилциклогексилового эфира к ненасыщенным системам	522
<i>Ароян А. А., Ирадян М. А.</i> — N-(1,2,4-Триазолил-4)амидины 4-алкокси-(3-хлор)фенилуксусных кислот	525
<i>Цуликян Т. А., Унакян М. П., Маркосян С. С., Дашьян Г. А., Мнацакян В. А.</i> — О выделении нонгкозапила из маковых	528

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Ghazarian H. A., Kreindlin Yu. G., Dyachkovsky F. S.* — Molecular-Weight Distribution of Polystyrene, Obtained by the Styrene Cationic Polymerisation During Electrolysis 449
- Melkontan L. G., Avakian S. S., Yavrian S. Sh.* — Stabilization of Polychloroprene by Means of an Antioxydant Introduced into the Emulsion 454

Inorganic and Analytical Chemistry

- Manvelian M. G., Hovhannissian E. B., Hovhannissian K. B., Gasparian M. S.* — Adsorption and Electron-Microscopic Studies of Yerevanite 458
- Chilian G. S., Eghoyan S. Kh., Babayan H. G.* — On Some Aspects of Interaction of Metallic Copper with Sulfuric Acid 462
- Vartanian S. V., Tarayan V. M.* — Amperometric Determination of Ce(IV) with α -Naphthylamine 469
- Gaybaklan D. S., Yeghiklan R. T.* — Separation of Selenium(IV), Tellurium(IV) and Gold(III) in Alkaline Solutions by the Methods of Paper Chromatography and Electrochromatography 474

Organic Chemistry

- Badanian Sh. H., Stepanian A. N., Sarkislian K. L.* — Reactions of Unsaturated Compounds. XIV. Synthesis some Functional Substituted Derivatives of Unsaturated Acides 479
- Babayan A. T., Tahmazian K. Ts., Toroslian G. H.* — Studies in the Amines and Ammonium Compounds. CI. Dihydro- and Tetrahydroisoindolinium Salts Formed by Interamolecular Cyclization 488
- Tahmazian K. Ts., Karapetian L. P., Melic-Ohanjanian A. S., Babayan A. T.* — Studies in Amines and Ammonium Compounds. CIII. Synthesis of 2,2-Dialkyl-4- α -dihydroisoindolinic Salts 493
- Noravian A. S., Sarkislian E. S., Vartanian S. H.* — Syntheses of 2,2-Dimethyl-4-formyltetrahydropyran Enamines and Their C-alkylation 498
- Markarian E. A., Vartanian S. O.* — Derivatives of Benzodioxanes. VI. Dialkylaminoalkyl Derivatives of 1,4-Benzodioxane-2-aminoethanol 505
- Durgarian A. K., Chshmaritlan S. G., Tatevoslian G. T.* — N-Substituted 6,9-Dimethoxy-2,3,4,5-tetrahydro-1H-3-benzazepines 510
- Mnjoyan A. L., Badalian W. E., Samodurova A. G.* — Benzodioxane Derivatives. VII. Some Cyclic Amines of Benzodioxane Series 516

Short Communications

- Nalbandian J. M., Beylerian N. M.* — The Possibility of Stabilization of Vinylacetate with Amines 520
- Tosuntan A. O., Vartanian S. A.* — The Reaction of α -Chloromethyl Cyclohexyl Ether with Unsaturated Systems 522
- Haroyan H. A., Iradian M. A.* — N-(1,2,4-Triazolyl-4)amides 4-Alkoxy (3-chlor)phenylacetic Acids 525
- Tzullkian P. A., Hunanian M. P., Markoslian S. S., Dashian G. A., Mnatsakanian V. A.* — On the Extraction of Nonakosanol Form 528