

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԻՏԵՏ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Ր Թ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ ՈՒ Ն Գ Ի Ս

Հ. Գ. Բաբայան, Ե. Հ. Բաղդանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելիքյան, Վ. Հ. Որոտցականյան, Գ. Լ. Չուխաճյան, Մ. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Ղանիկյան (պատ. ծառայող), Տ. Վ. Բրաճյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акомян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян (зам. главного редактора),
С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (глав. редактор),
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Мантashian, Э. А. Маркарян,
Г. Т. Мартиросян, Л. Г. Мелконян, В. А. Мнацаканян, В. ДМ. Варанян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), Г. А. Чухаджян.

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բաբեկամուտյան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутиян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.211

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА
МЕТОДОМ РАЗДЕЛЬНОГО КАЛОРИМЕТРИРОВАНИЯ

Л. А. НЕРСЕСЯН, А. Н. КОГАН И Л. Я. МАРГОЛИС

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 19 XI 1973

Методом раздельного калориметрирования в потоке изучено каталитическое окисление метана на силикагеле (уд. поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$) и окиси алюминия (уд. поверхность 300 и $13 \text{ м}^2/\text{г}$) при 650° . Показано, что для этих катализаторов окисление в основном протекает на поверхности и характер изменения кривых разогревов дифференциальной термопары во времени зависит от природы катализатора.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки. 16.

В литературе опубликован ряд работ [1] по каталитическому окислению метана.

Показано, что на типичных окислительных катализаторах наблюдается только полное окисление метана до углекислого газа и воды [2, 3], а на катализаторах кислотно-основного класса (алюмосиликатах, цеолитах, силикагеле и др.) из метана образуются также и формальдегид [4—7]. Ранее в работах по гомогенному окислению метана было показано [8, 9], что на процесс окисления большое влияние оказывает природа поверхности реакционного сосуда. Методом закалки также установлен гетерогенно-гомогенный характер окисления метана [10, 11].

Представляло интерес выяснить существование гетерогенно-гомогенного механизма окисления метана на различных типах катализаторов.

Экспериментальная часть.

Для исследования каталитического окисления метана был использован метод раздельного калориметрирования в потоке [12]. Показано, что при ламинарном режиме газового потока устраняются побочные тепловые эффекты [13], наблюдаемые при использовании метода раздельного калориметрирования в статических условиях [14]. Реактор, предложенный в [15], был видоизменен для возможного использования технических катализаторов различного типа, которые нельзя нанести на стенки сосуда или капилляр термопары. На дно горизонтального реакционного сосуда помещался определенный слой катализатора и обеспечивался достаточный контакт зерен катализатора с пристеноч-

ным спаем термопары, а второй спай располагался в центре реактора. Материалом термопары служила хромель-алюмелевая тонкая проволока диаметром 0,1 мм. Показания термопары автоматически записывались с помощью электрической схемы на самописце с точностью $5 \cdot 10^{-2}$ градуса. Температура в реакторе контролировалась отдельной термопарой. Изотермические условия в реакторе обеспечивались с помощью электропечи со специальной обмоткой.

При окислении метана хроматографически определялась концентрация продуктов (CO_2 , CO , H_2 , C_2H_6), а формальдегид поглощался в абсорбере с водой и концентрация его определялась гидроксиламиновым методом.

Таблица 1

Характеристики катализаторов		
Катализатор	Марка	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Силикагель	КСК, обработанный смесью кислот	300
Оксид алюминия 1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	300
2		13

Для окисления использовался метан особой чистоты с содержанием примесей 0,01%. В табл. 1 приведены характеристики использованных катализаторов. Методика опыта следующая: реактор с катализатором тренировался в токе азота, а затем в него подвалась реакционная смесь (метан, кислород, азот) с той же скоростью, что и чистый азот. Варьировался состав смеси, но сохранялся ламинарный режим газового потока.

Результаты и обсуждение

Поскольку мягкое окисление метана осуществляется на кислотно-основных катализаторах, представляло интерес выяснить, протекает ли в исследуемых условиях окислительный крекинг метана. По [16], окислительный крекинг метана происходит при $1000\text{--}1100^\circ$, в продуктах реакции обнаружены водород, этан, этилен и двуокись углерода. В присутствии небольшой концентрации кислорода (0,5—5 об.%) на силикагеле крекинг метана начинается при 600° и в продуктах реакции обнаруживаются этан, водород и двуокись углерода. В табл. 2 приведены экспериментальные данные по окислительному крекингу метана, полученные в безградиентном реакторе на силикагеле.

На рис. 1 и 2 показана зависимость разогрева дифференциальной термопары при окислении метана на силикагеле и окиси алюминия от содержания кислорода в исходной смеси при 650° . По оси ординат положительная величина разогрева указывает на объемную реакцию, а от-

ришательная—на протекание реакции на поверхности катализатора; по оси абсцисс—время опыта.

Таблица 2

Окислительный крекинг метана на силикагеле.
Концентрация CH_4 в исходной смеси 50 об. %.

$t, ^\circ\text{C}$	Состав продуктов реакции, об. %					
	5 об. % O_2 в исходной смеси			25 об. % O_2 в исходной смеси		
	C_2H_6	H_2	CO_2	C_2H_6	H_2	CO_2
650	—	1,5	1,0	—	—	2,5
700	1	2,0	1,5	1,5	—	4,0

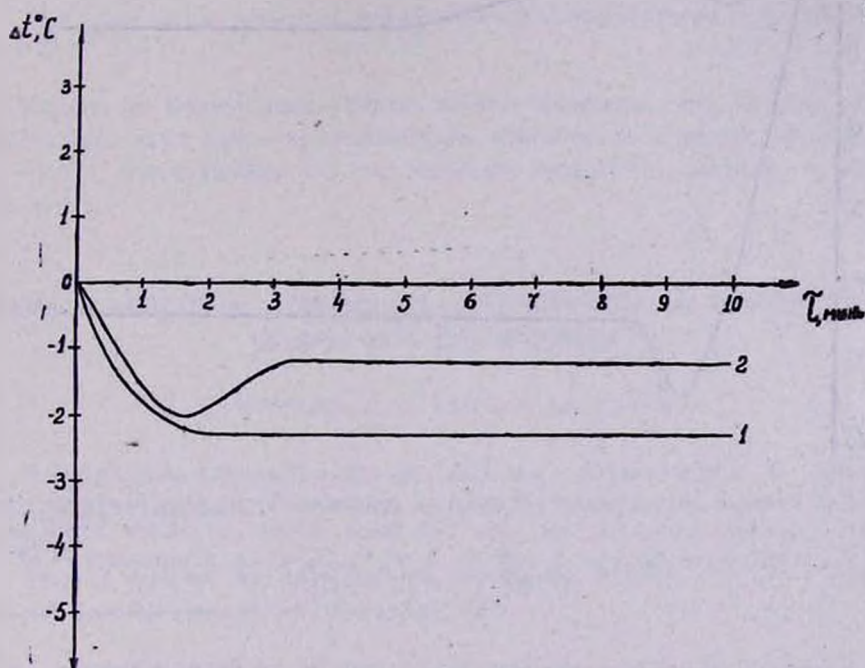


Рис. 1. Влияние концентрации кислорода в реакционной смеси на разогрев дифференциальной терпары (Δt) при окислении метана на силикагеле (650°): 1 — 20; 2 — 5 об. % O_2 .

В начале опыта наблюдается разогрев поверхности; после определенного времени («период индукции») наступает стационарный режим, при котором в зависимости от концентрации кислорода в исходной смеси величина стационарного разогрева изменяется. Чем больше кислорода в смеси, тем больше разогрев поверхности и, вероятно, реакция частично продолжается в объеме. На окиси алюминия при большой концентрации кислорода в исходной смеси разогрев достигает большой величины (-14°). Уменьшение удельной поверхности катализатора при-

водит к изменению характера кривых и величин разогревов. По-видимому, вследствие диффузии молекула формальдегида задерживается в узких порах и дожигается. Влияние концентрации кислорода на величину Δt для силикагеля такое же, но абсолютные величины Δt меньше.

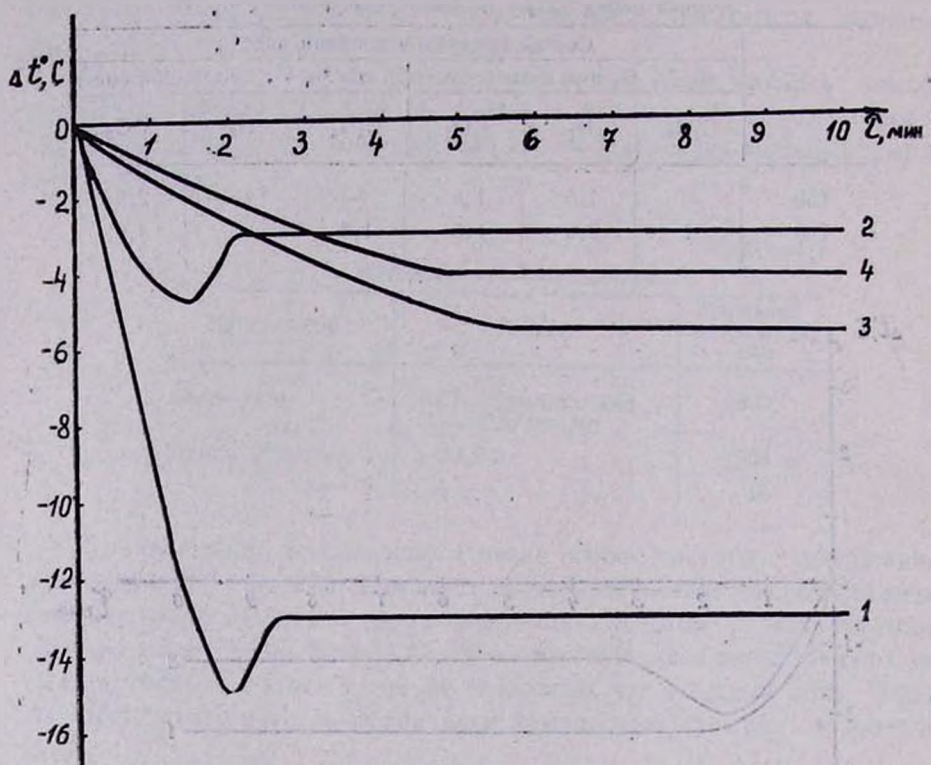


Рис. 2. Влияние концентрации кислорода в реакционной смеси на разогрев дифференциальной термодары (Δt) при окислении метана на окиси алюминия: а) уд. поверхность 300 м²/г; 1 — 20; 2 — 5 об. % O₂. б) уд. поверхность 13 м²/г; 3 — 20; 4 — 5 об. % O₂.

В табл. 3 приведены результаты опытов по окислению метана (анализ продуктов реакции) и величины разогревов Δt на различных катализаторах. Конверсия метана на окиси алюминия с большой удельной поверхностью выше, чем на том же катализаторе с меньшей поверхностью. На силикагеле конверсия метана еще меньше, но количество образовавшегося формальдегида сравнительно выше. Величины разогревов Δt зависят от действия катализаторов на процесс окисления. Если на силикагеле продуктами окисления являются окись углерода и формальдегид, то на окиси алюминия образуется также двуокись углерода. Изменение механизма окисления (конверсия CH₄, продукты реакции) приводит к изменению тепловыделения, т. е. величины разогрева дифференциальной термодары.

Таблица 3

Окисление метана на различных катализаторах

Катализатор	5 об. % O_2 в исходной смеси				Δt эксп., °C	20 об. % O_2 в исходной смеси				Δt эксп., °C
	состав продуктов, об. %			конверсия CH_4 , %		состав продуктов, об. %			конверсия CH_4 , %	
	CO	CO ₂	CH ₂ O			CO	CO ₂	CH ₂ O		
SiO ₂	0,1	--	0,06	0,8	-1,4	0,7	—	0,12	4,1	-2,5
Al ₂ O ₃	1	0,3	0,04	6,7	-3,8	2,2	2	0,06	21,3	-14
1) (300 μ^2/z)										
Al ₂ O ₃	—	0,8	0,01	4	-3,8	0,4	0,9	0,08	6,9	-6,8
2) (13 μ^2/z)										

Примечание: Опыты проводились при 650°, концентрация CH_4 в исходной смеси 20 об. %.

Исходя из полученных данных можно ожидать, что оптимальная комбинация двух типов катализаторов—силикагеля и окиси алюминия, приведет к селективному каталитическому окислению метана в формальдегид.

ՄԵԹԱՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՖԵՐԵՆՑԻԱԼ ԿԱԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Լ. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Ա. Ն. ԿՈԳԱՆ, Լ. ՅԱ. ՄԱՐԳՈԼԻՍ

Դիֆերենցիալ կալորիմետրիկայի մեթոդով հետազոտված է մեթանի կատալիտիկ օքսիդացումը 650°-ում սիլիկագելի և ալյումինի օքսիդի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ օքսիդացման ռեակցիան տեղի է ունենում հիմնականում կատալիզատորների մակերեսի վրա:

STUDY OF CATALYTIC OXIDATION METHANE BY DIFFERENTIAL CALORIMETRIC METHOD

L. A. NERSESSIAN, A. N. KOGAN and L. Y. MARGOLIS

Differential calorimetric studies show the catalytic oxidation of methane on aluminium oxide and silikagel takes place on the surfaces of the catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Я. Марголис, Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. Изд. «Химия», Л., 1967.
2. Ю. А. Горин, Хим. пром., 3, 194 (1959).
3. J. E. Germain, P. Spender, J. P. Beaufills, Soc. Chim. Fr. Bull., № 11, 3158 (1965).
4. А. Р. Виленский, Канд. дисс., Л., ЛХТИ (1970).
5. Б. М. Ершова, Канд. дисс., Киев, ИФХ, АН Укр. ССР (1968).
6. *Huttenwerke Oberhausen A. G.* (formerly *Bergbau A. G.*), Brit. patents, 926, 889 (1963).
7. Фр. пат. № 2106822, № 23 (1972).
8. Л. В. Кармилови, Н. С. Ениколопян, А. Б. Нилбандян, ЖФХ, 34, 550 (1960).
9. П. С. Ениколопян, Г. П. Конарева, Изд. АН СССР, ОХН, 230 (1961).
10. В. И. Уризко, М. В. Поляков, Укр. хим. ж., 24, 177 (1958).
11. П. И. Стадник, В. И. Голунай, Кин. и кат., 4, 348 (1963).
12. А. М. Маркевич, ЖФХ, 30, 735 (1956).
13. В. М. Сыса, Г. П. Корнейчук, В. А. Ройтер, Катализ и катализаторы, 6, 74 (1970).
14. М. Я. Бозояленская, А. А. Копальский, ЖФХ, 20, 1326 (1946).
15. Н. А. Болдырева, В. А. Ройтер, Н. А. Стукановская, Г. В. Пипко, Кин. и кат., 13, 6, 1475 (1972).
16. О. И. Сыпак, В. У. Шевчук, Кин. и кат., 12, 276, (1971).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 677.529

О ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ПРОЦЕССЕ
 АМФИБОЛИЗАЦИИ СЕРПЕНТИНИТА И ДУНИТА
 ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ФТОРАСБЕСТА

Л. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 VI 1973

Изучены возможные химические превращения, происходящие в процессе амфиболизации серпентинита и дунита в присутствии фторидов Na_2SiF_6 , NaF и легкоплавких солей NaCl , Na_2CO_3 при $600\text{--}1100^\circ$ в течение от 1 до 60 час. с целью получения волокнистых фторамфиболов.

Установлено, что образование фторасбеста в указанных условиях является многостадийным химическим процессом. Ход взаимодействия исходных компонентов во многом зависит от их природы и промежуточных фаз, образующихся по мере протекания процесса. При $220\text{--}550^\circ$ вблизи от нижней границы температурной области образования амфиболов в исходной сырьевой смеси происходят процессы разложения и дегидратации отдельных компонентов $[\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Na}_2\text{SiF}_6, (\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{SiO}_4, 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. гидролиз фторидов; в результате получают соединения, содержащие мономерные и простые полимерные силикатные анионы $[\text{SiO}_4]^{-4}$, $[\text{SiO}_3]^{-2}$, $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{-4}$ (форстерит, метасерпентин, энстатит и т. д.). Далее следует поликонденсация щелочных кремнекислородных комплексов, ведущая к возникновению полимерных анионов амфиболового типа $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{-6}$.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 20.

Неорганические полимеры обладают высокими термомеханическими свойствами, в ряде случаев не теряют характерной для них упругости и эластичности. Наиболее характерными являются пироксеноидо-амфиболовые силикаты.

Для получения этих силикатов в виде волокон в гидротермальных и пирогенных условиях в качестве исходного сырья наряду с реактивами применяются также природные минералы и горные породы [1, 2].

Опыт по синтезу фторамфиболового асбеста магnezияльных горных пород в пирогенных условиях показывает, что в продуктах их переработки имеются минеральные включения, ухудшающие его качество. Для уменьшения их количества и, кроме того, для целенаправленного регулирования процесса синтеза первостепенное значение имеет знание химических превращений, происходящих в сырьевой смеси при синтезе волокнистых силикатов.

В настоящей работе на основании экспериментальных наблюдений и литературных данных делаются выводы о возможных химических процессах, происходящих при амфиболизации горных пород магнезиально-силикатного состава (серпентинита и дунита) в пирогенных условиях с целью получения волокнистых фторамфиболов.

В состав серпентинита и дунита входят MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 и другие (табл. 1).

Таблица 1

Минералогический состав исходных пород

Породы	М и н е р а л ы	Содержание, %
Серпентинит	Серпентин (антигорит)	~80
	Моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг)	10—15
Д у н и т	Магнетит	5—7
	Серпентин (в виде хризотила, антигорита)	40—45
	Неизмененный оливин	40—45
	Пироксены (ромбический и моноклиный)	~5
	Магнетит и хромшпинелид	3—8

Для осуществления амфиболизации их в исходные смеси вводились Na_2O , SiO_2 , минерализаторы Na_2SiF_6 , $NaCl$, NaF и аморфный кремнезем. Состав исходных смесей рассчитывали, исходя из формулы магнезиевого арфведсонита $Na_3Mg_4Fe^{3+}Si_8O_{22}F_2$ с избытком фторидов и плавней.

Опыты проводились при $600—1100^\circ$ в течение 1—60 час. Методика и аппаратура переработки пород в пирогенных условиях описаны в [1].

Продукты переработки представляют основную массу спутанно-волокнистой структуры и мономинеральную «щетку» волокон фторамфибола длиной 5—20 мм и толщиной 0,05—10 мк. Содержание волокнистого фторамфибола составляет 85—95%, а выход длинноволокнистого амфибола—3%. Сопутствующими минералами в основном являются фториды натрия и в значительно меньших количествах CaF_2 , MgF_2 , $NaMgF_3$, $NaFeF_4$ и др.

Однородная масса с тонко- и длинноволокнистой «щеткой» на поверхности и максимальным содержанием фторамфибола в основной массе образуется при содержании фтора от 7 до 13 вес. % (3—5 атомов фтора на единицу амфибола), $850—950^\circ$ и экспозиции от 36 до 48 час. с содержанием плавней ($NaCl$) в исходных смесях 10—30 вес. % и дисперсности пород ≤ 50 мк.

При $600—1100^\circ$ реакционные смеси представляют собой сложную гетерогенную систему, состоящую из твердой, жидкой и газообразной фаз. Образование амфибола в этих системах представляет многостадийный химический процесс.

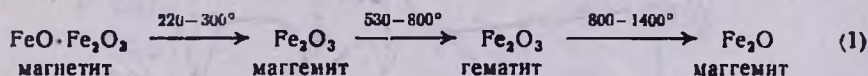
Кристаллооптические, рентгеновские и дифференциально-термические исследования показали, что при 220—550° вблизи нижней границы температурной области амфиболизации в сырьевой смеси происходят процессы разложения и дегидратации составляющих компонентов (табл. 2).

Таблица 2

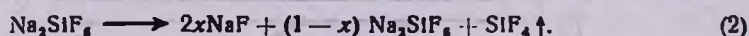
Результаты исследований по проведению серпентинита с добавками фторидов (Na_2SiF_6) и плавней (NaCl) в закрытой системе :

Исходная смесь	Условия обработки			Продукты реакции (рентгеновские и кристаллооптические исследования)
	t, °C	экспозиция, час	кол-во добавок вес. %	
Серпентинит + NaCl	550	2	20	Серпентин, форстерит, рудный минерал, стекло
Серпентинит + NaCl	800	2	20	Форстерит, энстатит, рудный минерал, стекло, Na-амфибол
Серпентинит + Na_2SiF_6	700	2	20	Сепиолит, серпентин, форстерит, энстатит, рудный минерал, амфибол, фториды
Серпентинит + Na_2SiF_6	800	2	20	Na-амфибол, фториды, фтор-сепиолит, форстерит, энстатит, рудный минерал
Серпентинит + Na_2SiF_6	900	2	20	Na-амфибол, фториды, рудный минерал

Магнетит, входящий в состав серпентинита и дунита, отдельно претерпевает следующие превращения [3]:



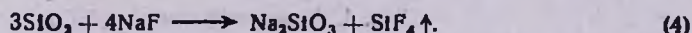
Нами установлено, что при разложении Na_2SiF_6 происходят процессы, выражающиеся следующими реакциями:



Согласно [4, 5], SiF_4 образовавшийся при относительно низких температурах, обладает сродством к кислороду и легко подвергается гидролизу. Поэтому возможна следующая реакция:



По экспериментальным данным, при 600° наиболее интенсивно идет реакция



Дальнейшее повышение температуры ведет к полному разложению Na_2SiF_6 (рис. 1).

Установлено также, что добавление фторидов NaF, Na_2SiF_6 и плавней существенно меняет кривую дифференциально-термического анализа исходного серпентинита, на которой максимумы эндотермических эф-

фектов смещаются в область более низких температур. Первый эндотермический эффект отмечается при 790° (рис. 2). Введение в серпентинит Na_2SiF_6 снижает температуру эндотермического эффекта до 730° , NaCl — до 700° , NaF — до 640° . Следовательно, они снижают температуру диссоциации серпентинов и оливина, протекающей по схемам [6—9]:

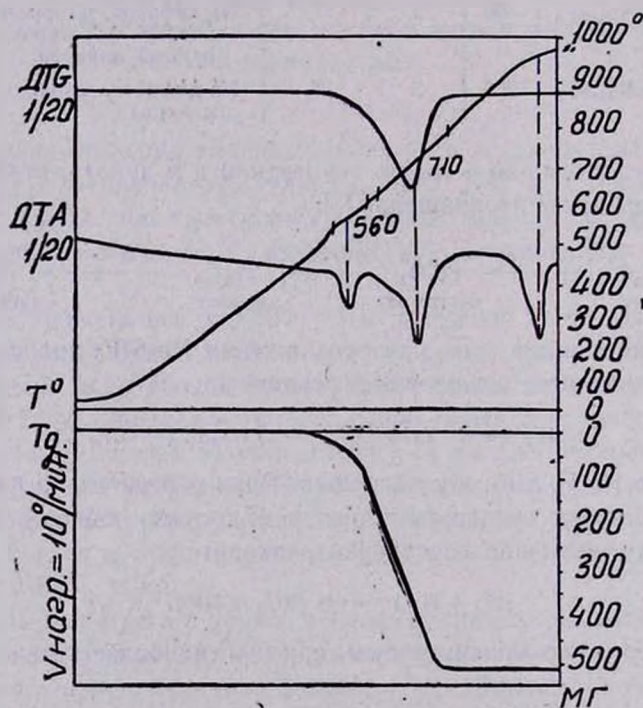
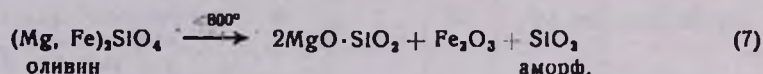
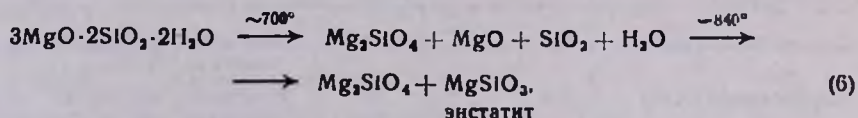
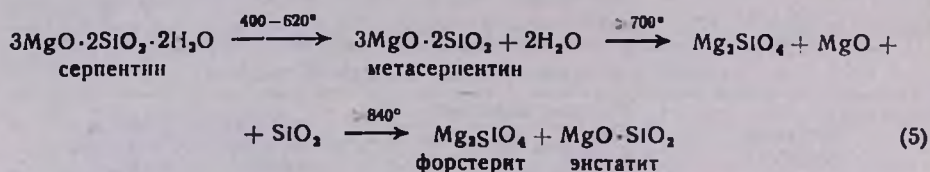


Рис. 1. Дериватограмма Na_2SiF_6 .

По данным Власова с сотр. [7], удаление структурной воды из хризотил-асбеста начинается уже при 100° , выделение же основного ее количества происходит при $400-620^\circ$. Образовавшиеся по этим реакциям пары H_2O , несомненно, оказывают катализирующее действие на процессы, протекающие в системе [10].

Одновременно развиваются процессы гидролиза фторидов. При 420° имеет место реакция (3), при этом выделившиеся пары HF ускоряют разложение исходных минералов и промежуточных соединений [9]. Возникающие при этом силикаты (метасерпентин, форстерит, рентгено-аморфный силикат магния, SiO_2 и фториды) обладают повышенной реакционной способностью, что делает возможным образование амфибола при сравнительно невысоких температурах (600—750°) по реакциям:

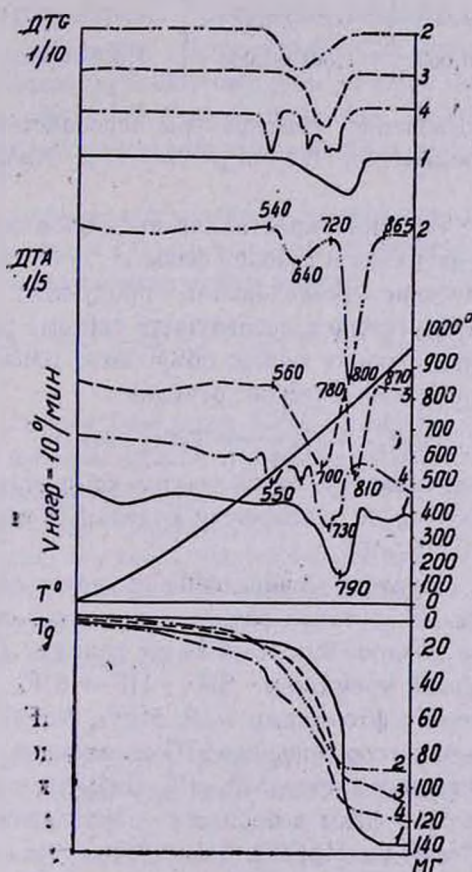
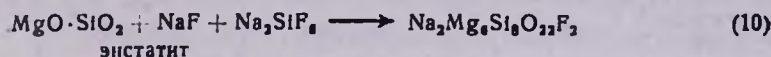
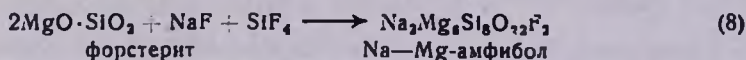


Рис 2. Дериwатограмма: 1 — серпентинита; 2 — серпентинит + NaF; 3 — серпентинит + NaCl; 4 — серпентинит + Na_2SiF_6 .

Образующиеся при этих температурах фтораmфиболы отличаются низким содержанием железа (табл. 3).

Кристаллооптические и рентгеновские исследования показывают, что наряду со фторамфиболом в серпентините в значительных количествах присутствуют сильно разъеденные фторидами частицы минералов, входящие в состав исходных пород, стекло и т. д. В качестве новообразований отмечается также присутствие промежуточного неустойчивого соединения типа сепиолита (табл. 2), энстатита. Возможность образования сепиолита объясняется большим сходством структур сепиолита (слонстоленочная) и амфибола (ленточная).

Таблица 3

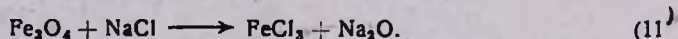
Зависимость показателя преломления фторамфибола, полученного из сырого серпентинита, от температуры переработки в пирогенных условиях (40 час.)

Показатели преломления	Температура переработки, °C			
	700—720	800—820	900—920	1050—1070
N'_g	$1,588 \pm 0,003$	$1,600 \pm 0,003$	$1,615 \pm 0,003$	$1,603 \pm 0,003$
N'_p	$1,582 \pm 0,003$	$1,594 \pm 0,003$	$1,600 \pm 0,003$	$1,597 \pm 0,003$

Дальнейшее повышение температуры способствует образованию промежуточных соединений Na_2FeF_4 , Na_3FeF_6 , NaMgF_3 , MgF_2 , CaF_2 и т. д. [5, 10].

Мы полагаем, что рост кристаллов амфибола осуществляется за счет питания их из расплава и газовой фазы.

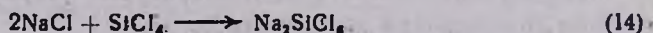
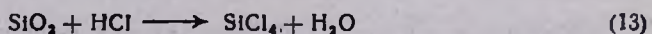
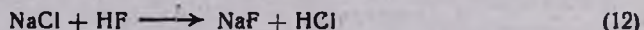
Кристаллооптические исследования продуктов, закаленных при 550° , показывают присутствие в исследуемой системе расплава. Наличие жидкой фазы в этих условиях можно объяснить плавлением FeCl_3 [11], образовавшегося по схематической реакции



При дальнейшем повышении температуры количество жидкой фазы возрастает, что обусловлено плавлением отдельных твердых составляющих исходной смеси [12—15].

В зависимости от условий проведения опытов в системе участвует также газовая фаза, в которой значительная роль принадлежит SiF_4 , образующемуся при разложении Na_2SiF_6 по реакции (2); воздействием паров HF на аморфный кремнезем $\text{SiO}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4$, взаимодействием аморфного кремнезема с фторидами NaF , MgF_2 , NaFeF_4 и т. д.

По мере увеличения соотношения F/O в исходной смеси в газовой фазе увеличивается молярная доля SiF_4 [15]. Избыток и наличие Cl^- повышают участие газовой фазы в процессах образования фторсодержащих соединений (NaMgF_3 , MgSiF_6 , SiF_4 , HF), а также Na_2SiCl_6 , образующегося за счет протекания суммарных реакций:



Согласно [16], Na_2SiCl_6 в газовой фазе в рассматриваемых температурных условиях стабилен.

Масс-спектрометрический анализ продуктов испарения сплавов системы $\text{NaF}-\text{MgF}_2$ показал присутствие NaF , Na_2F_2 и Na_3F_3 [20] при 890° .

Новоселовой [17] масс-спектрометрическим методом в газовой фазе фторсиликатных систем было обнаружено наличие SiOF_2 .

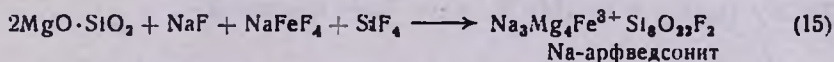
Таким образом, можно предположить, что в газовой фазе в зависимости от условий проведения опытов присутствуют SiF_4 , SiOF_2 , NaF , Na_2F_2 , Na_2SiCl_6 , HF , HCl , SiCl_4 , H_2O и т. д.

По данным Эйтеля [18], значительной упругостью пара при $750-1100^\circ$ обладают многие комплексные фториды: MgSiF_6 , NaFeF_4 , Na_3FeF_6 , NaMgF_3 и т. д.

Известно, что испарение NaCl на воздухе начинается при 750° , а в токе водяного пара при 700° [19].

Итак, в газовой фазе присутствуют все катионы, необходимые для образования фторамфиболов. Концентрация их зависит от состава исходной смеси и температуры, поэтому роль газовой фазы на разных стадиях процесса амфиболизации пород различна. Подтверждением этого является увеличение длины волокон в «щетке» с повышением температуры системы до 950° .

Образование амфибола с участием газовой фазы при температурах выше 800° , отличающегося более высоким содержанием железа (табл. 3), может протекать по схематической реакции



Повышение температуры выше 1050° приводит к изменению количества, состава и свойств жидкой и газовой фаз. В этих условиях происходит частичное разложение с образованием ортосиликата магния, шпинели, тридимита и рудного минерала.

Нужно отметить, что приведенный нами химизм процесса амфиболизации серпентинита и дунита не является пока исчерпывающим, требуются дополнительные исследования по уточнению количественных составов газовой и жидкой фаз.

ԱՆԵՐՈՆՏԻՆԻՏԻՑ ԵՎ ԴՈՒՆԻՏԻՑ ՀՏՈՐԱՍԲՍՏԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ
ԱՄՖԻՐՈՆԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՅՔԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Լ. Ա. ԽԱՋԱՏՐՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱԼԵՅԱՆ

Փորձնական ուսումնասիրություններից և գրականության տվյալներից
Էլենկով քննարկվել են սերպենտինիտի և դունիտի ֆտորիդների (Na_2SiF_6 ,
 NaF) և հալիչների (NaCl , Na_2CO_3) ներկայությամբ, $600-1100^\circ\text{C}$ շերմաս-

տիճանային միջակայքում 1-ից մինչև 60 ժամ տեղումնալիս ամֆիբոլացման պրոցեսի բնորոշ քիմիական ռեակցիաները:

Ապացուցված է, որ՝ 1) վերահիշյալ պայմաններում ֆտոր ամֆիբոլային ասբեստի առաջացումը ելանյութերի քիմիական փոխազդեցության բազմափուլ պրոցես է և այն կախված է վերջիններիս բնույթից; 2) 220—550 ջերմաստիճանային միջակայքում ամֆիբոլների առաջացման ներքին ջերմաստիճանային սահմանի մոտ, շիխտայում տեղի են ունենում առանձին ելանյութերի քայքայման, ջրազրկման (Fe_3O_4 , Na_2SiF_6 ; $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$; $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ֆտորիդների հիդրոլիզի պրոցեսներ: Առաջանում են մոնոմերային և պարզ պոլիմերային սիլիկատային անիոններ պարունակող միացություններ (ֆորատերիտ, մետասերպենտին, էստատիտ և այլն): Որոշ պայմաններում գնում են հիմնային պիլիկոթթվածնային կոմպլեքսների պոլիկոնդենսացման ռեակցիաներ՝ բերելով ամֆիբոլային ախլի պոլիմերային անիոնների [Si_4O_{11}] առաջացման:

CHEMISM OF THE AMPHIBOLISATION PROCESS OF SERPENTINITE AND DUNITE ON FLUORASBEST FORMATION

L. A. KHACHATRIAN and M. G. MANVELIAN

On the basis of experimental and literature dates the possible chemical processes, during the amphibolisation process of the rocks such as serpentinite and dunite in the presence of fluorids (NaF , Na_2SiF_6) and lightly fusible salts (NaCl), have been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Хачатрян, А. Д. Федосеев, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 5, 2 (1969).
2. А. Д. Федосеев, Л. Ф. Григорьева, Т. А. Макарова, Волокнистые силикаты, Изд. «Наука», Л., 1966.
3. Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, Портландцементный клинкер, Изд. «Лит-ра по стр-ву», М., 1967.
4. И. Г. Лугинина, Докт. дисс., Чимкечт, 1967.
5. И. Г. Рысг, Химия фтора и его неорганических соединений, Изд. «Хим. лит-ра», М., 1956.
6. Л. А. Дробышев, Я. Я. Говорова, Кристаллография, 16, 544 (1971).
7. Ю. Г. Владов, В. В. Островский, Н. П. Хуритонов, В. Д. Нефедов, Изв. АН СССР; Неорг. материалы, 4, 798 (1968).
8. M. Koltermann. Ber. Dtsch. Keram. Ges., Bd 42, Hf 10, 373 (1965).
9. Ю. М. Бутт, С. Д. Окороков, М. М. Сычев, В. В. Тимашев, Технология вяжущих веществ, Изд. «Лит-ра по стр-ву», М., 1965.
10. Фтор и его соединения, Под ред. Дж. Саймонса, ИЛ, М., 1953.
11. Краткий справочник химика, Изд. «Хим. лит-ра», М., 1954.
12. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Murdie, Phase diagramma for chemists, Edt. and Publ. by Amer. Ceram. Soc., 1964.

13. М. А. Кунакин, Н. Ф. Родькина, ЖНХ, 18 1446 (1971).
14. A. Ram Sharma, Irving Johnson, J. Amer. Ceram. Soc., 52, 612 (1969).
15. Л. Н. Кочарко, Л. Д. Кризман, Н. С. Шарудико, Геохимия, 8, 948 (1968).
16. H. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem., 273, 257 (1953).
17. A. V. Novoselova, Kristall and Techn., 2, 511 (1967).
18. W. Ettel, A. R. Hatch, M. V. Denny, J. Amer. Ceram. Soc., 36, 314 (1953).
19. К. И. Спичин, В. И. Состик, М. А. Меров, ЖОХ, 22, 758 (1952).
20. В. И. Белюсов, Л. Н. Сидоров, И. А. Акимин, ЖФХ, М., 1969, стр. 9.

УДК 543.842+543.843+543.848

ЗАКИСЬ-ОКИСЬ КОБАЛЬТА КАК КАТАЛИЗАТОР СОЖЖЕНИЯ И ПОГЛОТИТЕЛЬ ОКИСЛОВ СЕРЫ ПРИ СОВМЕСТНОМ МИКРООПРЕДЕЛЕНИИ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И ГАЛОГЕНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 IX 1972

Разработан вариант весового способа совместного микроопределения С, Н и Гал. (Cl, Br, I) в органических соединениях, содержащих С, Н, О, N, Br, Cl, I и S.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Известно, что Co_3O_4 (катализатор Вечержа) широко применяется при микроопределении С и Н в органических соединениях [1].

В 1971 г. Марчадро и Дзаветтиро [2] употребили Co_3O_4 для определения С, Н и Cl или Br в органических соединениях. Метод основан на сжигании вещества в токе кислорода над закись-окисью кобальта. Cl и Br поглощаются вне трубки для сжигания серебром при 350° .

Нами было показано, что закись-окись кобальта является не только хорошим катализатором сжигания, но и превосходным поглотителем окислов серы [3, 4]. В настоящей работе приводятся результаты совместного определения С, Н и Гал. (Cl, Br, I) в галоген- и серусодержащих органических соединениях.

Экспериментальная часть.

Co_3O_4 для поглощения окислов серы применялся в виде гранул [5]. Схема поглотительных аппаратов и трубки для сжигания при совместном определении С, Н и Гал. приведена на рисунке.

Кварцевые пробирки с навесками веществ (3—7 мг) помещались в трубку для сжигания на расстоянии 5—6 см от электропечи 3. В носике трубки для сжигания помещалась асбестовая пробка толщиной в 2—3 мм, затем гранулы Co_3O_4 (100 мм), слой Co_3O_4 оканчивался асбестовой пробкой толщиной в 2—3 мм. К носику трубки для сжигания непосредственно присоединялись аппараты для поглощения воды, галогенов (металлический висмут при 110 — 140° [6]) и двуокиси углерода. Катализатор нагревался до 500 — 650° . Сожжение проводилось при 900° в токе кислорода (15—20 мл/мин). При анализе соединений, содержащих

азот, между аппаратами для поглощения галогенов и двуокиси углерода помещался поглотительный аппарат для окислов азота.

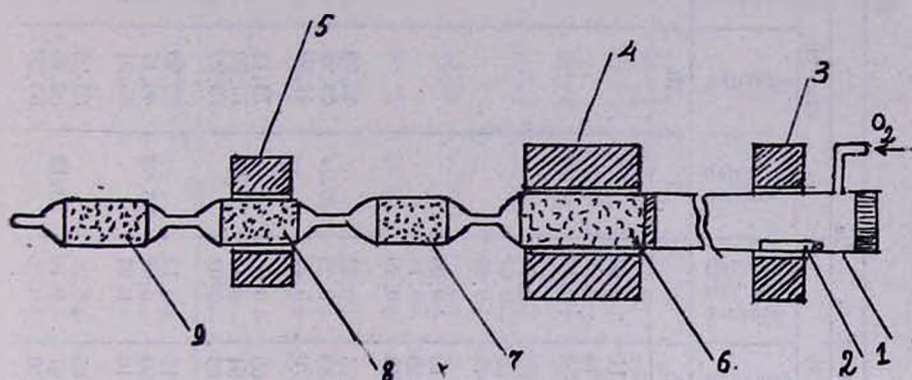


Рис. 1 — Кварцевая трубка для сожжения; 2 — кварцевая пробирка с навеской вещества; 3, 5 — электропечи типа МА—Г/бр; 4 — электропечь типа МА—С и Н/11; 6 — закись-окись кобальта; 7, 8, 9 — поглотительные аппараты для воды, галогенов и двуокиси углерода, соответственно.

Подготовка к анализу, сожжение и вытеснение продуктов сожжения проводились как обычно. Одно наполнение Co_3O_4 достаточно для нескольких сотен сожжений. Ошибка определений С, Н и Гал. $\pm 0,30\%$ абс.

Предметом особого исследования явилось изыскание рабочей температуры катализатора-поглотителя. Изучена каталитическая и поглотительная способность Co_3O_4 в интервале $300-800^\circ$ и найдено, что оптимальная температура проведения определения составляет $600-650^\circ$. Выяснилось, что при применении Co_3O_4 без носителя (асбест, корунд) каталитическая и поглотительная способность его резко возрастает. Результаты анализа некоторых веществ приведены в таблице.

ԿՈՐԱԼՏԻ ԵՆԹՈՔՍԻԴ-ՕՔՍԻԴԸ ՈՐՊԵՍ ԾԾՄԲԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԱՅՐՄԱՆ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԵՎ ԿԼԱՆԻԶ՝ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱԾԽԱԾՆԻ
ՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՄԻԿՐՈՐՈՇՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Ա. ԱՐԲԱՆՅԱՆ և Ս. Մ. ԱՔԱՇՏԱՆ

Մշակվել է ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների կշռային համատեղ միկրոորոշման եղանակ այնպիսի օրգանական միացություններում, որոնք պարունակում են С, Н, О, N, Br, Cl, և S:

Вещество	Навеска, мг	вычис-
		лено
1	2	3
Дифениловый эфир 1,2-циклогексан- дисульфокислоты	3,859	54,57
	4,840	
	5,835	
$C_{14}H_{16}O_3S$	4,225	57,09
	4,530	
	5,160	
$H_2NC_6H_4SO_3H$	4,638	41,57
	5,100	
	5,898	
$ \begin{array}{ccccccc} (CH_3)_3N-CH_2-CH=C-CH_2-N(CH_3)_3 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ Br \qquad \qquad \qquad CH_3 \qquad \qquad \qquad Br \end{array} $	5,385	38,15
	5,175	
	5,498	
$C_6H_6Cl_6$	5,443	24,74
	4,680	
	3,814	
$C_6H_5Br_2$	4,530	12,90
	3,870	
	5,279	
$ \begin{array}{c} CH_3N-CH_2-C \equiv C-CH_3 \\ \\ I \end{array} $	6,230	35,14
	4,670	
	3,500	

Таблица

А н а л и з, ‰							
С		Н			галоген		
найдено	погреш- ность (абс. ‰)	вычис- лено	найдено	погреш- ность (абс. ‰)	вычис- лено	найдено	погреш- ность (абс. ‰)
4	5	6	7	8	9	10	11
54,23	-0,34	5,05	5,11	+0,06			
54,89	+0,32		4,83	-0,26			
54,30	-0,27		5,23	+0,18			
57,19	+0,10	5,40	5,68	+0,28			
57,00	-0,09		5,36	-0,04			
57,25	+0,16		5,49	+0,09			
41,54	-0,03	4,04	4,10	+0,06			
41,44	-0,13		3,89	-0,15			
41,34	-0,23		4,19	+0,15			
38,31	+0,16	7,51	7,75	+0,24	46,24	46,60	+0,36
38,40	+0,25		7,80	+0,29		46,00	-0,24
38,10	-0,05		7,79	+0,28		41,50	+0,26
24,65	-0,09	2,05	2,09	+0,04	73,19	73,13	-0,06
24,90	+0,16		1,94	-0,11		73,39	+0,20
24,82	+0,08		2,03	-0,02		73,29	+0,10
13,12	+0,22	1,07	1,19	+0,12	86,62	85,90	-0,12
13,20	+0,30		0,99	-0,08		86,17	+0,15
13,25	+0,35		1,10	+0,03		85,81	+0,21
35,31	+0,17	5,85	6,05	+0,20	53,13	53,26	+0,13
35,40	+0,26		6,01	+0,16		52,89	-0,24
31,01	-0,13		6,10	+0,25		53,20	+0,07

1	2	3
I. $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	2,898	
II. $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	2,900 5,798	41,56
I.	3,740	
II.	4,740 8,480	41,58
I. ClCH_2COOH	5,305	
II. $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	3,970 9,275	32,21
I.	3,530	
II.	3,224 6,754	33,01
I. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NI}$	4,630	
II. $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	3,925 8,560	39,40
I.	3,590	
II.	3,925 7,515	39,40
$\left(\text{CH}_3\text{SC} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HCl} \right)_2$	5,400	**
	3,335	
	4,150	19,12

Продолжение таблицы

4	5	6	7	8	9	10	11
41,60	+0,04	3,20	3,18	-0,02	19,87	19,51	-0,36
41,89	+0,31	3,31	3,57	+0,26	17,53	17,86	+0,33
32,11	-0,10	3,44	3,61	+0,17	21,43	21,26	-0,17
33,29	+0,28	3,55	3,58	+0,03	19,54	19,40	-0,14
39,53	+0,13	5,84	5,89	+0,05	26,63	26,38	-0,25
39,60	+0,20	5,73	5,87	+0,14	23,56	23,00	-0,36
19,00	-0,12	4,78	4,98	+0,20	28,28	28,00	-0,28
19,41	+0,29		5,01	+0,23		28,54	+0,26
19,31	+0,19		4,60	-0,18		28,14	-0,14

COBALT SUBOXIDE-OXIDE AS A COMBUSTION CATALYST
AND ABSORBENT FOR SULFUR OXIDES IN THE COMBINED
MICRODETERMINATION OF CARBON HYDROGEN AND
HALOGENS IN ORGANIC COMPOUNDS

A. A. ABRAMIAN and S. M. ATASHIAN

A simple and rapid gravimetric method has been worked out for the combined microdetermination of carbon, hydrogen and halogens (Cl, Br, I) in organic compounds. Co_3O_4 has been used as the combustion catalyst and absorbent of sulfur oxides. The absolute precision of the determination is $\pm 0,3\%$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Synek, M. Večera, Chem. listy, 51, 1551 (1957); Coll. 23, 331 (1958).
2. M. Marzadro, J. Zavattiero, Mikrochim. Acta, 1971, 66.
3. С. М. Аташян, А. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 24, 673 (1971).
4. А. А. Абрамян, С. М. Аташян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 532 (1965).
5. А. А. Абрамян, М. А. Балян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 591 (1964).
6. А. А. Абрамян, С. М. Аташян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 216 (1965).

УДК 543.842+543.843+543.845

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ВЕСОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И СЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и А. А. КОЧАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 X 1972

Разработан весовой метод совместного микроопределения углерода, водорода и серы в органических соединениях, содержащих С, Н, О и S с использованием в качестве катализатора сжигания и поглотителя окислов серы, продукта термического разложения перманганата калия (ПТРПК).

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что ПТРПК является не только катализатором сжигания, но и хорошим поглотителем галогенов и их соединений, а также ряда кислотных окислов [1—3].

Данная работа посвящена совместному весовому определению углерода, водорода и серы в органических соединениях, имеющих в составе С, Н, S и С, Н, О, S с использованием ПТРПК.

Экспериментальная часть

Совместное микроопределение углерода, водорода и серы проводилось в приборе, описанном Коршун и Шевелевой [4].

Взвешенный кварцевый аппарат с ПТРПК, осажденным на асбесте, (длина слоя 50 мм) при помощи шлифа присоединялся к трубке для сжигания, а затем к поглотительным аппаратам H_2O и CO_2 .

Сжигание веществ проводилось при 850—900°. Окислительная зона нагревалась до 800—850°, аппарат для поглощения окислов серы до 400—450°. Навески веществ (3—5 мг) брались как обычно в кварцевых пробирках. Сжигание проводилось в токе кислорода (12—15 мл/мин) в течение 15—20 мин. Пропускание кислорода продолжалось 5 мин. и еще 5—8 мин. после отделения поглотительных аппаратов (для воды и двуокиси углерода) и удаления электропечи через поглотительный аппарат для окислов серы. Поглотительные аппараты взвешивались и показания весов брались: для воды на 13 мин., двуокиси углерода на 15 мин. и окислов серы на 20 мин.

Одно наполнение поглотительного аппарата для окислов серы достаточно для 70—75 микроопределений. Продолжительность анализа 45 мин. Ошибка определений C, H и $S \pm 0,30\%$ абс. Результаты анализа некоторых веществ приведены в таблице.

Таблица

Вещество	Навеска, мг	А н а л и з, %								
		С			Н			S		
		вычислено	найдено	погрешность (абс. %)	вычислено	найдено	погрешность (абс. %)	вычислено	найдено	погрешность (абс. %)
Дифениловый эфир 1,2-циклогександисульфокислоты	3,992	54,57	54,29	-0,28	5,05	5,32	+0,27	16,18	15,91	-0,27
	3,473		54,73	+0,16		5,27	+0,22		16,41	+0,23
8-Метил-2-нафтиловый эфир бутилсульфокислоты	3,852	57,09	57,17	+0,16	5,40	5,31	-0,09	10,81	10,68	-0,13
	4,690		57,25	-0,19		5,29	-0,11		10,70	-0,11
Гидрат <i>m</i> -толуолсульфокислоты	4,718	44,21	44,02	-0,19	5,26	5,14	-0,12	17,00	17,32	+0,32
	5,092		44,16	-0,05		5,53	+0,27		17,25	+0,25
Ди- β -оксиптилсульфид	3,682	39,34	39,09	-0,25	8,20	8,18	-0,02	26,23	25,92	-0,31
	5,092		39,25	-0,09		8,30	+0,10		26,13	-0,10
Тиофен	4,285	57,14	56,88	-0,26	4,76	5,06	+0,30	38,09	37,83	-0,26
	4,588		56,83	-0,31		5,01	+0,25		38,26	+0,17

Обсуждение результатов

Предложенный нами ПТРПК (полученный при 900—1000° и содержащий в своем составе K_2O , MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4) при 400—450° количественно поглощает окислы серы, что позволяет использовать его как для количественного определения S, так и для совместного количественного определения C, H и S.

Преимущества предлагаемого весового метода определения C, H и S перед объемным [2] заключаются в облегчении техники выполнения и сокращении времени анализа.

Следует отметить, что предложенный метод не может быть применен для анализа азот- и галогенсодержащих органических соединений.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՄԱՆԳԱՆԱՏԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՊՐՈԴՈՒԿՏԻ
ՕՐԿԱԳՐՈՄՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱՄԵԱՏԻ, ԶՐԱՄԻ
ԵՎ ԾՍՄԻԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ա. Ա. ԱՐԴԱՆՄՅԱՆ Լ Ա. Ա. ՔՈՉԱՐՅԱՆ

Մշակված է օրգանական C, H, O, S բաղադրությամբ ունեցող միացություններում ածխածնի, ջրածնի և ծծումբի համառոտ կշռային միկրոորոշման

սլարդեցված եղանակ: Որպես այրման կատալիզատոր և ծծումբի օքսիդների կլանիչ օդտազործվել է ազրեստի վրա նստեցրած KMnO_4 -ի շերտալին բայ-բայման սրոդուկտը:

COMBINED GRAVIMETRIC MICRODETERMINATION OF
CARBON HYDROGEN AND SULFUR IN OXYGEN—CONTAINING
ORGANIC COMPOUNDS BY USING THE THERMAL
DECOMPOSITION PRODUCT OF POTASSIUM PERMANGANATE
AS A COMBUSTION CATALYST AND ABSORBENT OF
SULFUR OXIDES

A. A. ABRAMIAN and A. A. KOCHARIAN

A simplified and rapid method has been worked out for the combined microdetermination of C, H and S in organic compounds containing oxygen. The thermal decomposition product of potassium permanganate obtained at $900\text{--}1000^\circ$ has been used as a catalyst precipitated on asbests. The decomposition product of KMnO_4 acts as a combustion catalyst under $400\text{--}450^\circ$ and absorbs quantitatively the sulfur oxides. The absolute precision of the determination is $\pm 0,3\%$. Halogens and nitrogen interfere with the gravimetric determination of sulfur.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, Р. А. Мезроян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
2. А. А. Абрамян, А. А. Кочарян, Р. А. Мезроян, Арм. хим. ж., 20, 25 (1967).
3. А. А. Абрамян, Совместное количественное микроопределение элементов в органических соединениях, Ереван, 1974.
4. М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 7, 104 (1952).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.317.8.365.37+315.23164.32.0

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ
 ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

VIII. СЕЛЕКТИВНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ГЕКСАДИИН-2,4-ДИОЛА-1,6
 И ЕГО ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Г. М. МКРЯН, Д. Г. РАФАЭЛЯН и Н. А. ПАПАЗЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

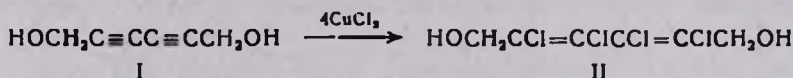
Поступило 18 XII 1973

Гексадин-2,4-диол-1,6 при нагревании с водным раствором хлорной меди гладко хлорируется, образуя 2,3,4,5-тетрахлоргексадин-2,4-диол-1,6 (выход 92,5%). Хлорирование диэфиров этого гликоля в метаноле идет ступенчато с образованием 1,6-диалкокси-2,3-дихлоргексен-2-инов-4 и 1,6-диалкокси-2,4,5,6-тетрахлоргексадиенов-2,4. Значительная разность между скоростями образования ди- и тетрачлорпроизводных дает возможность получить диалкоксидихлоргексенины с 88—90% выходом. Диалкокситетрахлоргексадины удалось получить при длительном нагревании диалкоксигексадинов с выходом 44—80%.

Табл. 2, библиограф. ссылки 7.

Ранее нами сообщалось о хлорировании диацетилена и его однозамещенных производных под действием хлорной меди в присутствии полухлористой меди [1—3].

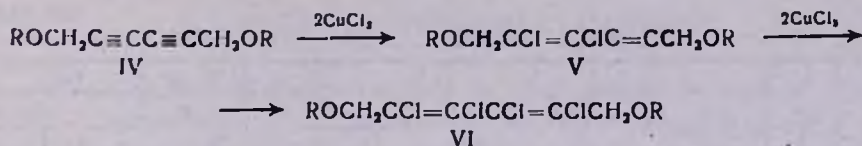
В настоящей работе показано, что гексадин-2,4-диол-1,6 (I) при нагревании (75—80°, 6 час.) с водным раствором хлорной меди аналогично ацетиленовым спиртам [3] и гликолям [4] гладко хлорируется, образуя 2,3,4,5-тетрахлоргексадин-2,4-диол-1,6 (II).



Тетрахлорид II идентифицирован превращением в 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадин-2,4 (III) [5] под действием хлористого тионила.

Установлено, что хлорирование диэфиров IV (а—г) идет ступенчато, с резко отличающимися скоростями I и II стадий (по ГЖХ). Это обстоятельство дало возможность получить транс-1,6-диалкокси-2,3-дихлоргексен-2-ины-4 (VIa—г) с выходами 88—90% при использовании IV и хлорной меди в мольных соотношениях 1:3. Продукт присоединения

четырёх атомов хлора (VIa—в) удалось получить со значительным выходом (44—80%) лишь при длительном нагревании (30 час.) диэфиров IV или V с избытком хлорной меди.



R = CH₃ (а), C₂H₅ (б), C₃H₇ (в), C₄H₉ (г).

Следует отметить, что аналогично другим не растворимым в воде соединениям [3, 6] хлорирование IV проводилось двугидратом хлорной меди в метаноле.

На основании [1, 3, 7] можно предположить, что 1,6-диалкокси-2,3-дихлоргексен-2-ины-4 получают в *транс*-форме, а 2,3,4,5-тетрахлоргексадиен-2,4-диол-1,6 и его простые диэфиры—в *транс-транс*-форме.

Дихлориды Va-г и тетрахлориды VIa-в идентифицированы по данным ИК спектров. Действием хлористого водорода на V в присутствии безводного хлористого цинка получен гексахлорид III, идентичный по ГЖХ гексахлориду, полученному из гликоля II.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8М с катарометром, колонка 2 м с 10% твином-80 и 10% апиезоном L на хромосорбе W, газ-носитель—гелий—60 мл/мин, температура 220—240°.

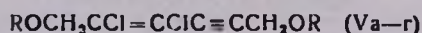
2,3,4,5-Тетрахлоргексадиен-2,4-диол-1,6. Смесь 11 г I, 85 г двугидрата хлорной меди и 50 мл воды перемешивалась при 75—80° 6 час. Выпавшие органические кристаллы экстрагированы эфиром; эфирный экстракт высушен над сернокислым натрием. После отгонки эфира и перекристаллизации остатка из хлороформа выделено 23,2 г (92,1%) II, т. пл. 74—75°. Найдено %: С 28,35; Н 2,48; Cl 56,10. C₆H₆Cl₄O₂. Вычислено %: С 28,55; Н 2,38; Cl 56,31. ИК спектр, см⁻¹: >C=C—C=C< 1585, 1650 и OH 3300.

1,2,3,4,5,6-Гексахлоргексадиен-2,4. К охлажденной смеси 54 г II и 5 мл пиридина при —5° и перемешивании прикапано 59,5 г хлористого тионила. Перемешивание продолжалось еще 2 часа. На следующий день смесь нагревалась на кипящей водяной бане 3 часа. После гидролиза и перегонки с водяным паром выделено 46,4 г (80,2%) III, т. кип. 119—120°/4 мм; d₄²⁰ 1,5712; n_D²⁰ 1,5610 [5]. Индивидуальность соединения установлена по ГЖХ. ИК спектр, см⁻¹: >C=C—C=C< 1580, 1645, C—Cl 760.

1,6-Диалкокси-2,3-дихлоргексен-2-ины-4 (Va-г). Смесь 0,1 моля IVa-г, 0,3 моля двугидрата хлорной меди и 30 мл метанола перемешивалась при 75—80° в течение 2 (в случае IVa) и 5 (в случае IVr) час. После обычной обработки выделены галогенэфиры V. Индивидуальность

их установлена с помощью ГЖХ. ИК спектр, см^{-1} : $>\text{C}=\text{C}=\text{C}<1590$, $-\text{C}\equiv\text{C}-2200$ и $\text{C}-\text{OR} 1080$. Выходы и константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

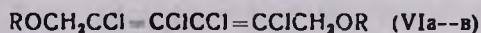


R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	А н а л и з, %					
					С		Н		Cl	
					най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH_3	88,5	96—97/2	1,2139	1,5122	46,08	45,93	4,60	4,78	33,4	33,97
C_2H_5	90,0	116—117/3	1,1436	1,5000	50,48	50,63	5,81	5,90	29,15	29,95
C_3H_7	89,1	129—130/2	1,1009	1,4945	54,20	54,33	6,72	6,89	26,33	26,78
C_4H_9	83,1	160—162/3	1,0705	1,4902	57,21	57,33	7,30	7,50	23,92	24,23

1,6-Диалкокси-2,3,4,5-тетрахлоргексадиены-2,4 (VIa-в).

а) 0,1 моля IV перемешивалась с 0,5 моля двугидрата хлорной меди в 45 мл метанола 30 час. Фракционированием получены VIa-в. ИК спектр, см^{-1} : $>\text{C}=\text{C}=\text{C}<1580-1650$, $\text{C}-\text{OR} 1080-1110$. Полоса поглощения тройной связи отсутствует. Выделены также соответствующие 1,6-диметокси-, диэтокси-, дипропокси-2,3-дихлоргексен-2-ины-4 с выходами 5,8, 8,2 и 41,6%, соответственно.

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	А н а л и з, %					
					С		Н		Cl	
					най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH_3	80,2	122—124/3	1,3730	1,5121	34,10	34,28	3,11	3,57	49,26	50,71
C_2H_5	78,8	129—131/2	1,2651	1,5025	38,81	38,96	4,50	4,54	45,80	46,10
C_3H_7	43,9	151—152/2	1,1962	1,4955	42,11	42,85	5,30	5,35	41,92	42,26

Некоторое количество полученного 1,6-диметокси-2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-2,4 обработано газообразным HCl в присутствии безводного хлористого цинка. Получен III, идентифицированный сравнением с известным образцом.

б) Смесь 0,1 моля V, 0,3 моля двугидрата хлорной меди и 30 мл метанола перемешивалась при 75—80° 30 час. Фракционированием выделены 1,6-диметокси-, диэтокси-, дипропокси-2,3,4,5-тетрахлоргексадиены-2,4 с выходами 77,2, 74,7, 42,1 и исходные V—соответственно с 4,4, 7,5, 42,7% (табл. 2).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VIII. ՀԵՔՍԱԴԻՈԼ-2,4-ԴԻՕԼ-1,6-ի և իր և Եթերների ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄ

Դ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Դ. Դ. ՌԱՖԱԵԼՅԱՆ և Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ

Հեքսադիին-2,4-դիոլ-1,6-ը պղնձի քլորիդի ջրային լուծույթում տաքացնելիս առաջացնում է 2, 3, 4, 5-տետրաքլորհեքսադիեն-2,4-դիոլ-1,6 92% ելքով: Այդ դիկոլի դիեթերների քլորացումը մեթանոլում ընթանում է աստիճանական, առաջացնելով դի- և տետրաքլորածանցյալներ, որոնց արագությամբ և քանակությամբ միջև եղած զգալի տարբերությունը, հնարավորություն է տալիս դիալկոքսիդի քլորհեքսենինները ստանալ 80—90% ելքով:

STUDY OF COMPOUNDS OF DIACETYLENIC SERIES

VIII. SELECTIVE CHLORINATION OF HEXADIYNE-2,4-DIOL-1,6 AND ITS ETHERS

G. M. MKRIAN, D. G. RAFAELIAN and N. A. PAPAZIAN

When hexadiyne-2,4-diol-1,9 is heated with an aqueous solution of cupric chloride, it is easily chlorinated and produces 2,3,4,5-tetrachlorhexadiene-2,4-diol-1,6 (92,5% yield). The chlorination of diethers of this glycol in methanol takes place stepwise to form 1,6-dialkoxy-2,3-dichlorhexene-2-yne-4 and 1,6-dialkoxy-2,3,4,5-tetrachlorhexadienes-2,4. The substantial difference in the formation rates of di- and tetrachlor derivatives favours the production of dialkoxydichlorhexenyne with 88—90% yield.

It has been found that prolonged heating of dialkoxyhexadiynes produces dialkoxytetrachlor hexadienes with 44—80% yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Ա. Փափազյան, Զ. Ս. Վոսկանյան, Դ. Գ. Րաֆաելյան, Գ. Ա. Շուխադյան, Արմ. քիմ. ժ., 19, 192 (1966).
2. Ն. Ա. Փափազյան, Կանդ. ճիս., ԼԳՄ, 1967.
3. Գ. Մ. Մկրյան, Դ. Գ. Րաֆաելյան, Լ. Կ. Արուստյան, Ն. Ա. Փափազյան, Արմ. քիմ. ժ., 25, 129 (1972).
4. H. Kleinert, H. Fürst, J. pr. Chem., 36, 252 (1967); Գ. Մ. Մկրյան, Դ. Գ. Րաֆաելյան, Զ. Ս. Վոսկանյան, Ն. Ա. Փափազյան, Արմ. քիմ. ժ., 25, 309 (1972).
5. A. H. Այոյան, Վ. Ս. Ասլամազյան, Իզվ. ԱՊ Արմ. ՍՍՐ, ԽՊ, 8, 155 (1960).
6. C. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsly, J. Org. Chem., 30, 587 (1965).
7. Անգլ. պատ. 736375 (1955); [Շ. Ա., 50, 8705 (1956)]; պատ. ՓՐԴ 1011414 (1957); [ՔՋԽ, 1958, 68311]; պատ. ՓՐԴ 1094734 (1960); [Շ. Ա., 55, 25754 (1961)]; պատ. ՓՐԴ 1097977 (1961); [ՔՋԽ, 1963, 14H19].

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СVI. КИНЕТИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ ДИАЛКИЛАЛЛИЛ (ПРОПАРГИЛ)-2,4-ПЕНТАДИЕНИЛАММОНИЯ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

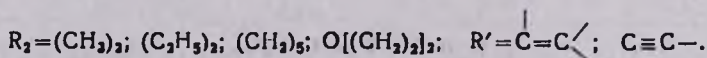
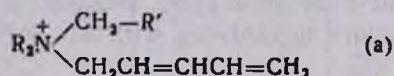
Поступило 18 XII 1973

По положительному влиянию на циклизацию алкильные группы диалкилаллил (пропаргил)-2,4-пентадиениламмониевых солей располагаются в порядке: $(\text{CH}_2)_5 > (\text{C}_2\text{H}_5)_2 > \text{O}[(\text{CH}_2)_2]_2 > (\text{CH}_3)_2$. Замена аллильной группы на пропаргильную резко увеличивает скорость циклизации, заместители же в β - γ -непредельной группе уменьшают ее. Предложена возможная схема реакции.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 8.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2,4-пентадиенильной группой аллильного или пропаргильного типа, при нагревании их водных, диметилформамидных или ацетонитрильных растворов подвергаются внутримолекулярной циклизации [1—3].

Настоящая работа посвящена изучению кинетики циклизации четвертичных аммониевых солей общей формулы (а) с целью уточнения влияния структурных факторов на скорость реакции.



Кинетика циклизации изучалась спектрофотометрическим методом на СФ-4А в водной среде при длине волны 230—235 нм, соответствующей максимальной разности поглощения исходной и циклизованной солей. Для всех исходных и циклизованных солей наблюдается выполнимость закона Ламберта-Бера. Водный раствор при концентрации 10^{-3} — 10^{-4} и термостатировался в кварцевых кюветах. Измерения велись при волне 235 нм. Константы скорости вычислялись с графиков

$$[-\lg(D - D_\infty)] - (t)$$

и по формуле

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

где D_0 , D_∞ , D — начальная, конечная и текущая оптические плотности. Результаты приведены в таблицах.

Таблица 1

Константы скорости циклизации четвертичных аммониевых солей I—VIII

общей формулы $R_3\overset{+}{N}\begin{matrix} \text{CH}_2-R' \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$ при 85° в воде

Соединение	R_3	R'	$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	Соединение	R_3	R'	$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$
I	$(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}=\text{CH}_2$	0,098	V	$(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}\equiv\text{CH}$	11,58
II	$\text{O}[(\text{CH}_2)_3]_2$		0,19	VI	$\text{O}[(\text{CH}_2)_3]_2$		14,70
III	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		0,21	VII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		17,40
IV	$(\text{CH}_3)_5$		0,57	VIII	$(\text{CH}_3)_5$		22,10

На примере солей I—VIII изучено влияние природы алкильных групп при азоте, а также в β , γ -непредельной группе на скорость реакции. Данные приведены в табл. 1, из которой видно, что скорость циклизации возрастает при переходе от диметильных (I, V) к морфоллиниевым (II, VI), диэтильным (III, VII) и пиперидиниевым (IV, VIII) солям. Замена аллильной группы пропаргильной приводит к резкому увеличению скорости реакции.

Влияние заместителей в β , γ -непредельной группе изучалось на примере пиперидиниевых солей. Как показывают данные табл. 2, метилый и фенильный заместители уменьшают скорость циклизации.

Таблица 2

Константы скорости циклизации четвертичных аммониевых солей

общей формулы $\text{C}_6\text{H}_{10}\overset{+}{N}\begin{matrix} \text{CH}_2-R \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$ при 85° в воде

Соединение	R	$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	Соединение	R	$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$
IV	$\text{CH}=\text{CH}_2$	0,57	VIII	$\text{C}\equiv\text{CH}$	22,10
IX	$\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,037	XIV	$\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	0,62
X	$\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	очень медленно	XV	$\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	0,011
XI	$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	0,092			
XII	$\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$	0,022			
XIII	$\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	0,29			

Уменьшение скорости реакции в случае соли XI объясняется, по-видимому, увеличением электронной плотности на γ -углеродном атоме, в случае же солей IX и X оно, вероятно, связано с пространственными факторами. Этим можно объяснить подавление скорости циклизации и в остальных случаях.

Таблица 3

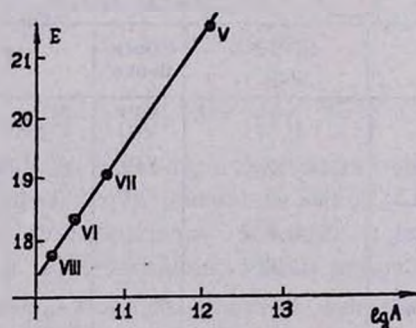
Кинетические данные циклизации четвертичных аммониевых солей (V—VIII)

общей формулы $R_3N^+ \begin{cases} CH_2C \equiv CH \\ CH_2CH=CHCH=CH_2 \end{cases}$ в водной среде

Соединение	R_3	$T, ^\circ C$	$K \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$	$E, \text{ ккал}$	$\lg A$	$\Delta S^*, \text{ энтр. ед.}$	$K \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$
V	$(CH_3)_3$	56,2	0,89	21,50	12,20	— 4,70	0,0332
		63,9	1,63				
		75,0	5,65				
		85,0	11,58				
VI	$O[(CH_2)_2]_3$	55,1	1,38	18,30	10,32	—13,30	0,0824
		65,0	3,23				
		74,5	6,40				
		85,0	14,70				
VII	$(C_2H_5)_3$	54,2	1,47	19,05	10,85	—10,78	0,0861
		64,9	3,51				
		76,0	8,13				
		85,0	17,40				
VIII	$(CH_3)_3$	57,2	2,58 (1,43)*	17,70	10,19	—13,88	0,146
		66,2	5,07				
		74,9	11,30				
		85,0	22,10				

* В среде этанола.

В табл. 3 приведены кинетические данные циклизации диалкилпропаргил-2,4-пентадиениламмониевых солей и вычислены значения констант скорости при 25°. Во всех случаях ΔS^* имеет отрицательное значение — свидетельство полярности переходного состояния. Об этом говорит и снижение скорости реакции при замене водного раствора этанольным.

Рис. Зависимость между $\lg A$ и энергией активации аммониевых солей V—VIII.

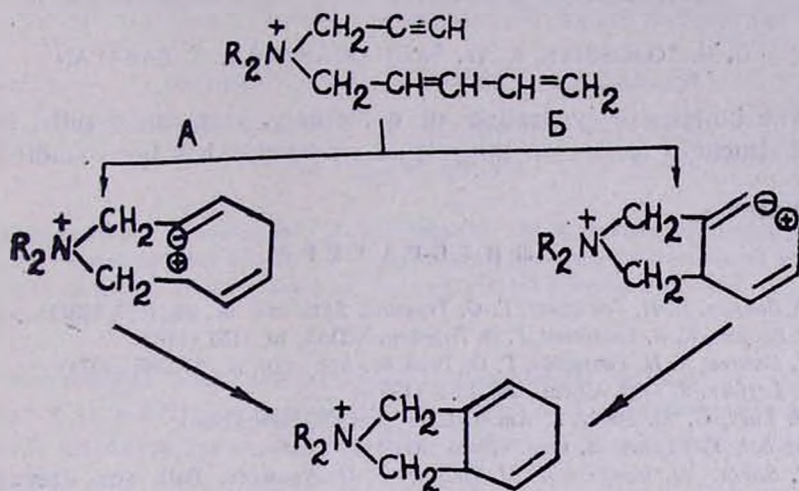
Как видно из рисунка, зависимость между $\lg A$ и E является линейной. По-видимому, имеем дело с изокINETИЧЕСКОЙ серией [4], т. е. циклизация солей протекает через однотипное переходное состояние.

График зависимости $\lg K - \varphi(1/T)$ для этих солей образует пучок прямых, пересекающихся в точке, соответствующей изокинетической температуре $\beta = 365^\circ \text{K}$, рассчитанной также по уравнению

$$\beta = \frac{dE/dl_{\Sigma}A}{4,574}$$

Изучение кинетики реакции циклизации в щелочной среде оказалось невозможным из-за побочных реакций [2].

Процесс циклизации можно представить по схеме



Согласно [5—8], можно отдать предпочтение направлению (A).

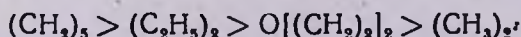
Исходные аммониевые соли получены по рецептам [1, 2, 3].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄՈՆԻՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СVI. ԴԻԱԿԻՎԱԼԻ (ԳՐՈՊԱՐԴԻԼ)-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐՄՈԼԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Կ. Մ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է ալիլ կամ պրոպարգիլ տիպի խմբի հետ մեկտեղ 2,4-պենտադիենիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի ներմուծկողային ցիկլացման ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրմանը: Ցույց է տրված, որ դիալկիլալիլ (պրոպարգիլ)-2,4-պենտադիենիլ ամոնիումային աղերում ալիլ խմբերը ցիկլացման ռեակցիայի վրա թողած իրենց դրական ազդեցությունը դառավորվում են հեռույալ հաջորդականությամբ՝



Հաստատված է, որ շորորդային ամոնիումային աղերում ալիլային խմբի փոխարինումը պրոպարգիլայինով խիստ մեծացնում է ռեակցիայի

արագությունը, β , γ -2-նագեցած խմբում տեղակալիչները ցիկլացման արագության վրա ունեն բացասական ազդեցություն:

Բերված փաստերի և զրականական տվյալների հիման վրա առաջարկված է ցիկլացման ռեակցիայի ենթադրյալ սխեմա:

STUDIES ON AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CVI. THE KINETIC OF INTERMOLECULAR CYCLIZATION OF SALTS OF DIALKYLALLYL(PROPARGYL)(2,4-PENTADIENYL)AMMONIUM

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

The kinetics of cyclization of quaternary ammonium salts, the effect of structural factors on the rate of cyclization has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, Арм. хим. ж., 24, 1077 (1971).
2. А. Т. Бабаян, К. О. Тагмазян, Г. О. Торосян, ЖОрХ, 10, 1156 (1973).
3. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, Арм. хим. ж., 27, 485 (1974).
4. J. E. Leffler, J. Org. Chem., 20, 1202 (1955).
5. E. F. Luts, G. M. Bally, J. Am. Chem. Soc., 86, 3899 (1964).
6. T. Inukai, T. Kojima, J. Org. Chem., 31, 1121 (1966).
7. J. C. Soula, D. Lumbroso, M. Hellin, F. Goussement, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2065.
8. J. C. Soula, D. Lumbroso, M. Hellin, F. Goussement, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2059.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CV. СИНТЕЗ 2-ЭТИЛ-4-МЕТИЛ- и 2-ЭТИЛ-4-МЕТИЛ-5,6-БЕНЗИЗОИНДОЛИНА

С. Т. КОЧАРЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

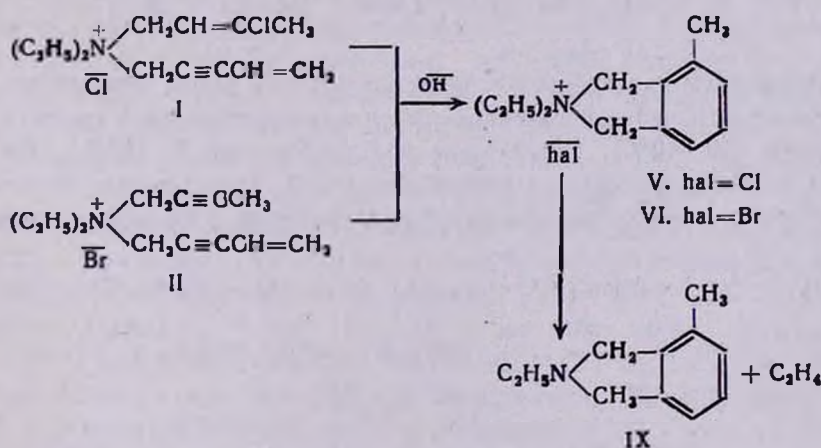
Поступило 28 XII 1973

Непосредственно и постадийно осуществленной циклизацией-расщеплением аммониевых солей, содержащих наряду с енинной группой 3-хлор-2-бутенильную или 2-бутинильную, получены 2-этил-4-метил- и 2-этил-4-метил-5,6-бензизоиндолины.

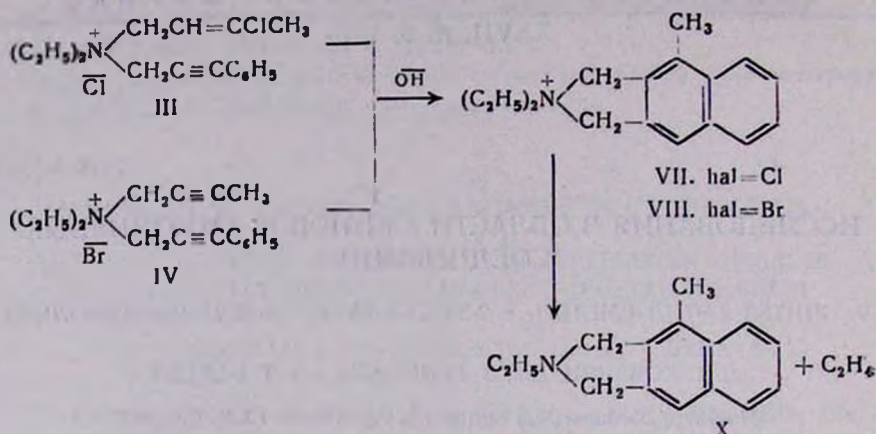
Табл. 1, библи. ссылок 3.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с енинной группой 3-хлор-2-бутенильную или 2-бутинильную, при действии водной щелочью циклизуются с образованием солей изоиндолиния с 70—80% выходом [1—3].

Настоящее сообщение посвящено получению при помощи циклизации-расщепления 2-этил-4-метилизоиндолина (IX) и 2-этил-4-метил-5,6-бензизоиндолина (X), могущих представить определенный интерес в синтезе физиологически активных веществ.



Синтез замещенных изоиндолинов нами осуществлен непосредственной циклизацией-расщеплением I—IV (схема 1) и водно-щелочным расщеплением V—VIII (схема 2).

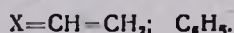
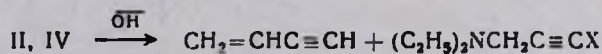
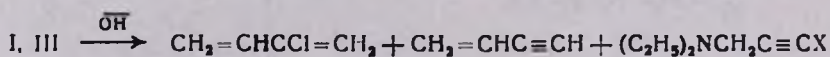


Таблица

Результаты циклизации-расщепления солей I—IV
и расщепления солей V—VIII под действием водной щелочи

Исход- ная соль	Продукты реакции					Дегидрохлорирование, %
	алкилизиндолины, (выход, %)	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	т. пл. пикрата, °C	этилен, %	
I	IX (40)	104—106/8	1,5300	161—162	48	72
II	IX (55)	104—106/8	1,5290	161—162	56	—
III	X (30)	160—161/2	1,6082	132—133	39	88
IV	X (35)	160—161/2	1,6082	133—134	45	—
V	IX (60)	104—106/8	1,5289	161—162	57	—
VI	IX (65)	104—106/8	1,5289	161—162	61	—
VII	X (62)	160—161/5	1,6082	133—134	58	—
VIII	X (60)	160—161/5	1,6090	132—133	55	—

Результаты приведены в таблице, из которой видно, что выходы изоиндолинов при непосредственной циклизации-расщеплении солей I—IV невысоки (30—40%). Исключение составляет соль II (55%). Низкий выход целевых продуктов в случае этих солей, по-видимому, объясняется побочными реакциями отщепления хлоропрена и винилацетилена:



Экспериментальная часть

а) *Циклизация-расщепление солей I и II.* Раствор испытуемой соли и тройного мольного количества 5 н раствора едкого кали нагревался при 38—40° 30 час. Смесь экстрагировалась эфиром, в эфире титрацией

определялось количество образовавшегося диэтил-3-винилпропаргил-амин (3% в случае соли I) с т. пл. пикрата 83° и диэтил-3-фенилпропаргил-амин (19% в случае соли III) с т. пл. пикрата $110-112^{\circ}$. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. После определения количества образовавшегося лишнего галогена водный слой нагревался на масляной бане. Выделяющийся этилен собирался в газометре, продукты расщепления экстрагировались эфиром, эфирный экстракт обрабатывался титрованным раствором соляной кислоты. Обратным титрованием кислоты определялось количество амина. Из солянокислого раствора подщелочением и экстрагированием эфиром извлекались аминовые продукты реакции и подвергались перегонке.

б) *Циклизация-расщепление солей II и IV.* Опыты проводились аналогично предыдущему с той лишь разницей, что сначала бралось каталитическое количество едкого кали (соотношение соли к щелочи 4:1) для предварительной циклизации. В эфирном экстракте в случае соли II обнаружено 15% диэтил-3-винилпропаргил-амин, а в случае соли IV—5,3% диэтил-3-фенилпропаргил-амин. Далее смесь подвергалась расщеплению под действием тройного мольного количества 5 н раствора едкого кали.

в) *Водно-щелочное расщепление галоидных солей 2,2-диэтил-4-метилизоиндолина и 2,2-диэтил-4-метил-5,6-бензизоиндолина.* Смесь водного раствора соли V—VIII и тройного мольного количества 5 н раствора едкого кали нагревалась на масляной бане. Обработка проводилась аналогично предыдущей. Результаты циклизации-расщепления солей I—IV и расщепления солей V—VIII приведены в таблице.

Циклизация-расщепление бромистого диэтил(2-бутирил)(3-винилпропаргил)аммония (II). Из 15,9 г соли II в 16 мл воды и 34,8 мл 5 н водного раствора едкого кали получено 5,2 г (55%) 2-этил-4-метилизоиндолина с т. кип. $104-106^{\circ}/8$ мм, n_D^{20} 1,5290. Найдено %: С 81,19; Н 9,39; N 9,00. $C_{11}H_{15}N$. Вычислено %: С 82,00; Н 9,30; N 8,69; т. пл. пикрата $161-162^{\circ}$. ИК спектр, cm^{-1} : 770, 1558, 1600, 3020, 3050.

В результате реакции выделено 56% этилена, образующего с бромом 1,2-дибромэтан с т. кип. $129-130^{\circ}/680$ мм; n_D^{20} 1,4600.

Циклизация-расщепление бромистого диэтил(2-бутирил)(3-фенилпропаргил)аммония (IV). Из 29,1 г соли III в 27 мл воды и 55,8 мл 5 н водного раствора едкого кали получено 6,5 г (34,4%) 2-этил-4-метил-5,6-бензизоиндолина с т. кип. $160-161^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,6082. Найдено %: С 85,51; Н 8,20; N 6,40. $C_{15}H_{17}N$. Вычислено %: С 85,31; Н 8,04; N 6,62. Пикрат плавится при $133-134^{\circ}$. ИК спектр, cm^{-1} : 760, 1585, 1620, 1730, 3025. В результате реакции выделено 45% этилена.

Водно-щелочное расщепление бромистого 2,2-диэтил-4-метилизоиндолина (VI). Из 6 г соли VI в 6 мл воды и 13,2 мл 5 н водного раствора едкого кали получено 2,3 г (65%) амина с т. кип. $104-106^{\circ}/8$ мм, n_D^{20} 1,5289. Пикрат плавится при $161-162^{\circ}$ и не дает депрессии темпе-

ратуры плавления в смеси с пикратом 2-этил-4-метилизоиндолина. В результате реакции выделено 61% этилена.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СУ. 2-էթիլ-4-մեթիլիզոինդոլինի եւ 2-էթիլ-4-մեթիլ-5,6-բենզիզոինդոլինի սինթեզ

Ս. Տ. ԿՈՇԱՐՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է 2-էթիլ-4-մեթիլիզոինդոլինի և 2-էթիլ-4-մեթիլ-5,6-բենզիզոինդոլինի սինթեզին, որը իրականացված է օգտվելով դիէթիլ(3-բոր-2-բութենիլ)(3-վինիլպրոպարգիլ)ամոնիում քլորիդի (I), դիէթիլ(2-բութենիլ)(3-վինիլպրոպարգիլ)ամոնիում բրոմիդի (II), դիէթիլ(3-բոր-2-բութենիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիում քլորիդի (III), դիէթիլ(2-բութենիլ)(3-ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիում բրոմիդի (IV) ցիկլազման-ճեղքման ռեակցիայից և 2,2-դիէթիլ-4-մեթիլիզոինդոլինիում քլորիդի (V), բրոմիդի (VI), 2,2-դիէթիլ-4-մեթիլ-5,6-բենզիզոինդոլինիում քլորիդի (VII), բրոմիդի (VIII) ջրահիմնային ճեղքման ռեակցիայից, ինչպես երևում է բերված աղյուսակի տվյալներից I—IV աղբրի դեպքում իզոինդոլինների ելքերը ցածր են (30—40%), Սակայն հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ վերջիններիս դեպքում ռեակցիան ընթանում է երկու փուլով, ապա նրանցից և V—VIII աղբրից ստացված պրոդուկտների ելքերի միջև համարյա տարբերություն չի նկատվում:

STUDIES OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CV. SYNTHESIS OF 2-ETHYL-4-METHYLISOINDOLINE AND 2-ETHYL-4-METHYL-5,6-BENZISOINDOLINE

C. T. KOCHARIAN, D. V. GRIGORIAN and A. T. BABAYAN

Direct and stepwise cyclization—cleavage of amine group with 2-butyryl or 3-chloro-2-butyryl groups in realized with leads to the formation of 2-ethyl-4-methylisoindoline and 2-ethyl-4-methyl-5,6-benzisoindoline.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, П. С. Чобанян, Т. А. Азизян, ДАН Арм. ССР, 51, 4, 227 (1970).
2. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, ЖОрХ. 1, 2253 (1971).
3. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, Т. Л. Разина, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 27, 213 (1974).

О ПЕРЕГРУППИРОВКЕ ГИДРАЗИННИЕВЫХ СОЛЕЙ В ОТСУТСТВИЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 IX 1973

Установлено, что перегруппировка гидразиниевых солей с аллильной или метилаллильной группами может быть успешно осуществлена и в отсутствие нуклеофильных реагентов. Выведен ряд относительной склонности к миграции групп аллильного типа при перегруппировке гидразиниевых солей под действием водной щелочи.

Библ. ссылок 3.

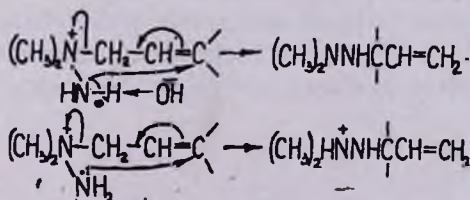
Ранее нами было найдено, что четвертичные гидразиниевые соли, содержащие группу аллильного типа, под действием водной щелочи перегруппировываются с образованием несимметричных гидразинов с обращенной аллильной группой [1].

В настоящей работе установлено, что перегруппировка солей аллил- и метилаллилгидразиния может быть успешно осуществлена и в отсутствие водной щелочи—нагреванием при 140° в диметилформамиде или без растворителя.

Сходно построенные гидразиниевые соли с кротильной и γ,γ-диметилаллильной группами в аналогичных условиях образуют незначительные количества продуктов перегруппировки. Одновременно получается небольшое количество продуктов отщепления.

Меньшая реакционность кротил- и γ-метилкротилгидразиниевых солей наблюдается и при проведении перегруппировки под действием водной щелочи. Оказалось, что изучаемые гидразиниевые соли по легкости реагирования при комнатной температуре располагаются в последовательности: аллил>кротил>метилкротил.

Перегруппировка солей гидразиния, содержащих группу аллильного типа (как в присутствии, так и в отсутствие щелочи) представляется нам протекающей по пятичленному циклическому механизму согласно схеме



Полученный ряд легкости реагирования находится в соответствии с этой схемой. Действительно, введение алкильных групп в γ -положение аллильной группы будет оказывать как электронные, так и стерические препятствия протеканию перегруппировки.

Отметим, что другой теоретически возможный механизм перегруппировки, аналогичный предложенному Дженин и Друем [2] для перегруппировки Стивенса и включающий в себя промежуточное образование ионной пары, нами не рассматривается, т. к. хлористый диметилаллилгидразиний в применяемых условиях реакции без изменений вернулся обратно.

Экспериментальная часть

1. *Перегруппировка хлористого диметилаллилгидразиния. а) В диметилформамиде.* 4,8 г (0,035 моля) соли, растворенной в 10 мл диметилформамида, нагревалось 3 часа при 140°. Затем диметилформамид был удален, остаток промыт эфиром, растворен в воде и осторожно подщелочен при охлаждении после добавления эфира. Перегонкой эфирного экстракта получено 2,2 г (61%) N,N-диметил-N'-аллилгидразина с т. кип. 100—102°/680 мм и т. пл. оксалата 114—115° [1]. В отогнавшемся эфире обнаружено 0,002 моля (5,7%) диметилгидразина с т. пл. оксалата 143—144°.

б) *Без растворителя.* 6,7 г (0,049 моля) соли нагревалось 5 час. при 140°. Растворением в воде, подщелочением и экстрагированием эфиром получено 3,1 г (63%) N,N-диметил-N'-аллилгидразина и 0,0035 моля (7,1%) диметилгидразина.

2. *Перегруппировка хлористого диметилметаллилгидразиния. а) В диметилформамиде.* Опыт проводился аналогично 1а. Из 5,3 г (0,035 моля) соли получено 2,2 г (54,8%) N,N-диметил-N'-металлилгидразина с т. кип. 119—122°/680 мм и т. пл. оксалата 113—114° [3]. В отогнавшемся эфире обнаружено 0,009 моля (25%) диметилгидразина с т. пл. оксалата 143—144°.

б) *Без растворителя.* Опыт проводился аналогично 1 б. Из 6,8 г (0,045 моля) соли получено 2,4 г (46,6%) N,N-диметил-N'-металлилгидразина и 0,01 моля (22%) диметилгидразина.

3. *Определение сравнительных скоростей перегруппировки хлористых солей диметилаллил-, диметилкротил- и диметил- γ,γ -диметилаллилгидразиния.* По 0,033 моля соли смешивалось с 46 г 35% раствора едкого кали. Получался гомогенный раствор. После 5-дневного стояния при комнатной температуре выходы продуктов перегруппировки составляли соответственно 25,12 и 2%, после 10-дневного стояния — 42,21 и 3,3%. Образования продуктов расщепления не наблюдалось.

ՆՈՒԿԼԵՈՅԻՆ ԹԵԱԴԵՆՏԻ ԲԱՑԱԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՀԻԴՐԱԶԻՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Պ. ԹԻՐԱՄԻՋՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալիլ կամ մետալիլ խումբ պարունակող հիդրազինիումային աղերը վերախմբավորվում են նաև նուկլեոֆիլ ռեագենտի բացակայության դեպքում, 140°-ում դիմեթիլֆորմամիդում, կամ առանց լուծիչի տաքացնելիս: Հաստատված է նաև, որ ալիլ, կրոտիլ և մեթիլկրոտիլ խումբ պարունակող հիդրազինիումային աղերը սենյակային ջերմաստիճանում ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս ըստ վերախմբավորման հեշտությամբ դասավորվում են հետևյալ շարքով՝ ալիլ, կրոտիլ, մեթիլկրոտիլ:

ON THE REARRANGEMENT OF HYDRAZINIUM COMPOUNDS
IN THE ABSENCE OF NUCLEOPHYLIC REAGENTS

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

It has been shown that the rearrangement of hydrazinium compounds containing allyl or metallyl groups may take place also in the absence of the nucleophylic reagents. The mechanism of the reaction is discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Գ. Инджикян, Ж. Գ. Гегелян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 19, 674 (1966).
2. E. F. Jenpy, J. Druzy, Ang. Chem., 74, 152 (1962).
3. K. H. König, B. Zeeh, Ber., 103, 2052 (1970).

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОГО ФАКТОРА НА ВНУТРИ- МОЛЕКУЛЯРНУЮ АРОМАТИЗАЦИЮ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Л. А. АКОПЯН, Дж. И. ГЕЗАЛЯН, С. Г. ГРИГОРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 XII 1973

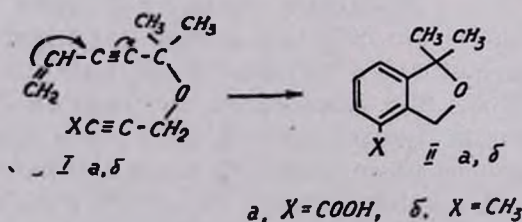
Изучена циклизация пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов. Показано, что наличие акцепторной группы в диенофильном фрагменте способствует, а донорной—препятствует циклизации.

Библ. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что при термической обработке пропаргиловых эфиров винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов происходит внутримолекулярная циклизация типа диенового синтеза и миграция водорода с образованием фталанов [1].

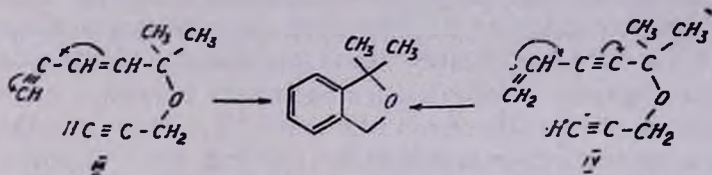
Представлялось интересным изучение влияния полярного фактора в этом процессе. Как известно, в случае классического диенового синтеза наличие донорных заместителей в диене и акцепторных в диенофиле способствует реакции [2].

Наши опыты показали, что аналогичная закономерность наблюдается и в случае внутримолекулярной циклизации пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов, причем полярные факторы в этом процессе играют весьма существенную роль. Так, пропаргиловый эфир Ia, имеющий карбоксильную группу, циклизуется уже при 80—90°, причем со взрывной скоростью. Кипячение разбавленного бензольного раствора сырого эфира Ia в течение 10 час. приводит к фталановой кислоте IIa с общим выходом 90,9%.



Как и следовало ожидать, наличие электродонорной (метильной) группы в диенофильном фрагменте затрудняет циклизацию. Так, бутильный эфир Ib при гораздо более высокой температуре (145°) и длительном нагревании (30 час.) циклизуется лишь на 18,7% с образованием фталана IIб.

При обращении винилэтинильной группировки, т. е. при замене последней на этилвинильную группировку, также наблюдается сильное понижение скорости циклизации. Так, пропаргиловый эфир *транс*-диметилэтинилвинилкарбинола III циклизуется значительно труднее, чем пропаргиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола IV [1].



По-видимому, в этом случае существенную роль играет изменение направления электронного смещения (поляризации «диенового» фрагмента) в противоположную сторону.

Ранее нами было выдвинуто предположение, что внутримолекулярная ароматизация пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов протекает по двустадийному механизму, причем первым актом является образование новой связи между углеродными атомами ацетиленовых групп, близко расположенных к эфирному кислороду [1]. Полученные результаты могут служить доказательством сделанного предположения. Так в эфире Ia указанные углеродные атомы заряжены противоположно, что сильно способствует циклизации, в случае же эфира Ib вследствие гиперконюгации в системе $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}$ - наблюдается обратный эффект.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометре UR-10 в области 600—3600 см^{-1} в чистом виде для жидкостей и в вазелиновом масле для Ia. Пропаргиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола IV [1], 2-бутинол-1 [3] и диметилэтинилвинилкарбинол [4] были синтезированы по известным методам.

γ -Карбоксипропаргиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола. Взаимодействием 14,8 г (0,1 моля) пропаргилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола с реактивом Гриньяра на основе 2,43 г (0,1 г-ат) металлического магния и 10,9 г (0,1 моля) бромистого этила получен реактив Ионича и через его эфирный раствор при 0° в течение 7 час. пропущен сухой ток углекислого газа. На следующий день реакционная смесь обработана разбавленной уксусной кислотой, экстрагирована эфиром и высушена над серноокислым магнием. Перегонкой получено 12,5 г сырого γ -карбоксипропаргилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (Ia) в виде коричневого масла.

Циклизация γ -карбоксипропаргилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола. Раствор 11,0 г сырого эфира Ia в 110 мл бензола кипятился при 85—90° 10 час. Отгонкой бензола и перекристаллизацией из *n*-гексана получено 10,0 г (90,9%) 1,1-диметил-5-карбоксифталана с т. пл.

160—161°. ИК спектры (см^{-1}): ν_{OH} 2500—3000, $\nu_{\text{C-O}}$ 1680, 1595, 1450—1470, 770 (1, 2, 3-замещенное бензольное кольцо), $\nu_{\text{C-O}}$ 1150, 1050. Найдено %: С 68,92; Н 6,50. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Вычислено %: С 68,75; Н 6,29.

γ -Метилпропаргильовый эфир диметилвинилэтинилкарбинола. Смесь 55,0 г (0,5 моля) диметилвинилэтинилкарбинола и 42,0 г (0,6 моля) 2-бутин-1-ола, содержащая 2,2 мл серной кислоты, перемешивалась при 65—70° 7 час. Образовавшаяся вода отделялась, органический слой разбавлялся эфиром, обрабатывался раствором поташа и сушился над сернокислым магнием. Получено 51,6 г (63,7%) γ -метилпропаргильового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (I6) с т. кип. 63—64°/1 мм; d_4^{20} 0,9015; n_D^{20} 1,4860; M_{R_D} 51,66, вычислено 50,17. ИК спектр (см^{-1}): $\nu_{\text{CH-CH}_2}$ 3110, 1605, $\delta_{\text{CH=CH}_2}$ 980, 920, $\nu_{\text{C-C}}$ 2230, 2245, $\nu_{\text{C-O}}$ 1070—1060, 1170—1160. Найдено %: С 81,30; Н 8,69. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 81,44; Н 8,70.

Циклизация γ -метилпропаргильового эфира диметилвинилэтинилкарбинола. Раствор 15,0 г эфира I6 в 150 мл ксилола кипятился при 145° 30 час. Ксилол удалялся и продукт подвергался фракционной перегонке. Получено 2,8 г (18,7%) 1,1,5-триметилфталана с т. кип. 83—84°/3,5 мм; d_4^{20} 1,0058; n_D^{20} 1,5082; M_{R_D} 48,10; вычислено 48,84. ИК спектр (см^{-1}): 1605, 1460, 770—760 (1,2,3-замещенное бензольное кольцо). $\nu_{\text{C-O}}$ 1030—1050, 1150—1180. Найдено %: С 81,33; Н 8,69. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 81,44; Н 8,70.

Пропаргильовый эфир транс-диметилэтинилвинилкарбинола. При охлаждении приготавливалась смесь 12,6 г (0,16 моля) пропаргильового спирта, 8,4 г (0,077 моля) транс-диметилэтинилвинилкарбинола и 0,4 мл серной кислоты. После стояния в течение 4 суток реакционная смесь обрабатывалась как описано выше. Получено 2,5 г (22,1%) пропаргильового эфира транс-диметилэтинилвинилкарбинола (III) с т. кип. 82—84°/11 мм, d_4^{20} 0,9115; n_D^{20} 1,4834; M_{R_D} 46,47, вычислено 45,55. ИК спектр (см^{-1}): $\nu_{\text{C-H}}$ 3290, 2108, $\nu_{\text{C-C}}$ 1620, $\delta_{\text{CH=}}$ 970. Найдено %: С 80,74; Н 8,37. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Вычислено %: С 81,04; Н 8,16.

Циклизация пропаргильового эфира транс-диметилэтинилвинилкарбинола. Раствор 2,5 г эфира III в 25 мл ксилола кипятился при 140° 20 час. После удаления ксилола получено 0,5 г (20%) 1,1-диметилфталана (V) с т. кип. 74—76°/14 мм, n_D^{20} 1,5120 [1]. По ИК спектрам продукты циклизации эфиров III и IV идентичны.

ՊՈԼՅԱՐ ՀԱԿՏՈՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԼԿՈՀՈԼՆԵՐԻ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԱՐՈՄԱՏԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Լ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ջ. Ի. ԳՅՈԶԱԿՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ վինիլացետիլենային ալկոհոլների պրոպարգիլային եթերները ջերմային մշակման ենթարկելիս տեղի է ունենում դի-

նային սինթեզի տիպի ներմոլեկուլային ցիկլացում՝ ֆտալանների առաջացմամբ: Նպաստակ ունենալով պարզաբանել պոլյար ֆակտորի ազդեցությունը վինիլացետիլենային ալկոհոլների պրոպարգիլային եթերների ներմոլեկուլային արոմատացման վրա սինթեզված են Ia, Ib, III եթերները և ուսումնասիրված նրանց ջերմային ցիկլացումը: Ցույց է տրված, որ ալցեպտորային լիմրի առկայությունը դիենոֆիլային ֆրագմենտում նպաստում է, իսկ դոնորայինները խոչնդոտում ցիկլացմանը:

THE INFLUENCE OF POLARITY ON THE INTRAMOLECULAR AROMATIZATION OF PROPARGYLIC ETHERS OF VINYLACETYLENIC ALCOHOLS

L. A. HAKOPIAN, G. I. GESALIAN, S. G. GRIGORIAN and S. G. MATSOYAN

It has been shown that the intramolecular cyclization during dienic synthesis with ftalanes formation takes place by thermic treatment of propargylic ethers of vinylacetylenic alcohols.

This work describes the results of studies carried out to reveal the influence of polarity on intramolecular aromatization of propargylic ethers of vinylacetylenic alcohols. It has been shown that the presence of acceptor groups in dienophylic fragment promotes the cyclization, but donor groups prevent it.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Дж. И. Гезалин, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 26, 215 (1973).
2. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, М., 10 (1963).
3. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, 4, 79 (1947).
4. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Чухаджян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 9, 2004 (1973).

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Л. А. АКОПЯН, Дж. И. ГЕЗАЛЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

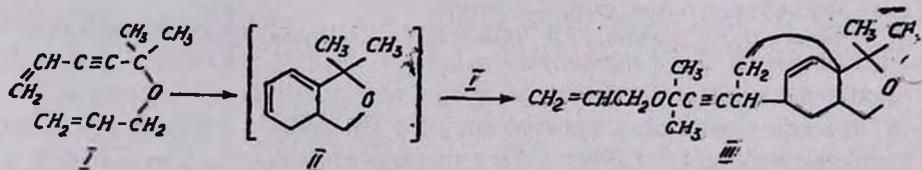
Поступило 28 XII 1973

Показано, что при термической обработке аллиловых эфиров изопропенилэтинилкарбинолов в растворе *л*-ксилола (140—145°) происходит внутримолекулярная циклизация с образованием дигидрофталанов. В аналогичных условиях аллиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола подвергается двойной циклизации с образованием III.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

Ранее нами было показано, что при термической обработке пропаргиловых эфиров винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов происходит внутримолекулярная циклизация типа диенового синтеза с образованием фталанов [1].

Настоящее сообщение посвящено изучению термической циклизации аллиловых эфиров винилацетиленовых спиртов. Оказалось, что при термической обработке аллилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (I) в растворе *л*-ксилола вместо ожидаемого 1,1-диметилдигидрофталана (II) получается высококипящий продукт дальнейшего диенового синтеза последнего с исходным аллиловым эфиром (I)

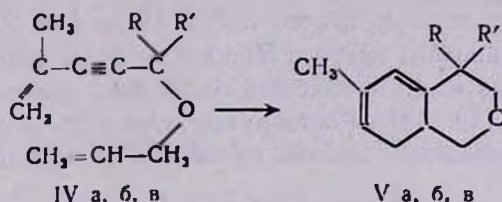


В литературе известно, что винилэтинилкарбинолы могут участвовать в диеновом синтезе в качестве диенофила за счет двойной связи винилацетиленовой группировки [2]. В пользу структуры III говорят данные ИК спектра, подтверждающие наличие следующих групп (см^{-1}): $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (3085, 1645, 930), $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (2235) $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ (1160—1150, 1080—1060), а также молекулярный вес, определенный эбулиоскопическим методом и оказавшийся равным удвоенному значению молекулярного веса исходного эфира I.

К аналогичным высококипящим продуктам приводит также термическая обработка аллиловых эфиров первичного винилэтинил- и вторичного метилвинилэтинилкарбинолов, которые ближе не были изучены.

Попытки выделить промежуточный дигидрофталан II, варьируя температурой и продолжительностью реакции, а также концентрацией аллилового эфира I, не увенчались успехом. Следовательно, лимитирующим актом является внутримолекулярная циклизация аллилового эфира I, что свидетельствует о пассивности ениновой группировки, выступающей в качестве «диена» по отношению к истинному диену II.

Иная картина наблюдается при термической циклизации аллиловых эфиров изопропенилэтинилкарбинолов IV. В этом случае единственными продуктами циклизации являются дигидрофталаны V.



а. $R=R'=H$; б. $R=H$, $R'=CH_3$; в. $R=R'=CH_3$.

Как видно, наличие метильной группы как в потенциальном диене V, так и в возможном диенофиле IV (изопропенильная группа) затрудняет дальнейшую диеновую конденсацию.

В ИК спектрах дигидрофталанов V имеются частоты поглощений (cm^{-1}), характерные для сопряженной $C=C$ (1610—1600) и $-C-O-C-$ (1150—1050) групп.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометре UR-10 в области 600—3600 cm^{-1} в тонком слое.

Аллиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола получался по [3].

Синтез аллиловых эфиров. а. К эфирному раствору изопропенилэтинилмагнийбромида, полученного на основе 6,1 г (0,25 г-ат) магния, при охлаждении (-10°) и интенсивном перемешивании добавлялся раствор 26,6 г (0,25 моля) хлорметилаллилового эфира [4] в абс. эфире. На следующий день перемешивание продолжалось 2 часа при комнатной температуре и 3 часа в условиях кипения эфира. Охлажденная (0°) реакционная смесь обрабатывалась водой, эфирный слой отделялся и сушился над сернокислым магнием. Получено 12 г (35,3%) аллилового эфира изопропенилэтинилкарбинола (IVa) с т. кип. $62^\circ/10\text{ мм}$; d_4^{20} 0,8719; n_D^{20} 1,4700; M_{R_D} 43,58, вычислено 42,47. Найдено %: C 79,53; H 8,80. $C_9H_{12}O$. Вычислено %: C 79,37; H 8,88.

б. Аналогично с использованием 30,1 г (0,25 моля) α -хлорэтилаллилового эфира [4] получено 21,4 г (57,1%) аллилового эфира метилизопропенилэтинилкарбинола (IVб). с т. кип. $62-63^\circ/10\text{ мм}$; d_4^{20} 0,8670; n_D^{20}

1,4635; MR_D 48,32, вычислено 47,09. Найдено %: С 79,71; Н 9,44. $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: С 79,95; Н 9,39.

в. Смесь 31 г (0,25 моля) диметилизопропенилэтинилкарбинола [5], 24,4 г (0,42 моля) аллилового спирта и 2,1 мл серной кислоты перемешивалась 6 час. при 60—65°, затем экстрагировалась эфиром, промывалась раствором поташа и сушилась над сернокислым магнием. Получено 27 г (65,9%) аллилового эфира диметилизопропенилэтинилкарбинола (IVв) с т. кип. 65°/10 мм; d_4^{20} 0,8509; n_D^{20} 1,4600; MR_D 52,87, вычислено 51,71. Найдено %: С 80,04; Н 9,70. $C_{11}H_{16}O$. Вычислено %: С 80,44; Н 9,82.

Циклизация аллиловых эфиров I, IVa, IVб и IVв. Раствор 5 г соответствующего аллилового эфира в 50 мл *n*-ксилола, содержащего 0,05 г *n*-трет. бутилпирокатехина в качестве ингибитора полимеризации, кипятился 20 час. при 140—145°. Растворитель удалялся, остаток подвергался фракционной перегонке. Данные приведены в таблице.

Продукты циклизации

Таблица

Продукт	Выход, %	т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %			
					С		Н	
					найденно	вычислено	найденно	вычислено
III*	61,0	134—135/1	0,9904	1,5045	79,80	79,96	9,39	9,05
Va	68,3	57—58/1	0,9857	1,5120	79,43	79,37	8,88	9,05
Vб	41,7	79/10	0,9760	1,5083	80,17	79,95	9,39	9,10
Vв	70,0	82/10	0,9601	1,5035	80,07	80,44	9,82	9,60

* Молекулярный вес, определенный эбулиоскопическим методом — 290.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԼԿՈԶՈՆԵՐԻ ԱԼԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ, Զ. Ի. ԳՅՈՋԱՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Սինթեզված են մի շարք վինիլացետիլենային ալկոհոլների ալիլային եթերներ, ծույց է տրված, որ իզոպրոպենիլէթինիլկարբինոլների ալիլային եթերները (IV, ա, б, в) պ-քսիլոլի լուծույթում (140—145°) շերմային մշակման ենթարկելիս տեղի է ունենում ներմոնեկուլային ցիկլացում դիհիդրոֆտալանների (V, ա, б, в) առաջացմամբ, նման պայմաններում դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի ալիլային եթերը (I) ենթարկվում է կրկնակի ցիկլացման III առաջացմամբ:

THE INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF ALLYLIC ETHERS
OF VINYLACETYLENIC ALCOHOLS

L. A. HAKOPIAN, G. I. GEZALIAN and S. G. MATSOYAN

Allylic ethers of vinylacetylenic alcohols have been synthesized. It has been shown, that thermic treatment of allylic ethers of isopropenylethynylcarbinols in *p*-xylene solution at 140—145°C leads to intramolecular cyclization. In the same conditions the allylic ethers of dimethylvinylethynylcarbinols proceeds by double cyclization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Дж. И. Гезалиян, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 28, 215 (1973).
2. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 783.
3. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, серия хим., 1938, 706.
4. Ю. В. Поконова, Галондэфиры, Изд. «Химия», М., 280 (1966).
5. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, серия хим., 1938, 683.

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXVI. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ТИО-6,6-ДИМЕТИЛ-4-ОКСИ-4-ЦИАН-
ЭТИЛГЕКСАГИДРО-1,3-ТИАЗИНА

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

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

Поступило 16 VII 1973

Взаимодействием нитрила 5-метилгексен-4-он-3,1-карбоновой кислоты с дитиокарбаминовой кислотой синтезирована 2-тио-6,6-диметил-4-окси-4-2'-цианэтилгексагидро-1,3-тиазин. Последний применен в синтезе соответствующих производных V—VIII.

Библ. ссылок 3

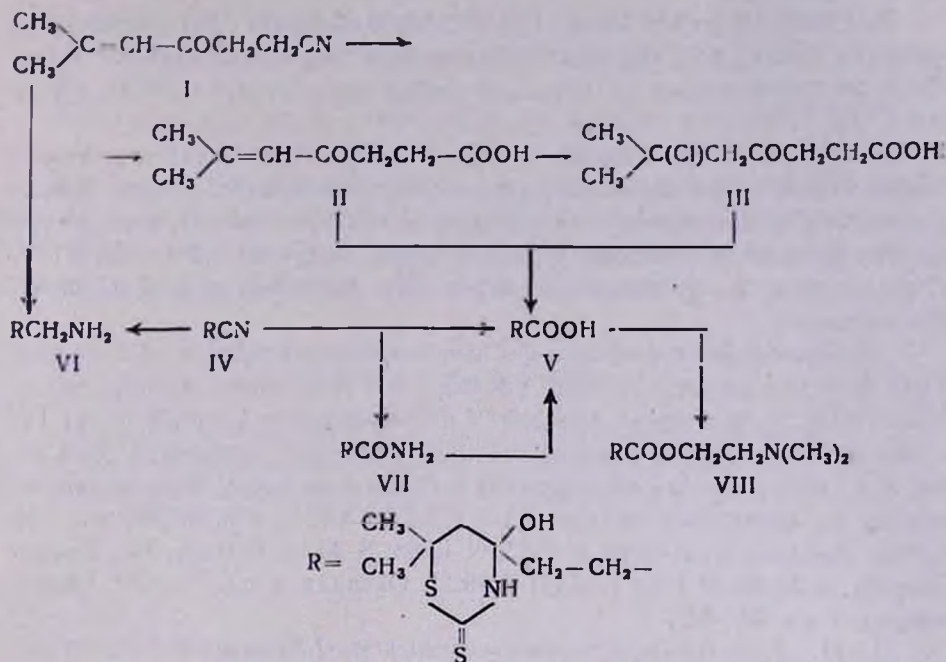
В предыдущих работах было показано, что дитиокарбаминовая кислота присоединяется к замещенным дивинил- и метоксивинилкетонам, образуя эфиры дитиокарбаминовых кислот [1, 2]. Из них N-незамещенные при комнатной температуре в присутствии 60% серной кислоты циклизуются с образованием замещенных 2-тио-4-оксигексагидро-1,3-тиазинов.

В настоящей статье приводятся результаты исследований, посвященных синтезу и превращениям 2-тио-6,6-диметил-4-окси-4-2'-цианэтилгексагидро-1,3-тиазина (IV), полученного из нитрила 5-метилгексен-4-он-3,1-карбоновой (I) и дитиокарбаминовой кислот.

При взаимодействии кетонов I—III с дитиокарбаминовой кислотой нормальный продукт реакции—2-тио-6,6-диметил-4-окси-4-цианэтилгексагидро-1,3-тиазин, получается с высоким выходом.

Структура IV подтверждена данными ИК и масс-спектрологии. В ИК спектре имеются полосы поглощения в областях 2260, 3230 и 3265 см^{-1} , характерные для -CN, -NH и -ОН-групп, соответственно. В масс-спектре присутствует интенсивный пик молекулярного иона с массой 230 у. е.

Осуществлены некоторые превращения IV: омыление в V и VII и гидрирование в VI. [Строение V доказано встречными синтезами, исходя из 5-метил-4-гексен-3-она (II) и 5-метил-5-хлоргексан-3-он-1-карбоновых кислот (III)]. Синтез III осуществлен взаимодействием I с 36% HCl. Взаимодействием V с диметил-2-хлорэтиламином получен амфоэфир VIII.



Экспериментальная часть

Исходные кетоны I и II получены по [3].

5-Метил-5-хлоргексан-3-он-1-карбоновая кислота (III). К нагретым до 50° 11 мл конц. соляной кислоты прикапано 14 г (0,1 моля) кетонитрила I с такой скоростью, чтобы температура составляла 60—65°, после чего смесь нагревалась 3 часа. После охлаждения смеси осадок был отфильтрован, водный раствор экстрагирован дихлорэтаном и высушен над хлористым кальцием. Перегонкой получено 4,6 г (25,1%) III, т. кип. 120—122°/2 мм, n_D^{20} 1,4420. Найдено %: Cl 18,76. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_3$. Вычислено %: Cl 18,42.

2-Тио-6,6-диметил-4-окси-4-2'-цианэтилгексагидро-1,3-тиазин (IV). К охлажденным до 0—5° 30 г (0,2 моля) I прикапано 22 мл конц. соляной кислоты и 22 г (0,2 моля) 40% водного раствора дитиокарбоната аммония. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 5 час., экстрагировалась эфиром и высушивалась над сернокислым натрием. При концентрировании раствора выпало 31,7 г (67,7%) белых кристаллов IV. Т. пл. 125° (с разл.). Найдено %: C 46,81; H 6,20; N 12,57; S 27,63. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}_2$. Вычислено %: C 46,93; H 6,12; N 12,16; S 27,84.

2-Тио-6,6-диметил-4-окси-4-2'-карбоксиэтилгексагидро-1,3-тиазин (V). а. Получен аналогично из 3,5 г (0,02 моля) II, 2,2 г (0,02 моля) 40% водного раствора дитиокарбамата аммония и 2,5 мл конц. соляной кислоты. Выход 3,9 г (71,3%). Т. пл. 104—105°. Найдено %: C 43,48; H 6,15; N 5,71; S 25,61. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}_2$. Вычислено %: C 43,55; H 6,06; N 5,62; S 25,72.

б. Смесь 3,8 г (0,02 моля) III и 2,2 г (0,02 моля) дитиокарбамата аммония в 75 мл абс. этилового спирта перемешивалась при 60° 6 час. Фильтрованием осадка и отгонкой спирта получено 4,1 г (80,2%) V с т. пл. 104—105°.

в. Смесь 2,3 г (0,01 моля) тиазина IV, 0,8 г (0,02 моля) гидроокиси натрия, 10 мл воды и 50 мл этилового спирта кипятилась 6 час. Отгонкой спирта, подкислением остатка соляной кислотой (рН 5), экстрагированием эфиром и удалением растворителя получено 1,3 г (54,1%) V. Смешанная проба соединений, полученных методами а, б, в, плавится без депрессии.

2-тио-6,6-диметил-4-окси-4-3'-аминопропилгексагидро-1,3-тиазин (VI). К охлажденному до —10° раствору 2 г (0,05 моля) алюмогидрида лития в 150 мл абс. эфира в течение 2 час. присыпано 4 г (0,02 моля) IV, затем при интенсивном перемешивании медленно прикапано 2 мл воды, 5 мл 15% раствора едкого натра и снова 8 мл воды. Фильтрованием осадка и перегонкой получено 3 г (73,1%) VI. Т. кип. 55°/60 мм, n_D^{20} 1,4830. Найдено %: С 43,46; Н 7,37; N 12,68; S 30,14. $C_8H_{16}N_2OS_2$. Вычислено %: С 43,60; Н 7,32; N 12,71; S 29,11. Оксалат, т. пл. 77—78°. Лидрохлорид, т. пл. 54—55°.

Амид 2-тио-6,6-диметил-4-оксигексагидро-1,3-тиазин-4-2'-пропионовой кислоты (VII). Смесь 2,3 г (0,01 моля) тиазина IV, 0,4 г (0,01 моля) едкого натра, 10 мл воды и 50 мл этилового спирта нагревалась 5 час. Спирт отгонялся, остаток экстрагировался эфиром и высушивался над сернокислым натрием. После выпаривания эфира выпало 2,2 г (92,0%) игольчатых кристаллов; т. пл. 95—96°. Найдено %: С 43,84; Н 6,39; N 10,97; S 26,00. $C_9H_{16}N_2O_2S_2$. Вычислено %: С 43,53; Н 6,49; N 11,28; S 25,82.

Диметиламиноэтиловый эфир (2-тио-6,6-диметил-4-оксигексагидро-1,3-тиазин-4)-2'-пропионовой кислоты (VIII). Смесь 2,5 г (0,01 моля) (2-тио-6,6-диметил-4-оксигексагидро-1,3-тиазин-4)-2'-пропионовой кислоты, 1,3 г (0,1 моля) диметил-2-хлорэтиламина, 1,5 г поташа и 100 мл абс. ацетона нагревалась при 55° 8 час. Осадок отфильтровывался, ацетон отгонялся, оставшееся маслообразное вещество очищалось вымораживанием из смеси эфир-петролейный эфир (1:2). Выход 1,2 г (33,3%). Найдено %: С 49,00; Н 7,39; N 8,71; S 19,82. $C_{12}H_{24}N_2O_3S_2$. Вычислено %: С 48,72; Н 7,55; N 8,74; S 20,01. Оксалат, т. пл. 73—75° (вещество гигроскопично, при стоянии темнеет).

ՀԱՊԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXXVI. 2-թիո-6,6-դիմեթիլ-4-օքսի-4-8-իւնէթիլշեքսաշիտրոն-1,3-թիազինի սինթեզ եւ
 ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

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

β, β'-Դիմեթիլ-β'-ցիանէթիլվինիլկետոնի և դիթիոկարբամիդինաթթվի փոխազդմամբ ստացված է 2-թիո-6,6-դիմեթիլ-4-օքսի-4-ցիանէթիլշեքսահիդրոն-1,3-թիազին, Կատարված են վերջինիս մի շարք փոխարկումներ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF 2-THIO-6,6-DIMETHYL-4-OXY-4-CIANOETHYLHEXAHYDRO-1,3-THIAZINE

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

β,β -Dimethyl- β' -clanoethylvinylketone adds up to dithiocarbamic acids with the formation of 2-thio-6,6-dimethyl-4-oxy-4-clanoethylhexahydro-1,3-thiazine. Some transformations of 2-thio-6,6-dimethyl-4-oxy-4-clanoethylhexanohydro-1,3-thiazine, have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Акопян, Р. М. Хачатрян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 25, 975 (1972).
2. Т. Р. Акопян, Р. М. Хачатрян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж. 27, 319 (1974).
3. И. Н. Назаров, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, 299 (1949).

XLVIII. 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ТРИПТАМИНЫ

Л. С. ГАЛСТЯН и Г. Л. ПАПАЯН

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

Поступило 31 VII 1973

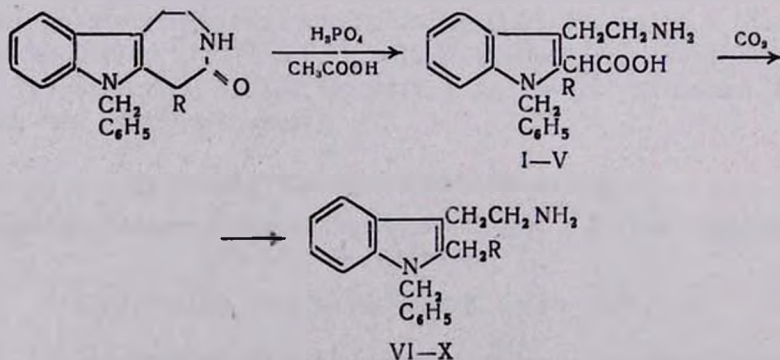
Исходя из 5,6-дизамещенных 1,2,3,4,5,6-гексгидро-4-оксозеипино(4,5-*b*) индолов получены 1-бензил-2-замещенные триптаминны.

Табл. 2, библ. ссылок 2.

По продолжительности биологического действия 2-замещенные триптамины превосходят незамещенные производные [1]. Однако из-за малодоступности ряда исходных веществ для фишеровской циклизации существующие методы не позволяют получать многие производные названных соединений. Перспективным является метод превращения триптамина в 2-замещенные производные через соответствующие оксоазепиноиндолы, получаемые циклизацией галоидацильных производных триптамина [2, 3].

Метод заключается в размыкании конденсированного с индольным ядром семичленного оксоазепинового цикла кислотой, ведущем к замещенным по пиррольному кольцу производным триптамина.

Полученные при этом 2- α -замещенные карбоксиметилные производные 1-бензилтриптамина при нагревании выше своих температур плавления, подвергаясь декарбоксилированию, с удовлетворительными выходами превращаются в 2-замещенные 1-бензилтриптамины.


$$R = C_6H_5, C_6H_5CH_2, (C_6H_5COCH_2), (C_2H_5)_3, H.$$

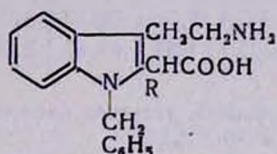
Из соединения I ($R=C_6H_5$) получено N-хлорацетильное производное (XI).

Попытки подвергнуть I и XI циклизации оказались безуспешными. Чистота полученных веществ установлена ТСХ на окиси алюминия II степени активности.

Экспериментальная часть

1-Бензил-2-(α -R-карбоксиметил)триптамина (I—V). К 0,01 моля 5-R-6-бензил-1,2,3,4,5,6-гексагидро-4-оксо-азепино(4,5-b)индола в 60 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании из капельной воронки прибавлено 30 мл 4 н ортофосфорной кислоты. Смесь нагревалась 48 час., экстрагировалась бензолом и высушивалась, растворитель отгонялся, остаток обрабатывался петролевым эфиром. Выходы, т. пл. и данные анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %						ТСХ
			C		H		N		
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	R _f *
C ₆ H ₅	56,0	137—138	78,30	78,12	5,70	6,25	7,67	7,30	0,46
CH ₂ —C ₆ H ₅	54,8	134—135	79,03	78,39	6,71	6,53	6,30	7,03	0,61
CH ₂ —CO—C ₆ H ₅	70,0	123—125	75,48	76,05	6,11	6,10	6,78	6,57	0,47
(C ₆ H ₅) ₂	67,5	127—128	80,36	80,87	5,82	6,08	7,06	6,96	0,53
H	40,0	117—119	74,25	74,00	6,51	6,49	8,73	9,09	0,60

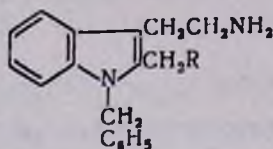
R_f^* система — хлороформ, бензол, уксусная кислота.

1-Бензил-2-замещенные триптамина (VI—X). 0,01 моля соединений I—V в фарфоровой чашке нагревалось до прекращения выделения двуокиси углерода. После охлаждения остаток растворялся в бензоле и осаждался петролевым эфиром. Константы полученных веществ VI—X приведены в табл. 2.

1-Бензил-2-(α -карбоксибензил)хлорацетилтриптамин (XI). Смесь 0,01 моля 1-бензил-2-(α -карбоксибензил)триптамина, 0,01 моля хлорангидрида хлоруксусной кислоты в абс. бензоле и 1,5 г порошкообразной окиси кальция в абс. бензоле нагревалась 2 часа при 75—80°, затем фильтровалась, к фильтрату добавлялся петролевым эфир. Полученный осадок XI перекристаллизовывался из бензол-петролевого эфира.

Т. пл. 107—108°. Выход 2,6 г (56%). Найдено %: Cl 7,58; N 5,85.
 $C_{27}H_{25}ClN_2O_3$. Вычислено %: Cl 7,71; N 6,08.

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %						ТСХ
			С		Н		N		
			най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	R _f [*]
C ₆ H ₅	49,0	151—153	84,10	84,70	6,54	7,06	8,40	8,23	0,51
CH ₂ —C ₆ H ₅	51,6	152—153	84,82	84,74	7,46	7,34	7,35	7,91	0,58
CH ₂ —CO—C ₆ H ₅	39,8	168—170	82,04	81,67	6,38	6,80	7,28	7,33	0,50
(C ₆ H ₅) ₂	69,7	131—133	86,36	86,53	7,06	6,73	6,98	6,73	0,56
H	58,9	122—123	81,38	81,81	7,48	7,57	10,87	10,61	0,55

R_f система — хлороформ, бензол, уксусная кислота

ԻՆԴՈՒԼԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XLVIII. 1,2-ԵՐԿՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ՏՐԻՊՏԱՄԻՆՆԵՐ

Լ. Ս. ԳԱԼՏՅԱՆ Լ. Հ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ

5,6-Երկտեղակարված 1,2,3,4,5,6-հեքսահիդրո-4-օքստազեպինո- [4,5-б] ինդոլների աղեպինալին օդակի բացումից առաջացած կարբօքսիածանցյալների դեկարբօքսիացումից ստացվում են 1-բենզիլ-2-տեղակարված տրիպտամիններ:

STUDIES ON INDOLE DERIVATIVES

XLVIII. 1,2-DISUBSTITUTED TRYPTAMINES

L. S. GALSTIAN and H. L. PAPAYAN

It has been shown, that carboxyderivatives are formed by ring opening of azepine in 1,2,3,4,5,6-hexahydro-4-oxy-5-disubstituted azepino [4,5-b] indoles which on decarboxylation leads to 1-benzyl-2-substituted tryptamines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. W. Wolley, E. Shaw, J. Pharmacol., 108, 87 (1953).
2. K. Freter, Lieb. Ann., 721, 101 (1969).
3. Г. Л. Папаян, Л. С. Галстян, Арм. хим. ж., 27, 331 (1974).

УДК 547.833

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

Х*. СИНТЕЗ РЯДА 2-АРАЛКИЛ-4-СПИРОЦИКЛОГЕКСАН-6,7-ДИМЕТОКСИ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ И ИХ РАЗОМКНУТЫХ АНАЛОГОВ

Э. А. МАРКАРЯН и Ж. С. АРУСТАМЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна АН Армянской ССР, Ереван
 Поступило 31 VII 1973

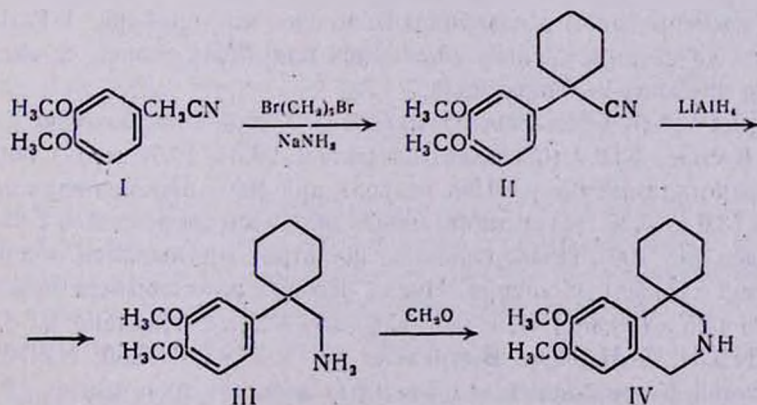
Конденсацией 3,4-диметоксифениламинометилциклогексана (III), полученного восстановлением соответствующего нитрила II, с формалином синтезирован 4-спироциклогексан-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (IV). Взаимодействием III и IV с хлорангидридами замещенных бензойных, фенилуксусных и фенилпропионовых кислот получены амиды V и VI, которые далее восстановлены до соответствующих аминов VII и VIII.

Табл. 4, библиограф. ссылок 6.

В продолжение предыдущих исследований [2, 3] синтезирован ряд 2,4,6,7-замещенных тетрагидроизохинолинов и их разомкнутых аналогов.

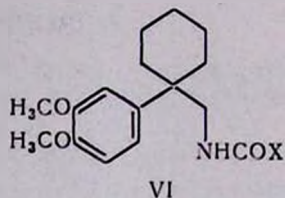
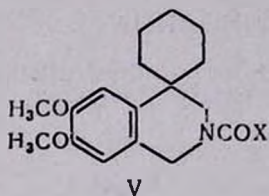
Ключевым продуктом для синтеза служил нитрил 1-(3,4-диметоксифенил)циклогексан-1-карбоновой кислоты (II), полученный конденсацией в толуоле дибромпентана с 3,4-диметоксифенилацетонитрилом (I) в присутствии технического амида натрия. Попытки использования едкого натра или калия, успешно применяющихся в случае цианистого бензила [4, 5], не увенчались успехом.

Восстановлением нитрила II алюмогидридом лития (АГЛ) в эфирном растворе был получен 1-(3,4-диметоксифенил)аминометилциклогексан (III), циклизацией III по Пикте-Шпенглеру с формалином—4-спироциклогексан-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (IV).

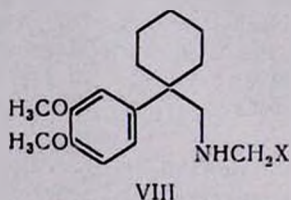
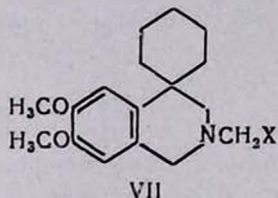


* Сообщение IX см. (1).

Амины III и IV под действием хлорангидридов замещенных бензойных фенилуксусных и фенилпропионовых кислот были превращены в амиды V и VI (табл. 1, 2). ИК спектры последних содержат полосы поглощения, характерные для амидного карбонила в области $1640-1650\text{ см}^{-1}$ и NH амида— $3300-3320\text{ см}^{-1}$ у амидов VI.



Восстановлением V, VI избытком АГЛ синтезированы N-замещенные производные тетрагидроизохинолина VII и вторичные амины VIII, охарактеризованные в виде гидрохлоридов (табл. 3, 4).



V VII, $X = C_6H_5(OCH_3)_2$; $CH_2C_6H_5(OCH_3)_2$; $CH(C_6H_5)_2$; $CH_2CH_2C_6H_5$;
 $CH_3CH_2C_6H_5(OCH_3)_2$; $CH_3CH(C_6H_5)_2$.

VI, VIII, $X = C_6H_5$; $C_6H_5(OCH_3)_2$; $C_6H_5(OCH_3)_2$; $CH_2C_6H_5$; $CH_2C_6H_5(OCH_3)_2$;
 $CH(C_6H_5)_2$; $CH_2CH_2C_6H_5$; $CH_3CH_2C_6H_5(OCH_3)_2$; $CH_3CH(C_6H_5)_2$.

ИК спектры VII и VIII показали отсутствие амидного карбонила. Индивидуальность V—VIII проверена ТСХ на окиси алюминия.

Экспериментальная часть

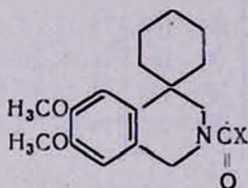
ИК спектры сняты в вазелиновом масле на приборе UR-10. ТСХ проведена на незакрепленном слое окиси алюминия второй степени активности, проявитель—пары йода.

Нитрил 1-(3,4-диметоксифенил)циклогексан-1-карбоновой кислоты (II). К смеси 53,2 г (0,3 моля) нитрила I, 29,3 г (0,75 моля) порошкообразного амида натрия и 80 мл толуола при 40° и перемешивании прибавлено 73,6 г (0,32 моля) дибромпентана. Смесь нагревалась 2 часа при 60° и 3 часа при 100° , фильтровалась, фильтрат промывался водой и сушился над сульфатом натрия. После отгонки растворителя перегонкой получено 43,5 г (59,3%) II, т. кип. $178-183^\circ/0,3\text{ мм}$. Найдено %: C 73,24; H 7,82; N 5,54. $C_{15}H_{19}NO_2$. Вычислено %: C 73,43; H 7,80; N 5,70. ТСХ с подвижной фазой бензол—ацетон (4:1) выявила одно пятно, R_f 4,8.

1-(3,4-Диметоксифенил)-1-аминометилциклогексан (III). К 10,4 г (0,3 моля) АГЛ в 300 мл абс. эфира при перемешивании прикапано 24,5 г (0,1 моля) II в 70 мл ТГФ. Реакционная смесь кипятилась 12 час. и после охлаждения обрабатывалась 30 мл 5% раствора гидроокиси натрия. Фильтрованием, промыванием осадка на фильтре эфиром (3 раза по 40 мл), промыванием фильтрата водой, сушкой над сульфатом натрия и перегонкой получено 18,2 г (72,4%) III; т. кип. 143—145°/0,45 мм, т. пл. гидрохлорида 182—183° (из ацетона); d_4^{20} 1,0854; n_D^{20} 1,5480. Найдено %: С 72,11; Н 9,15; N 5,58; MR_D 72,80. $C_{15}H_{23}NO_2$. Вычислено %: С 72,24; Н 9,34; N 5,62; MR_D 72,38. ИК спектр: ν_{NH} 3360—3400 cm^{-1} .

4-Спироциклогексан-6-7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (IV) получен аналогично [3, 6] конденсацией 24,9 г (0,1 моля) амина III с 13,2 мл 20% формалина с последующей циклизацией образовавшегося основания Шиффа до тетрагидроизохинолина IV. Выход 17,1 г (66,4%), т. кип. 166—168°/0,3 мм, т. пл. 85—86° (из эфира). Найдено %: С 73,68; Н 8,63; N 5,60. $C_{16}H_{23}NO_2$. Вычислено %: С 73,52; Н 8,87; N 5,35. ИК спектр ν_{NH} 3250—3260 cm^{-1} .

Таблица 1



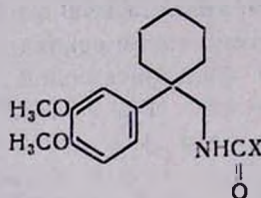
X	Выход, %	т. пл., °C	А н а л и з, %					
			най д е н о			в ы ч и с л е н о		
			С	Н	N	С	Н	N
$C_6H_5(OCH_3)_2$	98,5	149—150	70,41	7,37	3,52	70,57	7,35	3,29
$CH_3C_6H_4(OCH_3)_2$	89,8	106—107	70,91	7,82	3,05	71,05	7,57	3,18
$CH(C_6H_5)_2$	90,9	77—78	79,25	7,22	2,85	79,08	7,30	3,07
$CH_2CH_2C_6H_5$	88,8	137—138	76,10	8,12	3,42	76,29	7,95	3,55
$CH_2CH_2C_6H_4(OCH_3)_2$	92,5	104—105	71,71	7,75	3,22	71,49	7,78	3,08
$CH_2CH(C_6H_5)_2$	96,0	149—150	79,05	7,72	3,15	79,28	7,51	2,98

2-Аралкилкарбонил-4-спироциклогексан-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины (V, табл. 1) получены по [2] конденсацией эквимольных количеств амина IV с хлорангидридами кислот в присутствии пиридина в бензольном растворе. ТСХ, бензол-ацетон (4:1), R_f 0,65 $\pm$ 0,03. ИК спектр: $\nu_{C=O}$ амида 1638—1645 cm^{-1} .

1-Арил (аралкил)амидометил-1-(3,4-диметоксифенил)циклогексаны (VI, табл. 2) получены аналогично V конденсацией амина III с теми же

хлорангидридами. ТСХ в той же системе, R_f $0,5 \pm 0,1$. ИК спектр: (см^{-1}): $\nu_{\text{C=O}}$ амида 1640—1645 и ν_{NH} 3350—3360.

Таблица 2

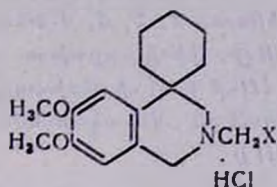


X	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
			най д е н о			в ы ч и с л е н о		
			C	H	N	C	H	N
C_6H_5	98,0	126—127	74,85	7,92	3,85	74,74	7,69	3,96
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2$	94,5	44—45	69,92	7,71	3,70	69,72	7,55	3,38
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$	97,6	99—100	67,85	7,66	3,42	67,71	7,50	3,15
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	98,4	143—144	75,21	7,85	4,01	75,18	7,94	3,80
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$	98,5	масло	69,98	8,05	3,13	70,21	7,78	3,27
$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	94,3	101—102	78,78	7,68	3,24	78,52	7,49	3,15
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	93,9	87—88	75,79	8,40	3,42	75,57	8,17	3,67
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$	95,0	108—110	70,45	7,79	3,45	70,72	7,99	3,17
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	94,1	106—107	78,55	7,82	3,31	78,73	7,71	3,05

Гидрохлориды 2-аралкил-4-спироциклогексан-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (VII, табл. 3). К раствору 0,03 моля АГЛ в 50 мл абс. эфира при перемешивании прикапана суспензия 0,01 моля амида V в 20 мл абс. эфира. Перемешивание продолжалось еще час при комнатной температуре и 12 час. при кипении. После разложения избытка АГЛ при охлаждении прикапыванием к смеси 4 мл 8% раствора гидроокиси натрия, фильтрованием, промыванием осадка на фильтре эфиром, фильтрата водой, сушкой над сульфатом натрия, обработкой эфирным раствором хлористого водорода до pH 3, отделением осадка и перекристаллизацией из смеси этанол-ацетон (1:1) получен VII. ТСХ, хлороформ—эфир (2:1), R_f $0,65 \pm 0,05$.

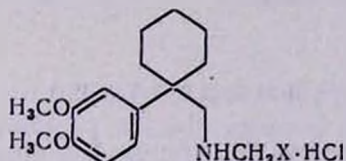
Гидрохлориды 1-(3,4-диметоксифенил)-1-N-арил(аралкил)амино-метилциклогексанов (VIII, табл. 4) получены аналогично предыдущему восстановлением VI. ТСХ в той же системе, R_f $0,58 \pm 0,03$. ИК спектр основания VIII: ν_{NH} 3260—3270 см^{-1} .

Таблица 3



X	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %							
			най д е н о				в ы ч и с л е н о			
			C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
$C_6H_5(OCH_3)_2$	82,3	195—196	67,15	7,90	3,08	8,12	67,02	7,65	3,12	7,92
$CH_2C_6H_5(OCH_3)_2$	75,0	197—198	67,38	8,11	3,23	7,82	67,59	7,85	3,03	7,68
$CH(C_6H_5)_2$	62,2	161—162	75,36	7,79	3,12	7,21	75,36	7,59	2,92	7,42
$CH_2CH_2C_6H_5$	68,9	202—203	72,09	8,20	3,47	8,45	72,18	8,24	3,36	8,53
$CH_2CH_2C_6H_5(OCH_3)_2$	88,4	191—192	67,75	8,23	3,12	7,21	67,96	8,02	2,93	7,43
$CH_2CH(C_6H_5)_2$	84,9	120—121	75,76	7,64	2,84	6,68	75,67	7,78	2,84	7,21

Таблица 4



X	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %							
			най д е н о				в ы ч и с л е н о			
			C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
C_6H_5	71,9	195—196	70,51	7,82	3,71	9,40	70,28	8,05	3,45	9,43
$C_6H_5(OCH_3)_2$	61,2	143—144	65,91	7,89	3,42	8,02	66,05	7,86	3,21	8,14
$C_6H_2(OCH_3)_3$	55,8	158—160	64,22	7,83	2,85	7,42	54,45	7,92	3,00	7,61
$CH_2C_6H_5$	67,6	157—158	70,59	8,01	3,82	8,91	70,84	8,28	3,58	9,09
$CH_2C_6H_5(OCH_3)_2$	72,3	137—138	66,91	7,82	3,42	7,80	66,73	8,06	3,11	7,89
$CH(C_6H_5)_2$	56,2	164—165	74,61	7,95	2,92	7,45	74,72	8,13	3,00	7,61
$CH_2CH_2C_6H_5$	57,0	153—155	71,32	8,35	3,40	8,82	71,15	8,45	3,48	8,76
$CH_2CH_2C_6H_5(OCH_3)_2$	65,8	131—132	67,45	8,52	3,15	7,55	67,29	8,25	3,01	7,65
$CH_2CH(C_6H_5)_2$	70,8	181—182	74,95	7,87	3,11	7,27	75,04	7,97	2,91	7,39

ԻԶՈՒՆԵՈՒՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱՆՆԵՐ

X. 2-ԱՐԻԼԱԿԻԼՍՊԻՐՈՑԻԿԼՈԶԵՔՍԱՆ-6,7-ԴԻՄԵԹՈՔՍԻ-1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԶԻՆԻՐՈՒԶՈՒՆԵՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԲԱՑ ԱՆԱԼՈԳՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ժ. Ս. ԱՌՈՒՍԱՄՅԱՆ

(II) նիտրիլի Վերականգնումից ստացված 3,4-դիմեթօքսիֆենիլամինո-մեթիլիցիկլոհեքսանի (III) կոնդենսումով ֆորմալինի հետ սինթեզված է 4-

սպիրոցիկլոհեքսան-6,7-դիմեթօքսի-1, 2, 3, 4-տետրահիդրոիզոկինոլին (IV);
 Տեղակալված բենդոական թթվի, ֆենիլքացախա- և ֆենիլպրոպիոնաթթուների
 քլորանհիդրիդների հետ III-ի և IV-ի փոխազդեցությունը ստացվել են V
 և VI ամիդները, որոնք ախտահետ վերականգնվել են մինչև համապատաս-
 խան ամինների (VII և VIII):

ISOQUINOLINE DERIVATIVES

X. SYNTHESIS OF 2-ARALKYL-4-SPIROCYCLOHEXANE-6,7-DIMETOXY-1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINES AND THEIR ACYCLIC ANALOGUES

E. A. MARKARIAN and I. S. AROUSTAMIAN

4-Spirocyclohexane-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin has been prepared condensing 3,4-dimethoxyphenylaminomethylcyclohexane with formaline. The reactions of reagent and products with phenylacetic and phenylpropionic acid chlorides and with substituted benzoic acid chlorides have also been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Ш. Пирджанов, А. А. Азекян, Л. С. Папоян, Арм. хим. ж., 26, 667 (1973).
2. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, ХГС, 1971, 637.
3. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, ХГС, 1973, 679.
4. С. И. Сергеевская, К. В. Левшина, А. И. Гаврилова, А. К. Чижов, ЖОХ, 28, 1815 (1958).
5. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Т. М. Мартиросян, ХГС, 1970, 1381.
6. Р. Адамс, Орг. реакции, ИЛ, М., 6, 1953, стр. 180.

АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

VIII. СИНТЕЗ N'-АМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИДА ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ц. Е. АГАДЖАНЫН и А. А. МАТАНЯН

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

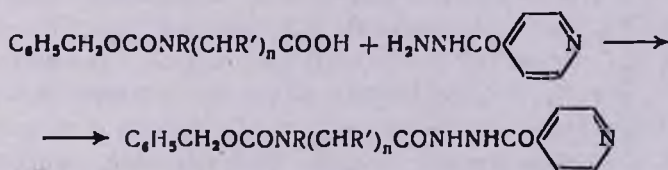
Поступило 31 VII 1973

С целью изучения туберкулостатической активности синтезированы гидробромиды N'-аминокислотных производных гидразида изоникотиновой кислоты. Последние получены удалением карбобензоксигруппы насыщенным раствором бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте из соответствующих карбобензоксипроизводных, синтезированных методом смешанных ангидридов.

Табл. 2, библиограф. ссылки 1.

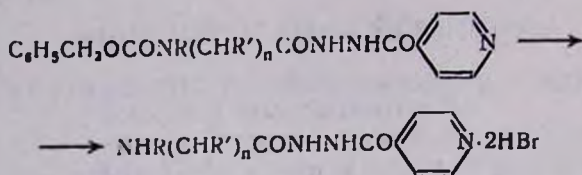
Ранее [1] было установлено, что туберкулостатическая активность полипептидов, содержащих на С-конце остаток гидразида изоникотиновой кислоты (тубазида), меняется в зависимости от длины пептидной цепи и характера аминокислот. В присутствии сыворотки полипептидильные производные тубазида сохраняли свою активность в большей степени, чем сам тубазид. Интересно было синтезировать и испытать туберкулостатическую активность различных N'-аминокислотных производных тубазида.

С этой целью из различных карбобензоксиаминокислот и тубазида методом смешанных ангидридов (метиловый эфир хлоругольной кислоты) получены N'-карбобензоксипаиноацильные производные гидразида изоникотиновой кислоты:



При этом использованы как α-аминокислоты с различными радикалами при α-углеродном атоме (глицин, DL-аланин, DL-валин, DL-лейцин, DL-норлейцин, L-фенилаланин, S-бензил-L-цистеин, ε-карбобензоксид-лизин), так и аминокислоты с различным расстоянием между аминокислотной и карбоксильной группами (β-аланин, γ-аминомасляная кислота, ε-аминокапроновая кислота), а также N-алкилированная α-аминокислота (саркозин).

Из продуктов конденсации действием насыщенного раствора бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте удалены карбобензоксигруппы и получены водорастворимые дигидробромиды (в случае лизина—тригидробромид) *N'*-аминоацильных производных гидразида изоникотиновой кислоты:



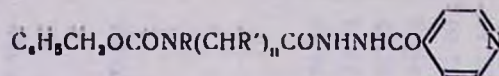
Чистоту полученных веществ проверяли ТСХ.

Экспериментальная часть

N'-Карбобензоксиаминоацилтубазиды. К раствору 0,01 моля карбобензоксиаминоокислоты в 20 мл абс. ТГФ (в случае глицина и β-аланина еще 10 мл диметилформамида) при перемешивании и 0—2° прибавлено 0,01 моля триэтиламина в 5 мл ТГФ, затем в течение 10 мин. раствор 0,01 моля метилового эфира хлоругольной кислоты в 5 мл ТГФ. После 30 мин. перемешивания и прибавления эквимольного количества раствора тубазиды в смеси 100 мл ТГФ и 25 мл диметилформамида смесь перемешивалась при указанной температуре еще 2 часа. На следующий день смесь была отфильтрована, растворитель удален в вакууме, к остатку добавлено 100 мл воды. После однодневного стояния в холодильнике, фильтрованием, промыванием осадка раствором соды, водой, высушиванием над P_2O_5 и перекристаллизацией из абс. этилацетата получались продукты реакции. В случае DL-лейцина и S-бензил-L-цистеина выпавшее масло экстрагировалось этилацетатом, промывалось 10% раствором соды, водой и высушивалось над сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток высушивался над пятиокисью фосфора (табл. 1).

Гидробромиды аминоксилтубазидов. К *N'*-карбобензоксиаминоацилтубазиду прибавлялся насыщенный уксуснокислый раствор бромистого водорода (на 1 г вещества 20 мл раствора). Смесь оставлялась при комнатной температуре до прекращения выделения двуокиси углерода (0,5—1 час). Затем к полученному раствору прибавлялось 3—6-кратное количество абс. эфира, выпавший осадок фильтровался, многократно промывался абс. эфиром, перекристаллизовывался из абс. этилацетата и высушивался в вакуум-эксикаторе над КОН (табл. 2).

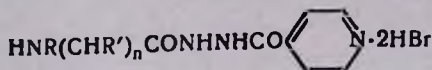
Таблица 1



R	R'	n	Конфигурация аминокислоты	Выход, %	Т. пл., °C	R _f ^o	А н а л и з, %							
							на и д е н о				в ы ч и с л е н о			
							C	H	N	S	C	H	N	S
H	H	1	—	70,4	155—156	0,84	59,05	5,20	16,45	—	58,53	4,87	17,07	—
H	CH ₃	1	DL	52,0	125—126	0,82	59,58	5,58	15,87	—	59,64	5,26	16,34	—
H	изо-C ₃ H ₇	1	DL	73,0	171—172	0,82	61,79	6,10	14,88	—	61,62	5,94	15,13	—
H	н.зо-C ₄ H ₉	1	DL	59,2	156—157	0,87	62,46	6,10	14,10	—	62,50	6,25	14,58	—
H	н-C ₄ H ₉	1	DL	47,4	134—135	0,81	62,11	6,70	14,52	—	62,50	6,25	14,58	—
CH ₃	H	1	—	46,0	117—118	0,82	59,02	5,40	15,87	—	59,64	5,26	16,34	—
H	C ₆ H ₅ CH ₂	1	L	71,6	118—120	0,84	65,65	5,25	12,80	—	65,86	5,51	13,36	—
H	H	2	—	65,2	167—168	0,84	59,50	5,80	15,81	—	59,64	5,26	16,34	—
H	H	3	—	40,0	141—142	0,83	—	—	15,23	—	—	—	15,72	—
H	H	5	—	76,8	121—122	0,85	—	—	14,69	—	—	—	14,58	—
H	C ₆ H ₅ CH ₂ SCCH ₃	1	L	68,6	181—182	0,77	—	—	11,97	7,57	—	—	12,07	6,89
H	CH ₃ S(CH ₂) ₃	1	L	49,2	110—111	0,78	56,66	5,83	13,53	7,49	56,71	5,47	13,93	7,96
H	C ₆ H ₅ CH ₂ OCONH(CH ₂) ₄	1	L	67,9	138—139	0,80	—	—	13,08	—	—	—	13,13	—

* Силикагель — гипс, н-пропанол — вода, 7:3.

Таблица 2



R	R'	n	Конфигурация аминокислоты	Выход, %	Т. пл., °C	R _f *	Br, %	
							найденно	вычислено
H	H	1	—	35,0	227—228	0,40	44,31	44,94
H	CH ₃	1	DL	92,4	248—249	0,38	42,66	43,24
H	изо-C ₃ H ₇	1	DL	91,5	164—165	0,50	40,51	40,20
H	изо-C ₄ H ₉	1	DL	94,0	226—227	0,62	38,60	38,83
H	n-C ₄ H ₉	1	DL	88,1	230—231	0,58	38,68	38,83
CH ₃	H	1	—	74,2	161—162	0,72	42,42	43,24
H	C ₆ H ₅ CH ₂	1	L	84,6	210—211	0,72	36,55	35,87
H	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH ₂	1	L	63,5	225—226	0,83	32,17	32,52
H	CH ₃ S(CH ₂) ₂	1	L	67,5	222—223	0,64	37,59	37,20
H	H	2	—	89,1	242—243	0,88	43,58	43,24
H	H	3	—	91,4	201—202	0,88	41,41	41,66
H	H	5	—	91,3	171—172	0,85	38,40	38,83
H	(CH ₂) ₄ NH ₂ ·HBr	1	L	70,6	195—196	0,82	48,12	47,24

* См. примечание в табл. 1.

ԱՄԻՆԱԲՔՈՒՆԵՐ ԵՎ ՊԵՊՏԻՆՆԵՐ

VIII. ԻԶՈՆԻԿՈՏԻՆԱԲՔՎԻ ՀԻՄԵՐԱԶԻԴԻ Ն՛-ԱՄԻՆԱԲՔՎԱՅԻՆ ԱԵԱՆՑՑԱԿՆԵՐԻ ՄԻՆԲԵԶ

8. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՄԱՏԱՆՅԱՆ

Սինթեզված են իզոնիկոտինաթթվի հիդրազիդի N-ամինաթթվային (դիլցին, DL-ալանին, DL-վալին, DL-լեյցին, DL-նորլեյցին, L-ֆենիլալանին S-բենզիլ-L-ցիստեին, L-լիզին, β-ալանին, γ-ամինակարագաթթու, E-ամինակապրոնաթթու, սարկոզին) ածանցյալների հիդրոբրոմիդները՝ համապատասխան կարբոբենզոքսի ածանցյալներից բրոմաջրածնի քաղախաթրթվական լուծույթով կարբոբենզոքսի խմբերը հեռացնելով, վերջիններս իրենց հերթին ստացված են խառն անհիդրիդների եղանակով՝ կարբոբենզոքսիամինաթթուների և իզոնիկոտինաթթվի հիդրազիդի փոխադրմամբ:

AMINOACIDS AND PEPTIDES

VIII. SYNTHESSES OF N'-AMINOACID DERIVATIVES OF HYDRAZIDE OF ISONICOTINIC ACID

Ts. Ye. AGHAJANIAN and A. H. MATANIAN

Hydrobromides of N'-aminoacid (glycine, DL-alanine, DL-valine, DL-leucine, DL-norleucine, L-phenylalanine, S-benzyl-L-cystein, L-ly-

sine, β -alanine, γ -aminobutyric acid, ϵ -aminocaproic acid, sarcosine) derivatives of hydrazide of isonicotinic acid have been synthesised for the purpose of studying their tuberculostatic activity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Л. Ц. Е. Агаджанян, С. Г. Карагезян, В. Г. Сарафян, Арм. хим. ж., 27, 244 (1974).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

XII. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА

Э. Г. ДАРБИНЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Т. Г. АБРАМЯН, Р. Я. МУШИТ и С. Г. МАЦОЯН

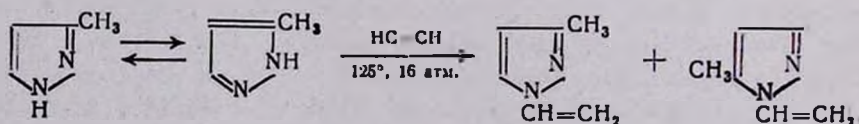
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 9 1973

Показано, что при винилировании 3(5)-метилпиразола ацетиленом образуется трудноразделимая смесь изомеров 1-винил-3- и 1-винил-5-метилпиразолов в соотношении 60:40. Изучены закономерности радикальной полимеризации продукта винилирования 3(5)-метилпиразола и свойства образующихся при этом полимеров:

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 11.

В продолжение предыдущих исследований по синтезу и превращениям пиразолов [1—6] в настоящей работе описываются синтез и полимеризация 1-винил-3(5)-метилпиразола. Винилирование 3(5)-метилпиразола проводилось ацетиленом под давлением в автоклаве в различных условиях, с варьированием растворителя (N-метилпирролидон, диметилформамид, диоксан), температуры (120—160°), продолжительности процесса, а также катализатора. Оказалось, что наилучший выход продукта винилирования получается в присутствии натрийпиразола* в количестве 5—10% веса 3(5)-метилпиразола в течение 3 час. в среде N-метилпирролидона (90—95%). Методом ГЖХ найдено, что в процессе реакции неизбежно образуется смесь изомерных 1-винил-3-метилпиразола и 1-винил-5-метилпиразола (ВМП) в соотношении 60:40.



Поскольку продукт винилирования 3(5)-метилпиразола трудноразделим, была изучена полимеризация смеси изомеров ВМП. Оказалось, что смесь ВМП является активным мономером в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК). Как и в случае 1-винил-3(5)-диметилпиразола [7] установлено ингибирующее действие кислорода воздуха на процесс полимеризации ВМП. Так, выход поли-

* Натриевая соль 3(5)-метилпиразола получалась взаимодействием с едким натром в среде толуола с азеотропной отгонкой воды или с металлическим натрием.

ВМП в присутствии 0,1 моля. % ДАК при 70° в присутствии следов кислорода за 10 мин. составляет 60%, тогда как в атмосфере воздуха такой выход получается в течение 2,5 час. При условии полного удаления кислорода воздуха путем глубокого вакуума методом замораживания и оттаивания процесс радикальной полимеризации протекает со взрывной скоростью и заканчивается в течение 1—2 мин.; учитывая это обстоятельство, изучение закономерностей полимеризации ВМП проводилось в растворах. Интересно отметить, что азоинициатор (ДАК) более активен в иницировании радикальной полимеризации ВМП, чем ПБ. Так, например, выход полимера в присутствии 0,1 мол. % ДАК при 70° за 10 мин. составляет 60%, а в случае ПБ—9,2%.

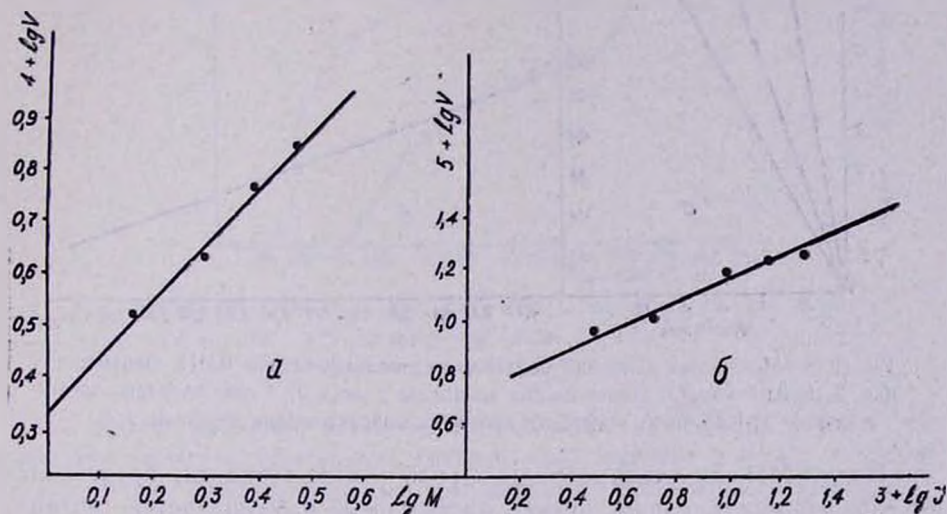


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости полимеризации ВМП ($\lg v$) от: а—логарифма концентрации мономера ($\lg[M]$), в толуоле при 60°, концентрация ДАК 0,01 моль/л; б—логарифма концентрации инициатора ($\lg[J]$) в толуоле при 60°, концентрация ВМП 1 моль/л.

Для определения порядка реакции полимеризации ВМП относительно мономера поставлены опыты при различных начальных концентрациях в толуоле; на основании полученных данных построен график зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации мономера (рис. 1а). Как видно из рисунка, наклон прямой, соответствующий порядку реакции по мономеру, практически равен единице. Изучена также зависимость скорости полимеризации ВМП от начальной концентрации иницирующего агента. Из рис. 1б следует, что скорость полимеризации, как и в случае обычных винильных мономеров [8], пропорциональна концентрации инициатора в степени 1/2, что является следствием обрыва реакционных цепей взаимодействием макромолекулярных радикалов. Таким образом, общая скорость полимеризации (V) ВМП пропорциональна концентрации мономера ($[M]$) в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора ($[J]$). Величины эффективной константы скорости полимеризации K при 60, 70, 80°, вычис-

ленные из начальных скоростей полимеризации ВМП, в толуоле в присутствии ДАК (рис. 2а) соответственно равны $2,3 \cdot 10^{-3}$; $4,81 \cdot 10^{-3}$; $9,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л $^{-1}$ сек $^{-1}$; из температурной зависимости K определена эффективная энергия активации (рис. 2б) процесса полимеризации, равная 15,9 ккал/моль, что заметно меньше E обычных виниловых мономеров и указывает на большую активность ВМП.

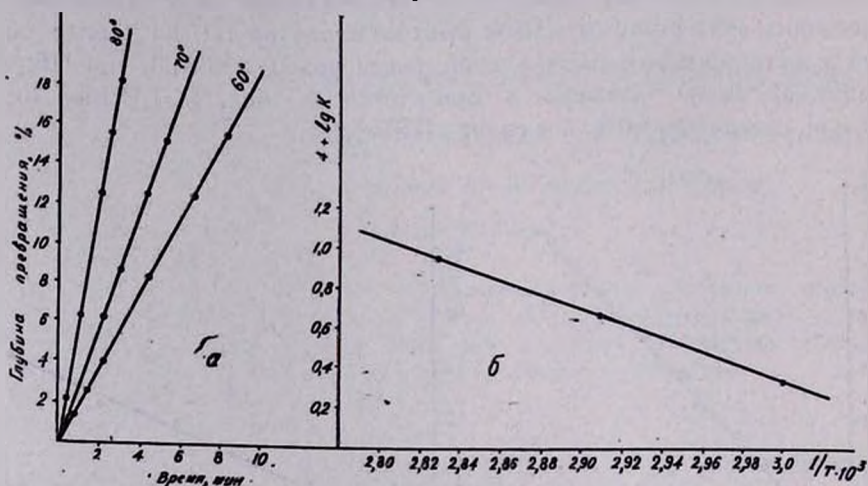


Рис. 2. а—Начальные стационарные скорости полимеризации ВМП, концентрация ДАК 0,01 моль/л; концентрация мономера 1 моль/л; б—зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg k$) от $1/T$.

Поли-ВМП, полученные радикальной полимеризацией, представляют собой белые порошки, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей (спирты, ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды) и в водных растворах минеральных кислот, но не растворимые в петролейном эфире и воде. Характеристическая вязкость ($[\eta]$), температура плавления ($T_{пл}$) и температура стеклования (T_c) некоторых образцов поли-ВМП, полученных при различных условиях полимеризации, приведены в таблице.

Таблица

Некоторые свойства поли-ВМП, полученных при различных условиях и при 70°

Условия полимеризации	Концентрация инициатора, мол. %	$[\eta]$ в бензоле, при 20°	T. пл., °C	T _c , °C
В блоке	0,1	1,15	238—245	—
В растворе*	0,5	0,98	180—200	—
то же	1,0	0,89	165—180	—
то же	1,5	0,75	150—165	—110
то же	2,0	0,69	160—170	—
В суспензии		2,70	276—284	133

* Концентрация мономера 1 моль/л.

Как видно из этих данных, полимеры ВМП довольно термостойки, Т. пл. и Т. с. их зависят от молекулярного веса полимера. Наиболее высокомолекулярные полимеры образуются при полимеризации ВМП в суспензионной системе, а также в массе; термомеханические кривые (рис. 3) типичны для полимеров с высоким молекулярным весом.

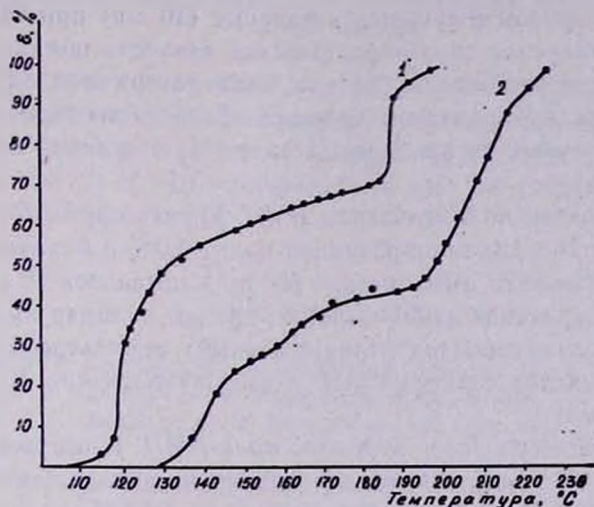


Рис. 3. Термомеханические кривые. 1. Поли—ВМП, полученный в растворе толуола при 60°, концентрация ДАК 1,5 моль %, 2. Поли—ВМП, полученный в суспензии при 60°.

С солями металлов переменной валентности поли-ВМП способен образовывать хелатные комплексы, которые неустойчивы и легко гидролизуются, что можно объяснить пониженной основностью пиразольного ядра. Устойчивый полимерный комплекс образуется при взаимодействии поли-ВМП с четыреххлористым оловом.

Экспериментальная часть

Винилирование 3(5)-метилпиразола. В автоклав объемом 1 л загружалось 200 г 3(5)-метилпиразола, содержащего около 10% натрийпиразола, и 300 г N-метилпирролидона. Смесь насыщалась ацетиленом при 20—30° и 15—18 атм. Затем автоклав нагревался при 120—130° 2,5—3 часа. Перегонкой получено 230 г (91%) смеси изомерных 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метилпиразолов. Т. кип. 58°/15 мм и 158°/760 мм; n_D^{20} 1,5150; d_4^{20} 0,9834. Найдено %: N 25,50; 25,61; MR_D 33,01. $C_6H_8N_2$. Вычислено %: N 25,89; MR_D 33,23.

Винилирование 3(5)-метилпиразола контролировалось методом ГЖХ на «Хром-3» с насадочной колонкой длиной 4 м и диаметром 4 мм. Образцы вводились в инжектор в чистом виде без растворителя. Детектор пламенно-ионизационного типа, твердый носитель «Целит-545», обработанный по [9]. Жидкой фазой служил полиэтиленгликольсебацинат (3%). Бензол и толуол очищались по [10].

Полимеризация. Полимеризация проводилась dilatометрическим и ампульным методами в массе или в растворах толуола; методом замораживания и оттаивания из смеси предварительно освобождались растворенные газы в глубоком вакууме. Полимер освобождался от мономера, очищался переосаждением из бензольного (толуольного) раствора петролейным эфиром и сушился в вакууме (10 мм) при 55° до постоянного веса. Измерение характеристической вязкости полимеров проводилось при 20° для растворов в бензоле. Температура стеклования устанавливалась экстраполированием прямолинейной части термомеханических кривых, полученных на приборе Цетлина [11] к нулевой степени деформации.

Суспензионная полимеризация ВМП. К раствору 0,65 г поливинилового спирта в 10 г дистиллированной воды, 0,065 г бикарбоната натрия и 0,087 г персульфата аммония при 60° прикапывалось 10 г ВМП. Через 30 мин. полимеризация заканчивалась, причем полимер выделялся в виде гранул. Полимер (выход количественный) отфильтровывался, многократно промывался горячей водой и высушивался при 10 мм и 55° до постоянного веса.

Получение комплексов металлов поли-ВМП. К раствору 0,5 г полимера в 10 мл абс. спирта прибавлялось эквимольное количество спиртового раствора соли металла переменной валентности (CuCl_2 , CoCl_2 , ZnCl_2): сразу же выпадают металлокомплексы поли-ВМП. Комплекс поли-ВМП с четыреххлористым оловом получался аналогично в хлороформе. Выпавший комплекс многократно промывался хлороформом и высушивался при 10 мм и 50° до постоянного веса. Выход количественный, т. пл. 222—242°. Найдено %: N 6,80; 6,60; Sn 33,49; 33,00; $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{SnCl}_4)_n$. Вычислено %: N 7,59; Sn 32,10.

ԱՋՈՂՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XII. 1-ՎԻՆԻԼ 3(5)-ՄԵԹԻԼԹԵՐԱԶՈՂԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Թ. Գ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Ռ. ՅԱ. ՄՈՒՇԻՅ Ե Ս. Գ. ՄԱԾՅԱՆ

Յույց է տրված, որ 3(5)-մեթիլպիրազոլը ացետիլենով վինիլացնելիս ստացվում է 1-վինիլ-3-մեթիլ- և 1-վինիլ-5-մեթիլպիրազոլների դժվար բաժանվող խառնուրդ 60:40 հարաբերությամբ: Ուսումնասիրված են այդ խառնուրդի ռադիկալային պոլիմերացման օրինաչափությունները և ստացվող պոլիմերների հատկությունները:

SYNTHESIS OF AZOLES DERIVATIVES AND POLYMERS

XII. THE SYNTHESSES AND POLIMERIZATION OF
1-VINYL-3(5)-METHYLPYRAZOLE

E. G. DARBINIAN, Y. A. ELIAZIAN, T. G. ABRAMIAN, R. Y. MUSHIY
and S. G. MATSOYAN

It has been shown that vinylation of 3(5)-methylpyrazol by acetylene leads to the formation of an unseparable mixture of 1-vinyl-3-methylpyrazol and 1-vinyl-5-methylpyrazol isomers in the ratio of 60:40. The radical polymerization of 3(5)-methylpyrazol and the properties of polymers formed have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митардзян, Арм. хим. ж., 21, 998 (1968).
2. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митардзян, ЖПХ, 46, 1921 (1971).
3. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митардзян, Авт. свид. СССР, № 237905, Бюлл. изобр., № 9, 1969.
4. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митардзян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 23, 640 (1970).
5. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митардзян, Авт. свид. СССР, № 376375, Бюлл. изобр., № 17, 1973.
6. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 24, 935 (1971).
7. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митардзян, С. Г. Мацоян, Промышленность Армении, № 3, 16 (1972).
8. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., стр. 15, (1966).
9. И. И. Грандберг, А. Краснощек, Л. Дмитриев, Изв. ТСХ, 2, 224 (1969).
10. А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, ИЛ, 1958.
11. Б. Л. Цетлин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб. 22, 352 (1962).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

XIII. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4,5-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ 1-ВИНИЛ-3-МЕТИЛПИРАЗОЛОВ

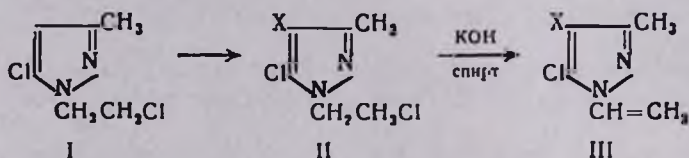
Э. Г. ДАРБИНЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Т. Г. АБРАМЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 X 1973

Разработан метод синтеза 4,5-галогензамещенных 1-винил-3-метилпиразолов. Изучена их радикальная полимеризация и свойства образующихся при этом полимеров. Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 5.

В продолжение исследований по полимеризации винилпиразолов [1, 2] в настоящей работе изучены синтез и полимеризация 4,5-галогензамещенных 1-винил-3-метилпиразолов. Синтез осуществлен по схеме



X = H, Cl, Br, J.

Реакция электрофильного замещения ароматического ядра пиразола [1] в положение 4 хлором, бромом и йодом осуществлена обычными способами [3, 4]. Дегидрохлорирование 1-(β-хлорэтил)пиразолов (I) и (II) гладко протекает под действием спиртового раствора едкого кали, выходы мономерных галогенпиразолов (III) составляют 75—85%. Свойства винилпиразолов приведены в табл. 1.

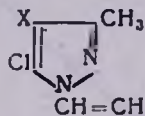
В ИК спектрах полученных мономеров имеются полосы поглощения >C=C< и C—H связей свободной винильной группы.

Полимеризация винилпиразолов проводилась в растворах бензола и толуола в присутствии радикального инициатора—динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Как и в случае других N-винилпиразолов [1, 2], кислород воздуха сильно ингибирует процесс полимеризации. Так, термическая полимеризация 1-винил-3-метил-5-хлорпиразола (ВМХП, III, X = H) при 80° в атмосфере чистого кислорода не имеет места, в то время как в условиях полного удаления кислорода уже за 50 мин. выход

полимера достигает 73%. Винильная группа ВМХП чрезвычайно активна в условиях радикальной полимеризации особенно при тщательном удалении кислорода воздуха, растворенного в мономере: в этом случае полимеризация ВМХП азоинициатором протекает с большой скоростью и заканчивается в течение 2—3 мин. Поэтому изучение закономерностей полимеризации мономеров проводилось в растворах.

Таблица 1

Галогензамещенные 1-винилпиразолы



X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %	
					найдено	вычислено
H	85,7	62/10	1,1340	1,5240	20,10	19,63
Cl	77,3	69/5	1,2682	1,5360	16,10	15,80
Br	72,9	62/2	1,5636	1,5630	12,75	12,64
I	86,7	88/3	1,7950	1,6029	10,70	10,43

На примере более доступного ВМХП был определен порядок реакции полимеризации относительно мономера. Для этого поставлены опыты при различных начальных концентрациях в толуоле и на основании полученных данных построен график зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации мономера. Как видно из рис. 1а, наклон прямой, соответствующий порядку реакции по мономеру, практически равен единице. Изучена также зависимость скорости полимеризации ВМХП от начальной концентрации ДАК. Из рис. 1б следует, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени 1/2, что является следствием обрыва реакционных цепей взаимодействием полимерных радикалов (бимолекулярный обрыв). Таким образом, общая скорость полимеризации (V) ВМХП пропорциональна концентрации мономера ($[M]$) в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора ($[J]$). Величины эффективной константы скорости полимеризации K при 60, 70 и 80°, вычисленные из начальных стационарных скоростей полимеризации (рис. 2а), соответственно равны $3,79 \cdot 10^{-3}$, $8,08 \cdot 10^{-3}$ и $16,3 \cdot 10^{-3}$ (моль/л^{-1/2} сек⁻¹), а энергия активации (E) процесса—16,5 ккал/моль (рис. 2б).

Изучены также закономерности полимеризации дигалогензамещенных винилпиразолов. Кинетические кривые 1-винил-3-метил-4,5-дихлор- (ВМХХП, III, X=Cl), 1-винил-3-метил-4-бром-5-хлор- (ВМБХП, III, X=Br) и 1-винил-3-метил-4-йод-5-хлорпиразолов (ВМИХП, III, X=J,) приведены на рис. 3. При сопоставлении кинетических данных видно, что по скорости полимеризации мономеры заметно отличаются друг от дру-

га и в зависимости от природы галогена образуют ряд $\text{ВМХХП} > \text{ВМБХП} > \text{ВМИХП}$.

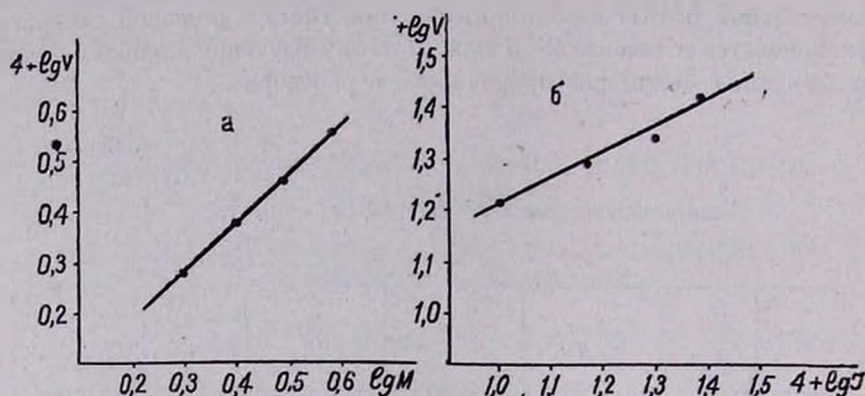


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости полимеризации ВМХП ($\lg V$) от: а — логарифма концентрации мономера ($\lg [M]$), в толуоле при 60° , концентрация ДАК $0,01 \text{ моль/л}$; б — логарифма концентрации инициатора ($\lg [I]$) в толуоле при 60° , концентрация ВМХП 1 моль/л .

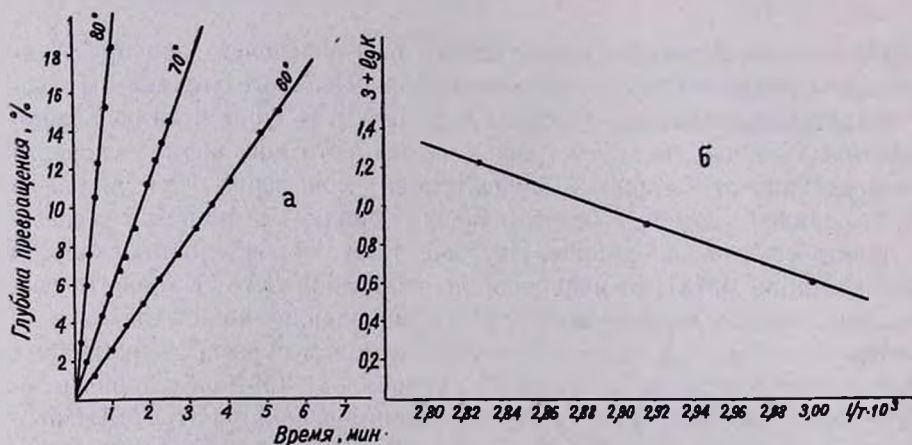


Рис. 2а — Начальные стационарные скорости полимеризации ВМХП, концентрация ДАК $0,01 \text{ моль/л}$, концентрация мономера 1 моль/л . б — зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) от $1/T$.

Полимеры галогензамещенных пиразолов представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в бензоле, спиртах, ацетоне, хлорированных углеводородах, но не растворимые в петролейном эфире и воде. Характеристическая вязкость ($[\eta]$) и температура размягчения (т. разм.) для некоторых образцов полигалогенпиразолов, полученных при различных условиях, приведены в табл. 2.

Как видно из этих данных, т. разм. полипиразолов понижаются с уменьшением $[\eta]$. Наиболее высокомолекулярный полимер образуется при термической полимеризации ВМХП.

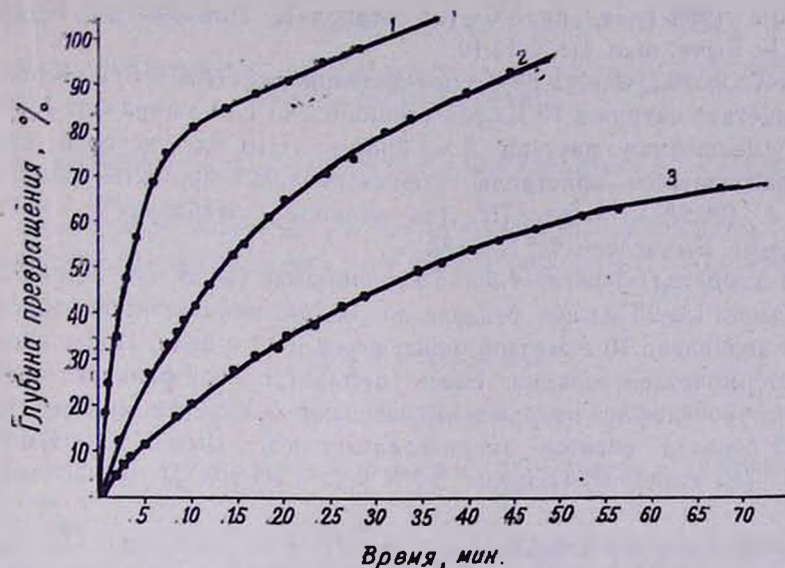


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации при 80°, концентрация мономера $[M]$ 1 моль/л, концентрация инициатора ДАК $[I]$ 0,01 моль/л:
1 — ВМХХП; 2 — ВМБХП, 3 — ВМИХП.

Таблица 2

Свойства галогенсодержащих полипиразолов, полученных при различных условиях

Полимер	Условия полимеризации	Концентрация инициатора, моль/л	Температура полимеризации, °С	$[\eta]$ в бензоле при 20°	Т. разм., °С
ВМХП	В массе	—	80	1,0	200—215
	В бензоле*	0,1	60	0,64	150—165
	то же**	0,01	60	0,25	126—132
	то же	0,01	70	0,16	112—116
ВМХХП	то же	0,01	80	0,06	104—114
ВМБХП	то же	0,01	80	0,06	136—142
ВМИХП	то же	0,01	80	0,05	150—160

* Концентрация мономера 3,9 моль/л, концентрация инициатора 0,1 мол. %.

** В толуоле, концентрация мономера 1 моль/л.

Экспериментальная часть

1-(β-Хлорэтил)-3-метил-5-хлорпиразол (I) и 1-винил-3-метил-5-хлорпиразол (III, X=H) получены по [5].

1-(β-Хлорэтил)-3-метил-4,5-дихлорпиразол (II, X=Cl). К раствору 17,9 г I в 30 мл уксусной кислоты и 10 мл конц. соляной кислоты прибавлено 35 мл 24% перекиси водорода. На следующий день образовавшиеся кристаллы отфильтрованы и несколько раз промыты водой. Вы-

ход 20,5 г (96%), т. пл. 55° (из этанола). Найдено %: N 13,40. $C_6H_7N_2Cl_3$. Вычислено %: N 13,10.

1-(β-Хлорэтил)-3-метил-4-бром-5-хлорпиразол (II, X=Br). К раствору 20 г ацетата натрия в 70 мл воды прибавлено 17,9 г пиразола I, затем при перемешивании раствор 5 мл брома в 10 мл уксусной кислоты. Образовавшиеся кристаллы отфильтрованы и промыты водой. Выход 25 г (96,9%), т. пл. 75° (из этанола). Найдено %: N 10,98. $C_6H_7N_2Cl_2Br$. Вычислено %: N 10,85.

1-(β-Хлорэтил)-3-метил-4-йод-5-хлорпиразол (II, X=I). К раствору 10 г пиразола I в 20 мл абс. бензола при охлаждении ледяной водой по порциям добавлено 10 г желтой окиси ртути и 14 г йода. После окончания экзотермической реакции смесь отфильтрована, фильтрат промыт раствором тиосульфата натрия и высушен над сульфатом магния. После удаления бензола остаток закристаллизовался. Выход 13 г (76,4%), т. пл. 81° (из этанола). Найдено %: N 9,25. $C_6H_7N_2ClI$. Вычислено %: N 9,18.

1-Винил-3-метил-4,5-дихлорпиразол (III, X=Cl). Смесь 21,3 г (0,1 моля) пиразола (II, X=Cl) и растворов 6,1 г (0,11 моля) едкого кали в 60 мл этилового спирта нагревалась на водяной бане в течение 2—3 час. После удаления спирта остаток обработан водой, экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния и разогнан в вакууме. Аналогично получены 1-винил-3-метил-4-бром-5-хлорпиразол (III, X=Br) и 1-винил-3-метил-4-йод-5-хлорпиразол (III, X=J), выходы и физико-химические константы которых приведены в табл. 1.

Полимеризация. Полимеризация проводилась dilatометрическим и ампульным методами в массе или в растворах толуола: методом замораживания и оттаивания, из смеси предварительно освобождены растворенные газы в вакууме (1 мм). В случае ВМХП полимер освобожден от мономера и очищен переосаждением из толуольного раствора петролейным эфиром; в случае же полимеров ВМХХП, ВМБХП и ВМИХП—перегонкой толуольных растворов с водяным паром. Полимеры высушены в вакууме (10 мм) при 55° до постоянного веса. Измерение характеристической вязкости полимеров проводилось при 20° для растворов в бензоле.

ԱԶՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XIII. 4,5-ՀԱՆՈԳԵՆՏԵՂԱԿԱՎԱԾ 1-ՎԻՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՅԱՆ, Գ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Թ. Գ. ԱՐԲԱՀԱՄՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Մշակված է 4,5-հանոգենտեղակալված 1-վինիլ-3-մեթիլպիրազոլների սինթեզի մեթոդ, Ուսումնասիրված է նրանց ռադիկալ պոլիմերումը և ստացված պոլիմերների հատկությունները:

THE SYNTHESSES OF AZOL DERIVATIVES AND POLYMERS

XIII. THE SYNTHESSES AND POLYMERIZATION OF 4,5-HALOGENSUBSTITUTED
1-VINYL-3 METHYLPYRAZOLS

E. G. DARBINIAN, G. A. ELIAZIAN, T. G. ABRAMIAN and S. G. MATSOYAN

A method is developed for the syntheses of 4,5-halogensubstituted 1-vinyl-3-methyl pyrasols and their radical polymerisation studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, С. Г. Мацоян, Промышленность Армении, № 5, 16 (1972).
2. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Элиазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Муший, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 27, 780, (1974).
3. И. И. Грандберг, А. Н. Кост, ЖОХ, 32, 874 (1962).
4. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, М., 1968, стр. 186.
5. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, А. А. Саакян, Г. А. Элиазян, Авт. свид. СССР, № 352550, Бюлл. изобр. № 28 (1972), стр. 189.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.4

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

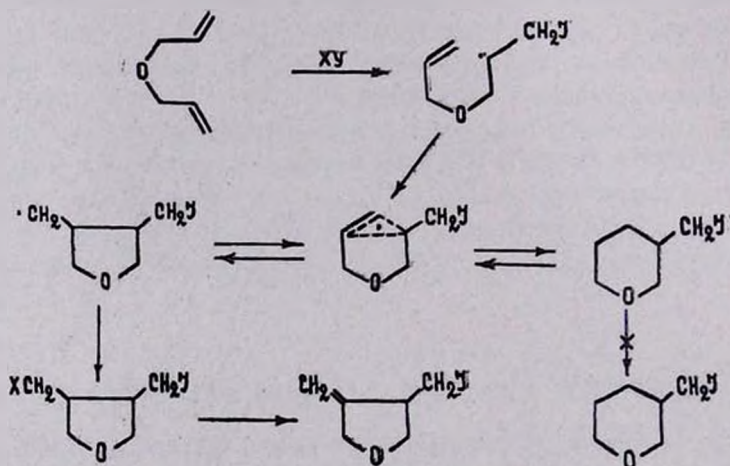
VI. ЦИКЛИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛОВОГО ЭФИРА С ЭФИРАМИ ТРИХЛОР-
 УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ТРИХЛОРБРОММЕТАНОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 IV 1972

Недавно описанный нами синтез производных пиранов [1], основан на общем принципе промежуточного генерирования молекул, содержащих способные к внутримолекулярному взаимодействию функциональные группы. В настоящем сообщении описывается циклизация диаллилового эфира с эфирами трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметаном. Реакция протекает легко и с хорошими выходами согласно схеме



Строение полученных продуктов доказано данными элементного анализа и ИК спектроскопии (отсутствие поглощения $C=C$ связей), а также дегидрогалогенированием аддукта диаллилового эфира с трихлорбромметаном. В последнем случае было выделено вещество (по ГЖХ с чистотой более 90%), содержащее метиленовую группировку ($C=CH_2$: 3090, 910, 990 cm^{-1}). Следовательно, основным направлением реакции является образование пятичленного гетероцикла.

Экспериментальная часть

Чистота и индивидуальность полученных веществ определялись на приборе УХ-2 (с пламенно-ионизационным детектором) с набивными колонками 35 см и 1 м (10% твина-80 и 10 % силиконового масла на целите-545) и 150—170°. Скорость газа-носителя (азот) 50—80 мл/мин.

3-Хлорметил-4-[(β , β -дихлор- β -карбометокси)метил]тетрагидрофуран. Смесь 17,75 г (0,1 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты, 9,8 г (0,1 моля) диаллилового эфира и 1 г закиси меди в 50 мл абс. метилового спирта нагревалась 22 часа при 60°. После отгонки спирта к реакционной смеси прибавлялось 25 мл воды. Экстрагированием эфиром, промыванием эфирного экстракта 10% раствором поташа, высушиванием над сульфатом магния и перегонкой получено 19,2 г (70%) вещества с т. кип. 130°/3 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,3645. Найдено %: С 39,33; Н 4,93; Cl 38,77. $C_6H_{13}O_3Cl_3$. Вычислено %: С 39,20; Н 4,92; Cl 38,65.

3-Хлорметил-4-[(β , β -дихлор- β -карбэтокси)этил]тетрагидрофуран. Вышеописанным способом из 27,15 г (0,15 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты и 19,6 г (0,2 моля) диаллилового эфира в 50 мл абс. метанола в присутствии 2 г закиси меди получено 22 г (50,6%) вещества с т. кип. 145°/4 мм; n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,2969. Найдено %: Cl 41,50; Н 5,61; Cl 36,80. $C_{10}H_{15}O_3Cl_3$. Вычислено %: С 41,45; Н 5,15; Cl 36,79.

3-Бромметил-4-[(β , β , β -трихлорэтил)тетрагидрофуран. Аналогично из 29,7 г (0,15 моля) трихлорбромметана и 19,6 г (0,2 моля) диаллилового эфира в 50 мл абс. метилового спирта в присутствии 2 г закиси меди получено 25 г (56,1%) вещества с т. кип. 118°/2 мм; n_D^{20} 1,5340; d_4^{20} 1,6142. Найдено %: С 28,40; Н 3,37; Cl+Br 63,20. $C_7H_{10}OCl_3Br$. Вычислено %: С 28,33; Н 3,37; Cl+Br 62,89.

3-Метилен-4-[(β , β , β -трихлорэтил)тетрагидрофуран. К раствору 3,36 г (0,06 моля) едкого кали в 20 мл абс. метанола по каплям прибавлено 11,85 г (0,04 моля) 3-бромметил-4-[(β , β , β -тетрахлорэтил)тетрагидрофурана. Разогревания не наблюдалось. Смесь нагревалась 3 часа на водяной бане (60°), растворитель удалялся, к остатку прибавлялось 20 мл воды. Экстрагированием эфиром и высушиванием над сульфатом магния получено 3 г (34%) 3-метилен-4-[(β , β , β -трихлорэтил)тетрагидрофурана с т. кип. 71°/1 мм; n_D^{20} 1,5005; d_4^{20} 1,2951. Найдено %: С 38,33; Н 4,04; Cl 49,29; $C_7H_9OCl_3$. Вычислено %: С 38,90; Н 4,13; Cl 49,42. ν_{C-CH_2} : 910, 990 и 3090 cm^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, ХГС, 1971, 997.
2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.

УДК 547.383.3

СИНТЕЗ 4-АЛКОКСИБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛГИДРАЗОНОВ И АМИНОГУАНИДИНОВ

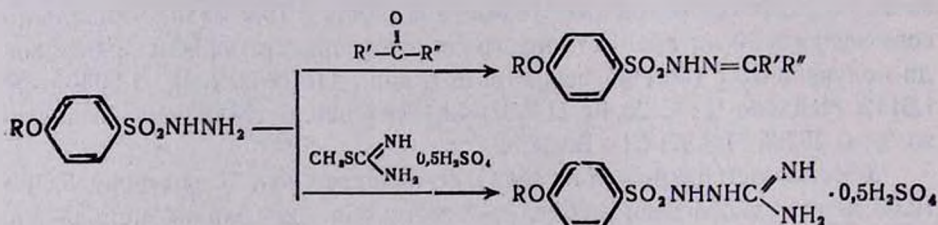
А. А. АРОЯН, А. С. АЗАРЯН и Ш. А. АВЕТЯН

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

Поступило 16 VII 1973

В продолжение исследований в области синтеза производных 4-алкоксибензолсульфонокислот для изучения их антибактериальных свойств [1—3] в данном сообщении описывается синтез 4-алкоксибензолсульфонилгидразонов (I) и 1-(4-алкоксибензолсульфонил)аминогуанидинов (II).

Синтез I осуществлен взаимодействием гидразидов 4-алкоксибензолсульфонокислот с алифатическими и ароматическими альдегидами и кетонами, а II—их взаимодействием с сульфатом S-метилизотиомочевины [4].



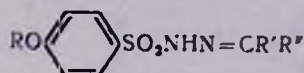
$\text{R}=\text{CH}_3-\text{C}_4\text{H}_9$; $\text{R}'=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}''=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Алк-OC}_6\text{H}_4$.

Экспериментальная часть

4-Алкоксибензолсульфонилгидразоны (I). Смесь 0,05 моля 4-алкоксибензолсульфонилгидразида и 0,05 моля соответствующего альдегида или кетона в 30 мл абс. метанола нагревалась на водяной бане 4—5 час. На следующий день растворитель отгонялся, оставшиеся кристаллы отсасывались, промывались 30—40 мл эфира и перекристаллизовывались из этанола (табл. 1).

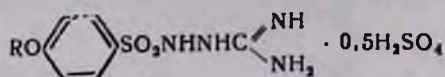
1-(4-Алкоксибензолсульфонил)аминогуанидинсульфаты (II). Смесь 0,01 моля 4-алкоксибензолсульфонилгидразида, 0,01 моля сульфата S-метилизотиомочевины, 20 мл диметилформамида и 20 мл воды кипятилась 6—8 час. После отгонки растворителя оставшаяся густая масса промывалась водой и перекристаллизовывалась из 50% этанола (табл. 2).

Таблица I



R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %			
					N		S	
					най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH ₃	H	C ₆ H ₄ OCH ₃	60,0	152—154	8,65	8,74	9,93	10,01
CH ₃	H	C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	56,9	149—151	8,02	8,37	9,41	9,59
CH ₃	H	C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	50,1	148—150	7,70	8,04	8,64	9,20
CH ₃	H	<i>изо</i> -C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	44,4	—	7,78	8,04	8,92	9,20
CH ₃	CH ₃	CH ₃	62,5	129—131	12,00	11,56	12,86	13,22
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	70,1	146—148	10,56	10,92	12,35	12,50
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ COH ₃	74,8	150—152	8,05	8,37	9,62	9,59
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	76,8	151—152	8,28	8,04	9,60	9,20
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	62,8	144—146	7,75	7,72	8,38	8,84
CH ₃	CH ₃	<i>изо</i> -C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	50,0	169—171	7,94	7,72	8,73	8,84
C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	81,2	162—163	8,11	8,04	8,97	9,20
C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	71,9	160—162	7,87	7,72	8,68	8,84
C ₂ H ₅	H	<i>изо</i> -C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	55,2	172—174	8,06	7,72	8,89	8,84
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃	80,2	146—149	7,93	8,04	9,27	9,20
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	71,2	154—156	7,89	7,72	8,64	8,84
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	67,1	174—176	7,25	7,44	8,60	8,50
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₄ OC ₄ H ₉	61,5	141—143	7,24	7,20	8,56	8,21
C ₂ H ₅	CH ₃	<i>изо</i> -C ₆ H ₄ OC ₄ H ₉	58,5	130—132	7,87	7,20	8,48	8,21
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	82,0	180—182	11,10	10,92	12,81	12,50
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	74,7	162—164	10,11	10,36	11,71	11,86
C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₄ OCH ₃	70,9	136—138	8,36	8,04	8,87	9,20
C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	75,0	142—144	7,46	7,72	8,56	8,84
C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	65,5	146—148	6,98	7,44	9,01	8,50
C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	70,2	150—151	10,02	10,36	12,05	11,86
C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	80,0	152—153	10,14	9,85	11,57	11,25
C ₃ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃	61,7	155—156	8,19	7,72	8,42	8,84
C ₃ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	70,1	153—155	7,05	7,44	8,23	8,50
C ₃ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	60,5	151—153	6,93	7,20	8,02	8,21
C ₃ H ₇	CH ₃	<i>изо</i> -C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	61,5	153—154	7,56	7,20	8,62	8,21
C ₃ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₄ OC ₄ H ₉	70,5	147—149	7,08	6,92	8,22	7,91
C ₃ H ₇	CH ₃	<i>изо</i> -C ₆ H ₄ OC ₄ H ₉	70,0	142—144	7,26	6,92	7,80	7,91
C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₄ OCH ₃	66,6	132—134	8,10	7,72	8,71	8,84
C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	80,0	140—142	7,42	7,44	7,98	8,50
C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	77,0	135—137	7,45	7,20	8,31	8,21
C ₄ H ₉	H	<i>изо</i> -C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	71,7	110—112	6,76	7,20	8,09	8,21
C ₄ H ₉	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃	69,1	120—122	7,94	7,44	8,21	8,50
C ₄ H ₉	CH ₃	C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	76,9	138—140	6,83	7,20	8,53	8,21
C ₄ H ₉	CH ₃	C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	69,4	125—127	6,48	6,92	7,61	7,91
C ₄ H ₉	CH ₃	<i>изо</i> -C ₆ H ₄ OC ₃ H ₇	61,8	135—137	6,68	6,92	7,69	7,91
C ₄ H ₉	CH ₃	C ₆ H ₄ OC ₄ H ₉	71,3	136—138	6,39	6,69	7,71	7,66
C ₄ H ₉	CH ₃	<i>изо</i> -C ₆ H ₄ OC ₄ H ₉	76,5	114—116	7,04	6,69	7,86	7,66

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %			
			N		S	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	71,6	74—76	18,72	19,10	16,05	16,32
C ₂ H ₅	68,1	56—58	17,86	18,23	16,03	15,64
C ₃ H ₇	65,3	53—55	17,87	17,43	14,55	14,96
C ₄ H ₉	66,2	54—56	16,32	16,71	13,92	14,34

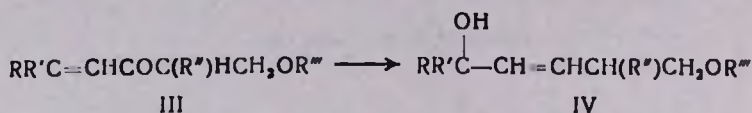
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, А. С. Азарян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 22, 488 (1969).
2. I. Augstein, S. M. Green, A. R. Katritzky, A. M. Monro, J. Med. Chem., 8, 395 (1965).
3. М. Н. Мухина, Лим. фарм. ж., 4, (4), 23 (1970).
4. А. А. Munshi, N. M. Shah, I. P. Trivedi, Ind. J. Chem. 1 (7) 311 (1969); [С. А., 59, 12684 (1963)].

УДК 547.35

Метилизопропенилвинилкарбинол (II, R=CH₃, R'=H, R''=CH₃), выход 97,80%; т. кип. 59°/11 мм; n_D²⁰ 1,4600; d₄²⁰ 0,8730; MR_D найдено 35,14, вычислено 35,11. Найдено %: С 74,60; Н 10,80. С₇Н₁₂О. Вычислено %: С 74,80; Н 10,70.

Интересно, что в аналогичных условиях из алкоксиэтилвинилкетон-ов III получаются соответствующие алкоксиэтилвинилкарбинолы IV, при этом абсолютно не затрагиваются β -алкоксильные группы:



R и R' = алкил, циклоалкил, арил; R'' и R''' = алкил.

2-Метил-6-метокси-3-гексен-2-ол (IV, R, R' и R''' = CH₃, R'' = H), выход 97,0%; т. кип. 90—91°/13 мм; n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 0,9223; MR_D найдено 41,68, вычислено 40,74. Найдено %: C 65,96; H 11,24. C₈H₁₆O₂. Вычислено %: C 66,66; H 11,11.

5-Метил-9-метокси-6-нонен-5-ол (IV, R и R''' = CH₃, R' = C₄H₉, R'' = H), выход 96,0%; т. кип. 74°/1 мм; n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 0,9003; MR_D найдено 55,95, вычислено 55,69. Найдено %: C 70,55; H 11,88. C₁₁H₂₂O₂. Вычислено %: C 70,90; H 11,83.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИКС, а в ряде случаев также сравнением с известными образцами. Индивидуальность их определена по методу ГЖХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 3 (1945).
2. А. Хайош, Комплексные гидриды в органической химии, Изд. «Химия», 1971, стр. 291.
3. И. Н. Назаров, Усп. хим., 18, 377 (1949).
4. И. Н. Назаров, А. Б. Фишер, Изв. АН СССР, 1942, 150.

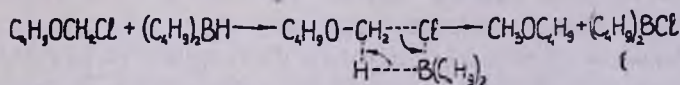
Л. Г. ГРИГОРЯН.
С. О. МАРТИРОСЯН,
С. С. СТЕПАНИАН,
Ш. О. БАДАНИАН

Ереванский педагогический институт
им. Х. Абовяна

Поступило 12 III 1974

ОБРАЗОВАНИЕ БУТИЛМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БУТИЛХЛОРМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С ДИБУТИЛБОРАНОМ

Показано, что при нагревании в течение 8 час. при температуре бани 150° эквимольной смеси бутилхлорметилового эфира и дибутилборана получают бутилметиловый эфир (I) (65%) и дибутилхлорборан (II) (64%). Предполагается следующий механизм реакции.



Смесь 3,7 г (0,0309 моля) бутилхлорметилового эфира и 4,2 г (0,0309 моля) 93% дибутилборана нагревалась при 150° 8 час. По мере накопления I в реакционной смеси температура последней падала от 148° до 115°. Перегонкой реакционной смеси после охлаждения в вакууме в присутствии змеевикового приемника получено 3,1 г дибутилхлорборана (II) с т. кип. 72—73°/18 мм [1]. Алкоголизом 1,05 г (0,0065 моля) II получено 0,0058 моля (90%) хлористого водорода. Перегонкой содержимого змеевикового приемника выделено 1,7 г I с т. кип. 66—67°/680 мм, n_D^{20} 1,3755 [2]. Однородность и строение I установлены с помощью ГЖХ (сравнением с известным образцом).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Джерард, „Химия органических соединений бора“, Изд. „Химия“, М., 1966, стр. 101. R. B. Both, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 74, 1415 (1952).
2. A. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 620.

Г. Б. БАГДАСАРЯН,
 С. М. МАРКАРЯН,
 Л. Ш. АЙРИЯН,
 М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 I 1974

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 546.185+541.8

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—K}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

М. Г. МАНВЕЛЯН, В. Д. ГАЛСТЯН и С. С. ВОСКАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Изучена система $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—K}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20° с целью выяснения состава образующихся твердых фаз.

Исследование проводилось методом растворимости указанной системы в стеклянных ячейках, установленных в термостате. Растворы периодически перемешивались. Время установления равновесия определялось периодическим контролем за составом жидкой фазы. После извлечения ячейки из термостата осуществлялось отделение фильтрата от осадка; в них определялись Na_2O , K_2O и P_2O_5 .

Состав твердой фазы устанавливался методом «остатков» Шрейнемакера. Полученные осадки подвергались термографическому исследованию на дериватографе, а также кристаллическому исследованию иммерсионным методом. На основании полученных данных была построена диаграмма растворимости системы $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—K}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20° , характеризующаяся наличием трех полей кристаллизации. При повышении концентрации K_3PO_4 от 0 до 26,85% в фильтрате наблюдается осаждение $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, дальнейшее повышение концентрации приводит к выделению твердых растворов, образованных между $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Следует отметить, что область, отвечающая выделению твердого раствора натриевого и калиевого ортофосфатов, достаточно широка в концентрационном интервале 31,53—47,63% K_3PO_4 в фильтрате. Повышение концентрации до 49,40% приводит к выделению $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Регистрационный номер—2323—74Деп.
от 20 августа 1974

Поступило 10 XII 1971

Հնգհաճաւ և փգիկական բիմիա

Ներսիսյան Լ. Ա., Կոզան Ա. Ն., Մարգոլիս Լ. Կ. — Մեթանի կատալիտիկ օքսիդացման հետադոտոթյունը դիֆերենցիալ կալորիմետրիայի մեթոդով . . . 725

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Խաչատրյան Լ. Ա., Մանվելյան Մ. Դ. — Սերպենտինիտից և զոնիտից ֆտորատրեստի առաջացման պրոցեսում ամֆիբոլացման ընթացքի քիմիական ուսկցիաները . . . 731

Աբրահամյան Ա. Ա., Արաքյան Ս. Մ. — Կուրալտի ենթօքսիդ-օքսիդը որպես ձմարի օքսիդների այրման կատալիզատոր և կլանիչ՝ օրգանական միացություններում ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների համատեղ միկրոորոշման ժամանակ . . . 740

Աբրահամյան Ա. Ա., Քաչարյան Ա. Ա. — Կալիումի պերմանգանատի ջերմային բայքայման պրոցեսի կատալորժումը օրգանական միացություններում ածխածնի, ջրածնի և ձմումրի համատեղ որոշման համար . . . 745

Օրգանական բիմիա

Լկրյան Գ. Մ., Ռաֆայան Դ. Գ., Փափազյան Ն. Հ. — Հետադոտոթյունների դիսցեռնային շարքի միացությունների բնագավառում: VIII. Հեքսագիին-2,4-դիոլ-1,6-ի և նրա եթերների ընտրողական քլորացում . . . 748

Աորոսյան Դ. Հ., Թահմազյան Կ. Մ., Բուբայան Ա. Թ. — Հետադոտոթյունների ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CVI. Դիալկիլալիլ (պրոպարիլ)-2,4-պենտադիենիլ ամոնիումային աղերի ներմուլեկուլային ցիկլացման կինետիկան . . . 752

Գոչարյան Ս. Տ., Դրիգորյան Ջ. Վ., Բարայան Ա. Թ. — Հետադոտոթյունների ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CV. 2-էթիլ-4-մեթիլդիդինդիլենի և 2-էթիլ-4-մեթիլ-5,6-բենդիդինդիլենի սինթեզ . . . 757

Վիրամիջյան Կ. Պ., Իճևիկյան Մ. Հ., Բուբայան Ա. Թ. — Նուկլեոֆիլ ռեակենտի բացակայությամբ հիդրոգենիումային աղերի վերամբարմորման մասին . . . 761

Հակոբյան Լ. Ա., Դյոզալյան Ջ. Ի., Դրիգորյան Ս. Գ., Մացոյան Ս. Դ. — Պոլյարֆակտորի ազդեցությունը վինիլացետիլենային ալկոհոլների պրոպարիլային եթերների ներմուլեկուլային արմատացման վրա . . . 764

Հակոբյան Լ. Ա., Կյոզալյան Ջ. Ի., Մացոյան Ս. Դ. — Վինիլացետիլենային ալկոհոլների ալիլային եթերների ներմուլեկուլային ցիկլացում . . . 768

Հակոբյան Տ. Ռ., Խաչատրյան Ռ. Մ., Վարդանյան Ս. Հ. — Ջհադեցած միացությունների քիմիա: XXXVI. 2-թիո-6,6-դիմեթիլ-4-օքսի-4-ցիանէթիլհեքսահիդրո-1,3-թիադիլի սինթեզ և մի բանի փոխարկումներ . . . 772

Դալստյան Լ. Ա., Պապոյան Հ. Լ. — Ինդոլի ածանցյալներ: XLVIII. 1,2-երկտեղակաված տրիպտամիններ . . . 776

Մարգարյան Է. Ա., Առուստամյան Փ. Ս. — Իդոլինոլի ածանցյալներ: X. 2-Արիլալկիլպրոցիլկոհեքսան-6,7-դիմեթոքսի-1,2,3,4-տետրանիդրոլիդիլենոլիներ և նրանց բաց անալոգների սինթեզ . . . 779

Աղաջանյան Ռ. Ս., Մստայան Ա. Հ. — Ամինաթթուների և պեպտիդների VIII. Իդոնիկուաինաթթվի հիդրադիլ N'-ամինաթթվային ածանցյալների սինթեզ . . . 783

Դարբինյան Է. Գ., Էլիզաբյան Գ. Ա., Աբրահամյան Թ. Գ., Մուշիյ Ռ. Յա., Մացոյան Ս. Դ. — Ազոլների ածանցյալների հիման վրա պոլիմերների սինթեզ: XII. 1-Վինիլ-3(5)-մեթիլպիրազոլի սինթեզը և պոլիմերացումը . . . 790

Դարբինյան Է. Գ., Էլիզաբյան Գ. Ա., Աբրահամյան Թ. Գ., Մացոյան Ս. Դ. — Ազոլների ածանցյալների և նրանց հիման վրա պոլիմերների սինթեզ: XIII. 4,5-Հալոգենտեղակաված 1-վինիլ-3-մեթիլպիրազոլների սինթեզ և պոլիմերում . . . 796

Գևորգյան Ա. Ա., Բաղանյան Շ. Հ., Ստեփանյան Ա. Ն. — Հալոգեն օրգանական միացությունների սեպիցները: VI. Դիալիզիսների ցիկլիզացիան տրիքլորբացախաթթվի եթերի և տրիքլորբումմիթանի հետ	802
Հարոյան Հ. Ա., Ազարյան Ա. Ս., Ավետյան Շ. Ա. — 4-Ալկոքսիբենզոլսուլֆոթթուների և ամինոդուանիդինների սինթեզ	804
Գրիգորյան Լ. Գ., Մարտիրոսյան Ս. Հ., Ստեփանյան Ս. Ս., Բաղանյան Շ. Հ. — Բութադինի կարբինոլներ՝ դինոնների հիման վրա	807
Բաղդասարյան Գ. Ի., Մարգարյան Ս. Մ., Հայրիկյան Լ. Շ., Իճեկյան Մ. Հ. — Բուտիլմեթիլների առաջացումը բութիլբութիլների և երկրորդ-բութանի փոխադրեցության ժամանակ	809

ԳՇՑԻՀԻՈՒՄ զեպոնացված հոգվածների ածուսացիաներ և ռեֆերատներ

Մանվելյան Մ. Գ., Գալստյան Վ. Գ., Ոսկանյան Ս. Ս. — $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—K}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ սիստեմում լուծելիության մասին	810
---	-----

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Нерсисян Л. А., Коган А. Н., Марголис Л. Я. — Исследование каталитического окисления методом раздельного калориметрирования	725
---	-----

Неорганическая и аналитическая химия

Хачатрян Л. А., Манвелян М. Г. — О химических превращениях в процессе амфиболизации серпентинита и дунита при образовании фторасбеста	731
Абрамян А. А., Аташян С. М. — Закись-окись кобальта как катализатор сжигания и поглотитель окислов серы при совместном микроопределении углерода, водорода и галогенов в органических соединениях	740
Абрамян А. А., Кочарян А. А. — Использование продукта термического разложения перманганата калия для совместного весового определения углерода, водорода и серы в органических соединениях	745

Органическая химия

Мкрян Г. М., Рафаэлян Д. Г., Папазян Н. А. — Исследование в области соединений диацетиленового ряда. VIII. Селективное хлорирование гаксадин-2,4-диола-1,6 и его простых эфиров	748
Торосян Г. О., Тагмазян К. Ц., Бабалян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CVI. Кинетика внутримолекулярной циклизации солей диалкилаллил(пропаргил)-2,4-пентадениламмония	752
Кочарян С. Т., Григорян Дж. В., Бабалян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CV. Синтез 2-этил-4-метил- и 2-этил-4-метил-5,6-бензизониндоллина	767
Кираниджян К. П., Инджикян М. Г., Бабалян А. Т. — О перегруппировке гидразининовых солей в отсутствие нуклеофильных реагентов	761
Акопян Л. А., Гезалян Дж. И., Григорян С. Г., Мацоян С. Г. — Влияние полярного фактора на внутримолекулярную ароматизацию пропаргильных эфиров винилацетиленовых спиртов	764

<i>Акопян Л. А., Гезальян Дж. И., Мацюян С. Г.</i> — Внутримолекулярная циклизация аллиловых эфиров винилацетиленовых спиртов	768
<i>Акопян Т. Р., Хачатрян Р. М., Вартанян С. А.</i> — Химия непредельных соединений. XXXVI. Синтез и превращения 2-тио-6,6-диметил-4-окси-4-цианэтилгексагидро-1,3-тиазина	772
<i>Галстян Л. С., Папаян Г. Л.</i> — Производные индола. XLVIII. 1,2-Дизамещенные триптамины	776
<i>Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С.</i> — Производные изохинолина. X. Синтез ряда 2-аралкил-4-спироциклогексан-6,7-диметоксип-1,2,3,4-тетрагидро-изохинолинов и их разомкнутых аналогов	779
<i>Агаджанян Ц. Е., Матинян А. А.</i> — Аминокислоты и пептиды. VIII. Синтез N'-аминокислотных производных гидразидов изоникотиновой кислоты	785
<i>Дарбинян Э. Г., Элиалян Г. А., Абрамян Т. Г., Мушый Р. Я., Мацюян С. Г.</i> — Синтез производных азолов и полимеров на их основе. XII. Синтез и полимеризация 1-винил-3(5)-метилпиразола	790
<i>Дарбинян Э. Г., Элиалян Г. А., Абрамян Т. Г., Мацюян С. Г.</i> — Синтез производных азолов и полимеров на их основе. XIII. Синтез и полимеризация 4,5-галогензамещенных 1-винил-3-метилпиразолов	796

Краткие сообщения

<i>Геворкян А. А., Бидинян Ш. О., Степанян А. Н.</i> — Реакции галогенорганических соединений. VI. Циклизация диаллилового эфира с эфирами трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметаном	802
<i>Ароян А. А., Азарян А. С., Аветян Ш. А.</i> — Синтез 4-алкоксибензолсульфонилгидразонов и аминогуанидинов	804

Письма в редакцию

<i>Григорян Л. Г., Мартиросян С. О., Степанян С. С., Бидинян Ш. О.</i> — Бутадиенилкарбинолы на основе диенонов	807
<i>Багдасарян Г. Б., Маркарян С. М., Айриян Л. Ш., Инджикян М. Г.</i> — Образование бутилметилового эфира при взаимодействии бутилхлорметилового эфира с дибутилбораном	809

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Манвелян М. Г., Галстян В. Д., Восканян С. С.</i> — Исследование растворимости в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—K}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°C	810
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Nersessian L. A., Kogan A. N., Margolis L. Y.</i> — Study of Catalytic Oxidation Methane by Differential Calorimetric Method	725
---	-----

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Khachatryan L. A., Manvelian M. G.</i> — Chemism of the Amphibolisation Process of Serpentine and Dunite on Fluoroblast Formation	731
<i>Abramian A. A., Atashian S. M.</i> — Cobalt Suboxide-Oxide as a Combustion Catalyst and Absorbent for Sulfur Oxides in the Combined Microdetermination of Carbon Hydrogen and Halogens in Organic Compound	740
<i>Abramian A. A., Kocharyan A. A.</i> — Combined Gravimetric Microdetermination of Carbon Hydrogen and Sulfur in Oxygen-Containing Organic Compound by Using the Thermal Decomposition Product of Potassium Permanganate as a Combustion Catalyst and Absorbent of Sulfur Oxides	745

Organic Chemistry

<i>Mkrian G. M., Rafaellan D. G., Papazian N. A.</i> — Study of Compounds of Diacetylenic Series. VIII. Selective Chlorination of Hexadiyne-2,4-diol-1,6 and Its Ethers	748
<i>Torossian G. H., Tugmazian K. Ts., Babayan A. T.</i> — Studies on Amines and Ammonium Compounds. CVI. The Kinetic of Intermolecular Cyclization of Salts of Dialkylallyl(propargyl)(2,4-pentadienyl)Ammonium	752
<i>Kocharian C. T., Grigorian D. V., Babayan A. T.</i> — Studies on Amines and Ammonium Compounds. CV. Synthesis of 2-ethyl-4-methylisoindoline and 2-ethyl-4-methyl-5,6-benzisoindoline	757
<i>Kiramjian K. P., Injikian M. H., Babayan A. T.</i> — On the Rearrangement of Hydrazinium Compounds in the Absence of Nucleophilic Reagents	761
<i>Hakopian L. A., Gesellan G. I., Grigorian S. G., Matsoyan S. G.</i> — The Influence of Polarity on the Intramolecular Aromatization of propargylic Ethers of Vinylacetylenic Alcohols	764
<i>Hakopian L. A., Gezellan G. L., Matsoyan S. G.</i> — The Intramolecular Cyclization of Allylic Ethers of Vinylacetylenic Alcohols	768
<i>Hagopian T. R., Khachatryan R. M., Vartanian S. H.</i> — Synthesis and Transformations of 2-thio-6,6-dimethyl-4-oxy-4-clanoethylhexahydro-1,3-thiazine	772
<i>Galstian L. S., Papayan H. L.</i> — Studies on Indole Derivatives. XLVIII. 1,2-Disubstituted Tryptamines	776
<i>Markarian E. A., Aroustamian I. S.</i> — Isoquinoline Derivatives. X. Synthesis of 2-alkyl-4-spirocyclohexane-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines and Their Acyclic Analogues	779
<i>Aghajanian Ts. Ye., Matunian A. H.</i> — Aminoacids and Peptides. VIII. Syntheses of N'-aminoacid Derivatives of Hydrazide of Isonicotinic Acid	785
<i>Darbinian E. G., Ellazian Y. A., Abramian T. G., Mushly R. Y.</i> — Synthesis of Azoles Derivatives and Polymers. XII. The synthesis and polymerization of 1-vinyl-3(5)-methyl-pyrazole	790
<i>Darbinian E. G., Ellazian G. A., Abramian T. G., Matsoyan S. G.</i> — The Syntheses of Azol Derivatives and Polymers. XIII. The Syntheses and Polymerization of 4,5-halogen-substituted 1-vinyl-3-methylpyrazols	796

Short Communications

<i>Gevorkian A. A., Badanian Sh. O., Stepanian A. N.</i> — Reactions of Haloorganic Compounds. VI. Diallyl Ether Cyclization with Alkyltrichloroacetates and Trichlorobromomethane	802
<i>Haroyan H. A., Azarian H. S., Avetian Sh. H.</i> — The Syntheses of 4-Alkoxybenzenesulfonylhydrazones and Aminoguanidines	804

Letters to the Editor

<i>Grigorian L. G., Martirosian S. O., Stepanian S. S., Badanian Sh. O.</i> — Butadien Carbinols Obtained on the Basis of Dienones	807
<i>Baghdassarian G. B., Markarian S. M., Atrian L. M., Indjikian M. H.</i> — The Formation of Butylmethyl Ether by the Interaction of Butylchloromethyl Ether with Dibutylborane	809

Annotations and Papers of Articles, which are Deposited in VINITI

<i>Manvellan M. G., Galstian V. D., Voskantan S. S.</i> — The Solubility in the System $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—K}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ at 20°C	810
--	-----