

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆՈՒՄԻ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Դ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Լ. Ա. Առոյան, Գ. Գ. Բաբայան, Մ. Օ. Բադանյան (зам. главного редактора),  
Տ. Ա. Բարտանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Մ. Գ. Ինձձիկյան (глав. редактор),  
Գ. Վ. Կրոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Յ. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Վ. Ա. Մնացականյան, Վ. Մ. Մարտիրոսյան,  
Տ. Ա. Մարտիրոսյան (ответ. секретарь), Գ. Ա. Մարտիրոսյան

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194+547.333.3+547.362.3

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВНУТРЕННЕГО  
ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ ПРОПАРГИЛОВЫХ  
СПИРТА И АМИНА

А. В. МУШЕГЯН, Г. Г. ГРИГОРЯН, П. В. ТОЗАЛАКЯН,  
В. Х. КСИПТЕРИДИС и К. Э. ХАЧАТУРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 X 1973

Расширенным методом Хьюккеля (PMX) и методом полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ППДП/2) рассчитаны пропаргиловый спирт (ПС) и амин (ПА).

Получены кривые потенциальной энергии внутреннего вращения OH и NH<sub>2</sub> групп, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Определены электронное строение и дипольные моменты различных ротамеров.

Варьированием длин связей получены значения межатомных расстояний для ПС и ПА ( $r_{C-C} = 1,51$  и  $r_{C-N} = 1,47$  Å). Показано, что взаимодействие неподеленных пар гетероатома с тройной связью компенсирует эффект «сверхсопряжения», наблюдаемый в системах алкилацетиленов.

Рис. 6, библиограф. ссылок 7.

Болтоном, Оуеном, Шериданом [1] и Хиротой [2] установлены устойчивые конформации и найдена потенциальная кривая для ПС. В [3, 4] авторы, исходя из измерений интенсивностей и частот ИК полос поглощения тройной связи в ацетиленовых и винилацетиленовых спиртах, пришли к выводу, что если гетероатом с неподеленной парой электронов находится в  $\alpha$ -положении от ацетилена, должно иметь место взаимодействие, влияющее на конформацию молекулы.

Для получения электронной структуры и объяснения внутримолекулярных электронных взаимодействий, а также теоретического вычисления дипольных моментов в различных конформациях нами проведены квантовохимические расчеты ПС и ПА методами PMX и ППДП/2.

Обсуждение результатов

Расчеты проведены на моделях ПС и ПА (рис. 1 а, б). Отсутствие исчерпывающих данных относительно геометрии ПС и ПА сделало необходимым оптимизацию параметров молекул. Варьировались длины C—C

и C—N связей в интервалах 1,40—1,54 и 1,39—1,50 Å, соответственно. Остальные параметры брались из литературы [5, 6].

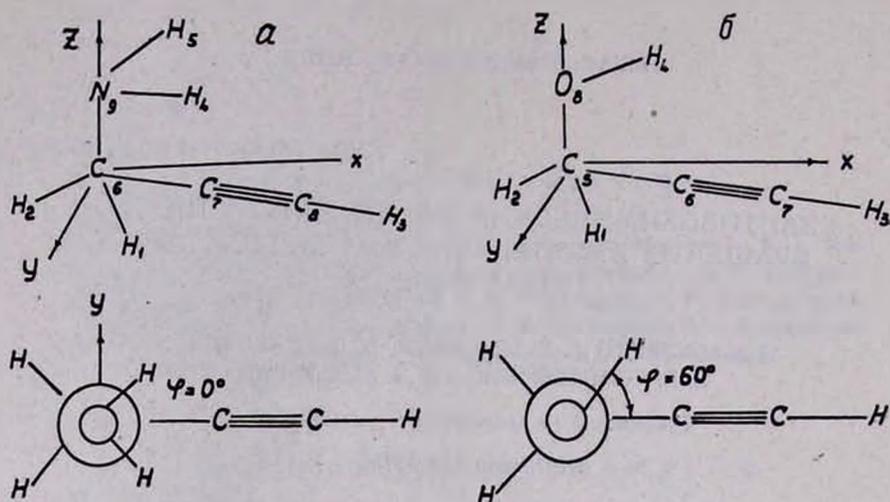


Рис. 1. Расчетные модели молекул: а — ПА; б — РС.

Расчетные данные приведены на рис. 2, 3. Из рис. 2 (а, б) видно, что минимум энергии соответствует расстояниям  $r_{C-N}=1,47$  и  $r_{C-C}=1,51$  Å. Аналогичные значения для длин связей получаются при исследовании электронной структуры РС и ПА (рис. 3, а, б).

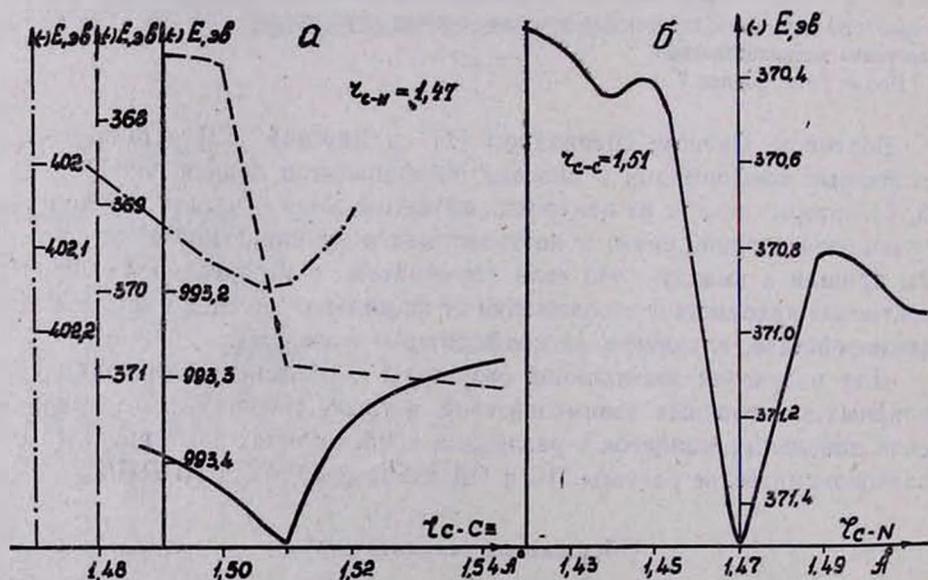


Рис. 2. Зависимость электронной энергии от  $r_{C-N}$  и  $r_{C-C}$ : а) в молекуле ПА — по методу ППДП/2; ---- по методу РМХ; в молекуле РС — по методу РМХ; б) в молекуле ПА по методу РМХ.

Анализ зависимости порядков  $C-C$  (в ПС),  $C-C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C-N$ ,  $N-H$  (в ПА) связей от межатомного расстояния  $C-C\equiv$  показал, что порядки связей увеличиваются с увеличением  $C-C\equiv$  и при  $r_{C-C} = 1,51 \text{ \AA}$  достигают максимума, т. е. молекула в этом случае становится более устойчивой (рис. 3, а, б).

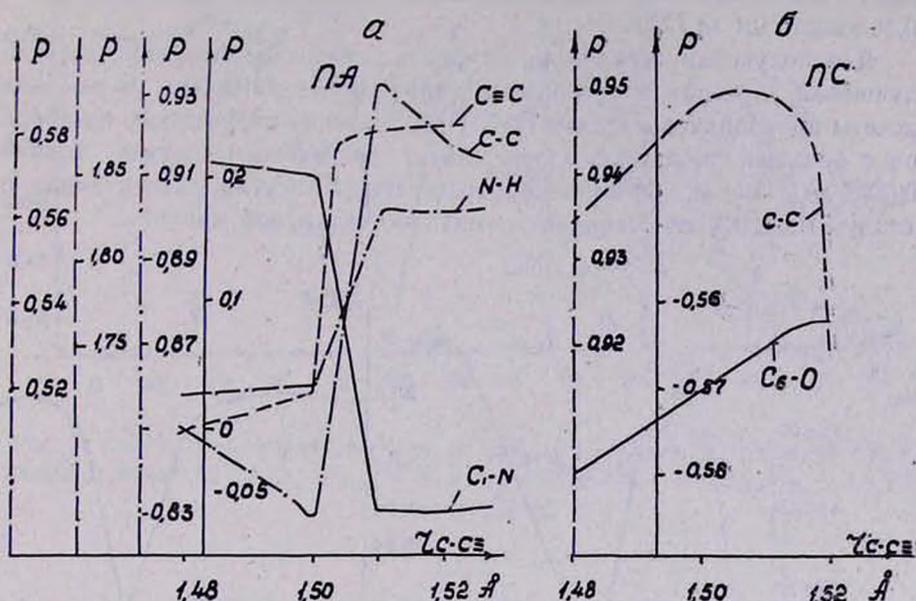


Рис. 3. Зависимость порядков  $C\equiv C$ ,  $C-C$ ,  $N-H$ ,  $C-N$  и  $C-O$  связей от  $r_{C-C\equiv}$  по методу РМХ: а — в молекуле ПА; б — в молекуле ПС.

С другой стороны, порядок связи для валентно несвязанных атомов  $N_3$  и  $C_3$  убывает с увеличением расстояния  $C-C\equiv$ , а для атомов  $O$  и  $C$  (в ПС) для всех взятых нами расстояний (1,48; 1,50; 1,51; 1,52  $\text{\AA}$ ) порядок связи отрицателен и увеличивается по абс. величине при уменьшении  $r_{C-C\equiv}$ .

Эти данные подтверждают предположение [3] о том, что в ацетиленовых и винилацетиленовых спиртах с гетероатомом с неподеленной парой электронов в  $\alpha$ -положении имеет место дестабилизирующее взаимодействие неподеленной пары электронов с  $\pi$ -связями ацетилена. Исходя из этого [3, 4] можно предположить, что эта дестабилизация компенсирует эффект «сверхсопряжения», что может сказываться на длине связи  $C-C$  (1,51 вместо 1,46  $\text{\AA}$ , наблюдаемой в алкилацетиленовых соединениях [5,6]).

Для расчета энергии потенциального барьера внутреннего вращения были использованы следующие данные,  $\text{\AA}$ :

$$r_{C-C} = 1,51, \quad r_{C-O} = 1,41, \quad r_{C-N} = 1,47, \quad r_{C-H} = 1,08, \quad r_{C-C} = 1,18$$

$$r_{OH} = 0,937, \quad r_{NH} = 1,011, \quad \angle HCH = 109^\circ 28', \quad \angle HC\equiv C = 180^\circ$$

$$\angle COH = 105^\circ 56', \quad \angle CNH = 112^\circ 30', \quad \angle HNH = 105^\circ 52'.$$

Кривая потенциальной энергии внутреннего вращения ПС, рассчитанная по РМХ, показана на рис. 4а, из которого видно, что *цис*-барьер меньше *транс*-барьера. При уменьшении углов ССО и СОН *цис*-барьер увеличивается. Несмотря на то, что ход теоретической кривой и кривой Хироты совпадает, величины барьеров в первом случае гораздо больше (0,35 вместо 0,1 эв [2]).

Для получения зарядов на атомах и дипольных моментов, а также улучшения значений полученных потенциальных барьеров дальнейшие расчеты проводились методом ППДП/2. Значение полученного *цис*-барьера с большей точностью соответствует экспериментальным данным (0,0033 эв). При  $\varphi > 60^\circ$  кривая потенциальной энергии, рассчитанная по методу ППДП/2, не совпадает с экспериментальной кривой.

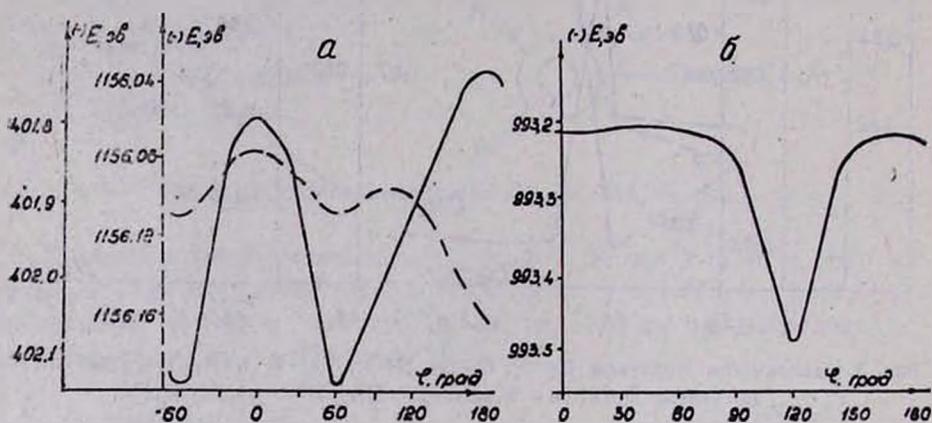


Рис. 4. Потенциальная функция внутреннего вращения: а) в молекуле ПС — по методу РМХ, --- по методу ППДП/2; б) в молекуле ПА по методу ППДП/2.

При расчете потенциальной энергии (рис. 4б) внутреннего вращения в ПА была выбрана исходная конфигурация, в которой обе NH связи образуют углы в  $60^\circ$  (рис. 1а) по отношению к тройной связи. Поворотный угол образован осью X и проекцией биссектрисы угла HNH (рис. 1а).

Основной минимум в графике (рис. 4б) потенциальной энергии наблюдается при  $\varphi = 120^\circ$  и соответствует энергии потенциального барьера 0,28 эв. Этой конформации соответствуют максимальные значения порядков связей в аминогруппе (рис. 5а) и минимальные значения зарядов на ее атомах (рис. 5б), а при  $\varphi = 150^\circ$  порядок связи принимает минимальное значение.

Расчет по методу ППДП/2 дает хорошие значения дипольных моментов. Зависимость их от угла вращения OH и NH<sub>2</sub> групп по отношению к тройной связи для ПС и ПА (рис. 6) приводит к  $\mu = 1,93$  D для *гош*-конформации ПС (экспериментально—1,78 [7]), а для ПА изменяется в интервале 1,5—2,3D, где  $\varphi = 120^\circ$  соответствует значению 2,05D. Экспе-

риментальные значения по дипольным моментам ПА в литературе отсутствуют.

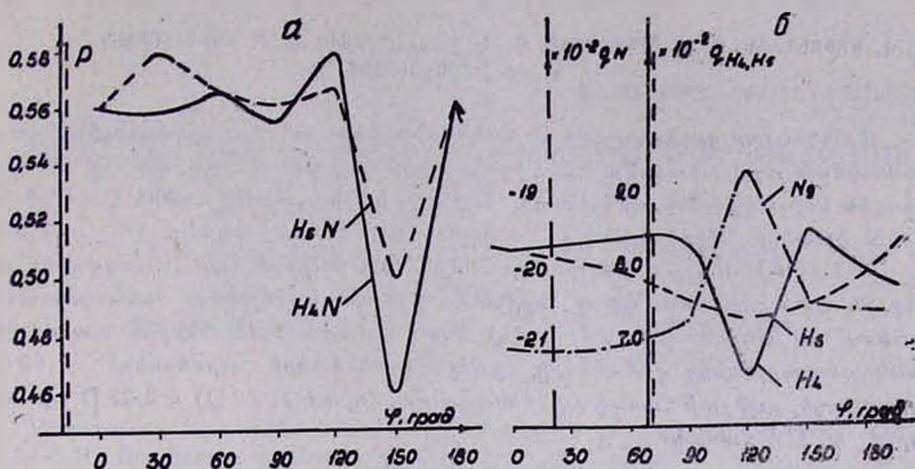


Рис. 5. Зависимость порядков связей и зарядов на атомах от внутреннего вращения в молекуле ПА: а —  $P_{NH_2}$  и  $P_{NH}$  по методу РМХ; б —  $q_{H_1}$ ,  $q_{H_2}$  и  $q_{N_1}$  по методу ППДП/2.

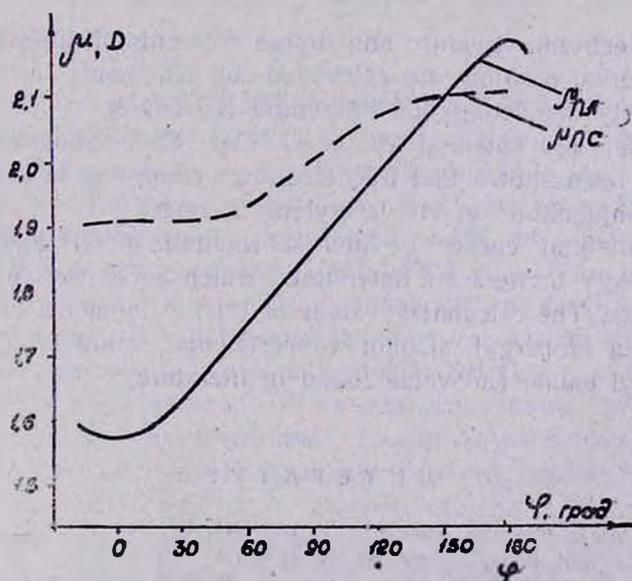


Рис. 6. Зависимость дипольных моментов ПА и ПС от внутреннего вращения по методу ППДП/2.

Расчеты по РМХ проводились на ЭВМ М-20, а по методу ППДП/2 на БЭСМ-6.

Авторы приносят глубокую благодарность доценту ХГУ И. В. Кривошею за помощь, оказанную при расчетах.

ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ԵՎ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԱՄԻՆԻ ՆԵՐՔԻՆ ՊՏՈՒՅՏԻ  
ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՇՎԱՐԿ

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ, Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Վ. ԹՈԶԱԼԱԿՅԱՆ, Վ. Բ. ՔՍԻՊԵՐԻԴԻՍ  
և Կ. Է. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

Մոլեկուլյար օրբիտալների Հյուկեի ընդհանրացված և դիֆերենցիալ շրջափակման լրիվ անտեսման մեթոդներով կատարված հաշվարկներից ստացված են նոր տվյալներ պրոպարգիլ սպիրտի և պրոպարգիլ ամինի  $C-C\equiv$  և  $C-N$  կապերի միջատոմային հեռավորությունների համար ( $r_{C-C}=1,51$ ,  $r_{C-N}=1,47$  Å): Ցույց է տրված, որ  $NH_2$  և  $OH$  խմբերի համար հաշվարկված ներքին պտույտի պոտենցիալ կորը և էներգետիկ արգելքները համապատասխանում են փորձնական տվյալների հետ: Ստացված են ներքին պտույտին համապատասխանող վիճակների դիպոլ մոմենտների արժեքները՝ 1,93 D պրոպարգիլ սպիրտի համար (փորձնական արժեքն է 1,78 D) և 2,05 D պրոպարգիլ ամինի համար:

THE QUANTOCHEMICAL CALCULATION OF INTERNAL  
ROTATION OF PROPARGYL ALCOHOL AND PROPARGYL AMINE

A. V. MUSHEGHIAN, G. G. GRIGORIAN, P. V. TOZALAKIAN,  
V. Kh. KSIPTERIDIS and K. E. KHACHATURIAN

The electronic structure and dipole moments of different conformers and the internal rotation are calculated by Hoffman's method and also by completely neglecting the differential (CNDO/2).

New data are obtained for the  $C-C\equiv$ ,  $C-N$  bond lengths.

It has been shown that free electronic coupling of  $\alpha$ -position leads to "hyperconjugation" in vinylacetylenic systems.

The potential curves of internal rotation of  $OH$  and  $NH_2$  groups, and the energy barriers are determined which agree well with the experimental data. The calculated values of dipole moments of stable states are 1.93D for propargyl alcohol (experimental value 1.78D) and 2.05D for propargyl amine (no value found in literature).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Bolton, N. L. Owen, J. Sheridan, Nature, 217; 1.
2. E. Hirota, J. Mol. Spectroscopy, 26, 335 (1968).
3. А. В. Мушегян, Ш. О. Баданян, Ф. С. Кичоян, Н. О. Зулумян, Арм. хим. ж., 24, 939 (1971).
4. А. В. Мушегян, Р. К. Алиев, С. В. Мирзоян, Арм. хим. ж., 26, 437 (1973).
5. A. N. Eldin, Z. fur naturforschung, 19, B(11), 967 (1964).
6. Справ. хвмйка, т. I, Изд. НТЛ, М.—Л., 1973.
7. M. T. Rodgers, F. D. Panish, J. Am. Chem. Soc., 77, 3684 (1955).

УДК 541.144.8+546.221.1+547.313.2:

РЕАКЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА ПРИ ФОТОЛИЗЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ  $H_2S-C_2H_4$

Д. М. АДИЛХАНЯН, Б. Г. ДЗАНТИЕВ и А. В. ШИШКОВ

Институт химической физики АН СССР, Москва  
 Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VIII 1974

Исследовано образование водорода и этана при фотолизе ( $\lambda=2537\text{Å}$ ) смесей  $H_2S-C_2H_4$ . Определены отношения констант скоростей реакций:



$$\frac{K_1}{K_2} = 1,07 \pm 0,04, \quad \frac{K_3}{K_2} = 0,094 \pm 0,024.$$

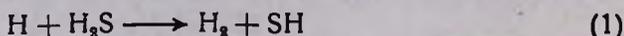
Рис. 2, библи. ссылок 13.

Разложение сероводорода  $H_2S \rightarrow H + SH$  под действием УФ излучения неоднократно использовалось с целью получения атомарного водорода и исследования различного рода реакций атомов H [1, 2].

Методами флешфотолиза установлено [3, 4], что атомы H и радикалы SH образуются в первичном акте. Согласно [5], непрерывный спектр поглощения  $H_2S$  лежит в области 1859—2700 Å. Исходя из того, что  $D_{H-SH} = 3,8 \text{ эв}$ , можно считать, что при использовании излучения  $\lambda = 2537 \text{ Å}$  ( $E = 4,87 \text{ эв}$ ) между H и SH распределяется энергия  $\Delta E = 0,9 \text{ эв}$ . Поскольку первый электронный уровень радикала SH расположен слишком высоко (3,8 эв), а в [6] показано, что в этих условиях не возбуждаются также колебательные и вращательные степени, то ввиду значительного различия в массах H и SH  $\Delta E$  локализуется в виде кинетической энергии атома H. Если  $E[H] = 0,9 \text{ эв}$ , то скорость соответствует энергии теплового движения при  $T \approx 10^4 \text{ °K}$ . Можно предположить, что такие «горячие» атомы H должны химически вести себя иначе, чем тепловые. Однако длительное время считалось, что быстрый процесс релаксации поступательной энергии приводит к термализации фотолизических атомов. Только в 1967 г. авторами работ [7,8] было обнаружено аномальное влияние акцепторов на скорость образования продуктов фотолиза и установлено, что при фотолизе  $H_2S$  атомы H не только образуются с высокой неравновесной энергией, но и реагируют как горячие, до термализации.

Отношение констант (сечений)  $\nu = \frac{\sigma_i}{\sigma_j} = \frac{k_i}{k_j}$  конкурирующих

реакций атомов водорода и степень отклонений величины  $\nu$  от известной для тепловых атомов могут служить мерой средней энергии горячих атомов  $H^*$ . В последнее время стали известны достаточно надежные значения констант реакций тепловых атомов  $H$  с  $H_2S$  и  $C_2H_4$ .



С другой стороны, в данных о  $\frac{K_1}{K_2}$  при фотолизе наблюдается противоречие. Величина  $\nu = \frac{K_1}{K_2}$ , по данным разных авторов [9—11], изменяется в пределах 1—2,1.

В настоящей работе исследован фотолиз  $H_2S-C_2H_4$  с целью определения отношений констант скоростей реакций первичных атомов  $H^*$  с  $H_2S$  и  $C_2H_4$  и сопоставления с данными, известными для тепловых атомов  $H$ .

Фотолиз проводили под действием света ртутной лампы ДРТ-375, спектр испускания которой определен с помощью монохроматора ВМР-2 и соответствует области  $\lambda = 1849-3015$  м. Наибольшую интенсивность имеет линия  $\lambda = 2537$  Å.

Исследование фотолиза газообразного сероводорода и бинарных смесей сероводород-этилен проводилось в статических условиях при комнатной температуре. Для облучения использовалась кювета объемом 115 см<sup>3</sup>, в торце которой впаяно окошко из оптического кварца. Давление сероводорода во всех опытах составляло 100 тор.

Экспериментальное определение соотношения линий в спектре лампы и сопоставление измеренного коэффициента экстинкции сероводорода с литературными значениями указывают, что в кювету сквозь окошко проникает свет в основном с  $\lambda = 2537$  Å. В этой области длин волн  $C_2H_4$  является прозрачным и не подвергается разложению. Отсутствие заметного разложения  $C_2H_4$  за 10 мин. (время фотолиза) контролировалось экспериментально. Таким образом,  $C_2H_4$  играет только роль вещества, конкурирующего с  $H_2S$  за атомы водорода.

Выходы продуктов фотолиза—водорода и этана, измеряли газохроматографически на стандартном хроматографе «Цвет-1» с колонкой длиной 2 м, наполненной силикагелем КСК-2. Разделение проводили при 70°, газ-носитель—аргон. Водород определяли с помощью детектора по теплопроводности, а этан—пламенно-ионизационного детектора. Чистота исходных газов проверялась хроматографически.

Продуктами фотолиза газообразного сероводорода являются водород и сера. Экспериментально изучалась окорость образования молекулярного водорода. При фотолизе бинарной системы сероводород—этилен количественно измерялись выходы водорода и этана. Бутан в детектируемых количествах среди продуктов обнаружен не был.

Эксперименты по фотолизу смесей  $H_2S-C_2H_4$  проводились в диапазоне концентраций олефина 0—80 мол. %.

Скорости образования водорода и этана определялись из линейных участков кинетических кривых накопления.

Зависимость скоростей образования продуктов фотолиза от концентрации этилена представлена на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации этилена в смеси уменьшается скорость образования водорода и одновременно возрастает выход этана. Следует отметить, что с точностью в среднем лучшей, чем  $\pm 10\%$ , наблюдается сохранение материального баланса, т. е. уменьшение скорости образования водорода компенсируется соответствующим возрастанием скорости образования этана ( $-\Delta W_{H_2} = \Delta W_{C_2H_6}$ ).

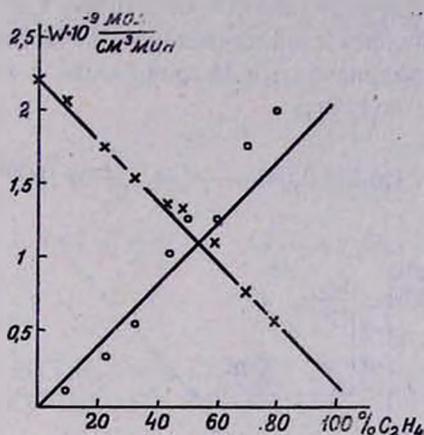
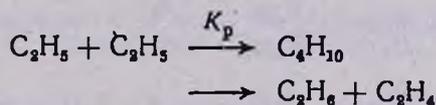


Рис. 1. Зависимости скоростей образования водорода и этана при фотолизе  $H_2S-C_2H_4$  от концентрации этилена  $P_{H_2S} = 100 \text{ тор}$ ,  $t = +20^\circ$ ,  $x - W_{H_2}$ ,  $o - W_{C_2H_6}$ .

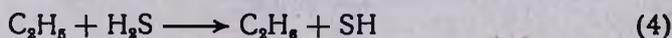
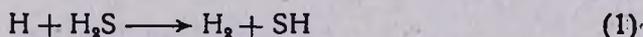
Наличие материального баланса по атомам H<sup>o</sup> и отсутствие среди продуктов бутана указывают на то, что при фотолизе смесей  $H_2S-C_2H_4$  не имеют места квадратичные процессы



Образование этана происходит только в результате реакции



Из кинетического анализа схемы



с учетом постоянства скорости генерации атомов H<sup>o</sup> ( $P_{H_2S} = \text{const}$ ) следует, что

$$\frac{W_{H_2}^{(1)}}{W^0 - W_{H_2}^{(1)}} = \frac{K_1}{K_2} \frac{[H_2S]}{[C_2H_4]} + \frac{K_3}{K_2} \quad (I)$$

$$\frac{W_{H_2}}{W_{C_2H_6}} = \frac{K_1}{K_2} \frac{[H_2S]}{[C_2H_4]} + \frac{K_3}{K_2}, \quad (II)$$

где  $W_{H_2}^0$  и  $W_{H_2}^{(I)}$  — скорости образования водорода при фотолизе чистого сероводорода и в присутствии этилена, соответственно,  $W_{H_2}$ ,  $W_{C_2H_6}$  — скорости образования водорода и этана.

Опытные данные в координатах аноморфоз I и II имеют линейный характер. Одна из зависимостей приведена в качестве примера на рис. 2. Анализ данных в координатах I и II графически и методом наименьших квадратов позволяет получить

$$\nu = \frac{K_1}{K_2} = 1,07 \pm 0,04, \quad \nu' = \frac{K_3}{K_2} = 0,094 \pm 0,024$$

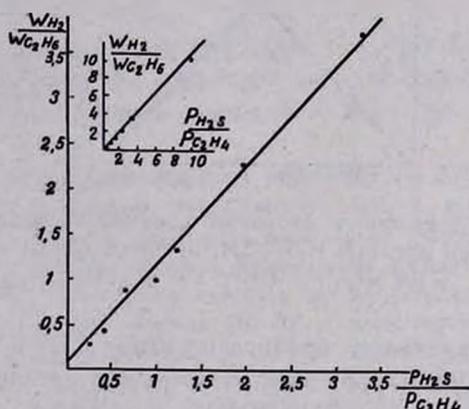


Рис. 2. Зависимость  $\frac{W_{H_2}}{W_{C_2H_6}}$  от  $\frac{P_{H_2S}}{P_{C_2H_4}}$  при фотолизе  $H_2S-C_2H_4$ .

Величина  $\nu$  хорошо согласуется с более ранним определением [9], но  $\nu'$  заметно меньше.

Из литературы известны значения  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  для тепловых атомов водорода:

$$K_1 = 0,72 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек} [12], \quad K_2 = 1,36 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек} [13].$$

$$K_3 \approx 10^{-17} \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек}$$

Тогда при комнатной температуре

$$\frac{K_1}{K_2} \approx 0,53, \quad \frac{K_3}{K_2} \approx 10^{-5}$$

Эта величина заметно отличается от величины  $\nu$ , определенной в настоящей работе, что указывает на роль в механизме фотолиза смесей  $H_2S-C_2H_4$  нетермализованных горячих атомов с неравновесной энергией.

$H_2S-C_2H_4$  ԲԻՆԱՐ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՖՈՏՈԼԻԶԻ ԺԱՄԱՆԱԿ ՋՐԱՆԵՆԻ ԱՏՈՄԻ ՌԵԱԿՑԻՍՆԵՐ

Ջ. Մ. ԱԴԻԼՇԱՆԻԱՆ, Բ. Գ. ԴԶԱՆՏԻԵՎ և Ա. Վ. ՇԻՇԿՈՎ

Ուսումնասիրված է  $H_2S$ -ի և  $C_2H_4$ -ի խառնուրդների ֆոտոլիզում ( $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ) ջրածնի և էթանի առաջացումը: Որոշված է հետևյալ ռեակցիաների արագութիւնն հաստատունների հարաբերությունը՝



$$\frac{K_1}{K_2} = 1,07 \pm 0,04, \quad \frac{K_3}{K_2} = 0,094 \pm 0,024$$

REACTIONS OF HYDROGEN ATOMS DURING THE PHOTOLYSIS OF BINARY SYSTEMS  $H_2S-C_2H_4$

J. M. ADILCHANIÄN, B. G. DZANTIEV and A. V. SHISHKOV

The formation of hydrogen and ethane during the photolysis ( $\lambda=2537 \text{ \AA}$ ) of mixtures of  $H_2S$  and  $C_2H_4$  has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. R. Wooley, R. J. Cvetanovic, J. Chem. Phys., 50, 4697 (1969).
2. B. de B. Darwent, V. J. Krasnansky, Symp. Combust., 7th, London, 1958, 3 (1959).
3. D. A. Ramsay, J. Chem. Phys., 20, 1920 (1952).
4. G. Porter, Discussions Faraday Soc., 9, 60 (1951).
5. C. F. Goodeve, N. O. Stein, Trans Faraday Soc., 27, 393 (1931).
6. R. G. Gann, J. Dubrin, J. Chem. Phys., 47, 1867 (1967).
7. Б. Г. Дзантиев, А. В. Шишков, ХВЭ, 1, 111, 192 (1967).
8. B. de B. Darwent, R. L. Wadlinger, Sr. M. J. Allard, J. Phys. Chem., 71, 2346 (1967).
9. Б. Г. Дзантиев, А. В. Шишков, ХВЭ, 1, 192 (1967).
10. B. de B. Darwent, R. Roberts, Discussions Faraday Soc., 14, 55 (1953).
11. R. R. Kuntz, J. Phys. Chem., 71, 3343 (1967).
12. M. J. Kurylo, N. C. Peterson, W. Braun, J. Chem. Phys., 54, 943 (1971).
13. M. J. Kurylo, N. C. Peterson, W. Braun, J. Chem. Phys., 53, 2776 (1970).

РЕАКЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА ПРИ РАДИОЛИЗЕ  
 БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ  $H_2S-C_2H_4$

Д. М. АДИЛХАНЯН, Б. Г. ДЗАНТИЕВ, А. Н. ЕРМАКОВ и А. В. ШИШКОВ

Институт химической физики АН СССР, Москва  
 Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VIII 1974

Исследован радиолиз газообразного сероводорода в присутствии этилена. Из сопоставления полученных отношений констант скоростей реакций [1, 2].



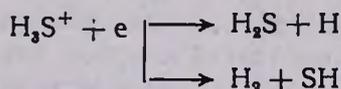
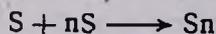
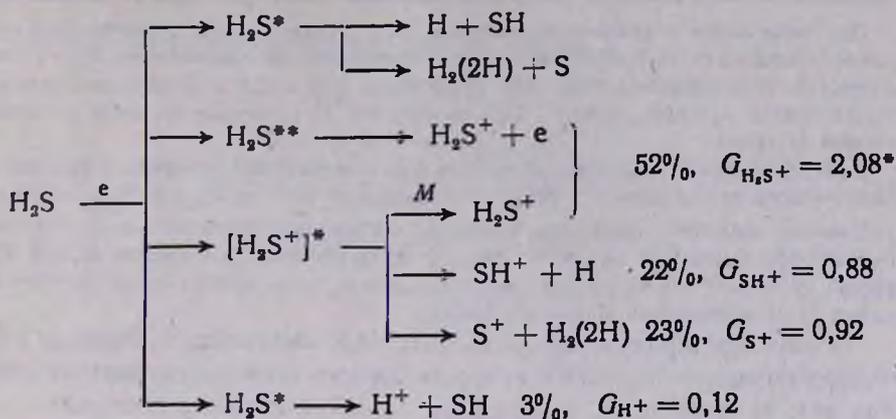
с известными для тепловых и фотолитических атомов H сделан вывод об образовании при радиолизе  $H_2S$  горячих атомов водорода и участии их в элементарных актах механизма радиолиза системы  $H_2S-C_2H_4$ .

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 16.

Исследование особенностей радиолиза сероводорода представляет интерес, поскольку  $H_2S$  можно рассматривать в качестве модели многочисленных соединений с сульфгидридной группой, имеющих большое значение в медицине и биологии (радиобиологии).

Особенности радиационной химии сероводорода связаны с рядом обстоятельств: высоким сродством  $H_2S$  к протону (170 ккал/моль [1]), а продукта его распада (серы) к электрону ( $K_{S_2+e} = 5 \cdot 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/молек.сек [2]); в силу относительной слабости связи H—SH сероводород является акцептором атомов водорода. Радиолиз  $H_2S$  используется для получения и исследования реакций атомарного водорода [2—4, 7, 13].

В отличие от многих других веществ образование атомов H при радиолизе  $H_2S$  не связано с рекомбинацией положительных ионов с электронами. Последние уже при небольших дозах полностью акцептируются накапливающейся серой, а рекомбинация сложных ионов  $H_3S^+$  и  $S_2^-$  не приводит к отщеплению H. Основные черты радиолиза  $H_2S$  отражены в схеме



Таким образом, атомы водорода при радиоллизе  $\text{H}_2\text{S}$  ( $I = 1,49 \cdot 10^{13}$  эв/см<sup>3</sup>·сек в воздухе) при  $\tau_{\text{обл.}} > 0,5$  сек могут возникнуть только при распаде возбужденных и сверхвозбужденных  $\text{H}_2\text{S}^*$ ,  $[\text{H}_2\text{S}^+]^*$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{**}$ .

В этом смысле схема аналогична имеющей место при фотолизе  $\text{H}_2\text{S}$ .

В настоящее время можно считать установленным, что в механизме фотолиза  $\text{H}_2\text{S}$  играют существенную роль горячие атомы водорода  $\text{H}^*$ , обладающие избыточной кинетической энергией.

Есть экспериментальные указания [3, 4] на то, что при радиоллизе  $\text{H}_2\text{S}$  также образуются и реагируют горячие атомы водорода. Однако этот вопрос является дискуссионным, и для его решения необходима дополнительная информация.

Целью настоящей работы является исследование конкуренции реакций радиолитических атомов водорода в системе  $\text{H}_2\text{S} - \text{C}_2\text{H}_4$ . На основании определения отношения констант конкурирующих реакций и сопоставления с данными, известными для тепловых и фотолитических атомов  $\text{H}^0$ , можно сделать заключение об энергетическом состоянии атомов водорода в радиолизируемой смеси  $\text{H}_2\text{S} - \text{C}_2\text{H}_4$ .

Радиолиз  $\text{H}_2\text{S}$  и смесей  $\text{H}_2\text{S} - \text{C}_2\text{H}_4$  проводили с помощью  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы в воздухе  $1,49 \cdot 10^{13}$  эв/см<sup>3</sup>·сек. Определение мощности дозы в месте облучения производили с использованием этиленовой дозиметрии ( $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{H}_2$ ,  $G_{(\text{H}_2)} = 1,3$  молек/100 эв [5]).

\* Значения радиационно-химических выходов  $G$  ионов взяты из [16].

При вычислении радиационных выходов ( $G_i$ ) использовались относительные тормозные способности  $H_2S$ ,  $C_2H_4$  и воздуха, основанные на соотношении электронных плотностей. Относительные тормозные способности  $H_2S$  и  $C_2H_4$  принимались равными соответственно  $\epsilon_1=1,25$ ,  $\epsilon_2=1,11$ . При вычислении  $G_i$  исходили из дозы, поглощенной всей системой.

Газы облучались при комнатной температуре в статических условиях в ампулах из молибденового стекла объемом 50—55 см<sup>3</sup>, давлении системы  $P_{H_2S} + P_{C_2H_4} = 700$  мм

Выходы продуктов радиолиза измеряли газохроматографически на стандартном хроматографе «Цвет-1» с колонкой длиной 2 м, наполненной силикагелем КСК-2. Разделение проводили при 70°; в качестве газа-носителя использовали аргон. Чистота исходных газов проверялась хроматографически.

Основными продуктами радиолиза  $H_2S$  являются водород и сера. Экспериментально изучалась скорость образования молекулярного водорода при радиационном разложении газообразного сероводорода.

При радиолизе бинарной системы сероводород—этилен количественно измерялись выходы водорода и этана. Образование бутана при радиолизе  $H_2S—C_2H_4$ , как и при фотолизе этой смеси [15], не было обнаружено.

Определение величин радиационно-химических выходов водорода и этана производили исследованием кинетики накопления продуктов. Величины  $G_H$  и  $G_{C_2H_6}$  определялись из начальных участков кинетических кривых накопления. При этом средняя ошибка в определении  $G_i$  не превышала  $\pm 10\%$ .

Эксперименты по радиолизу смесей  $H_2S—C_2H_4$  проводились в диапазоне концентраций олефина 0—100%.

На основании первичных данных были получены концентрационные зависимости радиационно-химических выходов водорода и этана при радиолизе смеси  $H_2S—C_2H_4$ , представленные на рис. 1.

С увеличением концентрации олефина в смеси наблюдается уменьшение радиационного выхода водорода, компенсируемое увеличением выхода этана. При переходе от сероводорода к этилену  $G_{(H)}$  уменьшается от 6,6 до 1,3 мол/100 эв. Это уменьшение происходит монотонно и по закону, близкому к линейному. Радиационный выход этана с увеличением концентрации этилена в смеси в пределах 0—60% возрастает монотонно и почти линейно, в области 60—97% достигает плоского максимума и затем уменьшается до 0,47 мол/100 эв в чистом этилене. В области максимума  $G_{(C_2H_6)} = 5$  мол/100 эв.

Согласно данным [5], принимая для  $C_2H_4$   $\epsilon_2 = 1,33$ , радиационно-химический выход в области максимума равен  $G_{(C_2H_6)} = 6$  мол/100 эв, что близко к величине  $G_{(H)}^{C_2H_4} = 6,8$ , полученной в [6] для первичного радиационного выхода атомов водорода при радиолизе газообразного этилена.

Заметим, что во всем концентрационном интервале с точностью в среднем  $\pm 10\%$  выполняется сохранение баланса по сумме выходов водорода и этана. Это указывает на отсутствие вклада квадратичных процессов расходования этильных радикалов, как и при фотолизе.

На основании кинетического анализа схемы

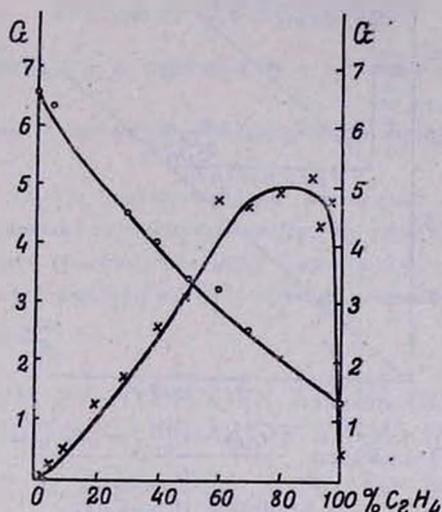
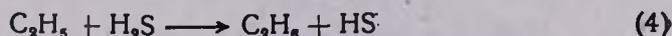
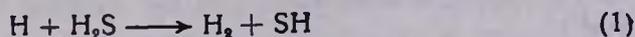


Рис. 1. Зависимости радиационно-химических выходов водорода и этана от концентрации этилена при радиолизе  $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4$ .

$P_{\text{H}_2\text{S}} + P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 700 \text{ мм.}$   $t = +20^\circ$ ,  $o - G_{(\text{H}_2)}$ ;  $x - G_{(\text{C}_2\text{H}_6)}$ .

с учетом образования «молекулярного» неакцептируемого водорода при радиолизе сероводорода и этилена получим следующие выражения:

$$\frac{G_0 - G_{(\text{H}_2)}^{(1)} - r\Delta G_{(\text{H}_2)}^{(2,1)}}{G_0 - (G_0 - r\Delta G_{(\text{H}_2)}^{(2,1)})} = \frac{K_1}{K_2} \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{C}_2\text{H}_4]} + \frac{K_3}{K_2} \quad (I)$$

$$\frac{G_{(\text{H}_2)} - G_{(\text{H}_2)}^{(1)} - r\Delta G_{(\text{H}_2)}^{(2,1)}}{G_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{K_1}{K_2} \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{C}_2\text{H}_4]} + \frac{K_3}{K_2} \quad (II)$$

$$r \cdot \frac{G_{(\text{H}_2)} - G_{(\text{H}_2)}^{(1)} - 2\Delta G_{(\text{H}_2)}^{(2,1)}}{G_{(\text{C}_2\text{H}_6)}} = \frac{K_3}{K_2} - \left( \frac{K_1}{K_2} - \frac{K_3}{K_2} \right) r \quad (III)$$

$G_0$ ,  $G_1$  — радиационные выходы водорода при радиолизе чистого сероводорода и в присутствии этилена, соответственно;  $G_{(\text{H}_2)}^{(1)}$  — величина неакцептируемого молекулярного водорода в облученном  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\Delta G_{(\text{H}_2)}^{(2,1)}$  — разность выходов неакцептируемого молекулярного водорода в облученном этилене и сероводороде.

Экспериментальные данные в координатах  $\frac{G_{H_2} - G_{(H_2)}^{(1)} - r\Delta G_{(H_2)}^{(2,1)}}{G_{C_2H_4}}$ ,  $\frac{[H_2S]}{[C_2H_4]}$  представлены на рис. 2, где принята для  $G_{H_2}^{(1)}$ , согласно данным [4], величина 0,5 мол/100 эв, а для  $\Delta G_{(H_2)}^{(2,1)}$  0,8 мол/100 эв [4, 5]

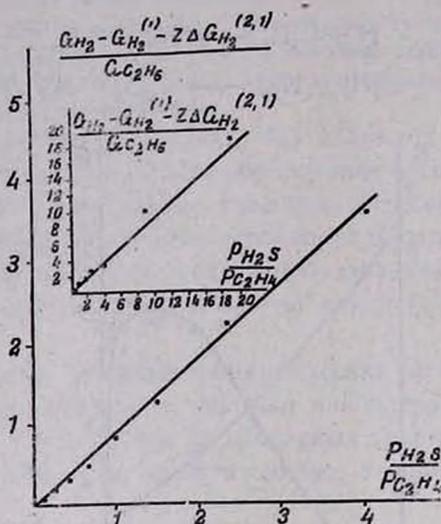


Рис. 2. Зависимость  $\frac{G_{(H_2)} - G_{(H_2)}^{(1)} - r\Delta G_{(H_2)}^{(2,1)}}{G_{(C_2H_4)}}$  от  $\frac{P_{H_2S}}{P_{C_2H_4}}$  при радиоллизе  $H_2S-C_2H_4$ .

Анаморфозы (I), (II), (III) имеют линейный характер при изменении концентрации компонентов в широких пределах. Это может быть связано или с передачей энергии от  $C_2H_4^*$  к  $H_2S$  [7], или с близостью выходов и состояний атомов Н при радиоллизе  $H_2S$  и  $C_2H_4$ .

Из наклона прямых (I), (II), (III) для отношения констант скоростей реакций (1, 2) получается значение  $\frac{K_1}{K_2} = 0,9 \pm 0,03$ .

Сравнение отношений констант скоростей реакций (1,2), полученных в настоящей работе при радиоллизе и в предыдущей [15] при фотоллизе, с известными в литературе данными по тепловым и фотолитическим атомам Н приведено в таблице.

Таблица

Отношение  $\frac{K_1}{K_2}$  констант скоростей реакций (1, 2) для атомов Н<sup>o</sup>, полученных различными путями

Радиолиз в настоящей работе	Фотоллиз [15]	Тепловые атомы Н [8-14]
$0,9 \pm 0,07$	$1,07 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,05$

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные можно объяснить тем, что образующиеся при радиоллизе газообразного сероводорода атомы водорода, как и при фотолизе, обладают повышенной кинетической энергией и термализация в среде до реакции не имеет места.

Близость радиационных и фотохимических данных может служить указанием на близость эффективных энергий  $E_{(H)}$  атомов водорода.

**H<sub>2</sub>S—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ԲԻՆԱՐ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՌԱԴԻՈԼԻԶԻ ԺԱՄԱՆԱԿ  
ՋՐԱՄԵՆԻ ԱՏՈՄԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԸ**

Ջ. Մ. ԱԴԻԼՇԱՆԻԱՆ, Բ. Գ. ԴԶԱՆՏԻԵՎ, Ա. Ն. ԵՐՄԱԿՈՎ և Ա. Վ. ՇԻՇԿՈՎ

Ուսումնասիրված է գազային ծծմբաջրածնի ռադիոլիզը էթիլենի ներկայությամբ:

Համեմատելով ներկա աշխատանքում ստացված ռեակցիաների (1, 2) արագության հաստատունների հարաբերությունը շերմային և ֆոտոլիտիկ H առումների նկատմամբ գրականությունից հայտնի հարաբերությունների հետ, եզրակացվել է H<sub>2</sub>S-ի ռադիոլիզում H-ի «տաք» առումների առաջացման մասին:

**REACTIONS OF HYDROGEN ATOMS DURING THE  
RADIOLYSIS OF BINARY SYSTEMS H<sub>2</sub>S—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**

. M. ADILCHANIAN, B. G. DZANTIEV, A. N. ERMAKOV and A. V. SHISHKOV

Radiolysis of gaseous H<sub>2</sub>S in the presence of ethylene has been studied. It has been concluded that hot atoms of hydrogen are formed during the radiolysis of H<sub>2</sub>S.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. G. R. Freeman, Rad. Res. Review, 1, 1 (1968).
2. C. Willis, A. W. Boyd, O. A. Miller, Canad. J. Chem., 15, 1677 (1971).
3. М. Форысь, Э. Мигдаль, ХВЭ, 5, 228 (1971).
4. D. W. Hupton, T. W. Woodward, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1, 467 (1973).
5. К. К. Аглинцев, Дозиметрия понизирующих излучений, М., Гостехиздат, 1957.
6. G. G. Meisels, T. J. Sworski, J. Phys. Chem., 69, 815, 2867 (1965); J. Am. Chem. Soc., 87, 950 (1965).
7. Б. Г. Дзантиев, М. С. Унукович, А. В. Шишков, ХВЭ, 5, 172 (1971).
8. M. J. Kurylo, N. C. Peterson, W. Braun, J. Chem. Phys., 53, 2776 (1970).
9. M. J. Kurylo, N. C. Peterson, W. Braun, J. Chem. Phys., 54, 943 (2971).
10. G. R. Wooley, R. J. Cvetanovic, J. Chem. Phys., 50, 4697 (1969).
11. J. N. Bradley, S. P. Trueman, D. A. Whytock, T. A. Zaleski, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1, 416 (1973).
12. D. Mithelct, R. N. Schindler, Ber. Buns. Phys. Chem., 74, 1280 (1970).
13. D. Perner, Tb. Franken, Ber. Buns. Phys. Chem., 73, 897 (1969).
14. А. Ф. Додонов, К. Г. Лавровская, В. Л. Тальрозе, Кин. и кат., 10, 22 (1969).
15. Д. М. Адилханян, Б. Г. Дзантиев, А. В. Шишков, Арм. хим. ж., 28, 175 (1975).
16. A. Cornu, R. Massot, Compilation of mass spectral data, Heyden and Sons, London (1966).

УДК 541.127+678.644.142+678.762.3

## ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИИЗОПРЕНА ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ. I.

А. А. САЯДЯН, Ал. Ал. БЕРЛИН, В. З. КОМПАНИЕЦ и Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

Институт химической физики АН СССР, Москва  
 Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 19 VI 1974

Проведено экспериментальное изучение зависимости константы скорости деструкции ( $k$ ) от молекулярного веса ( $M$ ) на различных системах полимер—растворитель при различных условиях и методах иницирования деструкции.

Показано, что в хороших растворителях  $k$  зависит от  $M$  ( $k$  уменьшается с увеличением  $M$ ). Экспериментальные результаты хорошо согласуются с полученными на основе термодинамического рассмотрения зависимостями  $k$  от  $M$ , рассчитанными на ЭВМ.  
 Рис. 4, библиограф. ссылок 4.

В [1—3] рассмотрен вопрос о равновесном молекулярно-весовом распределении (МВР) полимеров и влиянии особенностей полимерного состояния макромолекул в растворах на термодинамику и кинетику химических реакций. На основании термодинамического анализа был сделан вывод о влиянии длины полимерной молекулы на ее реакционную способность, а также предсказан ряд критических явлений.

Измеряя зависимость констант скоростей реакций от длины макромолекул, участвующих в них, можно экспериментально проверить полученные в [1—3] результаты. При этом можно идти различными путями: изучать кинетику поликонденсации, константы ассоциации (например, макромолекул с полярными концевыми группами), кинетику деструкции и т. п. Во всех случаях, для достаточно длинных молекул, согласно полученным в [1] результатам, должна наблюдаться зависимость констант скоростей от молекулярного веса.

Нами изучалась начальная стадия кинетики деструкции образцов различных полимеров с узким начальным МВР и различными молекулярными весами под действием различных инициаторов. В качестве метода исследования был выбран вискозиметрический. Вязкость измеряли в вискозиметрах типа Уббелодде по одной точке. Было показано, что наклон кривой зависимости  $\eta = \frac{\ln(t_n/t_p)}{C} = \eta(C)$  (рис. 1) мал, где  $t_n$  и  $t_p$  — время истечения раствора полимера и чистого растворителя, соответственно.

В области больших молекулярных весов ( $M_0 > 10^6$ ) использовались вискозиметры с временем истечения чистого растворителя  $t_p \approx 2$  мин, в области меньших молекулярных весов ( $M_0 < 10^6$ ) использовались вискозиметры с  $t_p \approx 10$  мин. Это было обусловлено тем, что на неглубоких стадиях деструкции разность времен истечения непрореагировавшего и продеструктировавшего полимера  $\delta(\Delta t) = (t_n^0 - t_p) - (t_n^{\delta} - t_p)$  мала и сильно зависит от исходного молекулярного веса. Можно показать, что

$$\delta(\Delta t) \approx kt_p [\eta]_0 M_0 f(I_0),$$

где  $[\eta]_0$  — начальная характеристическая вязкость, а  $f(I_0)$  — функция концентрации инициатора.

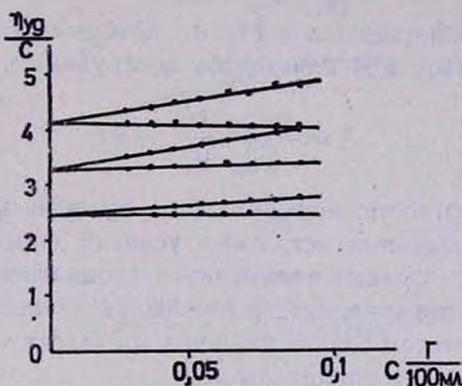


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости и  $\frac{\ln(t_n/t_p)}{c}$  раствора ПЭО в бензоле от концентрации полимера, для различных молекулярных весов.

Учитывая широкий диапазон изменения  $M_0$  (необходимый для достаточно сильного проявления интересующих нас эффектов), легко видеть, что для достаточной точности измерений в областях малых  $M_0$  необходимо существенно увеличить  $t_p$ . Было показано также, что ошибки, вносимые из-за разности скоростей сдвига вискозиметров, малы и практически в пределах точности эксперимента не влияют на величину результирующей эффективной константы скорости деструкции. Эффект же отличной от нуля скорости сдвига может оказывать влияние на результаты, однако экстраполяция к нулевой скорости сдвига могла привести лишь к более сильной зависимости констант скоростей деструкции макромолекул от их молекулярного веса.

Исследования проводились на образцах полиэтиленоксида (ПЭО) и полиизопрена (ПИ). Часть образцов ПЭО представляла собой полимеры, полученные «живой» полимеризацией на катализаторах  $SrCO_3$ , а другая часть — американские (марки WSR) и японские (марки Alkoh) коммерческие образцы. Полиизопрен был также получен «живой» полимеризацией. Во всех случаях концентрации растворов полимеров были

равны  $C=0,088$  г/100 мл. Вязкость измеряли при  $C=0,022$  г/100 мл. Разбавление необходимо для большей точности измерений, а в случае, когда температуры опыта и измерения близки и в системе присутствует инициатор, разбавление практически останавливает реакцию.

Растворители (бензол, толуол, гептан) были очищены кислотой и щелочью, высушены над прокаленным кальцием и перегнаны; воду брали дистиллированную; полимеры растворялись в атмосфере аргона; радикальные инициаторы переосаждались.

Если константа скорости реакции разрыва полимерной молекулы не зависит от ее длины, то можно показать (приложение 1), что на начальной стадии деструкции монодисперсного полимера с молекулярным весом  $M_0$  величина  $A \equiv \frac{[\eta]_0 - [\eta]}{[\eta]_0 \cdot M_0}$  пропорциональна времени  $t$  с коэффициентом пропорциональности  $k$ , который мы и называем эффективной константой или константой деструкции.

$$A = \frac{[\eta]_0 - [\eta]}{[\eta]_0 \cdot M_0} = kt \quad (1)$$

Измеряя зависимость величины  $A$  от времени для различных начальных  $M_0$  и одинаковых остальных условий (температуры реакции, растворителя, концентрации полимера и инициатора и т. д.), можно получить, при наличии зависимости  $k$  от  $M_0$ , различные начальные наклоны кривых. В противном случае наклоны, а следовательно, и константы скоростей, должны быть одинаковыми.

На рис. 2 приведены кинетические кривые деструкции, инициированной перекисью бензоила, для системы ПЭО—бензол при  $50^\circ$ . Вязкость в этой системе измеряли при  $25^\circ$ , а молекулярный вес вычисляли по формуле [4]

$$[\eta]_{\text{бензол}}^{25^\circ} = 3,97 \cdot 10^{-4} M^{0,686}$$

Как видно из рис. 2, начальные наклоны кинетических кривых различны для разных начальных  $M_0$ , причем с ростом  $M_0$  наклон уменьшается.

Таким образом было обнаружено, что константа скорости деструкции зависит от молекулярного веса и в хорошем растворителе  $k$  уменьшается с ростом  $M$ , согласно теории.

Для доказательства термодинамического характера эффекта следовало убедиться в том, что: а) в термодинамически идентичных растворителях характер зависимости и величина эффекта одни и те же; б) чем лучше растворитель, тем сильнее зависимость  $k$  от  $M$  (симбатное изменение силы растворителя и зависимости  $k$  от  $M$ ); в) в  $\theta$  растворителе  $k$  не зависит от  $M$  или же наблюдается наиболее слабая зависимость.

Бензол является «хорошим» в термодинамическом смысле растворителем для ПЭО. Характеристические вязкости при  $25$  и  $50^\circ$  мало отличаются друг от друга. Следовательно, изменение констант деструкции с изменением молекулярного веса в обоих случаях должно быть одинаково.

вым, а характер зависимости не должен зависеть от природы иницирования деструкции.

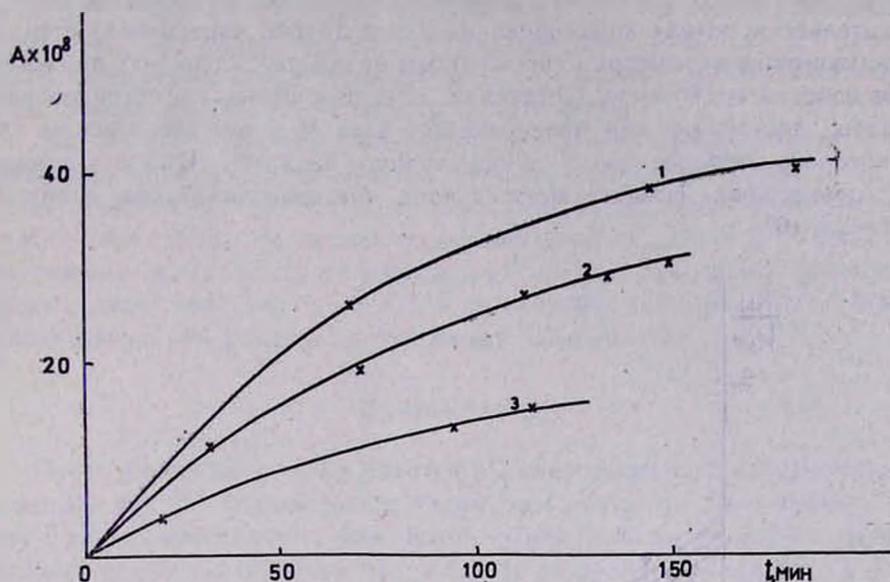


Рис. 2. Экспериментальные кривые кинетики деструкции для системы ПЭО—бензол,  $t = 50^\circ$ , деструкция перекисью бензоила. 1 —  $M_0 = 3,4 \cdot 10^3$ ; 2 —  $M_0 = 6,3 \cdot 10^3$ ; 3 —  $M_0 = 2,3 \cdot 10^4$ .

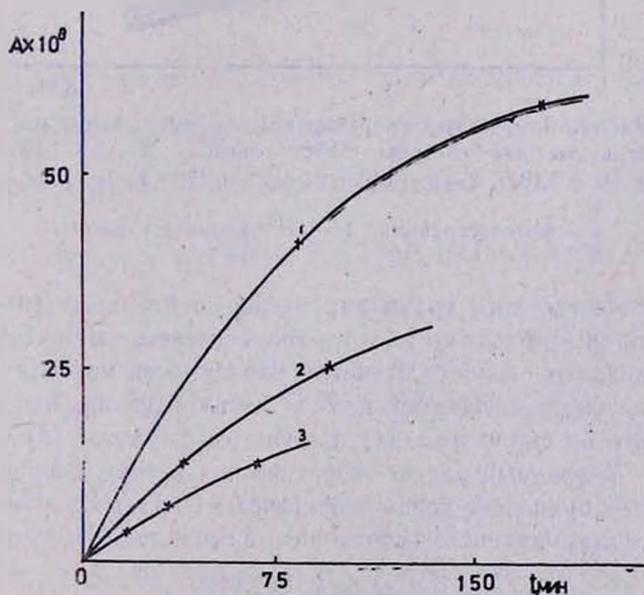


Рис. 3. Экспериментальные кривые кинетики деструкции для системы ПЭО—бензол,  $t = 25^\circ$ , фотодеструкция. 1 —  $M_0 = 2,3 \cdot 10^3$ ; 2 —  $M_0 = 1,2 \cdot 10^4$ ; 3 —  $M_0 = 2,4 \cdot 10^4$ .

На рис. 3 приведены кинетические кривые деструкции, инициированной ультрафиолетовым облучением (фотодеструкция), для системы ПЭО-бензол при 25°. Для удобства сравнения различных результатов (безотносительно к методу инициирования или к другим «внешним» нестационарным параметрам системы) мы будем рассматривать приведенные константы скорости деструкции, т. е. отношение эффективной константы деструкции для молекулярного веса  $M$  к той же величине для некоторого определенного молекулярного веса  $M^*$ . Выбор величины  $M^*$  произволен. Нами во всех случаях была использована величина  $M^* = 2,5 \cdot 10^6$ .

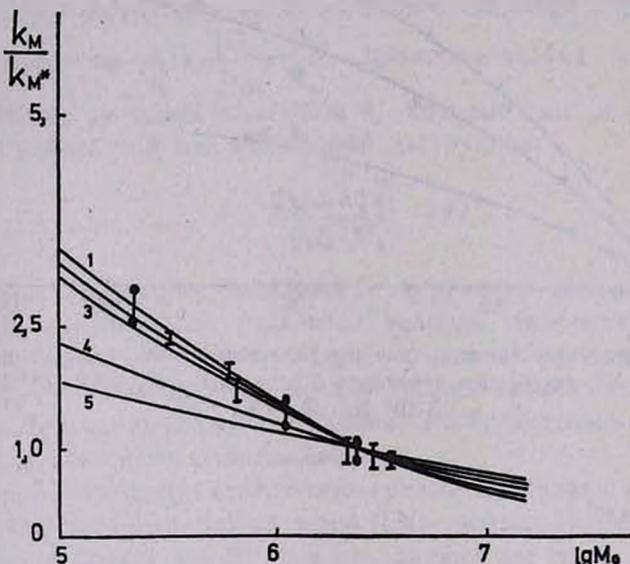


Рис. 4. Теоретические кривые и экспериментальные результаты для системы ПЭО — бензол: 1 —  $\xi = 1,15$ ; 2 —  $\xi = 1,10$ ; 3 —  $\xi = 1,05$ ; 4 —  $\xi = 0,75$ ; 5 —  $\xi = 0,55$ .

● — фотодеградация; | — деградация перекисью.

Для количественного сравнения экспериментальных результатов с выводами теории необходимо вывести теоретическое выражение для приведенной константы скорости с учетом зависимости константы скорости разрыва от длины разрываемой цепи и места разрыва. Это выражение легко получить по аналогии с (1) и с учетом формулы (8) в [1] (приложение 2). Численный расчет теоретических кривых был проведен на ЭВМ. На рис. 4 приведена серия теоретических кривых в зависимости от параметра  $\xi$ , фигурирующего в соотношении Бренстеда-Поляни-Семенова.

$$\Delta \ln k = \xi \Delta \ln K_p = \xi \Delta (\Delta F)$$

и связывающего изменение константы скорости реакции под влиянием какого-либо внешнего параметра с изменением свободной энергии соответствующего равновесного процесса (см. также [1]). На том же рисунке

отложены экспериментальные точки для обеих, описанных выше систем, которые хорошо описываются одной и той же теоретической кривой при значениях  $\xi = 1,05-1,1$ ; таким образом, в термодинамически идентичных растворителях наблюдается одна и та же величина эффекта и его характер. В то же время близость величины  $\xi$  к 1 указывает на определяющую роль термодинамических эффектов в деструкции.

Зависимость констант скоростей от длины цепи определяется нелинейностью зависимости параметра набухания макромолекулы  $\alpha$  от ее молекулярного веса  $M$ . Для достаточно длинных молекул зависимость  $\alpha$  от  $M$  обычно хорошо описывается соотношением вида  $\alpha = bM^c$ , где „ $c$ “ — теоретически может меняться в пределах  $0 \leq c \leq 0,1$ . Для рассматриваемой системы было найдено, что  $b = 0,64$ , а  $c = 0,062$ . Эти величины и были использованы при расчете теоретических зависимостей.

### Приложение 1

Пусть в единице объема имеется  $N_0$  макромолекул с молекулярным весом  $M_0$ , так что концентрация полимера  $C_0 = N_0 \cdot M_0$ . Если деструкция этих молекул происходит с константой скорости  $k'$ , не зависящей от молекулярного веса и от места разрыва, то за время  $t$  произойдет  $X = k't$  разрывов и число молекул станет равным  $N_0 + X$  (поскольку  $k'$  не зависит от  $M$ , то разрывы происходят с равной вероятностью в любом месте). Тогда число молекул длины  $M < M_0$  будет равно

$$N_M = \frac{2X}{M_0}.$$

В предположении, что число разрывов приходящихся на одну молекулу  $\ll 1$ , т. е.  $\frac{X}{N_0} \ll 1$ , удельная вязкость раствора, равная сумме удельных вязкостей компонентов с молекулярными весами  $M$ , равна

$$\eta_{уд} = \sum_M \eta_{уд}(M) \approx \int_M C_M [\eta]_M dM = [\eta] C_0$$

или

$$\eta_{уд} = [\eta]_0 (N_0 - k't) M_0 + \int_0^{M_0} M N_M [\eta]_M dM.$$

Поскольку  $[\eta] = KM^a$ , то

$$\begin{aligned} \eta_{уд} &= K \cdot M_0^{a+1} (N_0 - k't) + \int_0^{M_0} KM^{a+1} 2k't \frac{dM}{M_0} = \\ &= KM_0^{a+1} (N_0 - k't) + M_0^{a+2} \frac{2k't}{M_0(a+2)} = [\eta]_0 M_0 \left( N_0 - \frac{ak't}{a+2} \right) = [\eta] \cdot C_0. \end{aligned}$$

Откуда

$$A = \frac{[\eta]_0 - [\eta]}{[\eta]_0 \cdot M_0} = \frac{a}{C_0(a+2)} k' t \equiv kt$$

Таким образом, измеряя  $[\eta]$  в разные моменты времени, можно по начальному наклону кинетической кривой измерить эффективную константу деструкции  $k$ , являющейся эффективной поскольку

$$X = k_0 C_0 f(I_0) t \equiv k' t, \quad \text{а} \quad k = k' \frac{a}{C_0(a+2)} = k_0 \frac{af(I_0)}{a+2},$$

где  $k_0$  — истинная константа деструкции.

Если константа скорости не зависит от места разрыва и начального молекулярного веса, то, изучая кинетику деструкции при различных начальных  $M_0$ , мы должны получить  $k$ , не зависящую от  $M_0$ .

Если же  $k$  зависит от  $M_0$  (продолжая не зависеть от места разрыва), то начальные наклоны должны различаться. В действительности, вопрос о зависимости  $k$  от  $M_0$  должен рассматриваться в тесной связи с зависимостью  $k$  от места разрыва. Можно сказать, что  $k$  зависит или не зависит от  $M_0$ , если  $k$  зависит или не зависит от места разрыва (имеется в виду расстояние вдоль цепи от ее конца). Поэтому в случае зависимости  $k$  от места разрыва величина ее, измеряемая в эксперименте, представляет собой более сложную величину. Сказанное существенно при сравнении теоретических зависимостей  $k$  от  $M_0$  с экспериментальными. Поэтому далее мы выведем выражение для  $k$  с учетом зависимости ее от места разрыва.

## Приложение 2

Пусть задано  $N_0$  макромолекул в единице объема, молекулярный вес которых равен  $M_0$ , тогда концентрация полимера  $C_0 = N_0 M_0$ . Если при деструкции молекул константа скорости  $k'$  зависит от места разрыва  $M$ , а следовательно, и от полной длины  $M_0$

$$k' = k'(M, M_0) \equiv k'_M,$$

то число молекул  $N_M$  длины  $M$ , образовавшихся за время  $t$ , будет равно ( $N_M$  и есть МВР)

$$N_M = 2k'_M \cdot N_0 \cdot t \quad (2)$$

Тогда по аналогии с приведенным в приложении 1 выводом

$$X = N_0 \cdot t \cdot \int_M k'_M dM \ll N_0 \quad (3)$$

Тогда по аналогии с приведенным в приложении 1 выводом

$$\eta_{y_2} = \sum_M \eta_{y_2}(M) \approx \int_M C_M [\eta]_M dM = [\eta] \cdot C_0,$$

с учетом (2) и (3)

$$\eta_{y_2} = [\eta]_0 C_0 - [\eta]_0 C_0 t \int_0^{M_0} k'_M dM + 2K \frac{C_0}{M_0} t \int_0^{M_0} k'_M \cdot M^{a+1} dM = [\eta] \cdot C_0,$$

откуда

$$A = \frac{[\eta]_0 - [\eta]}{[\eta]_0 \cdot M_0} = \frac{2 \int_0^{M_0} k'_M \cdot dM}{M_0} \left( \frac{1}{2} - \frac{\int_0^{M_0} k'_M \cdot M^{a+1} dM}{M_0^{a+1} \int_0^{M_0} k'_M dM} \right) \cdot t = k \cdot t, \quad (4)$$

Таким образом, и в этом случае можно записать

$$A = k \cdot t,$$

где  $k$  задается выражением (4).

С учетом формулы (8) работы [1] и уравнения (4) зависимость  $k$  от  $M$  может быть рассчитана на ЭВМ.

Теоретические зависимости, как и экспериментальные, строились в приведенных координатах

$$\frac{k(M)}{k(M^*)} \rightarrow \lg M.$$

**ՊՈԼԻԷթիլենօքսիդի եվ ՊՈԼԻԻզոպրենի Դեստրուկտիվացիայի ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԻ ԿԱԽՈՒՄԸ ՇՂԹԱՅԻ ԵՐԿԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻՑ . I**

Ա. Հ. ՍԱՏԱԴՅԱՆ, Ա. Ա. ԲԵՌԼԻՆ, Վ. Զ. ԿՈՄՊԱՆԻՅԵ և Ն. Ս. ՆԵԿՈԼՈՊՅԱՆ

Ներկա աշխատանքում փորձնականորեն ուսումնասիրվել է պոլիմեր-լուծիչ զսնազան համակարգերում, ինիցմասն տարբեր պայմաններում և եղանակներում պոլիմերի մակրոմոլեկուլաների դեստրուկցիայի արագության հաստատունի կախումը նրա մոլեկուլային կշռից: Ցույց է տրված, որ լավ լուծիչներում այդ հաստատունը նվազում է պոլիմերի մոլեկուլային կշռի աճմամբ: Ստացված փորձնական տվյալները լավ համընկնում են տեսական բանաձևվերի հիման վրա ստացված հաշվային տվյալներին:

THE DEPENDENCE OF POLYETHYLENOXIDE AND POLYISOPRENE  
DESTRUCTION RATE CONSTANTS ON THE CHAIN LENGTH. I.

A. H. SAYADIAN, AI. AI. BERLIN, W. Z. KOMPANYETS and N. S. ENICOLOPIAN

The dependence of destruction rate constants on the chain length for various polymer-solvent systems under various conditions has been studied. It has been shown that in a good solvent the destruction rate constant depends on the chain length (decreases with increasing length). The experimental data are in good agreement with theoretical predictions based on thermodynamical consideration.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Берлин Ал. Ал., Саядян А. А., Ениколопян Н. С., Высокомол. соед., А11, 1893 (1969).
2. Берлин Ал. Ал., Саядян А. А., Ениколопян Н. С., Высокомол. соед., Б12, 16 (1970).
3. Берлин Ал. Ал., Саядян А. А., Ениколопян Н. С., Высокомол. соед., А12, 2572 (1970).
4. G. Allen, C. Booth, S. J. Hurst, M. N. Jones. C. Price, Polymer, 8, 391 (1967).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.855.1

МАСС-СПЕКТРЫ АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ  
 ДИОКСИПИРИМИДИНОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫН и А. А. АРОЯН

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

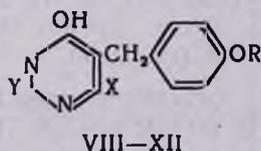
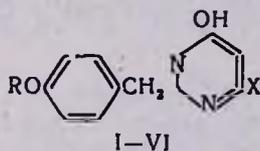
Поступило 22 XI 1973

Исследованы масс-спектры алкоксибензилзамещенных 4,6-диоксипиримидинов, 4-окси-6-метилпириимидинов и 6-метилурацилов.

Максимальной интенсивностью преимущественно обладают пики молекулярных ионов, основные пути распада которых при электронном ударе обусловлены наличием в пириимидиновом цикле алкоксибензильной группы. Характер распада пириимидинового ядра зависит от положения алкоксибензильной и оксигруппы в кольце, благодаря чему масс-спектры изомерных алкоксибензилзамещенных 4,6-диоксипириимидинов существенно отличаются.

Табл. 1, библи. ссылок 6.

Ранее [1] было описано поведение 2(*n*-алкоксибензил)-4,5-диоксипириимидинов при электронном ударе. В настоящей работе исследованы масс-спектры 2- и 5-алкоксибензилзамещенных 4,6- и 2,4-диоксипириимидинов (I—IV и VIII—IV) и 4-окси-6-метилпириимидинов (V—VII). Синтез I—XII описан в [2, 3].



	R	X	R	X	Y
I	CH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	OH	H
II	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	H
III	<i>нзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH
IV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	OH
V	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	OH
VI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>			
VII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			

Масс-спектры (табл.) сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при температуре напуска на 40—60° ниже

температуры плавления изученных соединений. Энергия ионизирующих электронов—50 эв.

Таблица

Масс-спектры пиримидинов I—XII

Соединение	Масс-спектры
I	232 (100)* 231 (26); 217 (20) 201 (12) 189 (3) 163 (11) 149 (14) 147 (37) 146 (5) 132 (21) 122 (20) 121 (52) 111 (22) 108 (8) 91 (18) 86 (12) 78 (20) 77 (24) 69 (46)
II	246 (100) 215 (17) 218 (22); 217 (40) 201 (3) 189 (4) 177 (6) 161 (23) 160 (8) 149 (19) 135 (18) 133 (46) 131 (20) 122 (8) 111 (26) 108 (15) 107 (48) 94 (12) 86 (20) 78 (20) 77 (23) 69 (56) 68 (18)
III	260 (54) 259 (3) 218 (100) 217 (52) 175 (3) 149 (30) 133 (60) 132 (14) 111 (20) 108 (15) 107 (66) 94 (6) 86 (15) 77 (25) 69 (32) 43 (10)
IV	274 (82) 273 (18) 218 (100) 217 (22) 190 (8) 189 (7) 163 (4) 161 (5) 149 (18) 133 (66) 132 (16) 111 (26) 108 (20) 107 (53) 94 (12) 78 (16) 77 (13) 69 (16)
V	230 (100) 229 (50) 215 (51) 199 (20) 187 (12) 146 (6) 147 (30) 132 (14) 122 (8) 121 (35) 108 (4) 109 (37) 84 (29) 77 (5) 69 (10)
VI	244 (100) 243 (27) 216 (28) 215 (62) 199 (10) 183 (3) 187 (3) 161 (6) 149 (6) 135 (16) 133 (10) 132 (3) 109 (16) 107 (16) 84 (22) 69 (7)
VII	258 (100) 257 (17) 216 (33) 215 (75) 199 (11) 188 (10) 187 (6) 175 (7) 149 (12) 109 (16) 107 (57) 84 (52) 78 (6) 77 (9) 69 (6)
VIII	232 (100) 231 (30) 217 (5) 201 (26) 189 (6) 173 (32) 161 (15) 160 (18) 131 (0) 132 (6) 133 (6) 126 (10) 125 (33) 121 (25) 108 (31) 91 (6) 77 (3)
IX	246 (100) 245 (40) 218 (13) 217 (22) 201 (16) 190 (6) 189 (8) 175 (11) 174 (15) 173 (18) 160 (10) 147 (28) 146 (26) 145 (8) 135 (42) 122 (25) 108 (20) 107 (52) 94 (20) 78 (18) 77 (28)
X	246 (100) 245 (14) 231 (25) 215 (37) 188 (12) 174 (10) 171 (4) 161 (10) 160 (6) 147 (5) 145 (3) 144 (3) 139 (6) 138 (2) 121 (12) 108 (38) 91 (12) 77 (5)
XI	260 (100) 259 (14) 245 (12) 232 (20) 231 (34) 217 (14) 216 (10) 215 (22) 214 (10) 189 (12) 188 (26) 171 (10) 160 (26) 147 (26) 146 (12) 145 (14) 144 (10) 139 (20) 138 (10) 135 (3) 122 (20) 107 (30) 106 (12) 96 (12) 95 (8) 94 (24) 78 (10) 77 (15)
XII	274 (100) 273 (15) 259 (10) 232 (82) 231 (28) 189 (12) 180 (23) 171 (10) 160 (21) 149 (12) 147 (18) 146 (8) 145 (9) 144 (8) 139 (26) 138 (20) 107 (43) 106 (26) 96 (16) 95 (10) 94 (30) 78 (5) 77 (7)

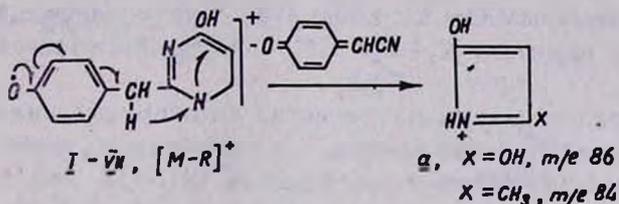
\* Цифры перед скобками обозначают массу ионов, а в скобках — интенсивности пиков в % от интенсивности максимального пика.

Изученные соединения, за исключением III—IV, обладают максимальным пиком молекулярных ионов, диссоциативная ионизация которых

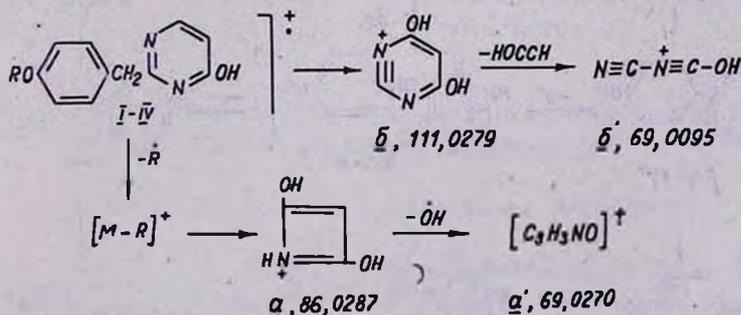
отражает конкуренцию в возможности локализации заряда на различных частях молекулы, а характер распада пиримидинового ядра зависит от положения алкоксибензильной и оксигруппы в цикле пиримидина.

Масс-спектры пиримидинов I—IV в значительной мере аналогичны масс-спектрам ранее изученных 2-алкоксибензилзамещенных 4,5-диоксипиримидинов [1]. Отличие в основном проявляется в изменении относительной интенсивности пиков с массами 69 и 86 (ион типа  $\alpha$ ) и в присутствии в спектрах I—IV пиков ионов  $(M-69)^+$  и  $(M-CH_2-C_6H_4-OR)^+$ .

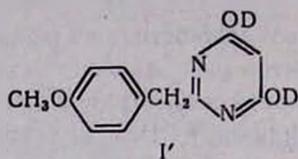
Последний ион с массой 111 (ион  $\alpha$ ) образуется при разрыве пиримидил-бензильной связи с сохранением заряда на пиримидиновой части молекулы. Строение и механизм образования иона типа  $\alpha$  ( $m/e$  86) приводятся в работе Ундгейма [4] на основании изучения масс-спектра 2-метил-4,5-диоксипиримидина и его дейтероаналога. Ион типа  $\alpha$  в случае пиримидинов I—VII образуется из иона  $(M-R)^+$ , что подтверждается наличием в спектре VII соответствующего пика метастабильного иона.



Дальнейший распад ионов  $\alpha$  и  $\beta$  приводит к иону с массой 69. В спектре соединения I присутствует пик метастабильного иона, отвечающий переходу  $\beta \xrightarrow{*} m/e 69$ , а в спектре соединения VII—переходу  $\alpha \xrightarrow{*} 69$ . Пик иона с  $m/e 69$  в спектрах V—VII имеет незначительную интенсивность и образуется только из иона  $\alpha$  ( $m/e 84$ ) с потерей метильного радикала:



Строение и механизм образования ионов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\alpha'$ ,  $m/e$  69 подтверждены данными масс-спектра высокого разрешения соединения I и его дейтероаналога I':

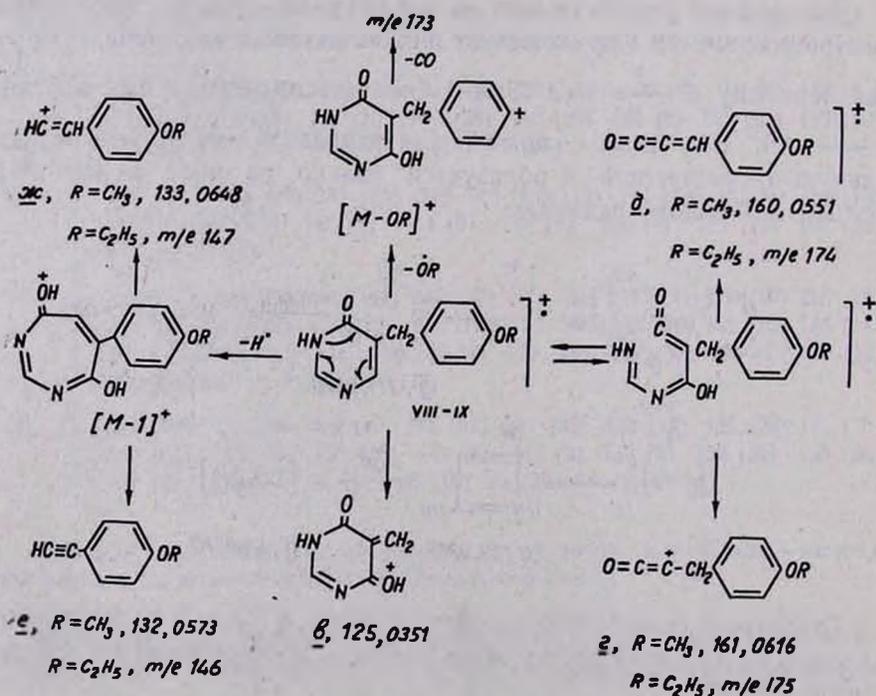


В спектре высокого разрешения пик иона с  $m/e$  69 расщепляется на дублет с точными массами 69,0095 и 69,0270, что соответствует элементному составу ионов  $a$  и  $b$ , указанных на схеме ( $\frac{J_{a'}}{J_{b'}} = 3$ ).

Сдвиг пика иона с  $m/e$  69 в спектре дейтероаналога I' на одну массовую единицу (пик иона с  $m/e$  70) также подтверждает строение ионов  $a'$  и  $b'$ .

Фрагментация 5-алкоксибензилзамещенных диоксипиримидинов VIII—XII резко отличается от фрагментации 2-алкоксибензилзамещенных пиримидинов I—VII. Для VIII—IX характерны разрыв фенильной связи с локализацией заряда на пиримидиновой части молекулы (ион  $\nu$ ) и элиминирование алкоксильной группы [ион  $(M-OR)^+$ ] с последующим выбросом молекулы CO (ион с  $m/e$  173). Пиримидиновое ядро распадается путем разрывов  $N_3-C_4$ - и  $C_5-C_6$ -связей с образованием ионов  $z$ ,  $\delta$  и  $\kappa$ ,  $e$ .

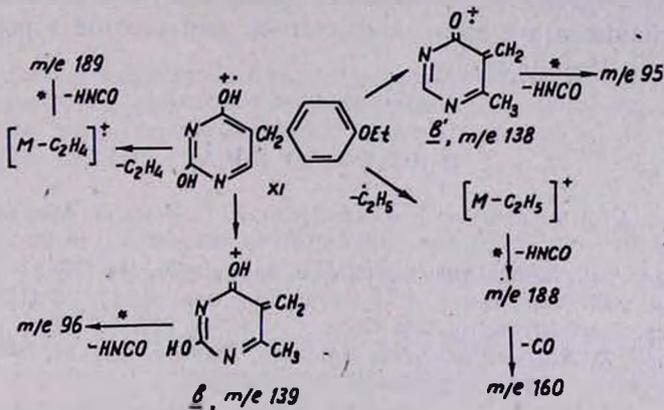
На основании данных масс-спектра высокого разрешения соединения VIII, соответствующих сдвигов и метастабильных переходов, распад 5-алкоксибензилзамещенных пиримидинов VIII—IX может быть представлен схемой



Ионы *д* и *ж* перегруппировочные. Первый образуется из открытой формы молекулярного иона миграцией атома водорода к нейтральному фрагменту, а второй—из иона (M-1)<sup>+</sup> миграцией атома водорода к заряженному фрагменту.

Для 6-метилурацилов X—XII также характерно образование иона типа *в*. Соответствующий пик в спектрах сдвинут на 14 m/e (m/e 139). В спектре X—XII присутствует еще достаточно интенсивный пик перегруппировочного иона с m/e 138, также образующегося при разрыве фенильной связи но с миграцией атома водорода к нейтральному фрагменту.

Распад пиримидинового ядра соединений X—XII протекает после образования ионов (M-R)<sup>+</sup>, (M-олефин)<sup>+</sup> и с m/e 139, 138 и в основном сходен с распадом замещенных урацилов [5, 6].



Таким образом, наряду со сходством масс-спектров пиримидинов I—XII, обусловленным наличием алкоксибензильной группы в пиримидиновом ядре, имеются и существенные различия, проявляющиеся главным образом в характере распада пиримидинового ядра. Поэтому масс-спектры изомерных алкоксибензилзамещенных 4,6-диоксипиримидинов (соединения I—II и VIII—IX) резко отличаются, что обеспечивает их полную идентификацию масс-спектрометрическим методом.

ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՏԵՂԱԿԱՎԱԼՎԱՆ ԴԻՕՔՍԻՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Ռ. Զ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ և Զ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Յույճ է տրված, որ ալկոքսիբենզիլ տեղակալիչներ պարունակող պիրիմիդինների մոլեկուլային իոնների տրոհման գլխավոր ուղիները պայմանավորված են ալկոքսիբենզիլ խմբի դիրքով: Այդ մասին է վկայում այն հանգամանքը, որ տարբեր դիրքերում ալկոքսիբենզիլտեղակալված 4,6-դիօքսիպիրիմիդինների մասս-սպեկտրները էականորեն տարբերվում են միմյանցից:

MASS-SPECTRAL STUDIES OF ALKOXYBENZYL SUBSTITUTED  
DIHYDROXYPYRIMIDINES

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

Mass-spectra of alkoxybenzyl derivatives of 4,6-dihydroxypyrimidines, 6-methyluracils and 6-methyl-4-hydroxypyrimidines have been studied.

The molecular-ions have mainly maximal intensities. The principal paths of the molecular-ion splitting are determined by the presence of alkoxybenzyl radicals in the pyrimidine cycle.

The character of splitting of the pyrimidine cycle depends on the position of the alkoxybenzyl group in the cycle.

The mass-spectra of the isomeric alkoxybenzyl derivatives of 4,6-dihydroxypyrimidines are quite characteristic and provide a possibility for their complete identification.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, С. А. Хуршудян, Р. Г. Мирзоян, Арм. хим. ж. 27, 963 (1974).
2. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1969).
3. М. А. Крамер, И. Г. Карапетян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 24, 191 (1971).
4. K. Undheim, G. Hvistendahl, Acta Chem. Scand., 25, 3227 (1971).
5. J. de Lannoy, R. Nasielski-Hinkens, Bull. Soc. Chim. Belges, 81, 588 (1972).
6. C. Fenselan, S. J. Wang, Tetrahed. 25, 2853 (1969).

СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
 ПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСАЗОЛИНА

М. А. ИРАДЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и А. А. АРОЯН

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

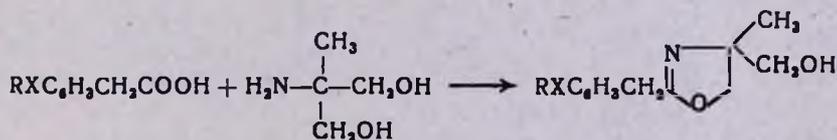
Поступило 5 V 1974

Взаимодействием 4-галогено- и 4-алкокси(3-хлор) фенилуксусных кислот с 2-метил-2-аминопропандиолом-1,3 получены 2-бензилзамещенные 4-метил-4-оксиметил-2-оксазолины. Проведено масс-спектрометрическое исследование последних.

Табл. 2, библиографические ссылки 5.

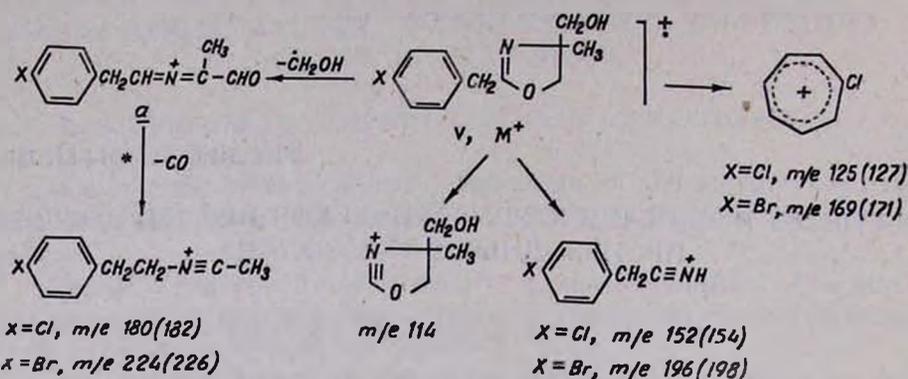
Производные 2-оксазолина обладают ценными фармакологическими свойствами [1, 2]. Неменьший интерес представляют они и для органического синтеза [3—5].

В настоящей работе описан синтез 4-галогено- и 4-алкокси(3-хлор)-бензил-2-оксазолинов и их производных, содержащих метильный и оксиметильный заместители в оксазолиновом цикле. Опыты с 4-метокси- и 4-пропоксифенилуксусными кислотами и этаноламином показали, что в условиях [2] вместо ожидаемых оксазолинов получают амидоэфиры. В отличие от этаноламина 2-метил-2-аминопропандиол-1,3 с арилукусными кислотами дает оксазолины с высокими выходами.



R=H, CH<sub>3</sub>O...C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O; X=H, Cl, Br.

Изучение масс-спектров (табл. 1) показало, что оксазолины обладают малой устойчивостью к электронному удару. Пик молекулярного иона в спектрах имеет незначительную интенсивность. Основные пики отвечают фрагментам, пути образования которых представлены на схеме



Элиминирование окиси углерода из иона *a* подтверждается соответствующим пиком метастабильного иона ( $X = \text{Cl}$ ,  $m^*$  найдено—155,6, вычислено—155,66) и включает миграцию двух атомов водорода. По-видимому, миграция одного из атомов водорода происходит на стадии образования иона  $(M-\text{CH}_2\text{OH})^+$  и сопровождается раскрытием оксазолинового кольца (ион *a*).

Таблица 1

Масс-спектры оксазолинов

R (X)	Масс-спектры
4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O(Cl)	249 (23,3)*, 219 (16,6), 219 (66,6), 204 (13,3), 190 (6,6), 189 (3,3), 188 (3,3), 162 (8,3), 135 (8,3), 135 (100), 134 (5), 107 (43,3), 106 (3,3), 105 (3,3).
H(4-Cl)	241 (5), 239 (1,6), 210 (40), 209 (14), 208 (100), 207 (3,3), 204 (5), 188 (8,3), 181 (5), 180 (18,3), 153 (5), 152 (11,2), 127 (25), 126 (11,6), 125 (100), 116 (3,3), 114 (16,6), 99 (11,6)
H(4-Br)	285 (6,6), 283 (3,3), 255 (20), 254 (91,6), 253 (20), 252 (100), 251 (21,6), 226 (23,6), 224 (23,6), 205 (6,6), 204 (33,3), 198 (13,3), 196 (16,6), 172 (16,6), 171 (66,6), 170 (15), 169 (80), 168 (13,3), 116 (3,3), 114 (20)

\* Цифры перед скобками обозначают массы ионов, а в скобках — относительные интенсивности, %.

Достаточная характеристичность спектров позволяет однозначно определить структуру оксазолинов.

## Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 40 эв и температуре напуска 90—110°.

$\beta$ -(4-Метоксифенилацетилокси)этиламид-4-метоксифенилуксусной кислоты. Смесь 8,3 г (0,05 моля) 4-метоксифенилуксусной кислоты, 3 г (0,05 моля) этаноламина и 80 мл ксилола кипятилась 16 час. Выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из абс. этанола. Выход 4,5 г (50,5%), т. пл. 127—128°. Найдено %: С 67,50; Н 6,70; N 4,20.  $C_{20}H_{23}NO_5$ . Вычислено %: С 67,21; Н 6,48; N 3,91.

ИК спектр,  $cm^{-1}$ : сложноэфирная С=О 1730, сложноэфирная С—О—С 1260, амидная С=О 1650. Масс-спектр:  $M^+$ -357,  $m/e$  192, 191, 149, 121.

$\beta$ -(4-Пропоксифенилацетилокси)этиламид-4-пропоксифенилуксусной кислоты. Получен аналогично из 5 г (0,026 моля) 4-пропоксифенилуксусной кислоты, 1,6 г (0,026 моля) этаноламина в 40 мл ксилола. Выход 3,3 г (61,4%), т. пл. 112—113° (из этанола). Найдено %: С 69,42; Н 7,83; N 3,70.  $C_{24}H_{31}NO_5$ . Вычислено %: С 69,71; Н 7,55; N 3,38.

Таблица 2

## Оксазолины

R	X	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	Т. пл., °C*	$R_f^{**}$	Анализ, %						Т. пл.*** оксалата, °C
						найдено			вычислено			
						С	Н	N	С	Н	N	
4-CH <sub>3</sub> O	H	74,3	164—166	95—96	0,64	66,58	7,10	6,03	66,36	7,28	5,95	136—137
4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	75,5	170—172	74—75	0,70	67,41	7,40	5,91	67,44	7,68	5,61	142—143
4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	H	67,2	185—187	79—80	0,68	68,21	7,88	5,58	68,41	8,04	5,32	146—147
4-изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	H	66,4	169—171	85—87	0,66	68,70	7,82	5,61	68,41	8,04	5,32	131—132
4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	H	68,1	191—193	76—77	0,69	68,96	8,58	5,21	69,28	8,36	5,05	145—146
4-CH <sub>3</sub> O	3-Cl	80,0	—	138—139	0,64	57,66	5,71	5,50	57,88	5,98	5,19	144—145
4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	3-Cl	84,5	—	87—88	0,65	59,10	6,15	4,78	59,25	6,39	4,93	130—131
4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	3-Cl	85,6	197—199	74—75	0,70	60,30	6,50	4,61	60,50	6,77	4,70	136—137
2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	4-Cl	65,2	172—174	90—92	0,66	59,45	6,15	5,10	59,25	6,39	4,93	149—150
H	4-Cl	81,6	149—151	112—113	0,70	59,93	5,62	5,73	60,12	5,88	5,84	162—163
H	4-Br	74,2	169—170	119—120	0,66	50,68	5,27	4,69	50,89	4,98	4,94	148—149
H	2-Cl	78,8	146—148	110—111	0,69	60,22	5,75	5,73	60,12	5,88	5,84	161—162

\* Из смеси метилэтилкетона и петролейного эфира.

\*\* ТСХ на силуфоле в системе абс. эфир—метанол, 20:1.

\*\*\* С разложением.

$\beta$ -Оксиэтиламид-4-метоксифенилуксусной кислоты. Смесь 4 г (0,024 моля) хлорангидрида 4-метоксифенилуксусной кислоты, 3 г (0,05 моля) этаноламина и 50 мл абс. бензола нагревалась на водяной бане 6 час.

Осадок гидрохлорида этаноламина отфильтровывался. Из фильтрата отгонялся бензол и полученные кристаллы отсасывались. Выход 2,5 г (50,0%), т. пл. 74—76°. Найдено %: С 62,96; Н 7,10; N 6,50.  $C_{11}H_{15}NO_3$ . Вычислено %: С 63,14; Н 7,22; N 6,70.

**2-Замещенные бензил-4-метил-4-оксиметил-2-оксазолины.** Смесь 0,05 моля арилуксусной кислоты, 5,2 г (0,05 моля) 2-метил-2-аминопропандиола-1,3 и 60 мл ксилола кипятилась 16 час. в колбе, снабженной водоотделителем и холодильником. Растворитель отгонялся в вакууме водоструйного насоса, остаток перегонялся в вакууме (табл. 2).

## 2-ՕՔՍԱԶՈՒԼԻՆԻ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՄԵՏՐԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ռ. Զ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Յույց է տրված, որ արիլքացախաթթուների փոխազդեցությունից էթանոլամինի, ինչպես նաև 2-մեթիլ-2-ամինո-1,3-պրոպանդիոլի հետ ստացվում են ամիդոէսթերները 4-ալոքսենիլ- և 4-ալկօքսի(3-հալոքսենիլ)ֆենիլքացախաթթուները 2-մեթիլ-2-ամինո-1,3-պրոպանդիոլի հետ առաջացնում են 2-դիրքում տեղակալված 4-մեթիլ-4-օքսիմեթիլ-2'-օքսազոլինները: Բերված են վերջիններիս մասս-սպեկտրամետրիկ հետազոտության արդյունքները:

## SYNTHESIS AND MASS-SPECTROMETRIC STUDIES OF 2-OXAZOLINE DERIVATIVES

M. A. IRADIAN, R. G. MIRZOYAN and H. A. HAROYAN

The reactions of arylacetic acids with ethanolamine and 2-methyl-2-aminopropanediol-1,3 have been studied. It has been shown that interaction of arylacetic acids and ethanolamine leads to the formation of amidoesters. The reactions of 4-alkoxyphenyl-, 4-halophenyl- and 4-alkoxy-3-halophenylacetic acids with 2-methyl-2-aminopropanediol-1,3 proceed with the formation of 2-(4-alkoxy-, 4-halo- and 4-alkoxy-3-halobenzyl)-4-methyl-4-hydroxymethyl-2-oxazolines.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Нем. пат. 2,151,799 (1972); [С. А., 77, 34482p (1972)].
2. J. H. Billman, E. E. Parker, J. Am. Chem. Soc., 67, 147 (1945).
3. M. T. Leffler, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 59, 2252 (1937).
4. H. Adkins, R. M. Ross, D. C. Schroeder, C. L. Manoney, W. W. Gilbert, J. Am. Chem. Soc., 76, 147 (1954).
5. P. Oxley, W. F. Short, J. Chem. Soc., 1950, 1100.

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXIX. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ИЗОМЕРНЫХ *o*-, *m*- И *p*-ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Т. Г. КАРАПЕТЯН, Г. А. ЖАМКОЧЯН, С. Г. МАЦОЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 V 1974

Изучено влияние карбоксильного заместителя в *o*-, *m*- и *p*-положениях стирола на способность к полимеризации и сополимеризации изомерных винилбензойных кислот (ВБК). Определены константы диссоциации исследуемых кислот, вычислены  $\sigma_s$ -константы для соответствующих винильных групп, а также изучены УФ спектры. Мономеры по реакционной способности располагаются в ряд: *p*-ВБК > *m*-ВБК > *o*-ВБК.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 9.

С целью изучения сравнительной реакционной способности изомерных *o*-, *m*- и *p*-винилбензойных кислот (ВБК) нами исследована кинетика их полимеризации и сополимеризации со стиролом. Для количественной оценки влияния карбоксильной группы на активность ВБК были определены эффективные константы их скорости полимеризации ( $K$ ) из обычного уравнения цепного процесса для стирольных мономеров ( $v = K[M][Y]^{1/2}$ ); константы сополимеризации ВБК со стиролом ( $M_1$ ),  $r_1$  и  $r_2$  определялись методом пересечения прямых Майо и Льюиса [1] и вычислялись параметры  $Q$  и  $l$  по Алфрею и Прайсу [2]. Одновременно были определены константы диссоциации ( $K_a$ ) исследуемых бензойных кислот, из которых вычислены аналогичные  $\sigma$ -константам Гаммета  $\sigma_s$ -константы соответствующих винильных групп [3—5]. Изучены также УФ спектры этих мономеров (табл. 1—3, рис. 1 и 2).

Таблица 1

Эффективные константы скорости полимеризации, константы сополимеризации, диссоциации и  $\sigma_s$ -константы изомерных ВБК

Мономер	$K, \text{ л/моль сек} \times 10^{-3},$ при 80°	$1/r_1$ при 60°	$K_a \times 10^5$ при 25°	$\sigma_s$ -константа
<i>p</i> -ВБК	1,80	3,57 [7]	2,089	-0,08
<i>m</i> -ВБК	1,62	1,82	2,239	-0,05
<i>o</i> -ВБК	1,17	1,25	5,250	—
Бензойная кислота	—	—	2,512	0

Таблица 2

Сополимеризация *o*-винилбензойной кислоты ( $M_2$ ) и *m*-винилбензойной кислоты ( $M_3$ ) со стиролом ( $M_1$ )

Состав исходной смеси, мол. доли		Глубина реакции	Состав сополимера, мол. доли	
$M_1$	$M_2$	%	$m_1$	$m_2$
<i>o</i> -ВБК—стирол				
0,7876	0,2124	9,3	0,7238	0,2702
0,6297	0,3703	7,2	0,5825	0,4175
0,4457	0,5543	6,0	0,3750	0,6250
<i>m</i> -ВБК—стирол				
0,7876	0,2124	10,1	0,7200	0,2800
0,6297	0,3703	9,4	0,5491	0,4509
0,4457	0,5543	8,2	0,4156	0,5844

Таблица 3

Константы сополимеризации и факторы активностей

Система $M_1-M_2$	$r_1$	$r_2$	$Q_2$	$e_2$
Стирол— <i>n</i> -ВБК*	0,28	1,04	1,47	0,3
Стирол— <i>m</i> -ВБК	0,55	0,95	0,99	0,0
Стирол— <i>o</i> -ВБК	0,80	1,30	1,25	-0,8

\* — [7].

Из величин констант скоростей полимеризации видно, что изученные мономеры заметно отличаются между собой по реакционной способности и располагаются в ряд: *n*-ВБК > *m*-ВБК > *o*-ВБК. Сравнение обратных величин констант сополимеризации  $1/r_1$ , являющихся непосредственной мерой реакционной способности изомерных ВБК по отношению к стирольному радикалу, подтверждает полученную последовательность мономеров.

При радикальных гомо- и сополимеризации *m*- и *n*-ядернозамещенных стиролов определяющим фактором реакционной способности является полярный эффект ( $\sigma$ ,  $e$ ) заместителя [6].

Вычисленные значения  $\sigma_s$ -констант показывают, что винильная группа проявляет сильно выраженные электронодонорные свойства как в *n*-, так и в *m*-положениях ( $\sigma_{sn}$ ,  $\sigma_{sm} < 0$ ). Как и следовало ожидать, в соответствии с  $\sigma_s$ -константами (табл. 1) наблюдается сравнительно большая скорость полимеризации *n*-ВБК и повышенная активность ее к стирольному радикалу  $1/r_1$  по сравнению с *m*-ВБК.

В случае *o*-ВБК наблюдается понижение активности как при полимеризации, так и при сополимеризации, что, по-видимому, обусловлено орто-эффектом, приводящим к уменьшению сопряжения вследствие нарушения копланарности. Как видно из рис. 2, максимум поглощения в УФ спектрах *n*-ВБК по сравнению с *o*- и *m*-изомерами сдвинут в сторону длинных волн (267 мμ). Это объясняется тем, что эффект сопряжения заместителей, как известно, в спектрах поглощения вызывает большие сдвиги, чем индуктивный эффект. Действительно, спектры *m*-ВБК и *o*-ВБК в отличие от *n*-ВБК имеют своеобразные сложные формы вследствие исчезновения эффекта сопряжения карбоксильного заместителя в *m*-положении, а также его уменьшения в *o*-положении из-за орто-эффекта.

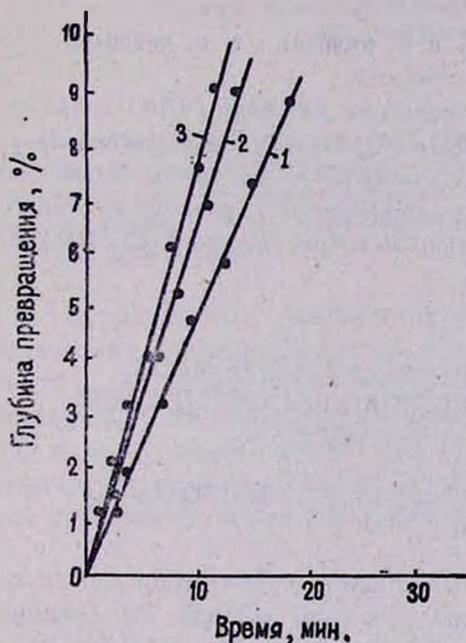


Рис. 1. Начальные скорости полимеризации винилбензойных кислот: 1 — *o*-ВБК, 2 — *m*-ВБК, 3 — *n*-ВБК.

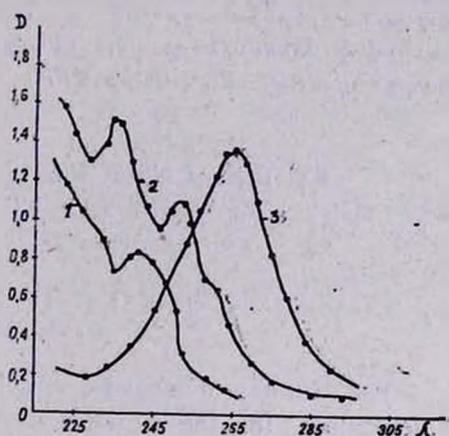


Рис. 2. УФ спектры поглощения изомерных винилбензойных кислот: 1 — *o*-ВБК, 2 — *m*-ВБК, 3 — *n*-ВБК.

### Экспериментальная часть

Полимеризацию *o*-, *m*- и *n*-ВБК проводили дилатометрически в диметилформамиде в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 80°; концентрация мономера 1 моль/л, концентрация ДАК  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л [8, 9].

Сополимеризацию *o*- и *m*-ВБК со стиролом проводили при 60° согласно [7]. Состав сополимеров определяли в диоксане потенциометрическим титрованием карбоксильных групп 0,1 *n* раствором едкого натра.

Константы диссоциации  $K_a$  *o*-, *m*- и *p*-ВБК определяли рН-метром ЛПМ-60М со стеклянным электродом при 25° в 20% спирто-водном растворе для труднорастворимых в воде бензойных кислот [3,4].

УФ спектры *o*-, *m*- и *p*-ВБК сняты на спектрофотометре СФ-4А при толщине поглощения слоя 1 см при 20°; концентрация растворов исследуемых веществ в метаноле  $10^{-4}$  моль/л.

### ՍՏԻՐՈՒԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXIX. *o*- և *m*- և պ-ՎԻՆԻԼԲԵՆՉՈՒԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՌԻՍՏՈՒՄԱՍԻՐՈՒՄԸ ՌԱԿԻՎԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Թ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Հ. ԺԱՄԿՈՉՅԱՆ, Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է իզոմեր վինիլբենզոական թթուների (ՎԲԹ) պոլիմերիզացիայի կինետիկան, ինչպես նաև նրանց համապոլիմերումը ստիրոլի հետ: Որոշվել է հետազոտվող թթուների դիսոցիացիայի հաստատունները, որոնց հիման վրա հաշվվել է վինիլ խմբերի ՎԲԹ  $\sigma_p$  հաստատունները: Ցույց է տրվել, որ ուսումնասիրվող մոնոմերները ըստ ռեակցիոնունակության կազմում են հետևյալ շարքը՝ պ-ՎԲԹ > մ-ՎԲԹ > *o*-ՎԲԹ:

### STUDIES ON ISOMERIC *o*-, *m*-, *p*-VINYL BENZOIC ACID REACTIVITY DURING RADICAL POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION

T. G. KARAPETIAN, G. H. ZHAMKOCHIAN, S. G. MATSOYAN and G. M. POGHOSIAN

The kinetics of isomeric vinylbenzoic acid polymerization and copolymerization with the monomer-styrene has been studied. The Hammett constants for vinyl groups in *o*-, *m*- and *p*-positions of VBA have been calculated and it has been shown that their reactivity increases as follows  $p > m > o$ .

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
2. Jr. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101 (1947).
3. А. Альберг, Е. Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, Изд. «Химия», М., 1964.
4. Н. Исаакс, Практикум по физической органической химии, Изд. «Мир», М., 1972.
5. С. Г. Энгелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 292.
6. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966.
7. Б. А. Зайцев, Высокомолекулярная химия, А9, 1802 (1967).
8. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 23, 814 (1970).
9. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян, Высокомолекулярная химия, 12Б, 463 (1970).

УДК 547.239.2+547.435.1:

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЛИЦИДНЫХ НИТРИЛОВ с O, N и S-СОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

Р. А. КУРОЯН, С. А. МИНАСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

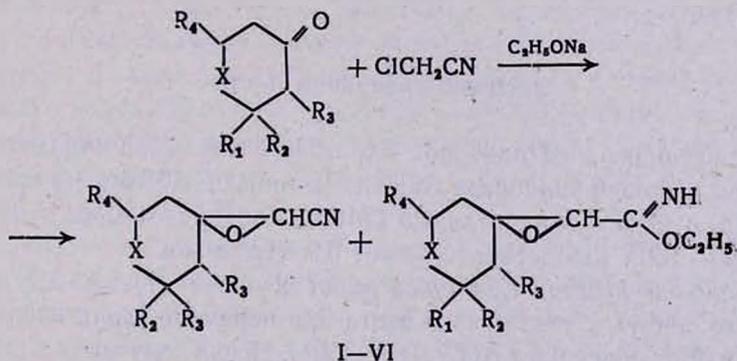
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1974

Конденсацией хлорацетонитрила с O, N и S-содержащими шестичленными 4-кетонами: получены соответствующие глицидные нитрилы гетероциклического ряда, гидрирование которых приводит к  $\gamma$ -аминоспиртам. Обработка глицидных нитрилов хлористым водородом приводит к  $\beta$ -хлор- $\alpha$ -оксинитрилам.

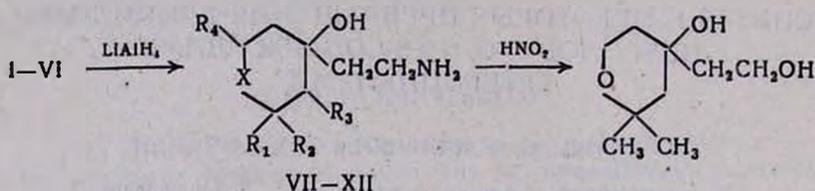
Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

По сравнению с глицидными эфирами глицидные нитрилы относительно мало изучены. Причиной, вероятно, является сравнительная трудность их получения. При использовании металлического натрия O, N, S-содержащие шестичленные гетероциклические 4-кетоны и хлорацетонитрил не дают желаемых результатов, а при использовании этилата натрия получается трудноразделяемая смесь глицидных нитрилов и иминоэфиров с неплохими общими выходами.

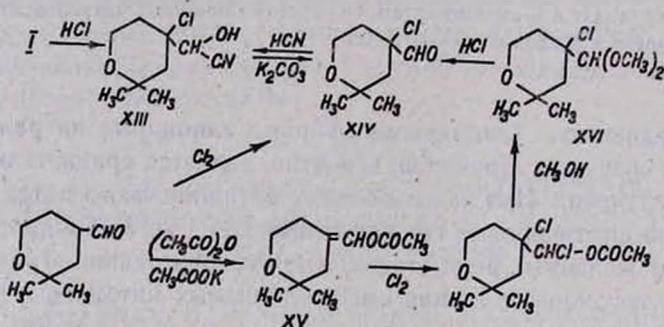


Такое течение реакции установлено Айтером и сотрудниками на примере конденсации  $\beta$ -иона с хлорацетонитрилом [1] и подтверждено нами на наших примерах с помощью масс-спектрометрии, ГЖХ и ИК спектров. В ИК спектрах наблюдаются характерные поглощения нитрильной и иминоэфирной групп (2250 и 1680  $\text{см}^{-1}$ ). По данным ГЖХ, соотношение образующихся нитрилов и иминоэфиров составляет 1:1.

Применением трет. бутилата калия в качестве конденсирующего агента нам удалось получить чистые глицидные нитрилы, правда, с небольшими выходами. При гидрировании I—VI алюмогидридом лития были получены VII—XII, строение которых установлено превращением VII в известный диол [2] диазотированием.



Изучено также взаимодействие I с хлористым водородом. Структура полученного продукта установлена встречным синтезом и образованием хлоральдегида при обработке XIII щелочью по схеме



### Экспериментальная часть

ГЖХ выполнена на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза Silicon elastomer E-301 6% на хроматоне N-AW 0,20—0,25 мм, обработанный ГМСД. Колонка—120×0,3 см, температура 120—150°. Газ-носитель—азот, 0,9—1,2 л/час.

2-Циано-5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан (I). К 200 мл трет. бутилового спирта в токе сухого азота при перемешивании небольшим кусочками добавляют 9,8 г (0,25 г-ат) калия. После получения алкоголята при комнатной температуре медленно добавляют смесь, приготовленную из 32 г (0,25 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она и 18,8 г (0,25 моля) хлорацетонитрила, поддерживая температуру в пределах 18—22°. Перемешивание продолжают еще 4—5 час., трет. бутиловый спирт отгоняют, оставшуюся массу растворяют в 40 мл воды и трижды экстрагируют эфиром порциями по 150 мл, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Получают 15,3 г (36,6%) I. Остальные глицидные нитрилы получены аналогично, выходы и некоторые физико-химические константы приведены в табл. 1.

Аналогично проведены опыты с использованием этилата натрия.

Определены молекулярные веса нитрила I и соответствующего иминоэфира методом масс-спектрометрии, равные 167 и 213 м/е.

**2,2-Диметил-4-окси-4-(β-аминоэтил)тетрагидропиран (VII).** К охлажденному раствору 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 100 мл абс. эфира прикалывают раствор 8,35 г (0,05 моля) I в 20 мл эфира. По окончании реакции при интенсивном перемешивании, продолжая охлаждение реакционной массы, последовательно прибавляют 4 мл воды, 4 мл 15% раствора едкого натра и 12 мл воды. Эфирный раствор сливают с белого осадка, осадок несколько раз промывают эфиром, эфирные растворы объединяют, сушат над сульфатом магния, отгоняют эфир, затем в вакууме перегоняют аминоспирт. Выход 6,35 г (73,4%), т. кип. 115—7°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4870. Выходы и некоторые физико-химические константы остальных аминоспиртов приведены в табл. 2.

**2,2-Диметил-4-окси-4-(β-оксиэтил)тетрагидропиран.** К смеси 3,5 г (0,02 моля) VII, 1,3 мл уксусной кислоты и 14 мл воды при комнатной температуре и энергичном перемешивании медленно добавляют раствор, приготовленный из 1,6 г азотистокислого натрия и 7 мл воды, затем 0,5 часа нагревают на водяной бане, охлаждают, нейтрализуют раствором соды, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 1,2 г (34,5%), т. кип. 150—54°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4800.

**2,2-Диметил-4-ацетоксиметилтетрагидропиран (XV).** Смесь 24,1 г (0,17 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана, 40 г (0,4 моля) уксусного ангидрида и 3,3 г (0,034 моля) уксуснокислого калия нагревают при 145—150° 1,5 часа, дают охладиться, переносят в делительную воронку и 3 раза промывают теплой водой для удаления избытка уксусного ангидрида, а затем 5% раствором соды, трижды экстрагируют эфиром, эфирные экстракты соединяют и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 15,8 г (50,4%), т. кип. 106—9°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4670. Найдено %: С 64,86; Н 8,91.  $C_{10}H_{16}O_3$ . Вычислено %: С 65,19; Н 8,75.

**2,2-Диметил-4-хлор-4-диметоксиметилтетрагидропиран (XVI).** Через смесь 12,4 г (0,067 моля) XV и 70 мл  $CCl_4$  при 0° пропускают рассчитанное количество газообразного хлора. Затем прибавляют 40 мл безводного метанола. Через 3 дня смесь разбавляют 130 мл воды и отделившееся масло (нижний слой) промывают 10 мл 5% раствора соды. После отгонки четыреххлористого углерода и образовавшегося метилового эфира уксусной кислоты остаток перегоняют в вакууме. Выход 9,3 г (62,0%), т. кип. 115—9°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4590. Найдено %: С 53,66; Н 8,91; Cl 15,54.  $C_{10}H_{16}ClO_3$ . Вычислено %: С 53,93; Н 8,60; Cl 15,92.

Таблица 1

## Глицидные нитрилы I—VI

X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	А н а л и з, %							
								C		H		N		S	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	36,6	90—93/3	1,4650	64,42	64,64	8,17	7,84	8,42	8,38		
O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	31,2	92—94/2	1,4680	66,63	66,27	7,95	8,34	8,05	7,73		
CH <sub>3</sub> —N	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	35,7	96—99/2	1,4750	67,05	66,63	8,94	8,95	15,50	15,54		
CH <sub>3</sub> —N	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	31,3	91—94/1	1,4790	67,93	68,00	9,82	9,34	14,28	14,42		
S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	28,7	111—114/3	1,5020	59,21	58,98	7,02	7,15	7,12	7,64	17,81	17,49
S	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	33,4	114—117/3	1,5050	59,14	58,98	7,31	7,15	7,28	7,64	17,93	17,49

Таблица 2

## Аминоспирты VII—XII

X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	А н а л и з, %								Оксалат
								C		H		N		S		т. пл., °С
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	73,4	115—118/5	1,4870	62,63	62,39	10,90	11,05	8,13	8,08			96
O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	56,5	119—122/4	1,4860	64,47	64,13	11,25	11,30	7,14	7,48			80—81
CH <sub>3</sub> —N	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	47,8	122—124/4	1,4980	64,48	64,47	12,00	11,90	15,30	15,04			146—148**
CH <sub>3</sub> —N	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	47,1	125—128/3	1,5020	65,58	65,95	12,31	12,08	13,48	13,98			150—152**
S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	50,7	128—130/3	1,5280	57,48	57,10	10,56	10,70	7,46	7,40	16,79	16,94	84—85
S	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	51,3	104—105*	—	57,45	57,10	10,44	10,70	7,62	7,40	16,60	16,94	130—132

\* Т. пл.

\*\* Гидрохлорид.

**2,2-Диметил-4-хлор-4-формилтетрагидропиран (XIV).** а) В перегонную колбу помещают 7,8 г (0,035 моля) XVI и 6 мл 37% соляной кислоты и отгоняют образовавшийся метанол. Перегонку продолжают до достижения температуры 90°, затем дистиллят и остаток соединяют, приливают к 15 мл воды, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 5,2 г (84,9%), т. кип. 82—4°/11 мм;  $n_D^{20}$  1,4660. Найдено %: С 53,97; Н 7,28; Cl 20,23.  $C_8H_{13}ClO_2$ . Вычислено %: С 54,39; Н 7,42; Cl 20,07. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 203°. Найдено %: N 15,38;  $C_{14}H_{17}N_4ClO_5$ . Вычислено %: N 15,70.

б) Через раствор 4,2 г (0,025 моля) I в 25 мл сухого эфира, охлажденного до 10—15°, в течение часа пропускают ток сухого хлористого водорода, затем смесь при комнатной температуре обрабатывают 50% раствором поташа до нейтральной реакции, экстрагируют эфиром 2—3 раза. Эфирные вытяжки соединяют и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 1,2 г (27,3%), т. кип. 76—78°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4660, остальная масса при перегонке разлагается. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 203°.

в) Через раствор 4 г (0,028 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана в 20 мл  $CCl_4$  при 5—10° в течение 1 часа пропускают небольшой избыток газообразного хлора. После отгонки четыреххлористого углерода остаток перегоняют в вакууме. Выход 2,6 г (53,0%), т. кип. 89—93°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4660. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 203°.

**2,2-Диметил-4-хлор-4-(1'-окси-1'-цианометил)тетрагидропиран (XIII).**

а) К смеси 4,5 г (0,0255 моля) XIV и 10 мл 40% раствора бисульфита натрия при 0° и перемешивании прикалывают раствор 1,66 г цианистого калия в 8 мл воды, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 0—5°. Перемешивание продолжают еще 1 час, реакционную смесь насыщают поваренной солью и 4 раза экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки соединяют и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 3,5 г (67,3%), т. кип. 150—52°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,4910. Найдено %: С 53,50; Н 6,88; N 7,14; Cl 16,96.  $C_9H_{14}NClO_2$ . Вычислено %: С 53,07; Н 6,93; N 6,88; Cl 17,41.

б) Через раствор 6 г (0,036 моля) I в 40 мл абс. эфира при 5—10° в течение 1,5 часа пропускают ток сухого хлористого водорода, затем смесь охлаждают ниже 0°, нейтрализуют 10% раствором поташа, насыщают поваренной солью и обрабатывают обычным способом. Выход 4,4 г (60,3%), т. кип. 135—8°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4910. Найдено %: С 53,21; Н 7,08; N 6,62; Cl 17,33.  $C_9H_{14}NClO_2$ . Вычислено %: С 53,07; Н 6,93; N 6,88; Cl 17,41.

Чистота и идентичность веществ, полученных обоими методами, определены ТСХ,  $Al_2O_3$  II степени активности, эфир—петр. эфир, 5:1.

O, N, S-ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿԵՐՈՎ ԳԼԻՑԻԴԱՅԻՆ  
ՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

O, N, S-Պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ կետոնների և քլորացետոնիտրիլի փոխազդեցությունից կալիումի երր.-բութիլատի կամ նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ ստացված են վեցանդամանի հետերոցիկլիկ տեղակալիչներ պարունակող գլիցիդային նիտրիլներ (I—VI), որոնք լիթիումի ալյումահիդրիդի օդնությամբ փոխարկվել են համապատասխան  $\gamma$ -ամինասպիրտների, ծուլց է տրվել, որ 2-ցիանո-5,5-դիմեթիլ-1,6 դիօքսասպիրո [2, 5] օկտանի նիտրային լուծույթի և չոր քլորաջրածնի փոխազդեցությունից ստացվում է 2,2-դիմեթիլ-4-քլոր-4-(1'-օքսի-1'-ցիանոմեթիլ)տետրահիդրոպիրան.

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATION OF GLYCIDIC  
NITRILES OF SIX MEMBERED HETEROCYCLIC COMPOUNDS  
CONTAINING O, N and S

R. H. KUROYAN, S. A. MINASSIAN and S. H. VARTANIAN

Condensation of chloroacetonitrile with six-membered heterocyclic 4-ketones containing O, N and S leads to the corresponding glycidic nitriles. Reduction of the latter with  $\text{LiAlH}_4$  leads to the formation of  $\gamma$ -aminoalcohols, and treatment with hydrogen chloride the corresponding  $\beta$ -chloro- $\alpha$ -hydroxynitriles are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Etter, E. Truschett, H. Oedtger, *Angew. Chem.*, 72, 948 (1960).
2. P. A. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, *Арм. хим. ж.*, 28, 141 (1975).

УДК 541.63+542.91+547.822.3+543.51

## КОНФОРМАЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В РЯДУ ПИПЕРИДИНОВ

А. О. ТОСУНЯН, В. Н. МАДАКЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 16 VII 1973

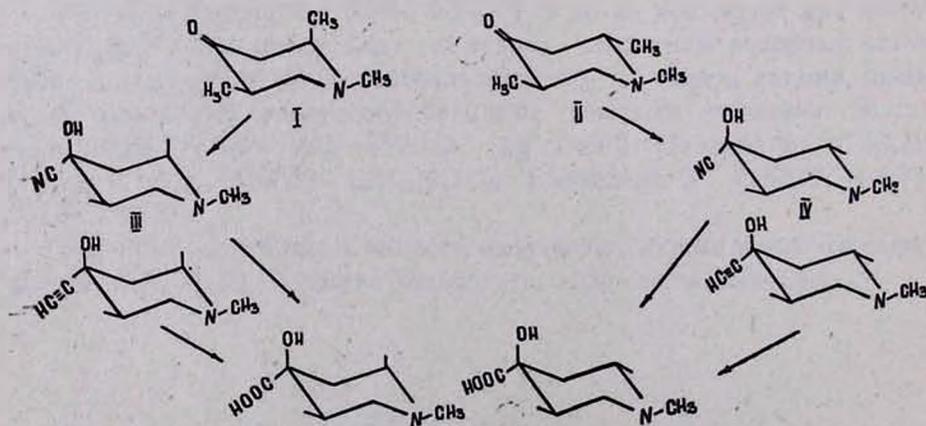
Исходя из *цис*- и *транс*-1,2,5-триметил-4-пиперидонов (I, II) получены соответственно *цис*- и *транс*-1,2,5-триметил-4-окси-4-цианопиперидины (III, IV), 1,2,5-триметил-4-спирогидантоино-5-пиперидины (V, VI), 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианопиперидины (VII, VIII), метиловые эфиры 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты (IX, X) и 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновые кислоты (XI, XII).

С помощью ГЖХ, ТСХ, масс-спектрометрии и химических корреляций определены конфигурации этих соединений.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 9.

В настоящей работе изучена конфигурация геометрических изомеров 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты [1]. Нами разделены *цис*- и *транс*-1,2,5-триметил-4-пиперидоны (I, II) по известной прописи, в которой указано, что в *цис*-форме метильные группы находятся в положениях 2 и 5 (ea), а в *транс*-форме—в (ee) [2]. Известно, что при переводе пиперидона в его производные конфигурация цикла остается нетронутой [3].

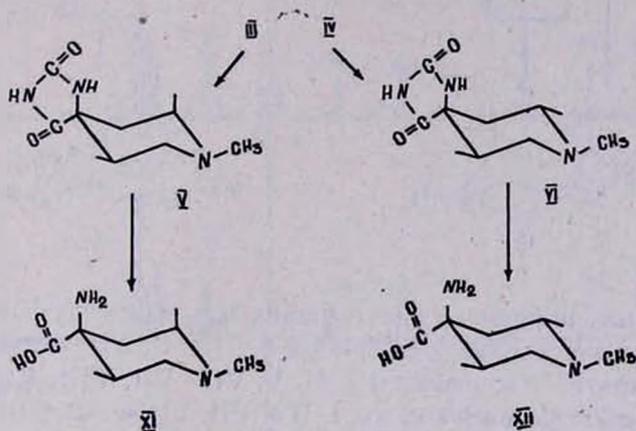
Исходя из вышесказанного можно принять, что при синтезе оксинитрилов из *цис*- и *транс*-пиперидонов (I, II) получаются *цис*- и *транс*-оксинитрилы III, IV [4], соответственно. Пространственное строение стереоизомерных оксинитрилов III, IV установлено на основании их конфигуративной связи с ацетиленовыми спиртами и образующимися из них стереоизомерными оксикислотами [5].



Хроматографирование III, IV на бумаге FN I восходящим методом при комнатной температуре показало чистоту этих соединений.

Взаимодействием III, IV с карбонатом аммония в водной среде получены *цис*- и *транс*-гидантоины (V, VI). Так как в исходных оксинитрилах III, IV OH аксиальна, то в результате перехода к гидантоинам V, VI OH замещается NH группой в аксиальном положении, а C=O группа—в экваториальном [6]. Чистота двух изомерных гидантоинов проверена ТСХ.

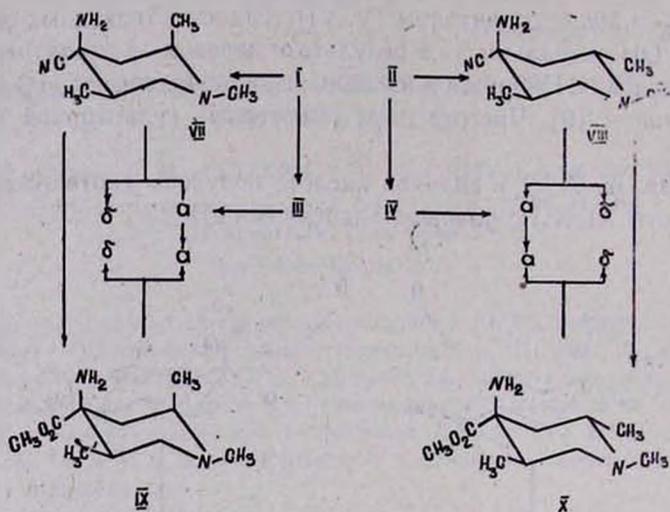
Гидролизом V, VI в соляной кислоте получены соответствующие  $\alpha$ -аминокислоты XI, XII с разными значениями рН.



С другой стороны, взаимодействием исходных пиперидинов I, II с хлористым аммонием и цианистым калием одновременно (по Зелинскому-Стадникову) были получены два эписмерных 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианопиперидина (VII, VIII). С помощью ТСХ нам удалось выделить две фракции из каждого стереоизомера (VII, а б) и (VIII, а, б). Для корреляции конфигурации последних синтез аммонитрилов VII, VIII проведен другим способом—пропусканием тока аммиака через метанольные растворы III, IV при 60°. С помощью ГЖХ установлено, что *транс*-изомер является индивидуальным продуктом, а *цис*-содержит 12% *транс*-изомера. С помощью ТСХ показано, что VII, VIII, полученные последним методом, идентичны VII а и VIII а, полученным первым методом. Т. пл. ликратов VII и VIIа, VIII и VIIIа совпадают. Таким образом, показано, что NH<sub>2</sub> группа в VIIа, VIIIа—аксиальная.

Алкоголизом VII, VIII в метиловом спирте, насыщенном хлористым водородом [7], получены метиловые эфиры 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты (IX, X). Аналогично вышеописанному и в этом случае выделены две фракции из каждого стереоизомера (IXа, б) и (Xа, б). Показано, что IXа идентичен сложному эфиру, полученному при алкоголизе VIIа, а Xа—VIIIа. С помощью ГЖХ показано, что соотношение IXа и IXб составляет 75:25, а Xа и Xб—70:30.

Гидролизом IXа и Xа получены  $\alpha$ -аминокислоты XI, XII с  $\text{NH}_2$  группой в аксиальном положении.



Нами сделана попытка идентифицировать масс-спектрометрическим методом синтезированные конформеры по  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_5$  положениям [8].

Были сняты масс-спектры I, II, V, VI и VII, VIII. Как видно из рис. 1, масс-спектры конформеров I, II и VII, VIII качественно одинаковы, что говорит об их незначительной энергетической разнице. Однако при переходе к гидантоинам V, VI энергетическая разность увеличивается настолько, что четко отражается в их масс-спектрах (рис. 2). Действительно, стереохимические различия между V и VI проявляются, главным образом, в уменьшении интенсивности пика молекулярного иона и пика иона с  $\text{M}-15$  при переходе от *транс*-VI к *цис*-V конформеру.

Кроме того, различия в масс-спектрах проявляются в изменении отношения  $\frac{JM^+}{J70}$  и  $\frac{JM^+}{J42}$ . Для *транс*-VI  $\frac{JM^+}{J70} \approx 4$ ,  $\frac{JM^+}{J42} \approx 2$ , а для *цис*-V  $\frac{JM^+}{J70} \approx 50$ ,  $\frac{JM^+}{J42} \approx 40$ .

Известно [9], что пик иона с  $m/e$  70 для 1,2-диметилпиперидона образуется из иона  $\text{M}-15$  при элиминировании молекулы этилена по типу ретродиенового распада. А в случае V и VI ион с  $m/e$  70 образуется при элиминировании замещенного этилена.

Ион с  $m/e$  42 имеет структуру  $\text{C}=\text{N}^+=\text{CH}_2$  [8]. Масс-спектры V, VI были сняты многократно, при этом колебания относительной интенсивности пиков ионов  $\text{M}^+$ ,  $\text{M}-15$ ,  $m/e$  70 и  $m/e$  42 составляют примерно 5—10%. Таким образом, качественные отличия масс-спектров позволяют уверенно и однозначно различить V от VI.

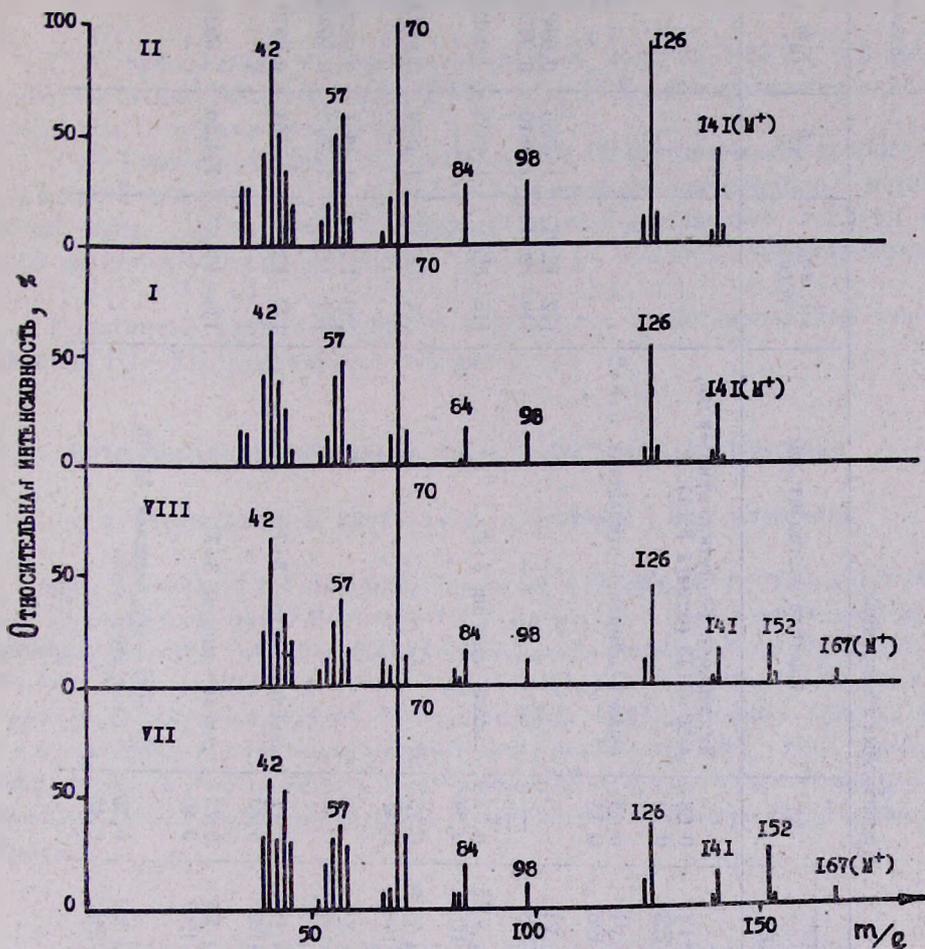


Рис. 1.

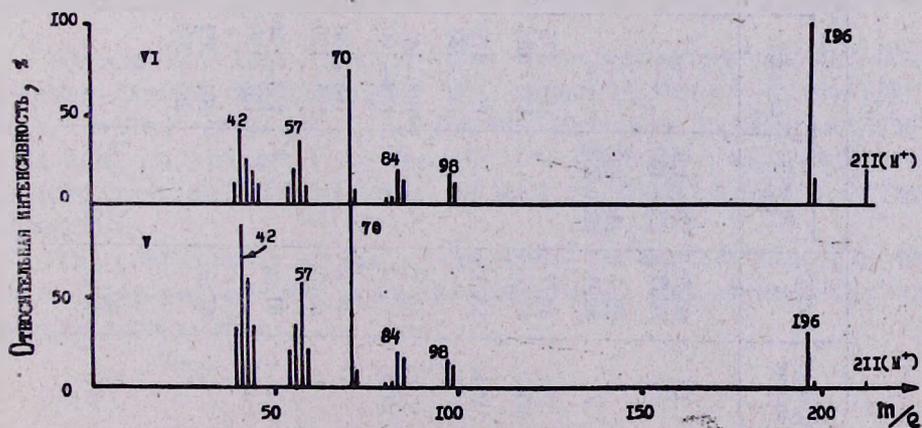


Рис. 2.

Таблица

## Производные пиперидина

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С			R <sub>F</sub>	Система растворителей	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
		соединения	пикрата	пробы смешения					
III	86,5	124—125	—	III и IV	0,68	амилспирт-ди-н-бутил. эфир—вода, 80:7:13 (бумага FN 1)	—	—	—
IV	70,3	129—130	—	122—123	0,75		—	—	—
V	98,7	234—235	—	V и VI	0,48	гексан—пиридин—этилацетат, 5:8:2	—	—	—
VII	89,4	263—264	—	195—196	0,75		—	—	—
VII	34,7	—	174—175	VII и VIII	—	—	122—123/11	1,4830	0,9943
VIII	31,7	—	183—184	162—163*	—	—	119—120/10	1,4810	0,9874
VIIa	55,1	—	178—179	VIIa и VIIб	0,87	гексан—ацетон, 3:7	116—117/8	1,4845	0,9912
VIIб	—	—	182—183	174—175*	0,54		—	—	—
VIIIa	50,5	—	186—187	VIIIa и VIIIб	0,75	" "	124—125/9	1,4850	0,9922
VIIIб	—	—	189—190	183—184*	0,47		—	—	—
IX	44,7	—	188—189	IX и X	—	" "	130—132/19	1,4661	0,9886
X	53,6	—	195—196	183—184*	—		131—132/18	1,4672	0,9903
IXa	61,0	—	193—194	IXa и IXб	0,77	гексан—ацетон, 3:7	127—128/18	1,4654	0,9912
IXб	—	—	197—198	188—189*	0,33		—	—	—
Xa	57,6	—	201—202	Xa и Xб	0,73	гексан—ацетон, 3:7	134—135/18	1,4710	0,9924
Xб	—	—	207—208	195—196*	0,40		—	—	—
X	55,3	308—309	—	XI и XII	0,55	бутанол — 3%, аммиак, 35:15 силикагель—гипс	—	—	—
XII	51,4	324—325	—	244—245*	0,48		—	—	—

\* Пикратов.

## Экспериментальная часть

ГЖХ проводилась на «Хром-2», стальная колонка, 185 см, d 6 мм, хроматон N-AW DMCS siliconic XE-60—5%. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности.

1,2,5-Триметил-4-окси-4-цианоиперидин, 1,2,5-триметил-4-спироги-дантоино-5-пиперидин, 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианоиперидин, метиловый эфир 1,2,5-триметил-4-аминоиперидин-4-карбоновой кислоты и 1,2,5-триметил-4-аминоиперидин-4-карбоновая кислота синтезированы по [1] и [7].

Константы, характеризующие конформеры синтезированных соединений III—XII, приведены в таблице.

## ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ԼԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ ՊԻՊԵՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ

Հ. Հ. ԹՈՍՍՈՆԻԱՆ, Վ. Ն. ՄԱԴԱԿԻԱՆ, Բ. Հ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

ցիս- և տրանս-1,2,5-Տրիմեթիլ-4-պիպերիդոններից (I, II) ստացված են համապատասխան ցիս- և տրանս-1,2,5-տրիմեթիլ-4-օքսի-4-ցիանպիպերիդիններ (III, IV), 1,2,5-տրիմեթիլ-4-սպիրոհիդանտոին-5-պիպերիդիններ (V, VI), 1,2,5-տրիմեթիլ-4-ամինո-4-ցիանպիպերիդիններ (VII, VIII), 1,2,5-տրիմեթիլ-4-ամինոպիպերիդին-4-կարբոնաթթվի մեթիլ էսթերներ (IX, X) և 1,2,5-տրիմեթիլ-4-ամինապիպերիդին-4-կարբոնաթթուներ (XI, XII), որոնց կոնֆորմացիան հաստատված է գազ-հեղուկային և նրբաշերտ քրոմատագրաֆիաների, մասս-սպեկտրոմետրիայի և քիմիական փոխարկումների օգնությամբ:

## CONFORMATION STUDIES IN THE PYPERIDINE SERIES

H. H. TOSSUNIAN, V. N. MADAKIAN, R. H. MIRZOYAN and S. H. VARTANIAN

*Cis* and *trans* 1,2,5-trimethyl-oxy-4-cyanopyperidines 1,2,5-trimethyl-4-spirohydantoino-5-pyperidines 1,2,5-trimethyl-4-amino-4-cyanopyperidines, methyl esters of 1,2,5-trimethyl-4-aminopyperidine-4-carbonic acids and 1,2,5-trimethyl-4-aminopyperidine-4-carbonic acids have been obtained from the corresponding *cis* and *trans* 1,2,5-trimethyl-4-piperidones.

The configuration of these compounds has been confirmed by the aid of liquid-gas and thin layer chromatography, mass-spectrometry and chemical correlation.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, В. Н. Мадакян, Арм. хим. ж., 25, 163 (1971).
2. И. Н. Назаров, Н. И. Швецов, Изв. АН СССР, 1959, 2161.
3. Н. И. Швецов, В. Ф. Кучеров, ДАН СССР, 126, 1017 (1959).
4. И. Н. Назаров, В. В. Унковский, ЖОХ, 26, 3181 (1956).
5. И. Н. Назаров, В. В. Унковский, И. А. Мохир, Г. С. Гусакова, ЖОХ, 29, 2292 (1959).
6. G. Hajdukovic, M. G. Regnier, M. L. Martin, С. г., 272, 330 (1971); С. г., 268, 1887 (1969).
7. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, М. Р. Багдасарян, В. Н. Мадакян, Арм. хим. ж., 27, 417 (1974).
8. Н. С. Вульфсон, В. И. Зарецкий, В. Л. Содовская, С. Н. Ананченко, И. В. Торгов, ДАН, 158, 385 (1964).
9. Р. А. Хмельницкий, Н. А. Ключев, С. В. Никитина, А. И. Виноградова, ЖОрХ, 7, 391 (1971); A. M. Duffield, H. Budzkievicz, D. H. Williams, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 87, 810 (1965).

УДК 547.772+547.323+547.81

СИНТЕЗ 6,6-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНО(4,3-с)ПИРАЗОЛА  
 И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

А. С. НОРАВЯН, Ш. П. МАМБРЕЯН и С. А. ВАРТАНЯН

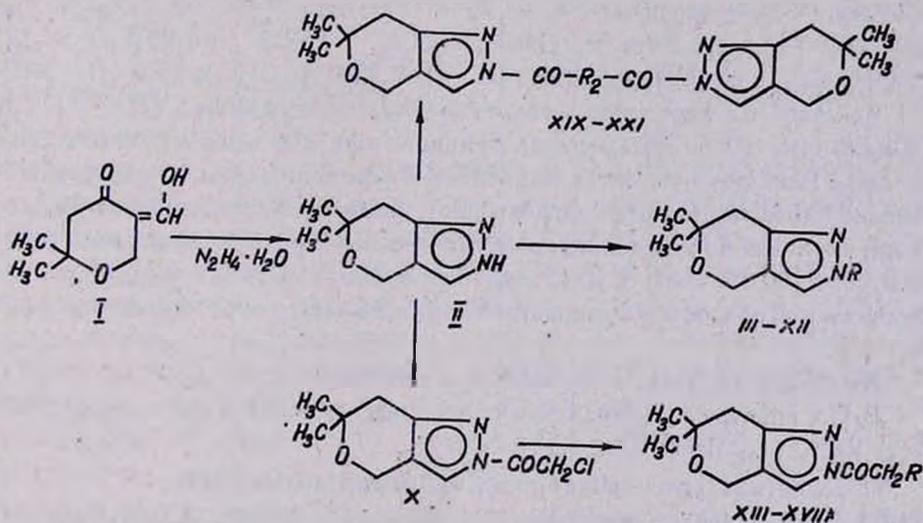
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1974

Синтезированы 6,6-диметилтетрагидропирано(4,3-с)пиразол и некоторые его производные.

Табл. 1, библи. ссылок 1.

В настоящей работе осуществлен синтез 6,6-диметилтетрагидропирано(4,3-с)пиразола (II) взаимодействием 2,2-диметил-5-оксиметилтетрагидропиран-4-она (I) с гидразингидратом.



III, R=COCH<sub>3</sub>; IV, R=COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; V, R=COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; VI, R=COOCH<sub>3</sub>;

VII, R=CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>; VIII, R=CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IX, R=CH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;

X, R=COCH<sub>2</sub>Cl; XI, R=COCHClCH<sub>2</sub>Cl; XII, R=COCHBrCH<sub>2</sub>Cl;

XIII, R=NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; XIV, R=NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XV, R=N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; XVI, R=N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>;

XVII, R = ; XVIII, R = ; XIX, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; XX, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

XXI, R<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Взаимодействием II с хлорангидридами одноосновных и двухосновных кислот получены амиды III—V и диамида XX, XXI, с метиловым эфиром хлоругольной, метиловым и этиловым эфирами хлоруксусной кислот—VI—VIII.

Взаимодействием II с фениламидом хлоруксусной кислоты получен IX. С хлорангидридами хлоруксусной,  $\alpha,\beta$ -дихлор- $\alpha$ -бром- $\beta$ -хлорпропионовых кислот II образует X—XII. X с первичными и вторичными аминами дает аминокамиды XIII—XVIII.

Попытки гидрировать амиды III—V, IX; XIV—XVIII не удалась, при этом идет расщепление цикла.

### Экспериментальная часть

*6,6-Диметилтетрагидропирано(4,3-с)пиразол (II)*. К 8,24 г (0,04 моля) кетоальдегида I, растворенного в 50 мл абс. бензола, постепенно прибавляют 2 г (0,04 моля) тидразингидрата. Для завершения реакции смесь нагревают 0,5—1 час при 90—95°. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,9 г (72,2%) вещества II с т. кип. 168°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5200. При стоянии кристаллизуется, т. пл. 39—40°. Найдено %: С 62,87; Н 8,46; N 18,33.  $C_8H_{12}N_2O$ . Вычислено %: С 63,12; Н 7,94; N 18,40. Т. пл. гидрохлорида 154—155°.  $M = 152$  м/е. В ИК спектре найдены полосы поглощения в областях  $\nu_{C-C}$  1610;  $\nu_{C-N}$  1670;  $\nu_{NH}$  3100—3200  $cm^{-1}$ . Спектр ПМР: ( $CCl_2$ , ТМС):  $\rho$  1,25 [6H( $CH_3$ )<sub>2</sub>], 2,6 (2H,  $CH_2$  в цикле), 4,62 (2H, OCH<sub>2</sub>), 7,22 (1H, CHO), 12,2 (1H, NH).

*6,6-Диметилтетрагидропирано(4,3-с)пиразолиламида (III—V)*. К 0,1 моля II в 100 мл абс. бензола прикапывают 0,05 моля хлорангидрида кислоты. Реакционную смесь кипятят при перемешивании 10—16 час. Образовавшийся осадок отфильтровывают, фильтрат обрабатывают 5% соляной кислотой до кислой реакции, промывают 2 раза по 30 мл 10% раствора соды, 50 мл воды. Сушат над сернокислым магнием и после отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира.

Выходы и константы приведены в таблице.

В ИК спектре найдены полосы поглощения в областях  $\nu_{C=C}$  1620,  $\nu_{C=N}$  1670,  $\nu_{C=O}$  1650  $cm^{-1}$ .

*6,6-Диметилтетрагидропирано(4,3-с)пиразолилдиамида (XIX—XXI)*. Из 0,1 моля II, 0,1 моля пиридина, 200 мл абс. бензола и 0,05 моля дихлорангидрида вышеописанным способом получают диамида двухосновных кислот XIX—XXI. Константы приведены в таблице. В ИК спектре найдены полосы поглощения в областях  $\nu_{C=C}$  1620,  $\nu_{C=N}$  1670,  $\nu_{C=O}$  1650  $cm^{-1}$ .

*Эфиры VI—VIII*. 0,2 моля II и 0,25 моля метилового эфира угольной (метиловую или этилового эфира хлоругольной) кислоты нагревают в бензоле при 65—70° 4 часа. После охлаждения раствор подкисляют 50 мл 2 н раствора соляной кислоты и экстрагируют эфиром. Водный слой под-

щелачивают до щелочной реакции и экстрагируют. Эфирные вытяжки сушат над сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняют или перекристаллизовывают из петролейного эфира. Константы приведены в таблице. В ИК спектре найдены полосы поглощения в областях  $\nu_{C=O}$  1750,  $\nu_{C=C}$  1610  $cm^{-1}$ . В ПМР спектре VII ( $CCl_4$ , TMC):  $\rho$  1,21 (6H,  $(CH_3)_3$ ), 2,48 (2H,  $CH_2$  в цикле), 4,68 (2H,  $CH_2CO$ ), 7,2 (1H, CH).

Таблица 1

## Производные пиразола

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм т. пл., °C	$n_D^{20}$	А н а л и з, %					
				найденно			вычислено		
				C	H	N	C	H	N
$COCH_3$	81,5	71—72	—	61,41	7,50	14,21	61,85	7,21	14,64
$COC_2H_5$	79,1	82—83	—	62,83	7,66	13,84	63,41	7,74	13,46
$COC_4H_9$	83,4	75—76	—	60,90	5,34	11,29	61,03	5,55	10,81
$COOCH_3$	69,7	107—107,5	—	56,78	6,19	13,70	57,14	6,66	13,33
$CH_2COOCH_3$	55,1	175/10	1,5090	53,81	6,14	11,22	54,16	6,66	11,66
$CH_2COOC_2H_5$	52,5	154/5	1,5094	53,70	6,23	10,87	53,56	6,42	11,02
$CH_2CONHC_4H_9$	50,5	101—102	—	63,69	6,32	14,46	63,87	6,66	14,61
$COCHClCH_2Cl$	69,2	134—135	—	—	—	10,01	47,65	5,05	10,10
$COCHBrCH_2Cl$	71,2	176—177	—	—	—	Cl 25,54 9,03 Br 25,0	40,96	4,37	Cl 25,27 8,65 Br 24,80
$COCH_2NHC_4H_9$	71,8	176—179/3	1,4930	63,64	8,44	15,76	63,43	8,67	15,81
$COCH_2NHC(CH_3)_3$	66,6	192—193/5	1,500	62,99	8,53	15,23	63,43	8,67	15,81
$COCH_2N(C_2H_5)_2$	77,4	175—177/3	1,5030	63,13	8,24	15,44	63,43	8,67	15,81
$CHCH_2N(C_4H_9)_2$	63,9	193—195/3	1,4952	63,79	10,05	13,21	64,16	9,65	13,08
$COCH_2N(CH_2)_4O$	60,6	195—199/5	1,5030	60,43	7,76	14,69	60,21	7,53	15,08
$COCH_2N(CH_2)_3$	65,9	205—206/5	1,5010	65,19	8,38	15,53	64,98	8,26	15,16
$COCH_2CH_2CO-R_1$	61,8	159—160	—	62,87	6,23	15,09	63,43	6,73	14,46
$CO(CH_2)_4CO-R_1$	53,9	169—170	—	64,12	7,04	12,91	63,77	7,27	13,52
$COC_4H_9-CO-R_1$	66,5	157	—	66,13	5,18	11,80	66,33	5,52	12,28

*Пиразолиламид IX.* Из 0,1 моля II и 0,1 моля фениламида хлоруксусной кислоты вышеописанным способом получают IX, константы которых приведены в таблице,  $M=281$  г/моль. В ИК спектре найдены полосы поглощения  $\nu_{C=C}$  1600,  $\nu_{C=O}$  1650  $cm^{-1}$ .

*6,6-Диметилтетрагидропирано(4,3-с)пиразолиламид хлоруксусной кислоты (X).* К нагретому до 45° раствору 15,2 г (0,1 моля) II, 7,9 г (0,1 моля) пиридина в 250 мл абс. бензола при перемешивании прибавляют 11,3 г (0,1 моля) хлорангидрида хлоруксусной кислоты в 50 мл бензола и нагревают на кипящей водяной бане 8 час. Гидрохлорид пиридина

фильтруют, фильтрат промывают водой, разбавленной (1:10) соляной кислотой, щелочью, снова водой, высушивают над сернокислым магнием и, отогнав растворитель, получают 19,44 г (85,1%) белых кристаллов с т. пл. 145°. Найдено %: С 50,55; Н 6,10; N 12,25; Cl 15,28.  $C_{10}H_{13}ClN_3O_2$ . Вычислено %: С 50,25; Н 5,68; N 12,25; Cl 15,53.  $R_f = 0,31$  (этилацетат—эфир, 1:10);  $R_f = 0,35$  (гексан—эфир, 1:10). В ИК спектре найдены полосы поглощения в областях  $\nu_{C-C}$  1620;  $\nu_{C=O}$  1650;  $\nu_{\text{сони}}$  1660  $см^{-1}$ . ПМР спектр ( $CDCl_3$ ; ТМС):  $\rho$  1,25 [6H,  $(CH_3)_2$ ], 3,01 (2H,  $CH_2$  в цикле), 4,62 (2H,  $CH_2$ ), 4,9 (2H,  $CH_2Cl$ ), 7,5 (1H, CH).

*6,6-Диметилтетрагидропиразо(4,3-с)пиразолиламиды  $\alpha$ -бром- $\beta$ -хлор- и  $\alpha, \beta$ -дихлорпропионовых кислот XI—XII.* Из 0,1 моля пиразола, 0,1 моля пиридина, 0,1 моля хлорангидрида  $\alpha, \beta$ -дихлор- или  $\alpha$ -бром- $\beta$ -хлорпропионовой кислоты в абс. бензоле вышеописанным способом получают амиды XI, XII, константы которых приведены в таблице.  $M_{XI} = 227$  м/е,  $M_{XII} = 321$ .

*Пиразолиламиды XIII—XVIII.* К 0,05 моля X в 80 мл абс. бензола прибавляют 0,1 моля амина и нагревают 10—12 час. при 90—96°. После охлаждения смесь фильтруют, подкисляют соляной кислотой, снова фильтруют, разлагают поташом и экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт высушивают над сернокислым магнием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Константы приведены в таблице. Определены молекулярные веса методом масс-спектрометрии, равные соответственно для XIV, XV 265, XVI 321, XVII 279, XVIII 277, XX 386 м/е. В ИК спектре найдены полосы поглощения в областях  $\nu_{C-C}$  1620,  $\nu_{C-N}$  1650  $см^{-1}$ . ПМР спектр ( $CCl_4$ , ТМС): XV  $\rho$  1,15 [6H,  $(CH_3)_2$ ], 1,3 [10H,  $(C_2H_5)_2$ ], 2,6 (2H,  $CH_2$  в цикле), 3,3 (2H,  $CH_2O$ ), 4,6 (2H,  $CH_2O$ ), 7,25 (1H, =CH); XVII  $\rho$  1,23 [6H,  $(CH_3)_2$ ], 2,48 (2H,  $CH_2$  в цикле), 3,3 (2H,  $CH_2O$ ), 3,6 [8H,  $(CH_2)_4$ ], 4,61 (2H,  $CH_2CO$ ), 7,2 (1H, =CH); XVIII  $\rho$  1,23 [6H,  $(CH_3)_2$ ], 1,68 [10H,  $(CH_2)_5$ ], 2,6 (2H,  $CH_2$  в цикле), 4,62 (2H,  $CH_2O$ ), 4,88 (2H,  $CH_2O$ ), 7,22 (1H, =CH).

6,6-ԴԻՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱԿԻՊԻՐԱԶՈԼ(4,3-Շ) ՊԻՐԱԶՈԼԻ ՍԻՆԹԵԶԻ  
ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ա. Ս. ՆՈՐՎԱՅԱՆ, Շ. Պ. ՄԱՄԲՐԵՅԱՆ Լ Ս. Հ. ՎԱՐՏԱՆՅԱՆ

2,2-Դիմեթիլ-5-օքսիմեթիլենտետրահիդրո-4-պիրանոնի բազայի վրա սինթեզված է 6,6-դիմեթիլտետրահիդրոպիրանո(4,3-Շ)պիրազոլը և ստացված են վերջինիս մի քանի ածանցյալները՝ ամիդներ, դիամիդներ, եթերներ, ամինոամիդներ:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF  
6,6-DIMETHYLTETRAHYDROPYRANO(4,3-c) PYRAZOLE

A. S. NORAVIAN, Sh. P. MAMBREYAN and S. H. VARTANIAN

6,6-Dimethyltetrahydropyrano (4,3-c) pyrazole has been synthesized from 2,2-dimethyl-5-hydroxymethylenetetrahydropyran-4-one.

The product has been converted into a number of amides III—V, diamides XIX—XXI, esters VI—VIII and aminoamides IX, XIII—XVIII with the purpose of obtaining biologically active compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Норавян, Р. Г. Мирзоян, Ш. П. Мамбреян, А. П. Мкртчян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 581 (1974).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ N'-[β-(4-АЛКОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛ]-  
 БИГУАНИДОВ И 1,3,5-ТРИАЗИНОВ

Т. Р. ОВСЕПЯН, Ю. А. ГЕВОРКЯН, А. А. АРОЯН, Н. С. СТЕПАНЯН  
 и Ж. М. БУНЯТЯН

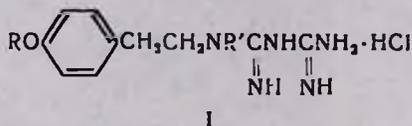
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XI 1973

С целью испытания гипогликемических свойств взаимодействием β-(4-алкоксифенил)этиламина с дициандиамидом синтезированы N'-[β-(4-алкоксифенил)этил]бигуаниды. Циклизацией последних получены соответствующие 1,3,5-триазины. Приведены данные гипогликемического действия полученных и некоторых ранее синтезированных бигуанидов и 1,3,5-триазинов.

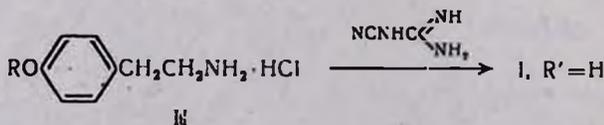
Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 4.

Продолжая исследования в области изыскания новых гипогликемических средств [1], мы предприняли синтез аналогов известного противодиабетического препарата фенформина (диботин), представляющего собой гидрохлорид N'-(β-фенэтил)бигуанида [2], общей формулы I.



R = CH<sub>3</sub>, ... *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R' = H.

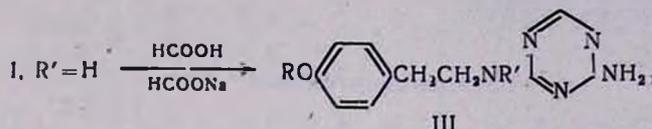
Исходными соединениями служили гидрохлориды β-(4-алкоксифенил)этиламина (II) [3], которые взаимодействием с дициандиамидом были переведены в соответствующие бигуаниды I.



Первоначально был использован метод, примененный американскими исследователями при синтезе фенформина, заключающийся в сплавлении гидрохлорида амина с дициандиамидом при 155—165° [4]. Однако выходы получались низкие (12—17%) и поэтому в дальнейшем реакция проводилась в среде *n*-бутанола при температуре его кипения. Бигуаниды I выделялись с 50—70% выходами и охарактеризовывались в виде

моногидрохлоридов. Действием 40% раствора едкого натра они переводились в свободные основания, а затем и в дигидрохлориды. Их чистота подтверждена методом ТСХ

Далее бигуаниды I в виде оснований вводились в циклизацию с муравьиной кислотой в присутствии формиата натрия



Триазины III выделялись в виде хорошо кристаллизующихся оснований, которые для испытания биологических свойств переводились в гидрохлориды.

Строение III на примере  $R = \text{CH}_3$  доказано масс-спектрометрическим анализом. Распад триазина под действием электронного удара происходит весьма селективно: в его масс-спектре (рис.), кроме молекулярного иона ( $m/e$  245), имеется несколько интенсивных пиков, фрагменты которых подтверждают строение III,  $R = \text{CH}_3$ .

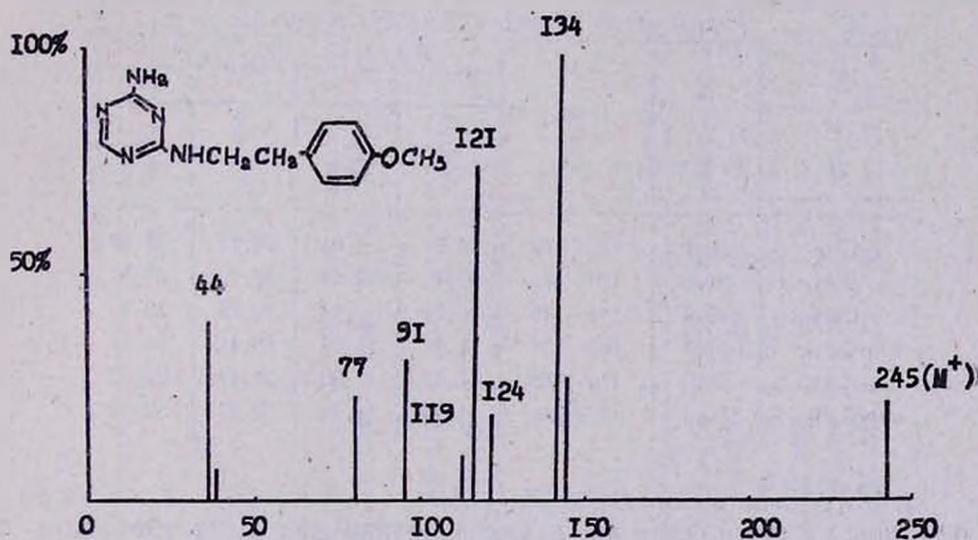


Рис.

Изучение гипогликемических свойств соединений I и III проводилось в сравнении с ранее синтезированными бигуанидами (I,  $R' = \text{CH}_3$ ) и триазидами (III,  $R' = \text{CH}_3$ ), отличающимися наличием метильной группы у  $N'$ -атома. Сахар в крови у крыс определялся по методу, описанному ранее [1].

Наиболее эффективным среди I с  $R' = H$  оказалось соединение, содержащее изопропоксильную группу в бензольном кольце, в дозе 70 мг/кг понижающее содержание сахара в крови на 12,4%. При введении ме-

тильной группы в положение N' бигуанида статистически достоверная гипогликемия наблюдалась только у соединения I с  $R=C_3H_7$ ,  $R'=CH_3$ . Триазины III с  $R'=H$  имели тенденцию к повышению содержания сахара в крови. Триазин III ( $R=C_3H_7$ ,  $R'=CH_3$ ), в отличие от соответствующего бигуанида, обладающего гипогликемической активностью, повышал содержание сахара в крови.

### Экспериментальная часть

Масс-спектр снят на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при температуре напуска  $120^\circ$  и энергии ионизирующих электронов 30 эв.

*Моногидрохлориды N'-[β-(4-алкоксифенил)этил]бигуанидов (I).* Смесь 0,05 моля гидрохлорида II, 4,2 г (0,05 моля) дициандиамида и 10 мл *n*-бутанола кипятилась 8 час. и оставлялась на 2—3 часа. Выпавший осадок отфильтровывался, промывался безводным ацетоном и перекристаллизовывался из изопропилового спирта (табл. 1).

Таблица 1  
Гидрохлориды N'-[β-(4-алкоксифенил)этил]бигуанидов (I)

R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %			
			Cl		N	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	50,1	178—180	12,76	13,04	25,70	25,82
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61,3	180—181	12,40	12,41	24,72	24,51
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	48,0	144—145	11,62	11,82	22,75	23,35
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70,7	163—165	11,81	11,82	23,41	23,35
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	69,5	174—176	11,85	11,30	21,42	22,32
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	54,2	197—198	11,25	11,30	22,02	22,32

*N'*[β-(4-Алкоксифенил)этил]бигуаниды (основания). К раствору 0,02 моля I в 100 мл воды при охлаждении добавлялся 40% раствор едкого натра до полного осаждения основания (рН 9—11). Осадок фильтровался и перекристаллизовывался из этанола.  $R_f$  в пределах 0,57—0,65 на тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе метанол—эфир (1:2), обнаружение—парами йода. Из оснований при обработке спиртовых растворов насыщенным эфирным раствором хлористого водорода получались дигидрохлориды (табл. 2).

*2-Амино-6-[β-(4-алкоксифенил)этил]амино-1,3,5-триазины (III, R'=H).* Смесь 0,01 моля основания бигуанида I,  $R'=H$ , 0,68г (0,01 моля) формиата натрия и 15 мл 85% муравьиной кислоты кипятилась 6 час. Избыток кислоты отгонялся, остаток после добавления 10—15 мл воды

Таблица 2

## Основания, соответствующие I

R	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	А н а л и з, %						Т. пл. гидрохлорида, °C	Cl, %	
				C		H		N			найденно	вычислено
				найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено			
CH <sub>3</sub>	75,6	138—139	0,57	56,66	56,13	6,90	7,28	29,70	29,76	216—218	22,71	23,02
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67,8	145—146	0,58	57,34	57,81	7,90	7,68	28,28	28,09	229—230	22,40	22,02
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	85,3	120—122	0,61	58,90	59,26	7,35	7,65	26,09	26,59	231—233	21,44	21,11
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	87,4	143—145	0,60	58,86	59,26	7,43	7,65	26,31	26,59	218—220	21,03	21,11
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	82,6	133—135	0,63	59,98	60,63	7,51	7,63	25,30	25,24	238—240	—	—
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78,7	128—130	0,65	60,28	60,63	8,06	7,63	25,36	25,24	234—236	—	—

Таблица 3

## Т р и а з и н ы

CH <sub>3</sub>	83,3	165—167	0,63	58,98	58,75	6,37	6,16	28,36	28,55	196—198	11,98	12,59
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84,0	184—186	0,66	59,87	60,20	7,07	6,61	26,67	27,01	203—205	11,83	11,95
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	89,0	189—191	0,67	61,28	61,53	7,42	7,00	26,09	25,63	185—187	10,95	11,13
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	64,2	192—193	0,65	61,36	61,53	7,31	7,00	25,38	25,63	202—204	11,32	11,13
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	58,2	190—192	0,70	62,37	62,70	6,97	7,37	24,70	24,36	199—200	10,84	10,96
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	55,3	135—137	0,72	62,51	62,70	7,40	7,37	24,30	24,36	185—187	10,73	10,96

подщелачивался 20% раствором едкого натра до рН 9—10. Выпавший осадок отфильтровывался, промывался водой, сушился и перекристаллизовывался из этанола (табл. 3). R<sub>f</sub> 0,63—0,72 на тонком слое окиси алюминия, в системе метанол—эфир (1:1), обнаружение—парами йода.

N'-[β-(4-ԱԼԿՕՔՍԻՖՆԵՒԼ)ԷԹԻԼ]ՐԻԳՈՒԱՆԻԴՆԵՐԻ ԵՎ 1,3,5,-  
-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Յ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Ե. Ս. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ  
և Ճ. Մ. ԲՈՒՆԱՏՅԱՆ

Հիպոգլիկեմիկ հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով β-(4-ալկօքսիֆենիլ)էթիլամինների և դիցիանդիամիդի փոխազդմամբ սինթեզված են N'-[β-(4-ալկօքսիֆենիլ)էթիլ]րիգուանիդներ, որոնք ցիկլացվել են համապատասխան 1,3,5-տրիազինների:

## SYNTHESIS OF N'-[β-(4-ALKOXYPHENYL)ETHYL]BIGUANIDES AND 1,3,5-TRIAZINES AND THE STUDY OF THEIR HYPOGLICEMIC ACTION

T. R. HOVSEPIAN, Y. A. GEVORKIAN, H. A. HAROYAN,  
N. S. STEPANIAN and Zh. M. BUNATIAN

For the purposes of studying hypoglycemic properties β-(4-alkoxyphenyl)ethylamines with dicyandiamide the N'-[β-(4-alkoxyphenyl)ethyl]-biguanides have been synthesized the latters being cyclized to the corresponding 1,3,5-triazines. Hypoglycemic action data of these and some reported biguanides and triazines are given.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Овсепян, И. Н. Николаева, Н. О. Степанян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 26, 30 (1973).
2. J. Poteranze, H. Fujty, G. T. Mouratoff, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 95, 193 (1957).
3. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 157 (1961).
4. S. L. Shapiro, V. A. Parrino, L. Freedman, J. Am. Chem. Soc., 81, 2220 (1959).

СИНТЕЗ 2-ОКСО-4-ХЛОР-1,2,3-ОКСАТИАЗОЛА- $\Delta^3$ ,  
 ЕГО 5,5-ДИМЕТИЛПРОИЗВОДНОГО И НЕКОТОРЫЕ ИХ  
 ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. С. МИРЗОЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 22 III 1974

Взаимодействием тионилхлорида с гликонитрилом и ацетонциангидрином синтезируются производные 1,2,3-оксатиазола- $\Delta^3$ . Изучены некоторые превращения полученных соединений.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Как было показано нами ранее [1], циангидрин ацетона с фосгеном образует не цианизопропиловый эфир хлоругольной кислоты, а продукт его внутримолекулярной циклизации—2-оксо-4-хлор-5,5-диметил-3-оксазолин. Реакции гетероциклизации можно было ожидать и при замене фосгена хлористым тионилом. Согласно [2, 3], под действием хлористого тионила циангидрин ацетона превращается или в соответствующий хлорнитрил, или метакрилонитрил.

Нам удалось показать, что при взаимодействии хлористого тионила с гликонитрилом в абсолютных растворителях (эфир, ацетон,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , петролейный эфир, бензол) при низкой температуре образуется кристаллический продукт, соответствующий, по данным элементного анализа и ИК спектроскопии, соединению I.

Циангидрин же ацетона в несколько видоизмененных условиях превращается в жидкое, разлагающееся при вакуум-перегонке соединение II, имеющее аналогичный с соединением I ИК спектр. По данным ГЖХ, в продуктах реакции хлористого тионила с ацетонциангидрином наряду с соединением II (51,2%) содержится изомерный ему цианизопропилхлорсульфинат.

Соединения I, II обладают выраженной склонностью к реакциям гидролитического расщепления. При этом I превращается в сернистый газ, хлористый аммоний и гликолевую кислоту, а II — в 2,4-диоксо-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (III) и амид  $\alpha$ -оксиизомажляной кислоты:



## Экспериментальная часть

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности; ГЖХ—на приборе «ХЛ-4», колонка 1,8 м × 6 мм, насадка—10% твин-80, 10% силикон на целите-545, температура колонки 100°, газ-носитель—азот 25 мл/мин, скорость ленты 100 мм/мин.

2-Оксо-4-хлор-1,2,3-оксатиазол- $\Delta^3$  (I). Смесь 4,18 г (0,035 моля) тионилхлорида, 2 мл абс. эфира и 2 г (0,035 моля) гликонитрила при —13—14° перемешивалась 1,5—2 часа. Выпавший осадок отфильтровывался и обрабатывался 10 мл абс. эфира. Выход 3,4 г (69,5%), т. пл. 76—78°. Найдено %: Cl 24,98; N 10,11; S 23,29.  $C_2H_2O_2ClNS$ . Вычислено %: Cl 25,5; N 10,04; S 22,93.  $\nu_{C-N}$  1623,  $\nu_{S=O}$  1083  $cm^{-1}$ .

2-Оксо-4-хлор-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазол- $\Delta^3$  (II). К 6 г (0,05 моля) тионилхлорида при перемешивании и охлаждении льдом прикапывалось 4,3 г (0,05 моля) ацетонциангидрина. Смесь перемешивалась при 40—50° 5 час. При той же температуре удалялся под слабым вакуумом не вошедший в реакцию хлористый тионил.

7,8 г полученного продукта и 2 мл элюента (ацетонгексан, 2:3) вводились в стеклянную колонку (H 240 мм, d 10 мм, наполнитель—окись алюминия II степени активности). Из полученных фракций элюент удалялся под слабым вакуумом. Получено: 4 г (51,2%) II;  $d_4^{20}$  1,4820;  $n_D^{20}$  1,4291. Найдено %: Cl 21,64; S 20,01.  $C_4H_6ClNO_2S$ . Вычислено %: Cl 21,2; S 19,1;  $\nu_{C-N}$  1622  $cm^{-1}$  и 1,78 г (22,8%) цианизопропилхлорсульфината,  $d_4^{20}$  1,2602,  $n_D^{20}$  1,4160. Найдено %: Cl 21,02, N 8,41; S 18,97.  $C_4H_6ClNO_2S$ . Вычислено %: Cl 21,2; N 8,37; S 19,1;  $\nu_{C-N}$  2242  $cm^{-1}$ .

Гидролиз 2-оксо-4-хлор-1,2,3-оксатиазола- $\Delta^3$  (I). К 8 мл воды при перемешивании и охлаждении ледяной водой постепенно прибавлено 2,79 г (0,02 моля) I. После получасового охлаждения смесь перемешивалась при комнатной температуре 1 час и на следующий день экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт сушился над прокаленным сернокислым натрием, эфир удалялся. Выход гликолевой кислоты 1 г (65,6%), т. пл. 79—80° [4]. Найдено %: C 31,02; H 4,89.  $C_2H_4O_3$ . Вычислено %: C 31,60; H 5,26. Выпариванием водного слоя получено 0,7 г хлористого аммония. Выделение сернистого газа установлено обесцвечиванием раствора йода.

Аналогично из 3 г (0,018 моля) II получено 0,62 г (67,4%) амида  $\alpha$ -оксиизомасляной кислоты, т. пл. 89—90° [5]. Найдено %: C 46,70; N 13,47.  $C_4H_9O_2N$ . Вычислено %: C 46,6; N 13,61.  $R_f=0,80$  (ацетон—гексан, 1:4).

2,4-Диоксо-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (III). 1,2 г (0,007 моля) II на воздухе оставлено при комнатной температуре около 24 час., затем обработано эфиром и отфильтровано. Выход 0,4 г (37,4%) III, т. пл. 159—160°. Найдено %: S 20,98; N 9,87.  $C_4H_7O_3NS$ . Вычислено %: S 21,47;

N 9,39.  $\nu_{S=O}$  1280,  $\nu_{C=O}$  1700,  $\nu_{NH}$  3220  $cm^{-1}$ .  $R_f = 0,36$  (ацетон—гексан, 1:4).

*Аддукт I с уротропином (IV)*. К 2,4 г (0,017 моля) I в 30 мл абс. хлороформа добавлено 2,45 г (0,017 моля) уротропина. После получасового охлаждения ледяной водой смесь оставлена на 10 дней при комнатной температуре и отфильтрована. Фильтр обработан 10 мл абс. хлороформа. Получено 4,9 г (88,7%) IV, т. пл. 157—158° (с разл.). Найдено %: Cl 12,84; N 24,60; S 11,52.  $C_8H_{14}O_2ClN_5S$ . Вычислено %: Cl 12,34; N 24,35; S 11,13.  $R = 0,6$  (ацетон—гексан, 1:4).

*Взаимодействие I, II с тиомочевинной. Хлористый 2-оксо-1,2,3-окса-тиазолил- $\Delta^3$ -4-тиуроний (V)*. Смесь 1,06 г (0,014 моля) тиомочевинны, 20 мл абс. ацетона и 2 г (0,014 моля) I перемешивалась при комнатной температуре 4 часа, затем была отфильтрована, фильтр промыт 15 мл абс. ацетона. Получено 2,8 г (87,5%) V, т. пл. 51—52°. Найдено %: Cl 16,31; N 20,01; S 30,17.  $C_5H_6ClO_2S_2N_3$ . Вычислено %: Cl 16,45; N 19,54; S 29,75.  $R_f = 0,4$  (ацетон-вода, 47:3).

Аналогично из 2,35 г (0,014 моля) II при 45—50° получено 2,94 г (86,1%) хлористого 2-оксо-5,5-диметил-1,2,3-окса-тиазол- $\Delta^3$ -4-тиурония (VI), т. пл. 148—150°. Найдено %: Cl 14,97; N 17,31; S 27,05.  $C_5H_{10}O_2ClS_2N_3$ . Вычислено %: Cl 14,52; N 17,25; S 26,3.  $R_f = 0,60$ .

*2-Оксо-4-(фениламино)-5,5-диметил-1,2,3-окса-тиазол- $\Delta^3$  (VII)*. К 2 г (0,012 моля) II в 10 мл абс. эфира при перемешивании и охлаждении льдом добавлено 2,22 г (0,024 моля) анилина в 5 мл абс. эфира. После 1,5—2 час. перемешивания при комнатной температуре смесь оставлена на ночь. Продукт реакции отфильтрован и обработан водой (табл.).  $\nu_{C=N}$  1620,  $\nu_{S=O}$  1130,  $\nu_{NH}$  3220 и 3290,  $\nu_{C,H}$  1500, 1560, 3065, 700, 770  $cm^{-1}$ .

*2-Оксо-4-(парахлорфениламино)-5,5-диметил-1,2,3-окса-тиазол- $\Delta^3$  (VIII)*. Аналогично из 3 г (0,024 моля) парахлоранилина и 2 г (0,012 моля) II получен VIII.  $\nu_{C=N}$  1620;  $\nu_{S=O}$  1130,  $\nu_{NH}$  3220 и 3290;  $\nu_{C,H}$  1500, 1560, 3065, 700, 770  $cm^{-1}$ .

*Гидрохлорид 2-оксо-4-(диметиламино)-1,2,3-окса-тиазол- $\Delta^3$  (IX)*. К 3,1 г (0,022 моля) I в 5 мл абс. эфира при охлаждении льдом прибавлено 2,1 г (0,044 моля) диметиламина в 10 мл абс. эфира. После 2-часового перемешивания смесь оставлена на ночь, затем отфильтрована, к фильтрату добавлен эфирный раствор хлористого водорода до прекращения образования мути. Остаток отфильтрован (табл.).

Аналогично получены X—XIII (табл.).

*Гидрохлорид 2-оксо-4-(парахлорфениламино)-1,2,3-окса-тиазола- $\Delta^3$  (XIV)*. Аналогично из 1,4 г (0,01 моля) I и (0,02 моля) парахлоранила получен XIV.  $\nu_{C=N}$  1622,  $\nu_{S=O}$  1093,  $\nu_{NH}$  3379, 3433,  $\nu_{C,H}$  1600, 84 730  $cm^{-1}$ .

Гидрохлориды XV—XVIII получены аналогично (табл.).

*Гидролиз 2-оксо-4-(фениламино)-5,5-диметил-1,2,3-окса-тиазола- $\Delta^3$  (VII)*. К 0,45 г (0,002 моля) VII в 4 мл воды при перемешивании прика-

пано 0,125 г (0,002 моля) едкого кали в 1,5 мл воды. Смесь нагревалась на водяной бане 3,5 часа, затем была отфильтрована. Выпариванием фильтра получено 0,28 г (78,5%) фениламидина  $\alpha$ -оксиизомазляной кислоты, т. пл. 108—109°. Найдено %: N 15,98; C 67,13.  $C_{10}H_{14}ON_2$ . Вычислено %: N 15,85; C 67,75.  $\nu_{C-N}$  1633,  $\nu_{C-H}$  1552;  $\nu_{NH}$  3217 и 3244  $cm^{-1}$ .  $R_f = 0,9$  (ацетон—гексан, 2:3).

Таблица

Оксаминооксатиазолы VII, VIII и их гидрохлориды IX—XVIII

Соединения	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	R <sub>f</sub>	Т. пл., °C	Анализ, %					
							найдено			вычислено		
							Cl	N	S	Cl	N	S
VII	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85,2	0,3	149—150	—	12,30	14,45	—	12,50	14,28
VIII	CH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	73,4	0,4	161—162	13,06	10,54	12,61	13,71	10,81	12,35
IX	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	75,5	0,6	63—64	19,50	15,70	16,89	19,25	15,18	17,35
X	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81,4	0,8	173—174*	17,03	—	15,74	16,65	13,15	15,05
XI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	82,3	—	84	—	13,06	15,52	—	13,17	15,05
XII	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91,0	—	87	—	12,17	13,91	—	11,66	13,3
XIII	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	83,5	—	168—170*	15,71	12,60	—	15,26	12,05	13,75
XIV	H	H	<i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	82,1	0,6	181—182	26,14	10,80	12,46	26,62	10,50	12,01
XV	H	H	<i>m</i> -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	70,1	0,7	159—160	26,45	10,17	12,56	26,62	10,50	12,01
XVI	H	H	<i>o</i> -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	74,4	0,7	195*	26,7	10,64	12,35	26,62	10,50	12,01
XVII	CH <sub>3</sub>	H	<i>m</i> -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	72,5	—	168—170	—	8,89	11,50	24,10	9,49	10,85
XVIII	CH <sub>3</sub>	H	<i>o</i> -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	71,7	—	175—176	24,37	9,12	10,51	24,10	9,49	10,85

\* С разложением; R<sub>f</sub> в системе ацетон—гексан. 1:4.

Анилид  $\alpha$ -оксиизомазляной кислоты. 0,5 г (0,0027 моля) фениламидина  $\alpha$ -оксиизомазляной кислоты, 0,5 мл конц. соляной кислоты и 6,5 мл воды перемешивались 2 часа. После выпаривания воды при комнатной температуре остаток обработан эфиром. Выход 0,49 г (89,20%), т. пл. 130—131° [6]. Найдено %: N 8,13; C 66,87.  $C_{10}H_{13}O_2N$ . Вычислено %: N 7,87; C 67,40.

2-ՕՔՍՈ-4-ՔԼՈՐ-1,2,3-ՕՔՍԱԹԻԱԶՈԼ- $\Delta^3$ -Ը, ԵՐԱ 5,5,-ԴԻՄԵԹԻԼ-ԱՍԱՆՑՑԱԼԸ ԵՎ ԵՐԱՆՑ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԱԹՅԱՆ Ե Ռ. Մ. ՄԻՐՁՈՑԱՆ

Ուսումնասիրվել է թիոնիլքլորիդի ռեակցիան գլիկոլոնիտրիլի և արցտոնցիանհիդրիլի հետ, որը բերել է 2-օքսո-4-քլոր-1,2,3-օքսաթիազոլ- $\Delta^3$ -ածանցյալների առաջացման:

Կատարվել են վերջիններիս մի շարք փոխարկումներ:

THE SYNTHESIS OF 2-OXO-4-CHLORO-1,2,3-OXATHIAZOLE- $\Delta^3$   
AND ITS 5,5-DIMETHYL DERIVATIVE AND THEIR CONVERSIONS

V. V. DOVLATIAN and R. S. MIRZOYAN

The reactions of thionyl chloride with glycolonitrile and acetone-cyanhydrine and the conversions of the reaction products 2-oxo-4-chloro-1,2,3-oxathiazole- $\Delta^3$  and its 5,5-dimethyl derivative have been studied. The products 2,4-dioxo-1,2,3-oxathiazolidine, thuronlume and urothropine salts, alkyl-, aryl aminoproducts and their hydrochlorides have been isolated and characterized.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 23, 49 (1970).
2. J. Hechenbleikner, (to American Cyanamid Co.), Пат. США, 2,331,681; [С. А., 38, 1532 (1944)].
3. С. Т. Kautter, A. R. Gräfe, (Röhm & Haas Co.), Пат. США, 2,210,320; [С. А., 35, 139 (1941)].
4. Словарь орг. соединений, М., т. II, 1949, стр. 126.
5. G. Clamidan, P. Silber, Ber., 38, 1672 (1905).
6. A. Tigerstedt, Ber., 25, 2927 (1892).

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

### ЛШ. 8-МЕТОКСИ-2-АЛКИЛ-11b-МЕТИЛ-1,2,3,5,6,11b-ГЕКСАГИДРО-11Н-ИНДОЛО (3,2-g)ИНДОЛИЗИНЫ

Р. К. ШАХАТУНИ, Ф. Р. ШИРОЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 5 V 1974

Синтезирован ряд тетрациклических оснований индоло(3,2-g)индолизидинового строения, алкилированных в положении 2 и метоксилированных при С—8.

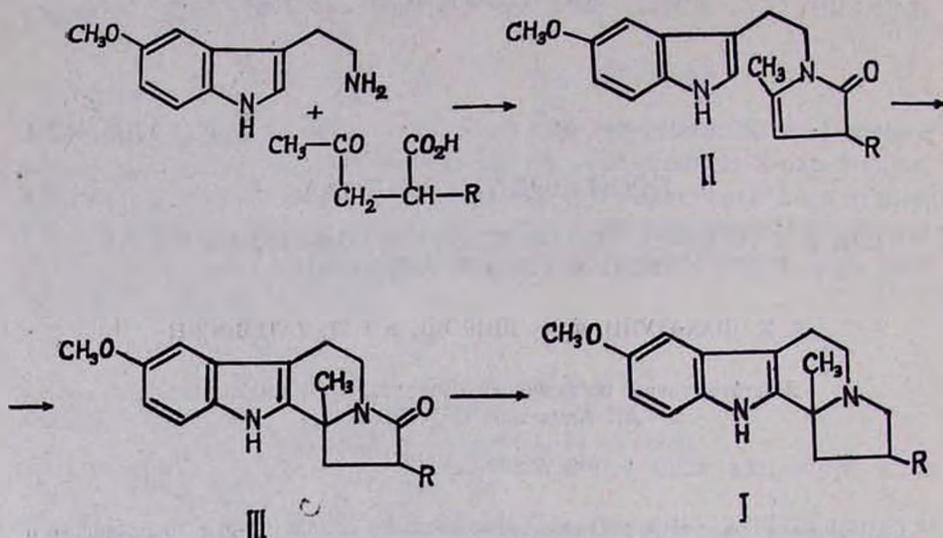
Табл. 3, библиографические ссылки 4.

В предыдущих сообщениях этого ряда [1, 2] был описан ряд оснований индоло(2,3-a)хинолизидинового строения, обладающих седативными свойствами. Относительно биологических свойств их ближайших аналогов—оснований индоло(3,2-g)индолизидинового строения, в литературе имеются только единичные указания Вавзонека и Нордстрёма [3].

По данным этих авторов, некоторые из этих соединений стимулируют центральную нервную систему, между тем как другие члены того же ряда вызывают судороги.

С целью получения дополнительных данных о биологических свойствах оснований индоло(3,2-g)индолизидинового строения, обнаружения в этом ряду новых соединений психофармакологического действия мы осуществили синтез ряда 8-метокси-2-алкил-11b-метил-1,2,3,5,6,11b-гексагидро-11Н-индоло(3,2-g)индолизидинов (I). Исходными веществами в синтезе I служили 5-метокситриптамин [4] и  $\alpha$ -алкиллевулиновые кислоты. Нагревание эквимольных количеств бензольных растворов этих компонентов сопровождалось циклизацией образующихся триптамидов в соответствующие енамиды II. Строение последних было подтверждено их ИК спектрами, содержащими полосы поглощения амидного карбонила ( $1665 \text{ см}^{-1}$ ) и енамидной двойной связи ( $1630 \text{ см}^{-1}$ ).

Енамиды II были циклизованы в тетрациклические лактамы III кипячением их метанольных растворов, подкисленных соляной кислотой. Восстановление лактамов III в конечные основания I производилось алюмогидридом лития в эфирно-тетрагидрофурановых растворах.



В ИК спектрах оснований I, получающихся с выходами 47—52%, имелись «больмановские» полосы поглощения в области  $2700\text{—}2800\text{ см}^{-1}$ , указывающие на *транс*-конформацию индолизидинового фрагмента. Для оснований I с  $R \neq \text{H}$  возможно существование двух стереомеров. Тонко-слойная хроматография показала, что все они, за исключением основания с  $R \neq \text{H}$ , действительно образуются в виде двух диастереомеров, причем во всех случаях, судя по интенсивности пятен, преобладает стереомер с большим значением  $R_T$ .

### Экспериментальная часть

*N*- $\beta$ (8-Метоксииндолил-3)этил-2-метил-4-алкил-5-оксо- $\Delta^2$ -пирролины (II). Раствор 5,2 г (0,027 моля) 5-метокситриптамина в 200—250 мл сухого бензола кипятился с обратным холодильником, присоединенным к колбе через водоотделитель, до полного растворения триптамина и удаления следов влаги. Затем прибавлялось 0,028 моля кетокислоты и смесь кипятилась в течение 8 час. Бензол отгонялся, остаток растворялся в хлороформе, раствор последовательно промывался 5% раствором едкого натра, водой, 5% раствором соляной кислоты, снова водой и высушивался над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа остаток растирался с эфиром. Перекристаллизацией из спирта или из смеси гептан-спирт (10:1) получались бесцветные кристаллы. Выходы и константы енамидов II сведены в табл. 1.

8-Метокси-2-алкил-3-оксо-1,2,3,5,6,11b-гексагидро-11H-индоло(3,2-g)индолизины (III). Раствор 0,0067 моля енамида II и 1,8 мл конц. соляной кислоты в 90 мл метанола кипятился 4 часа, после чего растворитель полностью отгонялся. Остаток растворялся в хлороформе и пропускался через колонку с окисью алюминия (100 г). После отгонки растворителя

маслообразный остаток растирался с эфиром. Перекристаллизацией из спирта или из смеси гептан-спирт (10:1) получались бесцветные кристаллы. Выходы и константы лактамов III приведены в табл. 2.

Таблица 1

## Енамиды II

R	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %						R <sub>f</sub>	
			найдено			вычислено			бензол+спирт (10:1)	хлороформ+ацетон+спирт (1:1:0,25)
			С	Н	N	С	Н	N		
H	69,0	185—186	70,93	7,07	10,72	71,11	6,66	10,37	0,69	0,55
CH <sub>3</sub>	64,3	192	71,70	7,40	9,75	71,83	7,04	9,86	0,71	0,66
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	56,4	175	72,10	7,54	9,64	72,48	7,38	9,40	0,72	0,73
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	50,3	172	72,86	7,71	9,13	73,08	7,69	8,97	0,73	0,80
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	45,9	227	73,89	7,86	8,93	73,62	7,98	8,59	0,75	0,82
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	78,4	177	73,73	7,90	8,50	74,12	8,24	8,24	0,76	0,82

Таблица 2

## Лактамы III

R	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %						R <sub>f</sub>	
			найдено			вычислено			хлороформ+ацетон+спирт (10:1:0,25)	бензол+спирт (10:1)
			С	Н	N	С	Н	N		
H	72,2	203	70,96	6,98	10,31	71,11	6,66	10,37	0,57	0,63
CH <sub>3</sub>	70,3	237	71,78	6,80	10,10	71,83	7,04	9,86	0,59	0,63
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	76,9	188	72,48	7,27	9,73	72,48	7,38	9,40	0,58	0,70
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	46,5	181	72,87	7,97	8,60	73,08	7,69	8,97	0,56	0,67
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	84,6	241	73,40	7,84	8,23	73,62	7,98	8,59	0,58	0,69
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	31,9	239	73,85	8,28	8,63	74,12	8,24	8,24	0,60	0,70

8-Метокси-2-алкил-11b-метил-1,2,3,5,6,11b-гексагидро-11H-индола (3, 2-g)индолизины (I). К раствору 1,2 г (0,032 моля) алюмогидрида лития в 80 мл тетрагидрофурана при перемешивании частыми каплями прибавлялся раствор 0,008 моля тетрациклического лактама (III) в 195 мл тетрагидрофурана. Перемешиваемая смесь кипятилась 4 часа, затем разлагалась осторожным прибавлением 10% раствора едкого натра. Жидкость декантировалась с осадка, последний переносился на фильтр и несколько раз промывался эфиром. Эфирно-тетрагидрофурановый раствор сушился над едким кали. Эфирным раствором хлористого водорода осаждался гидрохлорид продукта восстановления, который отфильтровывался и несколько раз промывался эфиром. Водный раствор гидрохлорида обрабатывался щелочью и выделенное свободное основание I экстрагировалось эфиром. Эфирный раствор, высушенный над едким кали, упаривался до небольшого объема, переносился в колонку с 75 а окиси.

алюминия и промывался 500 мл сухого эфира. После удаления эфира и перекристаллизации из *n*-гептана получались кристаллы светло-кремового цвета. Выходы и свойства I и их гидрохлоридов приведены в табл. 3.

Таблица 3

R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %						Т. пл. дигидрохлорида, °C	R <sub>f</sub>	
			найдено			вычислено				эфир : бензол = 10 : 5	
			C	H	N	C	H	N			
H	57,7	83	74,80	8,22	10,64	75,00	7,82	10,94	153—155		0,24
CH <sub>3</sub>	96,5	114—116	75,25	8,23	10,68	75,55	8,15	10,37	156—158	0,07	0,35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52,0	94—96	75,66	8,06	10,15	76,06	8,45	9,86	147—149	0,10	0,38
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	35,7	68—69	76,86	8,60	9,59	76,51	8,72	9,40	125—126	0,17	0,50
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	53,3	60—63	76,59	8,65	9,35	76,92	8,97	8,97	152—153	0,17	0,48
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	42,3	73—75	76,91	9,41	9,00	77,30	9,20	9,25	132—134	0,18	0,49

## ԻՆՎՈԼԻ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

LIII. 8-ՄԵԹՕԲՄԻ-2-ԱԿԻԼ-11Ե-ՄԵԹԻԼ-1,2,3,5,6,11Ե-ԶԵԲՍԱԶԻԴԻՄ-11H  
-ԻՆՎՈԼԱ(3,2-Գ)ԻՆՎՈԼԻԶԻՆՆԵՐ

Հ. Կ. ՇԱԽԱԹՈՒՆԻ, Ֆ. Ր. ՇԻՐՈՅԱՆ և Գ. Տ. ԲԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Կենսաբանական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են մի շարք ինդոլա(3,2-գ)ինդոլիզիններ, որոնք պարունակում են 2 դիրքում ալկիլ տեղակալիչներ և մեթօքսի խումբ արոմատիկ օղակում:

## INDOLE DERIVATIVES

LIII. 8-METHOXY-2-ALKYL-11b-METHYL-1,2,3,5,6,11b-HEXAHYDRO-11H-INDOLE(3,2-g)INDOLIZINES

H. K. SHAHKHATUNY, F. R. SHIROYAN and G. T. TATEVOSSIAN

8-Methoxy-2-alkyl-11b-methyl-1,2,3,5,6,11b-hexahydro-11H-indolo(3,2-g)indolizines have been synthesized with the purpose of studying their biological properties.

Thin-layer chromatography of these compounds has shown that they are produced in two diastereomeric forms.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. Р. Широян, Л. В. Хажакян, А. Р. Мкртчян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 20, 649 (1967).
2. Ф. Р. Широян, А. Г. Терзян, Ю. А. Геворкян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 21, 1025 (1968).
3. S. Wawzonek, J. D. Nordstrom, J. Med. Chem., 8, 265 (1965).
4. А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 602 (1961).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОИНДОЛИНА

VII. 2-АЛКИЛ(АРИЛ)-5-КЕТО-*цис*-ГЕКСАГИДРОИЗОИНДОЛИНЫ

Л. Г. РАШИДЯН, А. Э. АГАЯН, Г. Б. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

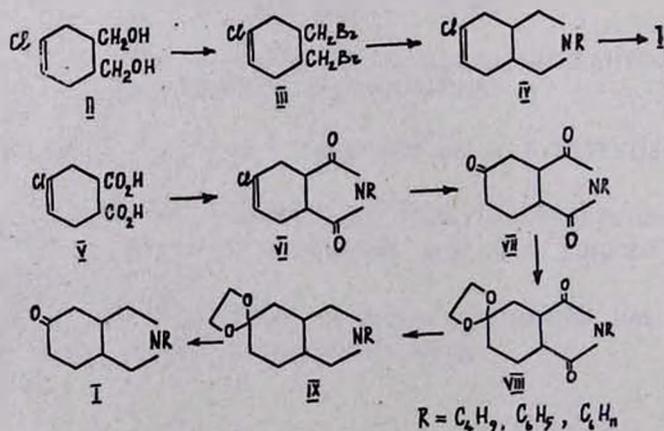
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 V 1974

Описан синтез 2-алкил(арил)-5-кето-*цис*-гексагидроизоиндолинов.  
 Библи. ссылок 3.

Полностью или частично гидрированное изоиндолиновое ядро является составной частью большого числа биологически активных веществ, в частности препаратов гипотензивного действия [1]. В литературе до сих пор не описывались аминокетоны, имеющие строение гидрированных производных изоиндолина. Известно, что  $\beta$ - и  $\gamma$ -аминокетоны, в зависимости от строения молекулы, обладают различными биологическими свойствами. Так, среди них обнаружены соединения с анестетическими, нейролептическими или анальгезирующими свойствами [2].

2-Алкил(арил)-5-кето-*цис*-гексагидроизоиндолины (I) могут представить интерес как потенциальные носители указанных биологических свойств, а также в качестве промежуточных веществ в синтезе производных изоиндолина. Аминокетоны I были синтезированы двумя различными путями:



Один из путей—взаимодействие описанного ранее [3] *цис*-1,2-диметил-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексена (II) с трехбромистым фосфором, конденсация дибромида III с первичными аминами и сернокислотный гидролиз хлораминов IV. Вопреки ожиданию, продукты сернокислотного гидролиза оказались сложной смесью, в которой наряду с аминокетонами I (22—43%) имелись значительные количества неидентифицированных высокомолекулярных примесей. Поэтому был выбран другой путь синтеза, заключающийся в сплавлении при 175° 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-1,2-*цис*-дикарбоновой кислоты с первичными аминами и сернокислотном гидролизе имидов VI. Кипячением бензольного раствора кетоимидов VII с этиленгликолем в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфонокислоты в течение 48 час. была защищена карбонильная группа кетоимидов. Имидокетали VIII восстановлены алюмогидридом лития и гидрохлориды продуктов восстановления IX гидролизваны соляной кислотой. Выходы во всех стадиях высокие.

### Экспериментальная часть

Чистота и индивидуальность 2-алкил(арил)-5-кето-*цис*-гексагидроизоиндолинов подтверждены ТСХ, ИК и масс-спектрометрированием.

*цис*-1,2-бис-Бромметил-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен (III). К 40 г (0,23 моля) *цис*-1,2-диметил-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексена (II) при перемешивании и охлаждении льдом и солью (—5—10°) по каплям прибавлено 62 г (0,22 моля) трехбромистого фосфора, после чего смесь нагревалась на водяной бане 7 час. К охлажденной смеси прибавлена вода, продукт экстрагирован эфиром, экстракт промыт разбавленной щелочью, затем водой и высушен над сернокислым натрием. После удаления эфира и перегонки остатка в вакууме получено 57,17 г (68,5%) бесцветной жидкости с т. кип. 153—155°/2 мм;  $d_4^{20}$  1,7723;  $n_D^{20}$  1,5729;  $MR_D$  56,22, выч. 56,87. Найдено %: С 32,20; Н 3,98; Cl 12,10; Br 52,57.  $C_8H_{11}Br_2Cl$ . Вычислено %: С 31,70; Н 3,63; Cl 11,73; Br 52,88.

2-Алкил(арил)-5-хлор-3а,4,7,7а-*цис*-тетрагидроизоиндолины (IV). Смесь 0,05 моля *цис*-дибромида III и 0,25 моля первичного амина нагревалась на кипящей водяной бане 12—14 час., после чего избыток амина отгонялся, к остатку прибавлялось небольшое количество воды, раствор подщелачивался едким кали, экстрагировался эфиром; экстракт промывался водой и высушивался над сернокислым натрием. Эфир отгонялся. Получено: IV (R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) 72%, т. кип. 133—135°/4 мм;  $d_4^{20}$  1,0101;  $n_D^{20}$  1,4982;  $MR_D$  62,05, выч. 61,55. Найдено %: С 67,54; Н 9,56; N 6,83; Cl 16,32. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>NCl. Вычислено %: С 67,45; Н 9,36; N 6,55; Cl 16,62. Гидрохлорид гигроскопичен. IV (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 79,1%; т. кип. 205—207°/8 мм (т. пл. 59°). Найдено %: С 72,07; Н 7,15; N 5,70; Cl 15,52. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NCl. Вычислено %: С 71,94; Н 6,85; N 5,91; Cl 15,20. Гидрохлорид гигроскопичен. IV (R=C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) 80%, т. кип. 186—187°/4 мм;  $d_4^{20}$  1,0718;  $n_D^{20}$  1,5250;  $MR_D$  68,59, выч. 68,56. Найдено %: С 70,56; Н 9,70; N 5,62; Cl 14,68.

$C_{14}H_{22}NCl$ . Вычислено %: С 70,14; Н 9,18; N 5,84; Cl 14,82. Гидрохлорид, т. пл. 188—189°.

2-Алкил(арил)-5-кето-цис-гексагидроизоиндолины (I). К 0,01 моля хлорамина IV при перемешивании прикапывалась серная кислота уд. веса 1,75 до полного растворения вещества. Время от времени слабо подогреваемая смесь перемешивалась 6 суток, после чего разбавлялась водой, нейтрализовалась содой и экстрагировалась эфиром (в случае  $R=C_6H_5$ —хлористым метиленом). После отгонки растворителя от высушенного над сернокислым натрием раствора получено: I ( $R=C_4H_9$ ) 28%, т. кип. 132—134°/2 мм;  $d_4^{20}$  0,9784;  $n_D^{20}$  1,4829;  $MR_D$  56,99, выч. 57,16. Найдено %: С 73,53; Н 10,60; N 7,10.  $C_{12}H_{21}ON$ . Вычислено %: С 73,84; Н 10,77; N 7,18. ТСХ ( $Al_2O_3$ ) 0,6 (гексан-ацетон, 3:1), 0,81 (хлороформ-этанол, 10:1). 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 192°. Гидрохлорид, т. пл. 179—181°. Найдено %:  $Cl^-$  15,26.  $C_{12}H_{22}ONCl$ . Вычислено %:  $Cl^-$  15,33. Йодметилат, т. пл. 138—140°. Найдено %:  $J^-$  37,32.  $C_{13}H_{24}ONJ$ . Вычислено %:  $J^-$  37,68. I ( $R=C_6H_5$ ) 43%, т. пл. 65° (перекристаллизован из спирта при кипячении с углем). Найдено %: С 77,95; Н 8,15; N 6,80.  $C_{14}H_{17}ON$ . Вычислено %: С 78,13; Н 6,80; N 6,51. ТСХ ( $Al_2O_3$ ) 0,76 (ацетон-гептан-этанол, 15:15:1). Оксим, т. пл. 133—134°. Гидрохлорид, т. пл. 110—112°. Найдено %:  $Cl^-$  14,22.  $C_{14}H_{18}ONCl$ . Вычислено %:  $Cl^-$  14,11. Йодметилат, т. пл. 140—142°. Найдено %:  $J^-$  35,85.  $C_{15}H_{20}ONJ$ . Вычислено %:  $J^-$  35,57. I ( $R=C_6H_{11}$ ) 22%, т. кип. 159°/2 мм;  $d_4^{20}$  1,0434;  $n_D^{20}$  1,5111;  $MR_D$  63,56, выч. 64,20. Найдено %: С 76,00; Н 10,65; N 6,67.  $C_{14}H_{23}ON$ . Вычислено %: С 76,02; Н 10,40; N 6,33. ТСХ ( $Al_2O_3$ ) 0,62 (гексан:ацетон, 3:1), 0,85 (хлороформ:этанол, 10:1). Оксим, т. пл. 117°. Гидрохлорид, т. пл. 244—245°. Найдено %:  $Cl^-$  14,00.  $C_{14}H_{25}ONCl$ . Вычислено %:  $Cl^-$  13,79. Йодметилат, т. пл. 216—217°. Найдено %:  $J^-$  35,20.  $C_{15}H_{26}OJ$ . Вычислено %:  $J^-$  34,96.

2-Алкил(арил)имиды 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты (VI). Смесь 163,6 г (0,8 моля) цис-дикислоты V и 0,8 моля первичного амина нагревалась при 175° 4 часа, к концу температура была доведена до 200°. В случае  $R=C_6H_5$  и  $C_6H_{11}$  охлажденный сплав перекристаллизовывался из спирта при кипячении с углем. Вторичная перекристаллизация—при  $R=C_6H_5$  из спирта, а при  $C_6H_{11}$ —из смеси спирт: вода. В случае  $R=C_4H_9$  сплав перегнан в вакууме. Получено: VI ( $R=C_4H_9$ ) 78%; т. кип. 186—187°/4 мм;  $d_4^{20}$  1,5138;  $n_D^{20}$  1,1918;  $MR_D$  61,04, выч. 61,57. Найдено %: С 59,50; Н 7,01; N 5,60; Cl 14,28.  $C_{12}H_{16}O_2NCl$ . Вычислено %: С 59,62; Н 6,62; N 5,79; Cl 14,69. ТСХ (силуфол, проявление—парами йода) 0,52 (бензол—этанол, 4:2), 0,69 (дихлорэтан—метанол, 3:1). VI ( $R=C_6H_5$ ) 83%, т. пл. 108—109°. Найдено %: С 64,32; Н 4,35; N 5,68; Cl 13,74.  $C_{14}H_{12}O_2NCl$ . Вычислено %: С 64,24; Н 4,58; N 5,35; Cl 13,57. ТСХ (силуфол) 0,44 (бензол—этанол, 4:2), 0,75 (дихлорэтан—метанол, 3:1). VI ( $R=C_6H_{11}$ ) 81%, т. пл. 58°. Найдено %: С 62,40; Н 6,69; N 5,68; Cl 13,01.  $C_{14}H_{18}O_2NCl$ . Вычислено %: С 62,80; Н 6,72; N 5,23; Cl 13,27. ТСХ (силуфол) 0,48 (бензол—метанол, 4:2), 0,79 (ди-

хлорэтан—метанол, 3:1). ИК спектр VI: 1645—50 сл. (C=C); 1710—15 с., 1775—80 ср.  $\text{см}^{-1}$  (C=O имидн.).

*Замещенные имиды циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты (VII).* К 0,4 моля имида VI при перемешивании осторожно приливалась серная кислота уд. веса 1,75 в количестве, достаточном для растворения вещества. Слабо подогреваемая смесь перемешивалась 24 часа, после чего разбавлялась водой, нейтрализовалась водным аммиаком до выделения продукта. Выделившийся кристаллический продукт отфильтровывался и промывался водой. Полученные кетоимиды перекристаллизовывались из спирта. В случае  $R=C_4H_9$  выделившийся маслянистый продукт отделен, а раствор экстрагирован хлористым метиленом. После отгонки растворителя от высушенного над серноокислым натрием раствора вещество перегнано в вакууме. Получено: VII ( $R=C_4H_9$ ) 83%, т. кип. 205—207°/4 мм (т. пл. 51°). Найдено %: C 65,01; H 8,00; N 6,70.  $C_{12}H_{17}O_3N$ . Вычислено %: C 64,57; H 7,62; N 6,27. ТСХ (силуфол) 0,5 (ацетон—хлороформ, 1:5), 0,61 (метанол—хлороформ, 1:5). VII ( $R=C_6H_5$ ) 76%, т. пл. 129—131°. Найдено %: C 69,46; H 5,34; N 5,76.  $C_{14}H_{19}O_3N$ . Вычислено %: C 69,13; H 5,60; N 5,70. ТСХ (силуфол) 0,4 (ацетон—хлороформ, 1:5), 0,57 (метанол—хлороформ, 1:5). VII ( $R=C_6H_{11}$ ) 84%, т. пл. 140°. Найдено %: C 67,12; H 8,01; N 5,84.  $C_{14}H_{19}O_3N$ . Вычислено %: C 67,46; H 7,63; N 5,62. ТСХ (силуфол) 0,54 (ацетон—хлороформ, 1:5), 0,81 (метанол—хлороформ, 1:5) ИК спектр VII: 1710—15 с., 1775—80 сл.  $\text{см}^{-1}$  (C=O имидин., C=O кетон.).

*Этиленкеталь N-алкил(арил)имидов циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты (VIII).* Смесь 0,08 моля кетоимида VII, 163 мл сухого бензола (в случае  $R=C_6H_5$ —415 мл), 30,16 г этиленгликоля и 0,116 г *p*-толуолсульфокислоты помещалась в колбу, снабженную аппаратом Дина—Старка и нагревалась 48 час. После охлаждения раствор сливался в 270 мл воды, содержащей 0,5 г едкого кали. Бензольный слой отделялся от водного, последний трижды экстрагировался бензолом. Бензольные вытяжки промывались водой. После отгонки бензола остаток закристаллизовался в случае  $R=C_6H_{11}$  в вакуум-сушилке, а при  $C_6H_5$ —при растирании петролевым эфиром. В случае  $R=C_4H_9$  после отгонки бензола вещество перегнано в вакууме. Получено: VIII ( $R=C_4H_9$ ) 98%, т. кип. 195—197°/3 мм;  $d_4^{20}$  1,1639;  $n_D^{20}$  1,4989;  $M_{RD}$  67,42, выч. 67,50. Найдено %: C 62,96; H 8,20; N 5,71.  $C_{14}H_{21}O_4N$ . Вычислено %: C 62,92; H 7,86; N 5,24. ТСХ (силуфол) 0,63 (ацетон—хлороформ, 1:5), 0,78 (хлороформ—этанол, 2:1). VIII ( $R=C_6H_5$ ) 98%, т. пл. 77—78°. Найдено %: C 67,14; H 5,60; N 4,53.  $C_{16}H_{17}O_4N$ . Вычислено %: C 66,89; H 5,92; N 4,87. ТСХ (силуфол) 0,66 (дихлорэтан—метанол, 3:1). VIII ( $R=C_6H_{11}$ ) 97%, т. пл. 62°. Найдено %: C 65,74; H 8,30; N 4,40.  $C_{16}H_{23}O_4N$ . Вычислено %: C 65,52; H 7,84; N 4,77. ТСХ (силуфол) 0,66 (ацетон—хлороформ, 1:5), 0,83- (хлороформ—этанол, 2:1). ИК спектр: 1035—45 ср. (C—O—C эфирн.), 1710—20 с., 1770 ср.  $\text{см}^{-1}$  (C=O имидн.).

*Этиленкеталь 2-алкил(арил)-5-кето-цис-гексагидроизоиндолинов (IX)*. К перемешиваемому раствору 0,12 моля алюмогидрида лития в 166 мл сухого эфира прибавлялся раствор 0,06 моля VIII в 100 мл сухого тетрагидрофурана. После прибавления смесь кипятилась с обратным холодильником 18 час., затем охлаждалась и при перемешивании разлагалась осторожным прибавлением воды. Эфирный раствор сливался с осадка, последний хорошо промывался эфиром, присоединенным к основному раствору. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено: IX ( $R=C_4H_9$ ) 91,5%, т. кип. 148—150°/3 мм;  $d_4^{20}$  1,0308;  $n_D^{20}$  1,4842;  $MR_D$  66,45, выч. 67,47. Найдено %: С 70,03; Н 9,96; N 6,04.  $C_{14}H_{25}O_2N$ . Вычислено %: С 70,29; Н 10,46; N 5,85. ТСХ ( $Al_2O_3$ ) 0,69 (ацетон—гептан—спирт, 15:15:2). Гидрохлорид, т. пл. 68° (гигр.). Найдено %:  $Cl^-$  12,51.  $C_{14}H_{26}O_2NCl^-$ . Вычислено %:  $Cl^-$  11,88. IX ( $R=C_6H_5$ ) 89% (охарактеризовано в виде гидрохлорида) бесцветных кристаллов с т. пл. 73°. Найдено %: С 65,40; Н 6,70; N 4,90;  $Cl^-$  12,50.  $C_{16}H_{23}O_2NCl^-$ . Вычислено %: С 65,41; Н 6,81; N 4,77;  $Cl^-$  12,09. IX ( $R=C_6H_{11}$ ) 91,7%; т. кип. 198—200°/4 мм;  $d_4^{20}$  1,0742;  $n_D^{20}$  1,5071;  $MR_D$  73,53, выч. 74,51. Найдено %: С 72,15; Н 10,45; N 4,94.  $C_{16}H_{27}O_2N$ . Вычислено %: С 72,45; Н 10,19; N 5,29. ТСХ ( $Al_2O_3$ ) 0,73 (ацетон—гептан—спирт, 15:15:2). Гидрохлорид, т. пл. 58° (гигроскоп.). Найдено %:  $Cl^-$  11,83.  $C_{16}H_{28}O_2NCl^-$ . Вычислено %:  $Cl^-$  11,77. ИК спектр IX: 1045—50  $cm^{-1}$ , (C—O—C эфирн.), отсутствует имидное поглощение.

*2-Алкил(арил)-5-кето-цис-гексагидроизоиндолины (I)*. Смесь 0,057 моля гидрохлорида IX, 85,5 мл метанола и 21,3 мл 3 н соляной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 2 час. Часть спирта отгонялась, охлажденный раствор разбавлялся водой и подщелачивался содой. Выделившийся маслянистый продукт многократно экстрагировался эфиром и высушивался над сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме (аминокетон I,  $R=C_6H_5$ , перекристаллизован из спирта). ИК спектр: 1725—30  $cm^{-1}$  (C=O кетон.). Выходы I: при  $R=C_4H_9$  96,8%;  $R=C_6H_5$  86%;  $R=C_6H_{11}$  82%. В масс-спектрах I присутствуют молекулярные ионы  $m/e=195, 215, 221$ , соответствующие брутто формулам аминокетонов I. Физико-химические константы полученных аминокетонов I совпадают с данными опыта. Смешанные пробы гидрохлоридов и йодметилатов плавятся без депрессии.

### ԻԶՈՒՆԴՈՒԽՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԿՆԵՐ

#### VII. ԱԿԻԼ(ԱՐԻԼ)-5-ԿԵՏՈ-ԳԻՍ-ՀԵՔՍԱՀԻԴՐՈՒՆԴՈՒՆԴՈՒԽՆԵՐ

Լ. Հ. ՌԱՇԻԴՅԱՆ, Հ. Է. ԱՂԱՅԱՆ, Բ. Գ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ Ե Գ. Տ. ՔԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Նրկու տարբեր ճանապարհներով սինթեզված են 2-ակիլ(արիլ)-5-կետո-  
-ցիս-հեքսահիդրոիզոինդոլիններ:

## ISOINDOLINE DERIVATIVES

VII. ALKYL(ARYL)-5-KETO-*cis*-HEXAHYDROISOINDOLINES

L. H. RASHIDIAN, H. E. AGHAYAN, G. B. HOVHANESSIAN  
and G. T. TATEVOSSIAN

The synthesis of 2-alkyl(aryl)-5-keto-*cis*-hexahydroisoindolines by two different methods has been described.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. M. Rice, E. E. Reid, C. H. Grogan, J. Org. Chem., 19, 884 (1954); J. Am. Chem. Soc., 77, 616 (1955); C. H. Grogan, L. M. Rice, пат. США, 2.784.199 (1957); [C. A. 51, 14822 (1957)]; L. M. Rice, C. H. Grogan, J. Org. Chem., 25, 393 (1960).
2. W. Wilson, J. Chem. Soc., 1952, 6; M. Bockmühl, G. Ehrhart, Lieb. Ann., 561, 52 (1948); B. Hermmans, P. Dacle, C. Westerlingh, C. Eyeken, J. Boey, J. Med. Chem., 8, 851 (1965); S. Cheng, C. Plantodosi, L. L. Irvin, J. Med. Chem., 9, 945 (1966).
3. А. Э. Агаян, А. П. Бояхчян, С. Г. Чшмаритян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим., ж., 22, 149 (1969).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.097

ГИДРОКАРБМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ  
 МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ И МЕТАНОЛОМ В УСЛОВИЯХ  
 ФОСФОРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

М. Б. ОРДЯН, В. С. ГРИГОРЯН, Р. В. АВЕТИСЯН и Я. Т. ЭЙДУС

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР,  
 Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 19 II 1974

Ранее были описаны реакции гидрокарбметоксилирования циклоолефинов муравьиной кислотой [1—3].

В настоящей работе приведены результаты гидрокарбметоксилирования некоторых циклогексеновых и циклопентеновых углеводородов муравьиной кислотой в условиях фосфорнокислотного катализа при атмосферном давлении с последующим добавлением метанола.

1-Метил-, 1-этил- и 1-пропилциклогексены превращены в смеси сложных метиловых эфиров карбоновых кислот и самих карбоновых кислот со значительным преобладанием эфиров, состоящих на 25—43% из производных соответствующих 1-алкилциклогексанкарбоновых кислот, содержащих на один атом углерода больше, чем в исходном циклоолефине. Выделены также эфиры высших кислот. Содержание последних в смесях увеличивается удлинением алкильного радикала в боковой цепи.

Из циклопентена получена смесь метиловых эфиров и карбоновых кислот в отношении 5:3:1. Эфиры состояли из 81% производных циклопентанкарбоновой кислоты и содержали небольшую примесь эфира *цис*-декалинкарбоновой-9 кислоты—продукта гидрокарбметоксилирования димерной формы циклопентена.

Продукты гидрокарбметоксилирования 1-метил-, 1-этил- и 1-пропилциклопентенов представляют собой в основном производные полимерных форм, мономеры составляют в смесях эфиров лишь 6—8%. Последние образуются в результате расширения пятичленного цикла в шестичленный и являются метиловыми эфирами 1-алкилциклогексанкарбоновых кислот, содержащими одним атомом углерода больше, чем в исходном циклоолефине. Большой выход эфиров высших кислот обусловлен, по-видимому, тем, что промежуточно образующиеся карбониевые ионы с пятичленным циклом в условиях реакции склонны к олигомеризации и

полимеризации. Состав смесей кислот, полученных из всех циклоолефинов, соответствовал составу смесей их эфиров.

### Экспериментальная часть

Реакцию проводили в две стадии. В первой к 98%  $H_3PO_4$  при сильном перемешивании добавляли 0,5 моля циклоолефина и 98% муравьиную кислоту, затем продолжали перемешивание 4 часа. Во второй стадии к реакционной смеси добавляли 8 молей б/в метанола. При этом температура смеси повышалась до 60°. После остывания до 20° в смесь добавляли 0,5 кг льда и 500 мл воды. Выделение образовавшихся метиловых эфиров и карбоновых кислот и определение состава смесей эфиров методами ректификации и ГЖХ проводили по методикам [1, 4].

Мольное отношение компонентов—циклоолефин :  $H_3PO_4$  :  $HCOOH$  :  $CH_3OH = 1 : 8 : 5 : 8$ . Скорость подачи циклоолефина 0,25 м/час. Реакцию проводили при 30°. Свободные карбоновые кислоты анализировали в виде их метиловых эфиров, в которые их переводили методом [2].

Результаты приведены в таблице.

Таблица

#### Гидрокарбметоксилирование циклоолефинов

Циклоолефины	Выход, %		Метиловые эфиры кислот	Содержание в полученных смесях эфиров, вес. %
	метиловые эфиры	карбоновые кислоты		
1-Метилциклогексен-1	40,0	10,4	1-Метилциклогексанкарбоновой-1	43,5
1-Этилциклогексен-1	41,5	4,9	1-Этилциклогексанкарбоновой-1	36,6
1-Пропилциклогексен-1	38,5	3,5	1-Пропилциклогексанкарбоновой-1	24,7
Циклопентен	48,0	9,0	Циклопентанкарбоновой	81,0
1-Метилциклопентен-1	28,6	5,0	цис-Декалинкарбоновой-9	3,0
1-Этилциклопентен-1	38,6	3,1	Циклогексанкарбоновой	7,5
1-Пропилциклопентен-1	32,0	7,2	1-Метилциклогексанкарбоновой-1	6,5
			1-Этилциклогексанкарбоновой-1	7,7

### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, М. Б. Ордян, Б. К. Нефедов, Сб. Проблемы органического синтеза, Изд. «Наука», М.—Л., 1965, стр. 14. М. Б. Ордян, Т. А. Каал, Я. Т. Эйдус, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 578 (1965).
2. М. Б. Ордян, В. С. Григорян, Р. В. Аветисян, Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1116.
3. М. Б. Ордян, В. С. Григорян, Р. В. Аветисян, Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 555.
4. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $\alpha$ -БРОМАЛЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
 С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

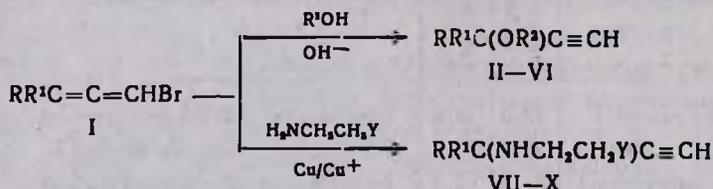
М. Г. ВОСКАНЯН, Г. Г. ХУДОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 I 1974

Известно, что алленовые галогениды образуют с нуклеофилами производные изомерных монозамещенных ацетиленов [1—4].

Взаимодействие алкилзамещенных  $\alpha$ -галогеналленов со спиртами в присутствии алкоголятов щелочных металлов не изучалось и впервые рассматривается в настоящем сообщении. Оказалось, что  $\alpha$ -бромаллены I при комнатной температуре в присутствии оснований гладко реагируют со спиртами (метанол, этанол) с образованием эфиров ацетиленовых спиртов II—VI.



$\text{R}=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^1=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}^2=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;  $\text{Y}=\text{OH}, \text{NH}_2$ .

Нами изучено также взаимодействие  $\alpha$ -галогеналленов с моноэтиламинами и этилендиамином в присутствии смеси порошкообразной и однохлористой меди. При этом в качестве продуктов реакции получены ацетиленовые амины VII—X.

Строение эфиров II—VI и аминов VII—X установлено сравнением с известными образцами [5—8] (по физико-химическим константам и ГЖХ) ИК спектроскопией, а их индивидуальность—методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

*Взаимодействие  $\alpha$ -бромалленов со спиртами.* К 0,1 моля  $\alpha$ -бромаллена и 0,5 моля спирта при  $10^\circ$  и перемешивании прикапали раствор 0,11 моля едкого кали в 5 мл воды. Перемешивание продолжалось при  $15\text{—}20^\circ$  5 час. На следующий день осадок отфильтрован и несколько раз

промыт эфиром, объединенные эфирные вытяжки промыты равным количеством воды и высушены над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

## Замещенные ацетилены

Соединение	R	R <sup>1</sup>	X	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	d <sub>4</sub> <sup>25</sup>
II	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	31,6	73—75/680	1,4025	0,8095 [5]
III	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	26,3	87—90/680	1,4100	0,8145 [5]
IV	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	36,5	110—112/680	1,4118	0,8407 [5]
V	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	40,5	42—43/2	1,4438	0,9498 [6]
VI	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	53,5	75—76/10	1,4478	0,9499 [6]
VII*	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	36,2	65—66/3	1,4675	0,9275 [8]
VIII**	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	HNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	59,5	68—69/1	1,4682	0,9294
IX	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	HNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	34,9	50—52/2	1,4655	0,8742 [7]
X***	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	HNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	45,7	58—60/2	1,4665	0,8792

\* Т. пл. гидрохлорида 82—83° [8].

\*\* Найдено %: N 10,02. C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO. Вычислено %: N 9,92.

\*\*\* Найдено %: N 19,69. C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: N 20,00.

**Взаимодействие α-бромалленов с этиленгликолем.** К смеси 20 мл этиленгликоля и 3 г едкого натра при перемешивании прибавлено 0,5 моля α-бромаллена с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°. Смесь нагревалась при 50—60° 10 час., затем была разбавлена 25 мл воды и экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт высушен над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице.

**Взаимодействие α-бромалленов с моноэтанолламином и этилендиамином.** К смеси 0,1 моля амина, 0,1 г однохлористой меди и 0,1 г порошкообразной меди при перемешивании и поддержании температуры в 30° прикапано 0,05 моля α-бромаллена. Реакционная смесь нагревалась при 50—60° 10 час., затем была подкислена соляной кислотой. Водный раствор нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния. Константы полученных соединений приведены в таблице.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Мавров, Е. С. Восканян, В. Ф. Кучеров, Tetrah., 25, 3277 (1969).
2. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 25, 657 (1972).
3. S. R. Landor, P. F. Whiter, J. Chem. Soc., 1965, 5625; D. K. Black, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1968, 483.

4. *F. Toda, M. Higashi, K. Akagi*, Bull. Soc. Chlm. Japan, 42, 829 (1969); *T. L. Jacobs, W. L. Petty*, J. Org. Chem., 28, 1360 (1963).
5. *G. F. Henton, P. Bolsselle*, J. Org. Chem., 26, 2679 (1961).
6. Пат. США, 3021341; [С. А. 57, 11205 (1962)].
7. Пат. США, 3337 625; [С. А. 68, 21672 (1968)].
8. *R. Easton, R. Gassady, D. Dillard*. J. Org. Chem., 28, 448 (1963).

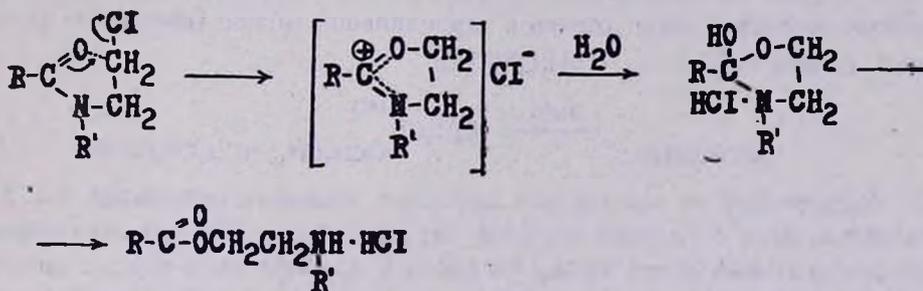
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА АМИДОЭФИРНОЙ  
 ПЕРЕГРУППИРОВКИ С ПОМОЩЬЮ  $^{18}\text{O}$

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и К. Л. АМБОЯН

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

Поступило 5 V 1974

Перегруппировка бис(2-хлорэтил)амидов кислот в гидрохлориды 2-хлорэтиламиноэтиловых эфиров в присутствии воды широко распространена [1—7]. В зависимости от характера кислотного остатка скорость амидоэфирной перегруппировки сильно варьирует. Для ее протекания была предложена следующая схема [1, 2, 6, 8]:



Нам представлялось возможным уточнить схему перегруппировки с использованием меченой воды и метода осколочной масс-спектрометрии.

В качестве объекта исследования был выбран бис(2-хлорэтил)-амид бензойной кислоты исходя из следующих соображений: он перегруппировывается достаточно медленно, позволяет, с одной стороны, получить его в чистом виде без примеси гидрохлорида эфира, с другой, провести перегруппировку в условиях, позволяющих выделить некоторое количество непрореагировавшего исходного амида. Кроме того, предварительными опытами было установлено, что как бис(2-хлорэтил)амид бензойной кислоты, так и продукт его перегруппировки (в виде основания) подвергаются масс-спектрометрированию, а их масс-спектры содержат пики молекулярных ионов и не содержат пиков фрагментов с  $^{18}\text{O}$ .

Перегруппировка бис(2-хлорэтил)амида бензойной кислоты проводилась в абс. ацетоне в присутствии  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  с содержанием 43 ат. %  $^{18}\text{O}$  при 32% концентрациях амида в ацетоне. Предварительно было установлено,

что перегруппировка бис(2-хлорэтил)амида бензойной кислоты в абс. ацетоне в применяемых нами условиях не протекает без внесения воды.

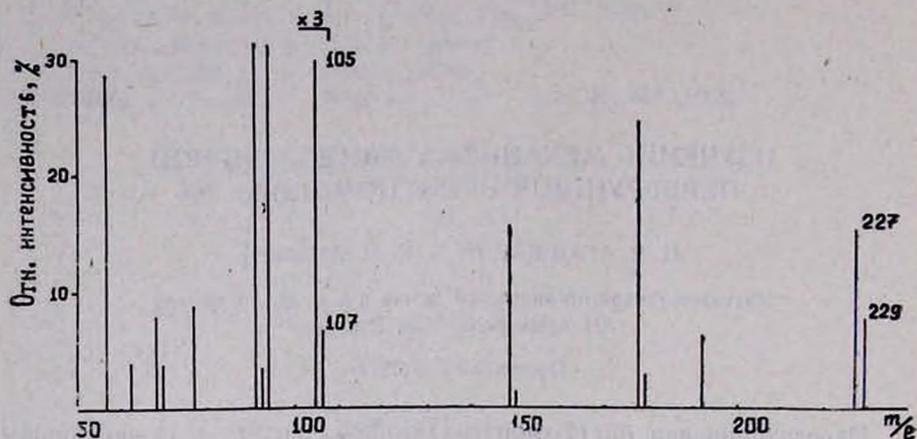
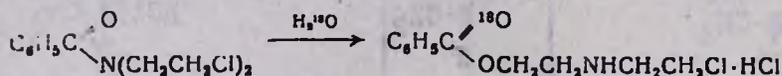


Рис.

Как и следовало ожидать, масс-спектр эфира (рис.) содержит  $^{18}\text{O}$  (увеличение соотношения интенсивностей пиков молекулярных ионов с  $m/e$  229/227 по сравнению с природным соотношением  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  (1:3), причем последний сосредоточен в карбонильной группе (появление пика иона с  $m/e$  107, т. е.  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{18}\text{O}]^+$ ):



Выделенный из ацетонового раствора непрореагировавший бис(2-хлорэтил)амид бензойной кислоты не содержал  $^{18}\text{O}$ , что исключает предварительный обмен между кислородом карбонильной группы амида и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Кислородный обмен между кислородом конечного эфира и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  исключается ввиду того, что масс-спектрометрированию подвергался свободный эфир, выделенный из водного раствора гидрохлорида после нейтрализации.

Следовательно, можно считать доказанным, что кислород карбонильной группы амида в результате перегруппировки входит в состав  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  связи эфира, а карбонильная группа эфира образуется вновь, и кислород берется из воды. Приведенная выше схема амидоэфирной перегруппировки в этом отношении не противоречит полученным нами результатам.

### Экспериментальная часть

*Перегруппировка бис(2-хлорэтил)амида бензойной кислоты в присутствии  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .* 1,6 г сухого бис(2-хлорэтил)амида бензойной кислоты [1] растворяют в 5 мл абс. ацетона, прибавляют 0,12 мл  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , оставляют при комнатной температуре 18 час. и фильтруют. Из фильтрата

упариванием растворителя выделяют исходный амид и перекристаллизовывают из сухого петролейного эфира. Осадок гидрохлорида (0,5 г) [1] после перекристаллизации из ацетона прибавляют к охлажденному водному раствору соды, протирают, выделившееся масло экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат и упаривают. Остаток, как и выделенный исходный амид, сразу же подвергают масс-спектрометрированию при 40 эв и 65° (МХ-1303 с прямым вводом вещества в ионный источник).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. C. J. Ross, J. G. Wilson, J. Chem. Soc., 1959, 3616.
2. В. Г. Немец, Б. А. Ивин, ЖОХ, 35, 1299 (1965).
3. Т. С. Сафонова, С. И. Сергеевская, ЖОХ, 32, 1351 (1962).
4. H. Z. Sommer, Ch. Scher, Sh. Blen, G. Olsen, J. K. Chakrabarti, O. M. Friedman, J. Med. Chem., 9, № 1, 84 (1966).
5. F. Bergel, R. Wade, J. Chem. Soc., 1959, 941.
6. E. Khedouri, J. Kim., O. M. Friedman, J. Med. Chem., 7, № 5, 653 (1964).
7. Ц. Е. Агаджанян, К. Л. Амбоян, Арм. хим. ж., 28, 135 (1973).
8. Пути синтеза и изыскания противоопухолевых препаратов, М., 1962, стр. 65.

ԸՅՊԵՏՈՒՆ Ե ՖԻԳՐԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

Մուշեղյան Ա. Վ., Գրիգորյան Գ. Գ., Թոգալարյան Պ. Վ., Բսիպտերիդիս Վ. Բ.,  
 Խաչատուրյան Կ. Է. — Գրոպարգիլ սպիրտի և պրոպարգիլ ամինի ներքին  
 պտույտի քվանտաֆիզիկական հաշվարկ . . . . . 169

Աղիլխանյան Ջ. Մ., Դզանտիև Բ. Գ., Երշկով Ա. Վ. —  $H_2S-C_2H_4$  բինար համա-  
 կարգի ֆոտոլիզի ժամանակ ջրածնի ատոմի ռեակցիաներ . . . . . 175

Աղիլխանյան Ջ. Մ., Դզանտիև Բ. Գ., Երմակով Ա. Ն., Երշկով Ա. Վ. —  $H_2S-C_2H_4$   
 բինար համակարգի ռադիոլիզի ժամանակ ջրածնի ատոմի ռեակցիաներ  
 Սայադյան Ա. Հ., Բեռլին Ալ. Ալ., Կոմսանիեց Վ. Ջ., Ենիկուպյան Ն. Ս. — Գո-  
 լիէթիլենօքսիդի և պոլիէթոպրենի զեստրուկցիայի արտոլթյան հաստա-  
 առնի կախումը շրթայի երկարությունից: I. . . . . 186

ՕՐԳԱՆԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

Միրզոյան Ռ. Հ., Մելիք-Օհանջանյան Ռ. Գ., Հարոյան Հ. Ա. — Ալկոքսիբենզիլտե-  
 զակալված զիօքսիպիրիմիդինների մասս-սպեկտրամետրական ուսումնա-  
 սիրում . . . . . 195

Իրադյան Մ. Ա., Միրզոյան Ռ. Հ., Հարոյան Հ. Ա. — 2-Օքսազոլինի ածանցյալ-  
 ների սինթեզ և մասս-սպեկտրամետրիկ հետազոտություն . . . . . 201

Կարապետյան Ք. Գ., Ժամկոչյան Գ. Հ., Մացոյան Մ. Գ., Պոզոյան Գ. Մ. — Ստե-  
 բուլի ածանցյալներ: XXIX. օ, մ- և պ-Վինիլլենդոլայական թթուների ռեակ-  
 ցիոնունահեղության ուսումնասիրումը ռադիկալային պոլիմերման և համա-  
 պոլիմերման ժամանակ . . . . . 205

Կոտոյան Ռ. Հ., Մինասյան Ս. Ա., Վարդանյան Ս. Հ., Օ, N, S-պարունահեղ  
 վեցանդամանի հետերոցիկլերով զիցիդային նիտրիլների սինթեզ և մի  
 քանի փոխարկումներ . . . . . 209

Թոսուկյան Հ. Հ., Մուղակյան Վ. Ն., Միրզոյան Ռ. Հ., Վարդանյան Ս. Հ. — Կոն-  
 ֆորմոլոնի հետազոտություն պիրիմիդինների շարքում . . . . . 216

Նարվայան Ա. Ս., Սամբրյան Ե. Պ., Վարդանյան Ս. Հ. — 8,6-Դիմեթիլտետրա-  
 հիդրոպիրանո(4,3-C)պիրազոլի սինթեզ և մի քանի փոխարկումներ . . . . . 223

Հովսեփյան Ք. Ռ., Գևորգյան Յ. Ա., Հարոյան Հ. Ա., Սոսփանյան Ն. Ս., Բու-  
 ցարյան Ժ. Մ. — N'-[β-(4-Ալկոքսիֆենիլ)էթիլ]բիզոլանիդինների և 1,3,5-  
 տրիպիլների սինթեզ . . . . . 228

Դովլարյան Վ. Վ., Միրզոյան Ռ. Ս. — 2-Օքսո-4-քլոր-1,2,3-օքսաթիազոլ-ձձ-ը,  
 նրա 5,6-դիմեթիլածանցյալը և նրանց որոշ փոխարկումները . . . . . 233

Շահխարունի Հ. Կ., Երոյան Ֆ. Ռ., Թադևոսյան Գ. Տ. — Ինդոլի ածանցյալներ:  
 LIII. 8-Մեթոքսի-2-ալկիլ-11b-մեթիլ-1,2,3,6,8,11b-հեքսահիդրա-11H-ին-  
 զոլա(3,2-ց)ինդոլիդիններ . . . . . 239

Ռաշիդյան Լ. Հ., Աղայան Հ. Է., Հովհաննիսյան Բ. Գ., Թադևոսյան Գ. Տ. — Իզո-  
 ինդոլինի ածանցյալներ: VII. Ալկիլ(արիլ)-5-կետո-ցիս-հեքսահիդրոիզո-  
 ինդոլիններ . . . . . 244

ԿԱՐՑ ԽԱՂՈՐԳՈՒՄՆԵՐ

Օրդյան Մ. Բ., Գրիգորյան Վ. Ս., Ավետիսյան Ռ. Վ., Էյդուս Յա. Տ. — Ցիկլոօլե-  
 ֆինների հիդրոկարբոմեթօքսիլացումը մըջնաթթվի և մեթանոլի օգնու-  
 թյամբ ֆոսֆորաթթվական կատալիզի պայմաններում . . . . . 250

Ոսկանյան Մ. Գ., Խուլոյան Գ. Գ., Բադանյան Ե. Հ. — 2-հագեցած միացություն-  
 ների ռեակցիաներ: XXII. α-Բրոմալենային ածխաջրածինների փոխազդե-  
 ցությունը նուկլեոֆիլ ռեակցիաների հետ . . . . . 252

Աղաջանյան Ց. Ս., Համբոյան Կ. Լ. — Ամիդոնիթերային վերախմբավորման մե-  
 խանիզմի ուսումնասիրումը 180-ի օգնությամբ . . . . . 255

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Мушегян А. В., Григорян Г. Г., Тозалакян П. В., Ксиптеридис В. Х., Хачатурян К. Э.</i> — Квантовохимический расчет внутреннего вращения в молекулах пропаргиловых спирта и амина . . . . .	169
<i>Адилханян Д. М., Дзантиев Б. Г., Шишков А. В.</i> — Реакции атомов водорода при фотоллизе бинарной системы $H_2S-C_2H_4$ . . . . .	175
<i>Адилханян Д. М., Дзантиев Б. Г., Ермаков А. Н., Шишков А. В.</i> — Реакции атомов водорода при радиоллизе бинарной системы $H_2S-C_2H_4$ . . . . .	180
<i>Саядян А. А., Берлин Ал. Ал., Компанец В. Э., Ениколопян Н. С.</i> — Зависимость констант скоростей деструкции полиэтиленоксида и полиизопрена от длины цепи. I. . . . .	186

## Органическая химия

<i>Мирзоян Р. Г., Мелик-Оганджян Р. Г., Ароян А. А.</i> — Масс-спектры алкоксипибензилзамещенных диоксипириимидинов . . . . .	195
<i>Ирадян М. А., Мирзоян Р. Г., Ароян А. А.</i> — Синтез и масс-спектрометрическое исследование производных 2-оксазолина . . . . .	201
<i>Карапетян Т. Г., Жамкочян Г. А., Мацоян С. Г., Погосян Г. М.</i> — Производные стирола. XXIX. Изучение реакционной способности изомерных <i>о</i> -, <i>м</i> - и <i>п</i> -винилбензойных кислот при радикальной полимеризации и сополимеризации . . . . .	205
<i>Куроян Р. А., Минасян С. А., Вартамян С. А.</i> — Синтез и некоторые превращения глицидных нитрилов с O, N и S-содержащими гетероциклами . . . . .	209
<i>Тосунян А. О., Мадакян В. Н., Мирзоян Р. Г., Вартамян С. А.</i> — Конформационное исследование в ряду пиперидинов . . . . .	216
<i>Нораян А. С., Мамбреян Ш. П., Вартамян С. А.</i> — Синтез 6,6-диметилтетрагидропирано(4,3-с)пиразола и некоторые его превращения . . . . .	223
<i>Овсепян Т. Р., Геворкян Ю. А., Ароян А. А., Степанян Н. С., Бунатян Ж. М.</i> — Синтез и изучение N'-[ $\beta$ -(4-алкоксифенил)этил]бигуанидов и 1,3,5-триазинов . . . . .	228
<i>Довлатян В. В., Мирзоян Р. С.</i> — Синтез 2-оксо-4-хлор-1,2,3-оксатиазола- $\Delta^2$ , его 5,5-диметилпроизводного и некоторые их превращения . . . . .	233
<i>Шахатуни Р. К., Широян Ф. Р., Татевосян Г. Т.</i> — Производные индола. LIII. 8-Метокси-2-алкил-11b-метил-1,2,3,5,6,11b-гексагидро-11H-индоло(3,2-g)индолизини . . . . .	239
<i>Рашидян Л. Г., Агаян А. Э., Оганесян Г. Б., Татевосян Г. Т.</i> — Производные изоиндолина. VII. 2-Алкил(арил)-5-кето- <i>цис</i> -гексагидроизоиндолины . . . . .	244

## Краткие сообщения

<i>Ордян М. Б., Григорян В. С., Аветисян Р. В., Эйдус Я. Т.</i> — Гидрокарбметоксилирование циклоолефинов муравьиной кислотой и метанолом в условиях фосфорнокислотного катализа . . . . .	250
<i>Восканян М. Г., Хусоян Г. Г., Бадянян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XXII. Взаимодействие $\alpha$ -бромалленовых углеводородов с нуклеофильными реагентами . . . . .	252
<i>Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. Л.</i> — Изучение механизма амидозфирной перегруппировки с помощью $^{18}O$ . . . . .	255

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

<i>Musheghian A. V., Grigorian G. G., Tozalakian P. V., Kslpteridts V. Kh., Khachaturian K. E.</i> —The Quantochemical Calculation of Internal Rotation of Propargyl Alcohol and Propargyl Amine . . . . .	169
<i>Adilchanian J. M., Dzantiev B. G., Shishkov A. V.</i> —Reactions of Hydrogen Atoms During the Photolysis of Binary Systems $H_2S-C_2H_4$ . . . . .	175
<i>Adilchanian J. M., Dzantiev B. G., Ermakov A. N., Shishkov A. V.</i> —Reactions of Hydrogen Atoms During the radiolysis of Binary Systems $H_2S-C_2H_4$ . . . . .	180
<i>Sayadlan A. H., Berlin Al. Al., Kompanyetz W. Z., Entcoloplan N. S.</i> —The Dependence of Polyethylenoxide and Polyisoprene Destruction Rate Constants on the Chain Length. I. . . . .	186

## Organic Chemistry

<i>Mirzoyan R. H., Melik-Ohanjanian R. G., Haroyan H. A.</i> —Mass-spectral Studies of Alkoxybenzyl Substituted Dihydroxypyrimidines . . . . .	195
<i>Iradlan M. A., Mirzoyan R. H., Haroyan H. A.</i> —Synthesis and Mass-spectrometric Studies of 2-Oxazoline Derivatives . . . . .	201
<i>Karapetian T. G., Zhamkochian G. H., Matsyoyan S. G., Poghosian G. M.</i> —Studies on Isomeric <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Vinylbenzoic Acid Reactivity During Radical Polymerization and Copolymerization . . . . .	205
<i>Kuroyan R. H., Minassian S. A., Vartanian S. H.</i> —Synthesis and Some Transformations of Glycidic Nitriles of Six-Membered Heterocyclic Compounds Containing O, N and S . . . . .	209
<i>Tossunian H. H., Madakian V. N., Mirzoyan R. H., Vartanian S. H.</i> —Conformation Studies in the Piperidine Series . . . . .	216
<i>Noravian A. S., Mambreyan Sh. P., Vartanian S. H.</i> —Synthesis and Some Transformations of 6,6-Dimethyltetrahydropyrano(4,3-c)Pyrazole . . . . .	221
<i>Housepian T. R., Gevorkian Y. A., Haroyan H. A., Stepanian N. S., Bunatian Zh. M.</i> —Synthesis of $N'$ -[ $\beta$ -(4-alkoxyphenyl) ethyl]biguanides and the Study of Their Hypoglycemic Action . . . . .	228
<i>Dovlatian V. V., Mirzoyan R. S.</i> —The Synthesis of 2-Oxo-4-chloro-1,2,3-oxathiazole- $\Delta^3$ and Its 5,5-Dimethyl Derivative and Their Conversions . . . . .	233
<i>Shakhhatuny H. K., Shiroyan F. R., Tatevosian G. T.</i> —Indole Derivatives. LIII. 8-Methoxy-2-alkyl-11b-methyl-1,2,3,5,6,11b-hexahydro-11H-Indolo-(3,2-g)indolizines . . . . .	239
<i>Rashidian L. H., Aghayan H. E., Hovhannesian G. B., Tatevosian G. T.</i> —Isoindoline Derivatives. VII. Alkyl(aryl)-5-keto- <i>cis</i> -hexahydroisoindolines . . . . .	244

## Short Communications

<i>Ordian M. B., Grigorian V. S., Avetisian R. V., Eldus Ya. T.</i> —Hydrocarbomethoxylation of Cyclic Olefines by Formic Acid and Methanol in the Presence of Phosphoric Acid . . . . .	250
<i>Voshanian M. G., Khudoyan G. G., Badanian Sh. H.</i> —The Reactions of Unsaturated Compounds. XXII. The Interaction of $\alpha$ -Bromoolefinic Hydrocarbon with Nucleophilic Reagents . . . . .	252
<i>Aghajanian Ts. Ye., Hamboyan K. L.</i> —Studies on the Amidoether Rearrangement by Means of $^{18}O$ . . . . .	154