

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՆԴՈՒՄ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Կ Մ Ր Ա Վ Դ Ր Ա Վ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Յ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաջյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանիկյան (պատ. քարտուղար), Ց. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24գ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г. тел. 56-08-31

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64+678.763.2

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ БЕЗРЕГУЛЯТОРНОЙ
ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА
НА ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВую
СОСТАВ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Р. В. БАГДАСАРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 6 II 1974

Исследовано влияние температуры полимеризации при безрегуляторной эмульсионной полимеризации хлоропрена на полидисперсность и молекулярновесовой состав полихлоропрена.

Показано, что увеличение степени разветвленности, т. е. температуры полимеризации, приводит к появлению высокомолекулярных «хвостов», а максимум МВС смещается в низкомолекулярную область. Близко к критической разветвленности появляется второй пик на кривой МВС. С увеличением конверсии и температуры полимеризации увеличивается полидисперсность (больше двух).

Рассчитана общая энергия активации, равная 19,8 ккал/моль.

Рис. 5, библиографических ссылок 10.

В литературе отсутствуют данные по влиянию температуры полимеризации на полидисперсность и МВС полимеров, полученных в отсутствие регуляторов молекулярных цепей. Настоящая работа посвящена выяснению этих вопросов на примере полихлоропрена.

Экспериментальная часть и обсуждение

Исследование кинетики полимеризации хлоропрена проводилось dilatометрически [1] при 10, 20, 30, 40, 55° в отсутствие кислорода. Инициатором служил персульфат калия, эмульгатором — алкилсульфонат натрия (Е—30) $C_{15}H_{31}SO_3Na$ в комбинации с канифольным мылом. Пробы из разных глубин стабилизировались 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-третбутилфенолом) и выделялись этиловым спиртом. Полимеры высушивались при 50° и остаточном давлении 100 мм рт. ст.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ полихлоропрена определяли модифицированным вискозиметром типа Уббеллоде [2] с висязим уровнем, позволяющим проводить разбавление исходного раствора непосредствен-

но в самом вискозиметре. При определении полидисперсности $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)$ нами использована максимальная вариация растворителей [3], т. е. измерение среднего вязкостного молекулярного веса $(\bar{M}_v)$ проводилось в очень плохом (в данном случае в бензол+метанол, 4,7; $t=21^\circ$) [4]

$$[\eta] = 13,34 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,5} \quad (1)$$

и в термодинамическом отношении хорошем растворителе (бензол при $t=20^\circ$) [5]

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M_w^{0,70} \quad (2)$$

По аналогии с параметром молекулярной неоднородности в случае распределения Шульца имеем

$$Q_\eta - 1 = \left(\frac{M_w}{M_n} - 1 \right) \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} = \frac{0,2}{2} \left(\frac{M_w}{M_n} - 1 \right), \quad (3)$$

отсюда

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{2(Q_\eta - 1)}{0,2} + 1,$$

где

$$Q_\eta = \frac{M_2}{M_1}$$

(в нашем случае $\alpha_1=0,70$; $\alpha_2=0,50$).

Средний молекулярный вес $(\bar{M}_w)$ определяли светорассеянием на визуальной нефелометрической установке [6]. Молекулярновесовой состав полихлоропрена определяли методом дробного фракционирования из бензольного раствора метанолом [7].

Зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ фракции изученных нами образцов полихлоропрена (выделенного при конверсии 8%) от молекулярного веса в интервале $(300-10) \cdot 10^4$ в двойном логарифмическом масштабе при различных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена приведены на рис. 1. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволяет написать следующие уравнения для температур 10, 20, 30, 40, 55°, соответственно:

$$[\eta] = 7,37 \cdot 10^{-5} M_w^{0,91}, \quad [\eta] = 1,07 \cdot 10^{-4} M_w^{0,82}, \quad [\eta] = 4,73 \cdot 10^{-4} M_w^{0,77},$$

$$[\eta] = 5,56 \cdot 10^{-4} M_w^{0,72}, \quad [\eta] = 1,54 \cdot 10^{-3} M_w^{0,67}.$$

При безрегуляторной полимеризации хлоропрена увеличение температуры приводит к образованию в исследованных образцах полихлоропрена разветвленных молекул, размеры которых в растворе при одинаковых значениях степени полимеризации существенно отличаются от линейных. Последним обстоятельством и обуславливается некоторый спад (от 0,91 до 0,67) показателя α в уравнении МКХ. Согласно [8, 9], действительно, объясненные эффекты проявляются для разветвленных полимеров.

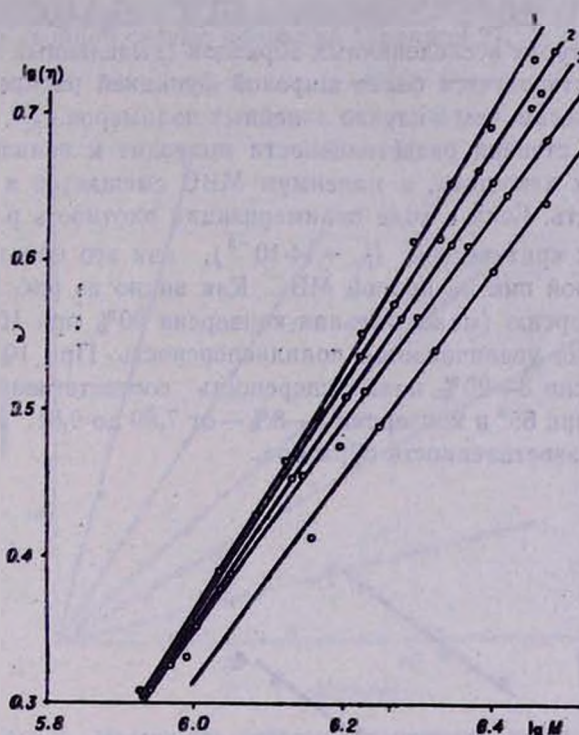


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ для растворов фракций полихлоропрена, полученного при различных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 55°.

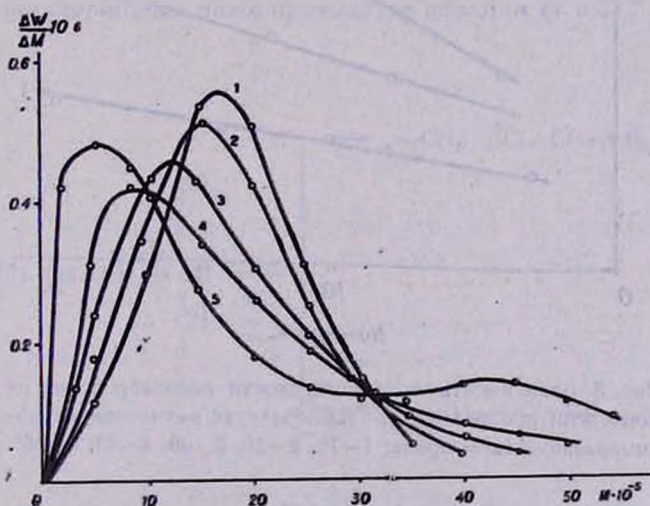


Рис. 2. Зависимость молекулярновесового состава от температуры безрегуляторной эмульсионной полимеризации хлоропрена (конверсия 8%): 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 55°.

Как видно из рис. 2, молекулярновесовое распределение при различных температурах исследованных образцов (выделенных при конверсиях 8%) характеризуется более широкой функцией распределения по молекулярным весам, чем в случае линейных полимеров.

Увеличение степени разветвленности приводит к появлению высокомолекулярных «хвостов», а максимум МВС смещается в низкомолекулярную область. Если в ходе полимеризации плотность разветвления приближается к критической ($\rho_c = 14 \cdot 10^{-3}$), как это показано в [10] появляется второй пик на кривой МВС. Как видно из рис. 3, несмотря на низкую конверсию (максимальная конверсия 20% при 10°), с увеличением конверсии увеличивается полидисперсность. При 10° полимеризации и конверсии 3—20% полидисперсность соответственно растет от 1,64 до 3,05; а при 55° и конверсии 3—8% — от 7,89 до 9,81. Это еще раз подтверждает разветвленность образцов.

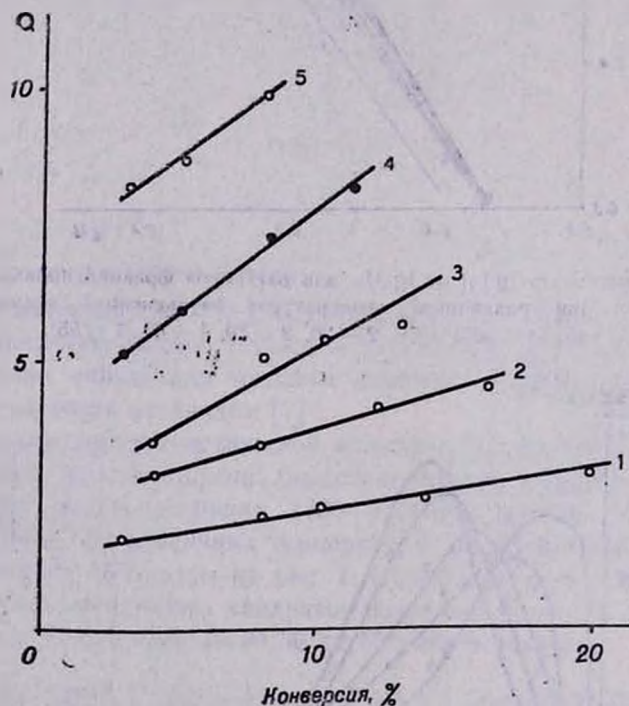


Рис. 3. Зависимость полидисперсности полихлоропрена от конверсии при различных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена: 1—10, 2—20, 3—30, 4—40, 5—55°.

Разветвленность возникает в ходе полимеризации, в основном, в результате передачи активных центров на полимерную цепь, дающей рост боковой цепи в исходной полимерной цепи. При этом возможен либо отрыв (замещение) атома водорода или хлора (реакция 1) в одном из мономерных звеньев, либо предполагается наличие разветвленных струк-

тур, возникающих в результате взаимодействия между свободной макромолекулой и двойной связью полимера (реакция 2).

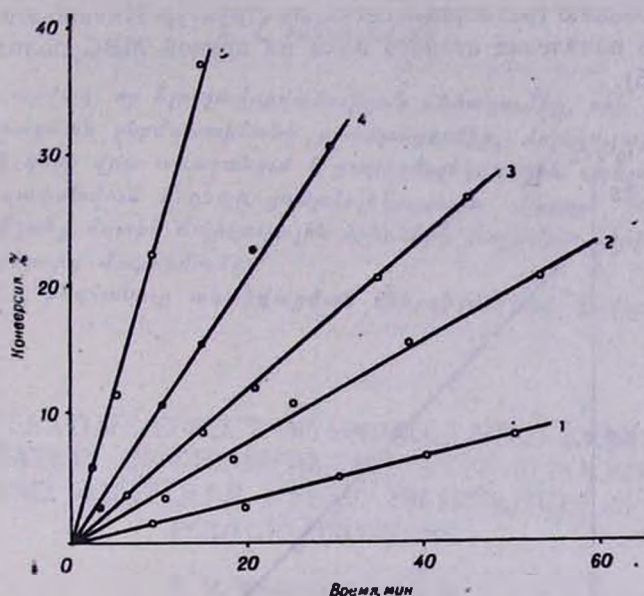
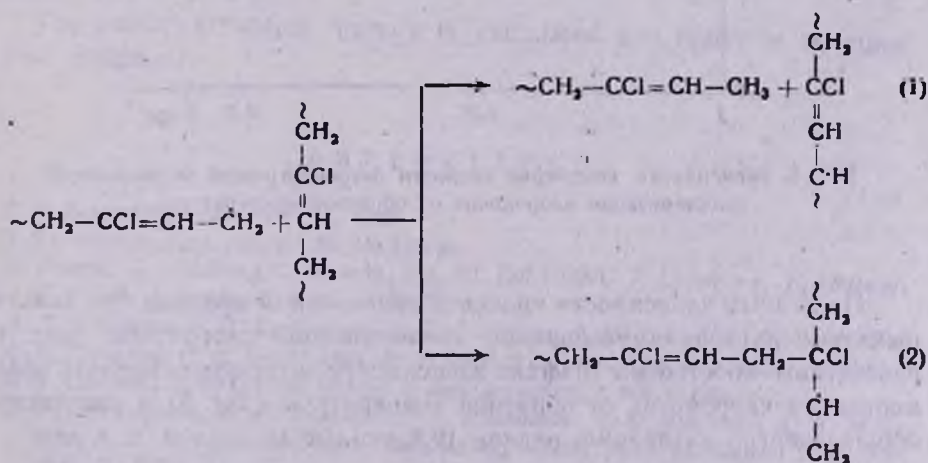


Рис. 4. Зависимость конверсии хлоропрена от времени безрегуляторной эмульсионной полимеризации хлоропрена: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 55°.

Для полихлоропрена ниже приводятся реакции (1 и 2):



Реакция (1), являясь реакцией лереноса, приводит к образованию разветвленной полимерной цепи, а (2) влечет за собой присоединение

растущей цепи к двойной связи уже образовавшейся полимерной цепи. Она относится к таким типам реакций, которые приводят к быстрому образованию большой разветвленности. Ее многократное повторение приводит к образованию трехмерных сетчатых структур. Именно этой реакцией обусловлено появление второго пика на кривой МВС полихлоропрена (рис. 2, кр. 5).

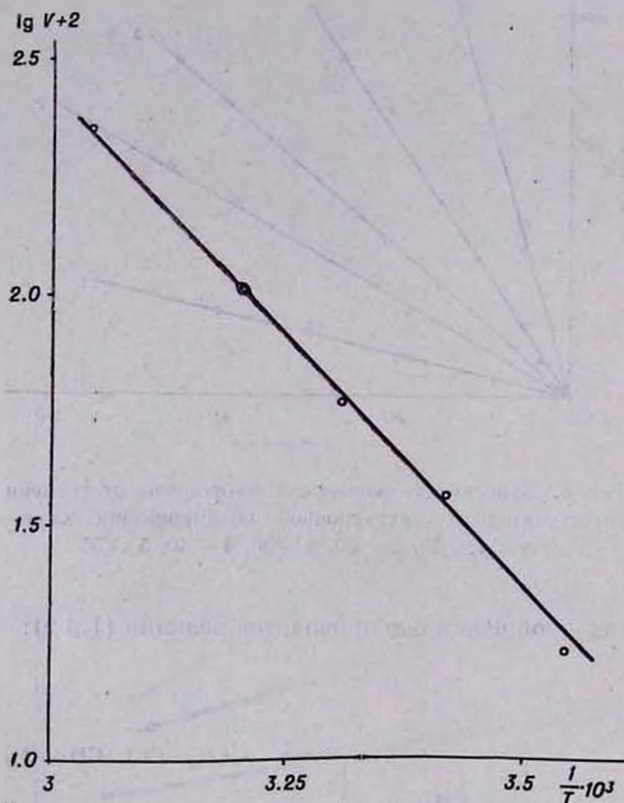


Рис. 5. Зависимость логарифма скорости безрегуляторной эмульсионной полимеризации хлоропрена от обратной температуры.

По данным зависимости процента конверсии от времени при различных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена (рис. 4) рассчитаны и построены графики зависимости логарифма скорости полимеризации хлоропрена от обратной температуры (рис. 5) и рассчитана общая энергия активации, равная 19,8 ккал/моль.

ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԱՌԱՆՑ ԿԱՐԳԱՎՈՐԻՋԻ ԷՄՈՒՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ
ՋԵՐՄԱՍՏՈՒՄԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՆԸ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ
ՊՈԼԻԴԻՍՊԵՐՍՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱԿՇՌՈՍՅՈՒՆ ԿԱԶՄԻ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ճյուղավորվածության մեծացումից, որն առաջ է գալիս պոլիմերացման ջերմաստիճանի բարձրացումից, մոլեկուլային կշիռների բաշխման կորի վրա առաջանում է բարձրմոլեկուլային «պուլ», իսկ մաքսիմումը տեղափոխվում է դեպի ցածրմոլեկուլային մարզը: Կրիտիկական ճյուղավորությանը մոտիկ մոլեկուլային կշիռների բաշխման կորի վրա առաջանում է երկրորդ մաքսիմումը:

Հաշված է ընդհանուր ակտիվացման էներգիան, որը հավասար է 19,8 կկալ/մոլ:

TEMPERATURE EFFECT OF UNREGULATED EMULSION
POLYMERIZATION OF CHLOROPRENE ON THE POLYDISPERSITY
AND MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF
POLYCHLOROPRENE

R. V. BAGHDASSARIAN

Increasing the polymerization temperature has been shown to lead to high molecular "tails", maximum MWD shifting into low molecular zone. The second peak on the MWD curve appears near critical branching.

As conversion and polymerization temperature increase polydispersity increases and is over 2.

The overall activation energy is calculated and found to be equal to 19,8 *ccal/mole*.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Д. Бережной, Канд. дисс., М., 1962.
2. А. В. Геворкян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
3. H. Fritsch, J. Lundberg, J. Polym. Sci., 37, 123 (1959); J. Lundberg, B. Hellmer, H. Fritsch, J. Polym. Sci., 46, 3 (1960).
4. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, ДАН Арм. ССР, 41, 34 (1965).
5. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
6. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808 (1959).
7. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, Изд. «Химия», М., 1964.
8. О. Б. Птицын, ЖФХ, 29, 396 (1966).
9. W. R. Krigbaum, Q. A. Tremontozzi, J. Polym. Sci., 17, 379 (1955).
10. Р. В. Багдасарян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 42 (1974).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.11.2

ВЛИЯНИЕ ОКСИ КАДМИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
 РАСПЛАВЛЕННЫХ ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

К. А. КОСТЯНИН и Г. Т. ШАХМУРАДЯН

Поступило 12 XI 1973

Исследовано влияние окиси кадмия на электропроводность литий-, натрий- и калий-силикатных стекол в интервале 500—1300°. Показано, что влияние окиси кадмия на электропроводность зависит от вида щелочного окисла в исходном стекле, концентрации щелочного окисла и окиси кадмия. На основании изменения коэффициентов А и В простого экспоненциального уравнения показано участие ионов кадмия в процессе проводимости.

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

Имеющиеся в литературе сведения по влиянию окиси кадмия на физико-химические свойства щелочно-силикатных стекол весьма скудные. Данные по влиянию окиси кадмия на электропроводность расплавленных щелочно-силикатных стекол имеются в [1—3], однако они не дают полного представления о закономерностях этого влияния в широких интервалах изменения концентрации окиси кадмия.

Настоящая работа проведена с целью определения влияния окиси кадмия на электропроводность щелочно-силикатных стекол в расплавленном состоянии в широкой области изменения концентрации окиси кадмия, что дает возможность полнее выявить роль иона кадмия в процессе проводимости.

Изучение систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ показало, что стеклообразование в них имеет место при различных содержаниях щелочного окисла [4], что затрудняет сравнительную оценку влияния окиси кадмия на физико-химические свойства щелочно-силикатных стекол, составы которых приведены в табл. 1.

Как видим, при одинаковых концентрациях щелочного окисла (15 и 20 мол. %) в литиевых стеклах минимальная концентрация окиси кадмия составляет 30, а в натриевых и калиевых—5 мол. %.

Стекла варились из кварцевого песка и химически чистых карбонатов в силитовых печах в кварцевых и корундовых тиглях. Методика измерения удельной электропроводности приведена в [5]. Химический

анализ некоторых стекол показал удовлетворительное согласие с синтетическими данными.

Таблица 1

Составы исследованных стекол, мол. %

Стекло	Li_2O	Na_2O	K_2O	CdO	SiO_2
7-Li	15	—	—	35	50
8-Li	15	—	—	40	45
9-Li	15	—	—	45	40
16-Li	20	—	—	30	50
17-Li	20	—	—	35	45
1-Na	—	15	—	5	80
2-Na	—	15	—	10	75
3-Na	—	15	—	15	70
4-Na	—	15	—	20	65
5-Na	—	15	—	25	60
6-Na	—	15	—	30	55
8-Na	—	15	—	40	45
10-Na	—	15	—	50	35
11-Na	—	20	—	5	75
12-Na	—	20	—	10	70
13-Na	—	20	—	15	65
14-Na	—	20	—	20	60
15-Na	—	20	—	25	55
16-Na	—	20	—	30	50
1-K	—	—	15	5	80
2-K	—	—	15	10	75
3-K	—	—	15	15	70
4-K	—	—	15	20	65
5-K	—	—	15	25	60
11-K	—	—	20	5	75
12-K	—	—	20	10	70
13-K	—	—	20	15	65
14-K	—	—	20	20	60

Сравнение наших данных по удельному сопротивлению стекол с литературными показывает их хорошее соответствие (табл. 2).

На рис. 1 показана зависимость удельной электропроводности исследованных стекол от состава. Как видим, введение окиси кадмия в состав щелочно-силикатных стекол оказывает различное влияние на проводимость стекол. Данные для более низких температур для литиевых стекол не приведены вследствие их кристаллизации. В литиевых стеклах при высоких температурах имеется тенденция к повышению проводимости. Если учесть значительную концентрацию ионов кадмия,

это обстоятельство можно объяснить участием ионов кадмия в процессе проводимости.

Таблица 2

T, °C	Удельное сопротивление, ом·см					
	м о л. %				в е с. %	
	Na ₂ O—15,0 SiO ₂ —85,0	Na ₂ O—15,0 SiO ₂ —85,0 [6]	K ₂ O—15,0 SiO ₂ —85,0	R ₂ O—15,0 SiO ₂ —85,0 [6]	Na ₂ O—19,4 CdO—10,05 SiO ₂ —70,55	Na ₂ O—20,0 CdO—7,0 SiO ₂ —72,5 [1]
900	12,3	11,5	32,4	28,4	6,4	—
1000	9,3	8,5	19,5	19,0	4,4	4,3
1100	7,4	6,8	12,6	12,9	3,2	3,4
1200	6,2	6,0	9,3	9,3	2,7	2,6
1300	5,1	4,4	7,2	7,1	2,4	2,3

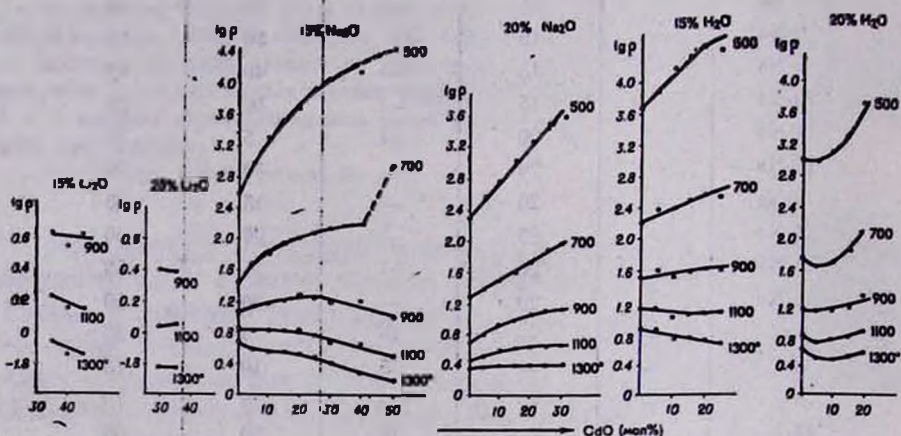


Рис. 1. Зависимость $\lg \kappa$ от содержания окиси кадмия в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$.

Характер влияния окиси кадмия на электропроводность натрий-силикатных стекол сложен и зависит от содержания окиси натрия и температуры. Окись кадмия при высоких температурах либо повышает проводимость, либо влияет очень незначительно, а при сравнительно низких температурах (ниже 900—800°) приводит к сильному снижению проводимости. Выше 1100° влияние CdO на электропроводность расплавленных стекол с содержанием 20 мол. % Na₂O незначительно, в то время как при 15 мол. % Na₂O проводимость повышается, причем не монотонно. Резкое повышение проводимости наблюдается при добавлении первых порций окиси кадмия и при ее содержании более 20 мол. %. Сходная картина наблюдается и в калиевых стеклах. Ниже 800° имеет место снижение проводимости, а в расплавах выше 1100° введение окиси кадмия

приводит к повышению проводимости. При этом в стеклах с 15 мол. % K_2O это повышение происходит почти монотонно; в стеклах с 20 мол. % K_2O первые порции CdO сильно повышают проводимость, а дальнейшее увеличение CdO даже приводит к некоторому ее снижению (рис. 1).

В [1] приведены результаты исследования по измерению электропроводности расплавленных натрий-кадмий-силикатных стекол, где содержание Na_2O меняется от 17 до 30, а CdO —от 7 до 15 вес. %. Введение окиси кадмия в состав натрий-силикатного стекла оказывает незначительное влияние на сопротивление расплавленного стекла. Более заметное влияние наблюдается при сравнительно низких содержаниях Na_2O (17,0%), когда введение CdO приводит к повышению проводимости. Аналогичная картина наблюдается и нами.

Обычно при интерпретации влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость щелочно-силикатных стекол в расплавленном состоянии мы исходим из двух факторов—поляризационного торможения по Евстропьеву-Мазурину и участия двухвалентных ионов в процессе проводимости. При этом с увеличением ионного радиуса катионов увеличивается поляризационное торможение, следовательно, в литиевых стеклах мы должны ожидать большего участия иона кадмия в процессе проводимости, чем в калиевых. Это явление имеет место и для исследованных стекол. На графиках зависимости сопротивления расплавленных щелочно-кадмиево-силикатных стекол от концентрации щелочного иона кривые для литиевых стекол всегда лежат ниже кривой для чистых литий-силикатных расплавов (рис. 2). Участие ионов двухвалентных металлов в процессе проводимости должно найти свое отражение и в значениях постоянных A и B экспоненциального уравнения

$$\lg \kappa = A_x - \frac{B}{T}, \quad (1)$$

т. е. фактически при увеличении концентрации окиси кадмия должен происходить переход от щелочной проводимости к бесщелочной. Сравнение значений постоянных A и B , полученных нами и в [6, 9—11, 13], для щелочных и бесщелочных стекол однозначно показывает, что постоянная B для бесщелочных стекол больше, чем для щелочных, несмотря на сравнительно высокие значения этого коэффициента у литиево- и калиево-силикатных расплавов. Аналогичную закономерность можно констатировать для коэффициента A_x (выраженную однако менее четко), а также боратных и германатных стекол.

Таким образом, приведенные данные показывают, что величины постоянных A_x и B в уравнении (1) могут служить «индикаторами», указывающими на характер проводимости расплавленного стекла (щелочной и бесщелочной).

В [12] показано, что введение окислов магния и кальция в натрий- и калий-силикатные стекла сопровождается повышением энергии активации электропроводности расплава. Сходные закономерности наблюдаются и в [6].

Внимательное рассмотрение [6], в которой приведены значения постоянных A_x , B и энергии активации электропроводности исследованных расплавленных стекол, показывает, что по мере увеличения содержания CdO происходит возрастание значений указанных постоянных, и это по-видимому, связано с участием ионов кадмия в процессе проводимости расплавленного стекла.

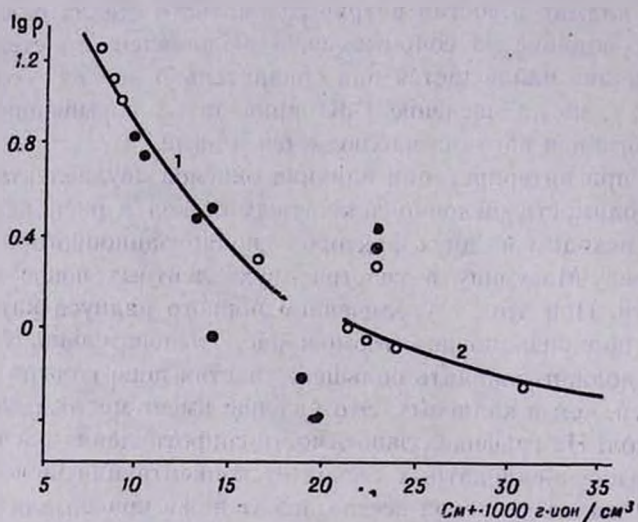


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления стекол $\text{K}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ (1) и $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ (2) от концентрации ионов калия и лития при 1300° . Кривые соответствуют стеклам $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [6]. ● — K_2O , ○ — Li_2O — наши данные, ○ — данные работ [6].

При расчете теоретических значений A_x^m для стекол с большим содержанием двухвалентного иона A_x может быть значительным. Поэтому в [7] предложено рассчитать A_x по аддитивному уравнению

$$A_x^m = a A_{x_{(\text{Me}^{2+})}} + (1 - a) A_{x_{(\text{Me}^{+})}}, \quad (2)$$

где a — в первом приближении весовая доля общего содержания металлических окислов.

Исходя из уравнения

$$\lg = 3,83 + 2 \lg Z + \lg [\text{Me}] \quad [8], \quad (3)$$

можно написать:

$$A_{x_{(\text{Me}^{2+})}} = 3,83 + \lg [\text{Me}^{2+}], \quad (4)$$

$$A_{x_{(\text{Me}^{+})}} = 4,4 + \lg [\text{Me}^{+}], \quad (5)$$

где Z — валентность катиона, $[\text{Me}]$ — концентрация катионов, моль/мл.

Расчет A_x по уравнению (2) и сравнение их с экспериментальными данными свидетельствуют о хорошем соответствии полученных данных для расплавленных состояний исследованной системы. Поэтому уравнение (2) можно применить также для расчета A_x систем $M_2O-CdO-SiO_2$, где $M=Li, Na, K$.

Таблица 3

Значения энергии активности электропроводности E_x
и постоянных A_x и B уравнения (1)

Стекло	A_x (эксп.)	A_x (расч.)	E_x , ккал/моль	$B/10^3$
7-Li	2,17	2,56	15,3	3,34
8-Li	2,26	2,62	15,3	3,32
9-Li	2,15	2,95	14,7	3,19
16-Li	2,22	2,49	14,4	3,13
17-Li	2,32	2,55	15,2	3,31
1-Na	1,39	1,77	14,0	3,05
2-Na	1,47	1,87	14,6	3,17
3-Na	1,53	2,04	15,1	3,28
4-Na	1,61	2,17	15,6	3,40
5-Na	1,77	2,28	15,7	3,40
6-Na	2,22	2,35	18,7	4,06
8-Na	2,47	2,50	20,1	4,36
10-Na	2,60	2,59	19,9	4,33
11-Na	1,16	1,87	11,2	2,44
12-Na	1,24	1,98	11,7	2,55
13-Na	1,33	2,09	12,4	2,69
14-Na	1,51	2,22	13,8	3,00
15-Na	1,72	2,46	15,1	3,28
16-Na	1,78	2,63	15,4	3,36
1-K	1,43	1,76	15,3	3,32
2-K	1,70	1,88	17,1	3,73
3-K	1,85	2,00	18,4	4,00
4-K	1,99	2,20	19,7	4,29
5-K	2,05	2,28	19,6	4,27
11-K	1,33	1,86	12,7	2,77
12-K	1,46	1,95	13,8	3,00
13-K	1,48	2,04	13,9	3,03
14-K	1,66	2,13	15,7	3,42

Для расчета концентрации катионов мы брали плотность при высоких температурах на 10% меньше плотности при комнатной температуре.

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱՋՐԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱԼՎԱԾ ՀԻՄՆԱ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Հ. Տ. ՇԱԽՄՈՐԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կադմիումի օքսիդի ազդեցությունը լիթիում-, նատրիում- և կալիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա 500—1300° միջակայքում, ծույց է տրված, որ կադմիումի օքսիդի ազդեցությունը էլեկտրահաղորդականության վրա կախված է հիմնային օքսիդի տեսակից, ինչպես և հիմնային օքսիդի և կադմիումի օքսիդի կոնցենտրացիաներից: Նշելով պարզ էքսպոնենցիալ հավասարման A և B գործակիցների փոփոխությունից ծույց է տրված կադմիումի իոնների մասնակցությունը էլեկտրահաղորդականության պրոցեսին:

THE INFLUENCE OF CADMIUM OXIDE ON THE ELECTROCONDUCTIVITY OF MELTED ALKALINE SILICATE GLASSES

K. A. KOSTANIAN and H. T. SHAKHMURADIAN

The influence of cadmium oxide on the electroconductivity of lithium sodium and potassium silicate glasses have been studied at 500—1300°. It has been found, that the electroconductivity depends on the type of the alkaline oxide in the initial glass on the concentration of alkaline oxide and cadmium oxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян, Э. М. Аветисян, Арм. хим. ж., 19, 330 (1966).
2. К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян, ДАН Арм. ССР, 43, 279 (1966).
3. Е. А. Ерзнкян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 21, 759 (1968).
4. Г. Т. Шахмурадян, К. А. Костанян, С. Г. Джавуцян, Арм. хим. ж., 24, 898 (1973).
5. К. А. Костанян, С. О. Налчаджян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 3 (1958).
6. Е. А. Ерзнкян, Канд. дисс., ЕрПИ, Ереван, 1970.
7. Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 23, 928 (1970).
8. Р. Л. Мюллер, Электропроводность стеклообразных веществ, ЛГУ, Л., 1968.
9. О. К. Геокчян, Канд. дисс., ЕрПИ, Ереван, 1972.
10. К. А. Костанян, А. Д. Акопян, Арм. хим. ж., 25, 298 (1972).
11. К. А. Костанян, К. С. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 409 (1961).
12. Е. К. Мазурина, К. С. Евстропьев, Стеклообразное состояние, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1970, стр. 195.
13. К. А. Костанян, Изв. АН Арм. ССР, 11, 66 (1958).

ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА СОЖЖЕНИЯ И ПОГЛОТИТЕЛЯ ОКИСЛОВ СЕРЫ ПРИ МИКРООПРЕДЕЛЕНИИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IV 1974

Разработан простой и быстрый вариант весового микроопределения углерода и водорода в органических соединениях, содержащих С, Н, О, N и S, с применением в качестве катализатора сжигания и поглотителя окислов серы Fe_2O_3 .

Абсолютная точность определений углерода и водорода $\pm 0,3\%$.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 14.

В последнее время наряду с другими катализаторами изучены также каталитические свойства окиси железа [1—7] в осажденном виде, в смеси с тонкоизмельченным серебром или с окислами кобальта и меди в эквимольных количествах. Большинство авторов исследованы окислительные свойства Fe_2O_3 . Однако Оноэ [8] показал, что Fe_2O_3 является также хорошим поглотителем соединений фтора и применил его для количественного определения фтора. Фадеева и Дзякур [9] применили Fe_2O_3 в качестве катализатора сжигания и поглотителя фтора для определения углерода и водорода во фторорганических соединениях, Володина и сотр. [10] — для одновременного определения углерода, водорода и фтора.

Детальное исследование ранее применявшегося нами для определения углерода и водорода катализатора Вечержи [11] показало, что закись-окись кобальта является не только хорошим катализатором сжигания, но и эффективным поглотителем окислов серы [12, 13]. Следовало ожидать, что аналогичные поглотительные свойства должна проявлять и окись железа.

Экспериментальная часть

Навеска вещества (3—6 мг) в кварцевой пробирке помещается в трубку для сжигания на расстоянии 5—6 см от электропечи, нагретой до 900° . В носовой части трубки помещается асбестовая пробка толщиной в 2—3 мм, затем слой гранул Fe_2O_3 длиной в 100 мм, который замы-



кается асбестовой пробкой толщиной в 2—3 мм. К носику трубки для сжигания непосредственно присоединяются аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода. При анализе азотсодержащих соединений между поглотительными аппаратами воды и двуокиси углерода помещают поглотительный аппарат для поглощения окислов азота. Подготовку к анализу, сжигание и вытеснение продуктов сжигания из трубки проводят, как обычно. Одного наполнения Fe_2O_3 достаточно для нескольких сот сжиганий. Абсолютная точность определения углерода и водорода $\pm 0,3\%$. Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Анализ тиомочевины и фенилсульфамида

Вещество	Темп. нагрев. Fe_2O_3 , °C	Скорость кислорода, мл/мин	Время сжигания, мин	Навеска, мг	С, %		Ошибка, абс. %	Н, %		Ошибка, абс. %
					вычислено	найдено		найдено	вычислено	
Тиомочевина	350—400	15—20	20	5,740 6,080	15,79	15,40 16,30	-0,39 +0,51	5,26	4,34 4,38	-0,92 -0,88
Фенилсульфамид	350—400	15—20	20	5,721 5,500	45,79	45,44 46,30	-0,35 +0,51	4,45	3,87 3,38	-0,58 -1,08
Тиомочевина	450—500	15—20	20	6,100 5,340	15,79	15,70 15,83	-0,09 +0,04	5,26	5,34 5,50	+0,08 +0,24
Фенилсульфамид	450—500	15—20	20	6,030 5,314	45,79	45,78 45,80	-0,01 +0,01	4,45	4,63 4,66	+0,18 +0,21
Тиомочевина	600—650	15—20	20	4,300 5,300	15,79	17,00 17,71	+1,21 +1,92	5,26	6,08 6,44	+0,84 +1,18
Фенилсульфамид	600—650	15—20	20	4,800 6,001	45,79	47,60 47,23	+1,81 +1,44	4,45	6,68 6,49	+2,23 +2,04
Тиомочевина	700—750	15—20	20	6,237 4,072	15,79	16,74 17,00	+0,95 +1,21	5,26	6,80 6,68	+1,54 +1,42
Фенилсульфамид	700—750	15—20	20	5,940 5,834	45,79	46,42 46,93	+0,63 +1,14	4,45	5,77 5,82	+1,32 +1,37

Обсуждение результатов

Исследования показали, что окись железа является не только катализатором сжигания, но и эффективным поглотителем окислов серы. Изучена поглотительная способность Fe_2O_3 в интервале 300—750°. Оптимальной температурой для полного окисления органического вещества и количественного поглощения окислов серы является 450—500°. Ниже 450° происходит неполное окисление органического вещества, в результате чего получают пониженные данные для углерода и водорода. Выше же 500° данные получают выше теоретических вследствие частичного разложения $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (полное разложение происходит при 660—773°), ведущего к выделению SO_2 и его удерживанию в поглотительных аппаратах воды и двуокиси углерода.

Для выяснения поглотительной способности одного наполнения Fe_2O_3 было произведено свыше 300 сжиганий более чем 30 органических веществ, в которых общее содержание серы составляло 500 мг. После этого Fe_2O_3 не потерял своей поглотительной способности.

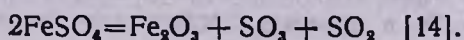
Таблица 2

Анализ некоторых органических веществ
(температура нагревания Fe_2O_3 — 450—500°, скорость кислорода — 15—20 мл/мин, время сжигания — 20 мин.)

Вещество	С, %		Ошибка, абс. %	Н, %		Ошибка, абс. %
	вычислено	найденно		вычислено	найденно	
Тиомочевина	15,79	15,73	−0,06	5,26	5,47	+0,21
		15,90	+0,11		5,49	+0,23
		15,69	−0,10		5,19	−0,07
Фенилсульфамид	45,79	45,90	+0,11	4,45	4,40	−0,05
		45,80	+0,01		4,51	+0,06
		45,92	+0,13		4,19	−0,26
Сульфаниловая кислота	41,57	41,42	−0,15	4,04	4,06	+0,02
		41,70	+0,13		4,20	+0,16
		41,50	−0,07		3,94	−0,10
Дибензил	94,26	94,36	+0,10	5,74	5,98	+0,24
		94,10	−0,16		5,85	+0,11
		94,40	+0,14		5,92	+0,18
Бензойная кислота	68,85	68,65	−0,20	4,91	4,82	−0,09
		69,00	+0,15		4,76	−0,15
		69,10	+0,25		5,10	+0,19
Щавелевая кислота	19,04	19,25	+0,21	4,76	4,93	+0,17
		18,85	−0,19		4,59	−0,17
		19,30	+0,26		4,99	+0,23
Пикриновая кислота	31,42	31,50	+0,08	1,31	1,54	+0,23
		31,70	+0,28		1,49	+0,18
		31,69	+0,27		1,26	−0,05

Для доказательства количественного поглощения окислов серы оксидом железа было произведено сжигание элементарной серы в присутствии окиси железа, что привело к изменению весов поглотительных аппаратов воды и двуокиси углерода в пределах допустимого. С этой же целью продукты, образовавшиеся в результате сжигания элементарной серы в присутствии Fe_2O_3 , были направлены в пробирку с раствором H_2O_2 . Добавление в пробирку раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ указывало на отсутствие ионов SO_4^{2-} .

Рентгеноструктурным анализом на приборе УРС-50 ИМ (рис.) было доказано, что поглощение окислов серы оксидом железа приводит к образованию сульфата трехвалентного железа, устойчивого при 450—500°. Образование FeSO_4 исключено вследствие его разложения еще при 300° по уравнению



Приведенные на рисунке данные — 2,20; 2,30; 2,51; 2,69; 3,52; 3,69; 3,86, соответствуют Fe_2O_3 , а 2,45; 2,64; 2,76; 2,97; 3,60; 6,09— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Отсюда ясно видно, что после 300 сожжений Fe_2O_3 все еще не насыщена окислами серы. следовательно, она может считаться эффективным поглотителем последних.

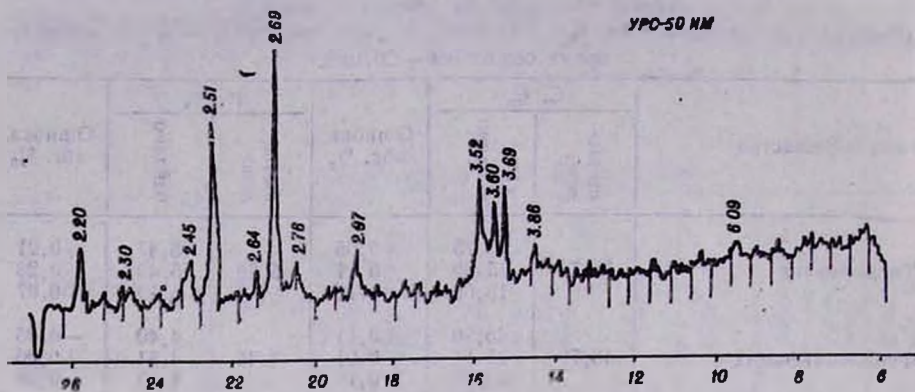


Рис.

Нами была проведена серия опытов с применением различных скоростей тока кислорода. Было замечено, что при медленном токе кислорода (10—12 мл/мин) данные для углерода и водорода получаются ниже теоретических вследствие неполного окисления органического вещества, при большой же скорости тока кислорода (30—35 мл/мин) получаются повышенные данные для водорода. Вероятной причиной этого факта является образование H_2SO_4 , которая не успевает поглотиться слоем Fe_2O_3 и оседает на стенках носовой части поглотительного аппарата для воды.

Было проведено также изучение окислительной способности Fe_2O_3 . С этой целью были подвергнуты сожжению С, Н, О, N, S-содержащие органические вещества. Надо отметить, что при 450—500° наиболее устойчивым из окислов железа является Fe_2O_3 , который только выше 1400° переходит в Fe_3O_4 , дальнейшее повышение температуры приводит к образованию FeO . Доказано, что при 400° и выше СО окисляется окисью железа до CO_2 , а водород—до воды [14].

Органические вещества в результате пиролиза выделяют газы, содержащие СО, H_2 , CH_4 и другие восстановители, которые, проходя над Fe_2O_3 , нагретым до 450—500°, окисляются до CO_2 и H_2O . Fe_2O_3 превращается в Fe_3O_4 и частично в FeO , которые под действием тока кислорода при тех же температурах окисляются до Fe_2O_3 . По-видимому, в этом и заключается причина длительного сохранения каталитической способности Fe_2O_3 .

Таким образом, нами разработан новый вариант определения углерода и водорода в С, Н, О, N, S-содержащих органических соединениях с применением Fe_2O_3 в качестве поглотителя окислов серы. Главное

преимущество этого варианта состоит в быстроте и простоте, а также в высокой эффективности и устойчивости Fe_2O_3 (известно, что Fe_2O_3 разлагается при 1560°)*.

ԵՐԿԱԹԻ ՕՔՍԻԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ԱՅՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ
ԾԾՄԲԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԿԼՍԵԻԶ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ
ԱՄԵԱՍԵՆԻ ԵՎ ԶՐԱՍԵՆԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Ա. ԱՅՐԱՀԱՄՅԱՆ և Ս. Մ. ԱՔԱՇՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ երկաթի օքսիդը ոչ միայն այրման կատալիզատոր է, այլև ծծմբի օքսիդների լավագույն կլանիչ, երկաթի օքսիդի կատալիտիկ և ծծմբի օքսիդների կլանման բարենպաստ շերմաստիճանը սահմանվել է $450-500^\circ$, Ծծմբի օքսիդները կլանվում են այրման խողովակի ներսում Fe_2O_3 -ի կողմից և քանակապես փոխարկվում $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ -ի, որը ստուգված է ռենտգենակառուցվածքային անալիզով: Ածխածնի, ջրածնի որոշման բացարձակ ճշտությունը $\pm 0,3\%$ է:

FERRIC OXIDE AS A COMBUSTION CATALYST AND ABSORBENT FOR SULFUR OXIDES IN THE MICRODETERMINATION OF CARBON AND HYDROGEN IN ORGANIC COMPOUNDS

A. A. ABRAMIAN and S. M. ATASHIAN

A simple and rapid gravimetric method has been worked out for the microdetermination of carbon and hydrogen in organic compounds containing C, H, O, N and S. Fe_2O_3 has been used as the combustion catalyst and absorbant of sulfur oxides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Horaček, I. Kőrbl, Mikrochim. Acta, 1959, 303.
2. J. Horaček, I. Kőrbl, Mikrochim. Acta, 1960, 294.
3. G. Kalnz, H. Horwatitsch, Z. Anal. Chem., 177, 327 (1960).
4. M. Yečea, D. Snobl, L. Synek, Mikrochim. Acta, 1961, 370.
5. J. Horaček, Y. Pechanec, I. Kőrbl, Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1254 (1962).
6. V. Pechanec, Coll. Czech. Chem. Comm., 34, 3455 (1969).
7. V. Pechanec, Coll. Czech. Chem. Comm., 35, 3793 (1970).
8. Onoe Toshihiro, J. Pharmac. Soc. Japan, 80, 456 (1960).
9. В. П. Фадеева, Л. Н. Дукаур, Изв. Сиб. отд. АН СССР, ХН, № 4, 139 (1969).
10. М. А. Володина, А. А. Барышева, В. И. Гарнова, ЖАХ, 28, 977 (1973).
11. А. А. Абрамян, М. А. Балян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 591 (1964).
12. С. М. Аташян, Автореферат, ЕГУ, 1970, стр. 12.
13. С. М. Аташян, А. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 24, 673 (1971).
14. Р. Рипан, И. Четяну, Неорганическая химия, т. 2, Изд. «Мир», М., 1972, стр. 501.

* Авторы приносят глубокую благодарность зав. лабораторией ИВС геологического отдела НИГМИ тов. Арутюняну Т. А. за помощь, оказанную в выполнении рентгено-структурного анализа.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.854+547.551.525.211.1

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

IV. НЕКОТОРЫЕ СУЛЬФАМИДОПРОИЗВОДНЫЕ 5-(*n*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-
 ПИРИМИДИНОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. А. КАЛДРИКЯН и А. А. АРОЯН

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

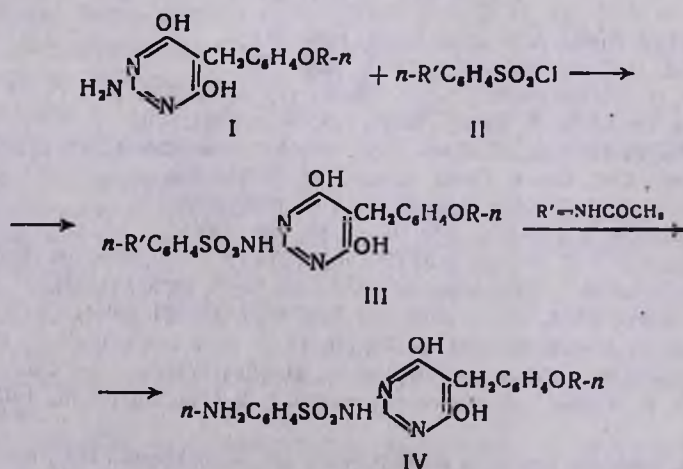
Поступило 3 XII 1974

Взаимодействием 2-амино-4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов с соответствующими бензолсульфохлоридами получены 2-сульфамидопроизводные. Азосочетанием диазотированных сульфаниламидов с 5-замещенными пиридинами синтезированы соответствующие 5-(*n*-алкоксибензил)-5-*n*-сульфамидофенилпроизводные.

Исследованы ИК, УФ и масс-спектры полученных соединений.

Табл. 2, библи. ссылок 4.

В предыдущих сообщениях [1] описан ряд производных толуол-, анизолсульфокислот и сульфаниловой кислоты, представляющих интерес для исследования их антибактериальных и гипогликемических свойств. В настоящей работе приводятся данные, полученные при синтезе 2-сульфамидопиримидинов по схеме

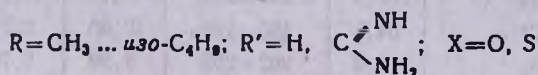
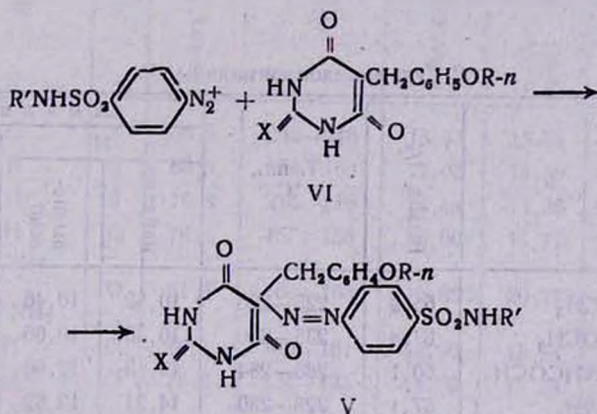


$\text{R}=\text{CH}_3, \dots, \text{iso-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NHCOCH}_3$

В случае толуол- и аниолсульфохлоридов реакция протекает на холоду, в то время как применение *п*-ацетиламинобензолсульфохлорида требует 10—15-мин. нагревания. 2-Ацетилсульфаниламидопиримидин III ($R = \text{CH}_3$, $R' = \text{NHCOCH}_3$) в 10% растворе едкого натра переведен в 2-сульфаниламидопроизводное IV.

В ИК спектрах III ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, $R' = \text{OCH}_3$; $R = \text{изо-C}_3\text{H}_7$, $R' = \text{CH}_3$; $R = \text{C}_3\text{H}_7$, $R' = \text{NHCOCH}_3$) обнаружены полосы поглощения при 1170 и 1350, 1180 и 1335, 1185 и 1340 см^{-1} , характерные для SO_2 группы. Частота колебания $\text{C}=\text{O}$ связи находится в области 1650 см^{-1} . В масс-спектре III ($R = \text{CH}_3$, $R' = \text{OCH}_3$) присутствует молекулярный ион с m/e 208,5. Природа радикала в положении 2 подтверждается пиком ионов с m/e 171 и 155. В масс-спектре также присутствуют фрагменты, характерные для 5-*п*-алкоксибензилзамещенных пиримидинов.

Представляло интерес введение в положение 5 пиримидина биологически активных *п*-сульфамидофенилазогрупп [2]. С этой целью нами изучена реакция азосочетания диазотированных сульфамидов с 5-(*п*-алкоксибензил)замещенными барбитуровой и 2-меркаптобарбитуровой кислотами.



В ИК спектрах V ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, $R' = \text{H}$, $X = \text{O}$) имеются полосы при 1730 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ мочевиного фрагмента) и с максимумами при 1705, 1650 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$ связи). Наблюдаются также сильные поглощения при 1170, 1350 ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, $R' = \text{H}$, $X = \text{O}$), 1145, 1360 см^{-1} ($R = \text{изо-C}_3\text{H}_7$, $R = \text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$, $X = \text{O}$), характерные для SO_2 группы. Полосы поглощения в областях 3440, 3340 и 3250 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям NH , NH_2 групп.

Экспериментальная часть

УФ спектры сняты в этаноле на спектрофотометре СФ-16 при толщине слоя 10 мм и концентрации $1,3 \cdot 10^{-4}$, $(1,3+1,6) \cdot 10^{-5}$ моль/л, ИК спектры—на спектрофотометре UR-10 в суспензии в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 50 эв. Температура напуска 170—180°.

2-Сульфамидопиримидины III ($R' = \text{CH}_3, \text{OCH}_3$). К 0,002 моля I в 1,2 мл сухого пиридина, предварительно охлажденного до -5° , прибавляют постепенно 0,002 моля соответствующего сульфохлорида [3,4] и смесь оставляют стоять при комнатной температуре 13—15 час. Отфильтровывают нерастворившуюся часть, отгоняют пиридин под пониженным давлением и прибавляют 15—20 мл холодной воды. Образовавшиеся кристаллы отделяют и перекристаллизовывают с углем из 50% спирта (табл. 1).

2-Ацетилсульфаниламидопиримидины III ($R' = \text{NHCOCH}_3$). Реакцию проводят аналогично предыдущему, однако после 15-час. стояния смесь нагревают 15—20 мин. при $50-60^\circ$ (табл. 1).

Таблица 1

2-Сульфамидопиримидины III

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
				N		S	
				най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH_3	CH_3	65,9	225—226	10,52	10,46	8,10	7,96
CH_3	OCH_3	67,4	235—236	10,38	10,06	7,76	7,68
CH_3	NHCOCH_3	60,1	283—284	12,3	12,60	7,38	7,21
CH_3	NH_2	57,1	228—230	14,21	13,92	7,66	7,96
C_2H_5	CH_3	66,3	237—238	10,44	10,11	7,73	7,71
C_2H_5	OCH_3	64,5	195—196	10,00	9,74	7,19	7,43
C_2H_5	CH_3	72,6	202—203	9,98	9,78	7,36	7,46
C_2H_5	OCH_3	74,9	183—184	9,42	9,43	7,34	7,17
C_2H_5	NHCOCH_3	58,8	294—295	12,16	11,85	7,05	6,78
<i>изо</i> - C_3H_7	CH_3	75,7	217—218	10,01	9,78	7,39	7,46
<i>изо</i> - C_3H_7	OCH_3	71,2	205—207	9,73	9,43	7,31	7,17
<i>изо</i> - C_3H_7	NHCOCH_3	59,1	290—292	12,00	11,85	6,73	6,78
C_4H_9	CH_3	79,5	223—224	9,80	9,47	7,51	7,23
C_4H_9	OCH_3	77,5	187—188	8,85	9,14	6,68	6,97
<i>изо</i> - C_4H_9	CH_3	74,1	233—234	9,66	9,47	6,90	7,23
<i>изо</i> - C_4H_9	OCH_3	74,8	226—227	9,43	9,14	6,63	6,97

2-Сульфаниламидопиримидин IV. А. 0,002 моля 2-ацетилсульфаниламидопиримидина (III, $R=CH_3$, $R'=NHCOCH_3$) в 10 мл 10% раствора едкого натра нагревают на водяной бане 2 часа. Отфильтровывают нерастворившуюся часть, фильтрат осаждают уксусной кислотой. Перекристаллизацию проводят из 70—80% спирта (табл. 1).

Б. К 1,08 г (0,02 моля) метилата натрия в 50 мл безводного спирта прибавляют 2,14 г (0,01 моля) сульфаниламидогуанидина и 2,8 г (0,01 моля) *п*-метоксibenзилмалонового эфира. Смесь нагревают 10—12 час. Отгоняют спирт, прибавляют воду, отфильтровывают нерастворившуюся часть, раствор осаждают уксусной кислотой. Проба смешения с веществом, полученным в А, депрессии температуры плавления не дала.

Таблица 2

5-*п*-Сульфамидофенилазопиримидины V

R	R'	X	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	H	S	86,3	245—246	15,47	15,65	14,69	14,33
C ₄ H ₉	H	S	80,5	159—160	14,03	14,30	12,86	13,10
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	S	78,8	215—216	14,14	14,30	13,09	13,10
C ₂ H ₅	H	O	76,4	157—158	16,00	15,72	7,47	7,19
C ₂ H ₅		O	61,3	162—163	19,85	20,11	6,37	6,59
C ₃ H ₇	H	O	80,1	160—161	14,90	15,24	6,61	6,97
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	O	76,2	134—135	14,92	15,24	7,23	6,97
<i>изо</i> -C ₃ H ₇		O	60,8	168—169	19,21	19,55	6,10	6,39

5-(*п*-Алкоксибензил)-5-*п*-сульфамидофенилазопиримидины V. К охлажденному до—3—7° раствору 0,001 моля сульфаниламида в 1 мл конц. соляной кислоты, прибавляют при перемешивании 0,076 г (0,011 моля) нитрита натрия в 1 мл воды. Полученную диазосоль постепенно прибавляют к раствору 0,001 моля VI в 6 мл 10% едкого натра при—5° и поддерживают эту температуру в течение 2 час. Подкисляют уксусной кислотой и через 3 часа отфильтровывают осадок. Перекристаллизацию проводят из 50—60% спирта (табл. 2).

ԱՐԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱԹՔՎԻ ԱՍԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

IV. 5-(պ-ԱԼԿՕՔՍԻՐԵՆՁԻԱ) ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՍՈՒԼՖԱՄԻԴԱՍՍԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Վերջին տարիներին պիրիմիդինների սուլֆամիդաածանցյալները մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում իբրև հիպոգլիկեմիկ միացություններ:

Ներկա աշխատանքում 2-ամինո-4,6-դիօքսի-5-(պ-ալկօքսիբենզիլ)պիրիմիդինների և համապատասխան սուլֆոքլորիդի փոխազդմամբ ստացված են 2-սուլֆամիդաածանցյալներ: Ալկալիական հիդրօլիզով 2-ացեթիլսուլֆամիդպիրիմիդինը վերածված է նաև 2-սուլֆանիլամիդոգուանիդինի և պ-ալկօքսիբենզիլմալոնաթթվի էթիլէսթերի ցիկլմամբ:

Դիազոտացված սուլֆանիլամիդների և 5-տեղակալված պիրիմիդինների ազոգուակցմամբ են սինթեզված միացությունների իկ, ՈՒՄ և մասս-սպեկտրները:

ARYLSULPHONIC ACID DERIVATIVES

IV. SOME SULPHAMIDO DERIVATIVES OF 5-(*p*-ALKOXYBENZYL)PYRIMIDINES

L. A. GRIGORIAN, M. H. KALDRIKIAN and H. A. HAROYAN

For the purposes of studying the hypoglycemic properties, 2-sulphamidopyrimidines have been prepared by the interaction of 2-amino-4,6-dioxy-5-(*p*-alkoxybenzyl)pyrimidines and the corresponding benzosulphochlorides in pyridine solution. 2-Acetylsulphanylamidopyrimidine has been transformed by alkaline hydrolysis into its 2-sulphanylamido-derivative. The latter has been also obtained by condensation of 2-sulphanylamidoguanidine with diethyl *p*-alkoxybenzylmalonate. Coupling of the diazotized sulphanylamides with 5-substituted pyrimidines has been shown to produce the corresponding 5-(*p*-alkoxybenzyl)-5-*p*-sulphamidophenylazo-derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, А. С. Азарян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 22, 488 (1969); А. А. Ароян, Л. А. Григорян, М. А. Калдрикян, Арм. хим. ж., 26, 1020 (1973).
2. Ч. Ф. Хунз, Е. Т. Мордвинова, А. М. Халецкий, Хим. фарм. ж., 7 (4), 26 (1973).
3. M. S. Morgan, L. H. Cretcher, J. Am. Chem. Soc., 70, 375 (1948).
4. Синт. орг. преп., ИЛ, М., 1, 1949, 466.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА

А. С. АЗАРЯН, Н. С. ИРАДЯН и А. А. АРОЯН

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

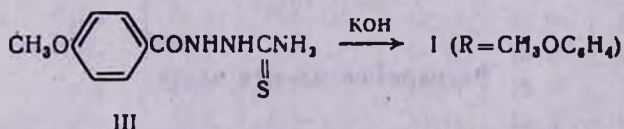
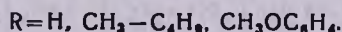
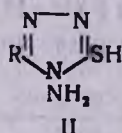
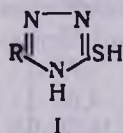
Поступило 22 XI 1973

Синтезирован ряд производных 1,2,4-триазола. Взаимодействием их с 4-алкоксибензилхлоридами получены алкоксибензилмеркаптозамещенные триазолы.

Табл. 4, библиограф. ссылок 7.

Ранее были синтезированы некоторые производные триазолов для испытания антибактериальных и противотуберкулезных свойств [1—3]. В литературе имеются данные о бактерицидной активности 3,4-замещенных 5-меркапто-1,2,4-триазолов и аналогичных соединений [4,5].

В продолжение исследований в этой области нами синтезирован ряд производных триазола общей формулы I, II.



II ($\text{R} = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) получен по [6].

Синтез алкилзамещенных триазолов I, II осуществлялся взаимодействием алифатических кислот с тиосемикарбазидом или тиокарбогидразидом [7]. Попытка получить арилзамещенные триазолы (I, II, $\text{R} = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) этим путем оказалась безуспешной. Поэтому I ($\text{R} = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) синтезирован циклизацией тиосемикарбазида III в щелочной среде.

Действием на меркаптотриазолы I и II 4-алкоксибензилхлоридов синтезированы бензилмеркаптотриазолы IV.

5-Замещенные-1,2,4-триазолы I, II

Таблица 1

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %				R _f
				N		S		
				най­дено	вы­чис­лено	най­дено	вы­чис­лено	
C ₃ H ₇	H	50,3	210—211	29,0	29,35	22,61	22,39	*0,75
C ₄ H ₉	H	52,4	188—189	27,01	26,72	20,41	20,39	*0,85
C ₃ H ₇	NH ₂	60,1	142—143	35,70	35,41	19,81	20,26	**0,60
C ₄ H ₉	NH ₂	43,3	157—158	32,80	32,54	18,71	18,61	**0,50

Остальные I, II описаны в [6].

* Абс. метанол—уксусная кислота, 3:1.

** Метанол—вода, 3:1.

Алкоксибензилмеркапто-1,2,4-триазолы IV

Таблица 2

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	70,1	84—85	19,25	18,99	14,41	14,46
H	C ₂ H ₅	51,6	120—121	17,91	17,86	13,56	13,63
H	C ₃ H ₇	66,7	89—90	16,55	16,85	12,93	12,83
H	изо-C ₃ H ₇	50,0	78—79	16,71	16,85	12,74	12,83
H	C ₄ H ₉	80,0	79—80	16,08	15,96	12,03	12,15
CH ₃	CH ₃	70,7	110—112	17,81	17,86	13,48	13,63
CH ₃	C ₂ H ₅	52,3	142—143	16,94	16,85	12,97	12,83
CH ₃	C ₃ H ₇	69,2	99—100	15,83	15,96	12,30	12,15
CH ₃	изо-C ₃ H ₇	78,1	96—97	16,17	15,96	12,42	12,15
CH ₃	C ₄ H ₉	81,0	122—123	15,00	15,15	11,33	11,53
CH ₃	изо-C ₄ H ₉	80,0	113—115	15,11	15,15	11,61	11,53
CH ₃	C ₅ H ₁₁	62,5	99—101	14,67	14,42	11,11	10,98
CH ₃	изо-C ₅ H ₁₁	60,5	118—120	14,59	14,42	11,08	10,98
C ₂ H ₅	CH ₃	68,3	103—104	16,98	16,85	13,00	12,83
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	60,0	104—105	15,72	15,96	12,18	12,15
C ₂ H ₅	изо-C ₃ H ₇	80,2	71—72	15,09	15,15	11,66	11,53
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	71,8	125—126	14,37	14,42	11,17	10,98
C ₂ H ₅	изо-C ₄ H ₉	83,0	69—71	14,38	14,42	11,06	10,98
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	70,9	96—97	14,22	14,42	10,81	10,98
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	55,0	95—96	14,51	14,42	10,94	10,98
CH ₃ OC ₂ H ₅	CH ₃	52,8	156—157	13,01	12,83	10,00	9,79
CH ₃ OC ₂ H ₅	C ₄ H ₉	65,2	119—120	11,51	11,37	8,50	8,67

6,4 г едкого кали и 80 мл воды кипятят 4—5 час. Охлажденный раствор подкисляют уксусной кислотой. Выпавший осадок фильтруют, промывают дважды водой по 30 мл и перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход 92,8%, т. пл. 258—259° [2]. R_f 0,62 (абс. метанол—уксусная кислота, 3:1).

Таблица 3

Алкоксибензилмеркапто-4-амино-1,2,4-триазолы IV

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %				R _f
				N		S		
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
H	CH ₃	63,7	166—167	23,50	23,71	13,50	13,54	0,53
H	C ₂ H ₅	81,0	170—171	22,47	22,39	12,56	12,78	0,55
H	C ₃ H ₇	57,7	177—178	21,48	21,20	12,05	12,11	0,56
H	изо-C ₃ H ₇	71,9	142—143	20,99	21,20	12,12	12,11	0,57
H	C ₄ H ₉	60,9	173—174	20,41	20,12	11,12	11,49	0,58
H	изо-C ₄ H ₉	82,7	156—157	20,49	20,12	11,70	11,49	0,58
H	C ₅ H ₁₁	78,0	154—155	19,37	19,16	10,63	10,94	0,60
H	изо-C ₅ H ₁₁	68,4	135—137	18,91	19,16	11,20	10,94	0,61
CH ₃	CH ₃	58,7	177—178	22,47	22,39	13,13	12,78	0,52
CH ₃	C ₂ H ₅	64,5	167—168	21,12	21,20	12,34	12,11	0,53
CH ₃	C ₃ H ₇	79,1	174—175	19,96	20,12	11,58	11,49	0,56
CH ₃	изо-C ₃ H ₇	75,3	190—191	20,27	20,12	11,68	11,49	0,55
CH ₃	C ₄ H ₉	64,9	166—167	19,28	19,16	11,06	10,94	0,58
CH ₃	изо-C ₄ H ₉	80,0	170—171	19,55	19,16	10,98	10,94	0,57
CH ₃	изо-C ₅ H ₁₁	73,3	150—151	18,60	18,29	10,76	10,44	0,59
C ₂ H ₅	CH ₃	76,3	159—160	21,51	21,20	12,41	12,11	0,61
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	79,2	165—166	20,35	20,12	11,70	11,49	0,63
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	85,6	181—182	19,27	19,16	10,71	10,94	0,64
C ₂ H ₅	изо-C ₃ H ₇	81,3	153—154	19,40	19,16	11,14	10,94	0,62
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	76,1	167—168	18,32	18,29	10,42	10,44	0,66
C ₂ H ₅	изо-C ₄ H ₉	66,0	159—160	17,96	18,29	10,76	10,44	0,64
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	66,6	168—169	19,25	19,16	11,08	10,94	0,63
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	65,8	173—174	18,50	18,29	10,77	10,44	0,65
C ₄ H ₉	CH ₃	63,2	155—156	19,34	19,15	10,64	10,94	0,68
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	60,8	170—171	18,11	18,29	10,54	10,44	0,71
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	68,4	174—175	16,10	15,95	8,78	8,83	0,73
CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	78,9	189—190	16,52	16,36	9,28	9,36	0,66
CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	66,6	180—181	16,00	15,71	8,59	8,71	0,68
CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₄ H ₉	70,1	171—172	14,21	14,57	8,10	8,03	0,78

* В абс. метаноле.

3-Меркапто-4-амино-5(4-метоксифенил)-1,2,4-триазол (II) ($R = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) получен по [7]. Выход 66,6%, т. пл. 226—227°. По [7] т. пл. 201—202°. R_f 0,51 (метанол—вода, 3:1).

3-(4-Аллоксибензилмеркапто)- и 3-(4-аллоксибензилмеркапто)-5-алкил(арил)-1,2,4-триазолы (IV). К смеси 0,05 моля 3-меркапто-1,2,4-триазола или 3-меркапто-5-алкил(арил)-1,2,4-триазола II и 60 мл 5% метанольного раствора едкого кали по каплям добавляют 0,05 моля 4-аллоксибензилхлорида. Нагревают на водяной бане в течение 20 мин. и по охлаждении приливают 10—15 мл воды. Маслообразный продукт при растирании кристаллизуется. Перекристаллизация из абс. бензола (табл. 2).

3-(4-Аллоксибензилмеркапто)-4-амино- и 3-(4-аллоксибензилмеркапто)-4-амино-5-алкил(арил)-1,2,4-триазолы (IV) синтезированы аналогично (табл. 3).

3-(4-Аллоксибензилмеркапто)-4-бензаламино-1,2,4-триазолы (V). А. 0,01 моля 3-(4-аллоксибензилмеркапто)-4-амино- или 3-(4-аллоксибензилмеркапто)-4-амино-5-метил-1,2,4-триазола суспендируют в 30 мл 1 н соляной кислоты и при энергичном перемешивании по каплям приливают к 1,3 г (0,012 моля) бензальдегида. Реакционную смесь нагревают до кипения. После охлаждения осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% этанола (табл. 4).

Таблица 4
Аллоксибензилмеркапто-4-бензаламино-1,2,4-триазолы V

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
				N		S	
				най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
H	CH ₃	61,8	138—139	16,95	17,27	9,57	9,86
H	C ₄ H ₉	82,1	94—96	15,23	15,29	8,73	8,75
CH ₃	CH ₃	67,8	114—115	16,44	16,56	9,38	9,46
CH ₃	C ₄ H ₉	51,3	84—85	14,90	14,73	8,39	8,41
CH ₃	изо-C ₄ H ₉	60,9	93—95	15,00	14,73	8,46	8,41

Б. К нагретому раствору 0,005 моля 3-меркапто-4-бензаламино- или 3-меркапто-4-бензаламино-5-метил-1,2,4-триазола [7] и 0,006 моля 4-аллоксибензилхлорида в 15 мл этанола приливают 5 мл 1 н раствора едкого натра. Смесь нагревают на водяной бане 15—20 мин. По охлаждении полученные кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 50% этанола.

3-Цианэтилмеркапто-1,2,4-триазол (VII). Смесь 5,05 г (0,05 моля) 3-меркапто-1,2,4-триазола, растворенного в 40 мл 2% раствора едкого натра, и 3,97 г (0,075 моля) свежеперегнанного акрилонитрила кипятят 8—10 час. Избыток акрилонитрила отгоняют. Остаток промывают

водой. При растирании продукт кристаллизуется. Выход 5,01 г (65,6%), т. пл. 95—97° (из метанола). Найдено %: N 36,61; S 20,61. $C_6H_6N_4S$. Вычислено %: N 36,35; S 20,75.

3-Цианэтилмеркапто-5-метил-1,2,4-триазол (VII) получен аналогично. Выход 5,1 г (60,7%), т. пл. 124—125° (из метанола). Найдено %: N 33,47; S 19,23. $C_6H_8N_4S$. Вычислено %: N 33,30; S 19,06.

1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ս. ԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Ս. ԻՐԱԴՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Հակաբակտերիալ հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են 1,2,4-տրիազոլի մի շարք նոր ածանցյալներ: Վերջիններիս և 4-ալկոքսիբենզիլթիոթրիզոլների փոխազդմամբ ստացված են ալկոքսիբենզիլմերկապտափոխարկված տրիազոլներ:

SYNTHESIS OF 1,2,4-TRIAZOLES DERIVATIVES

H. S. AZARIAN, N. S. IRADIAN and H. A. HAROYAN

For the purpose of studying the antibacterial properties the derivatives of 1,2,4-triazoles have been prepared.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, М. А. Қалдрикан, Т. Р. Овсепян, Р. Ш. Аршакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 205 (1964).
2. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохилян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 357 (1957).
3. А. А. Ароян, Н. С. Ирадян, Арм. хим. ж., 28, 499 (1973).
4. Фр. пат., 1,273, 881 (1962): [С. А., 57, 9860 fg (1962)]
5. B. L. Freedlander, E. A. Franch, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 66, 362 (1947); [С. А., 42, 3073e (1948)].
6. E. Hoggarth, J. Chem. Soc., 1952, 4811.
7. H. Bayer, K. F. Kregger, Ann., 637, 135 (1960).

УДК 547+547.752

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

LIII. УСТАНОВЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ В КОЛЬЦЕ Е 2(3)-МЕТИЛ-5-ОКСО-1,4,4а,5,7,8,13б,13с-ОКТАГИДРО- 13Н-БЕНЗ(г)ИНДОЛО(2,3-а)ИНДОЛИЗИНА

С. А. ПОГОСЯН, А. Г. ТЕРЗЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

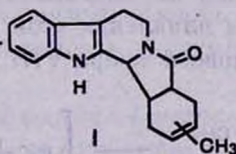
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 IV 1975

Установлено положение метильной группы в кольце Е 2(3)-метил-5-оксо-1,4,4а,5,7,8,13б,13с-октагидро-13Н-бенз(г)индоло(2,3-а)индолизина.

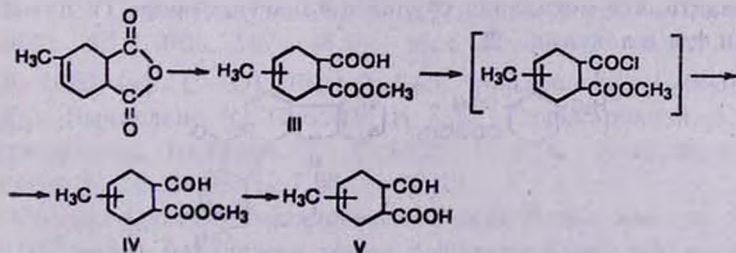
Библ. ссылки 5.

Ранее был описан синтез 2(3)-метил-5-оксо-1,4,4а,5,7,8,13б,13с-октагидро-13Н-бенз(г)индоло(2,3-а)индолизина I, в котором положение метильной группы в кольце Е не было установлено [1].

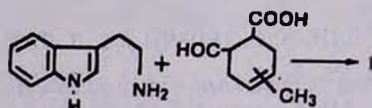


Для установления положения метильного заместителя в соединении I нами осуществлен синтез этого вещества по способу ВавZONEKA и Нордстрема [2]. Эти авторы синтезировали 5-оксо-бенз(г)индолоиндолизины кипячением водно-спиртового раствора триптамина с замещенными фталальдегидами.

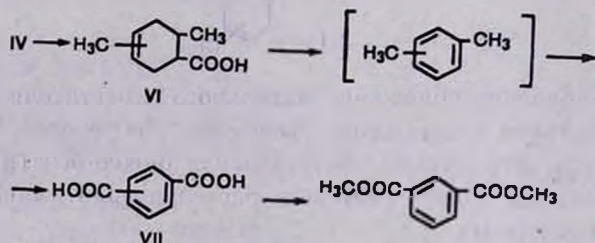
Для решения поставленной задачи необходимо было иметь в качестве одного из исходного компонентов кислоту V, способ получения которой разработан нами.



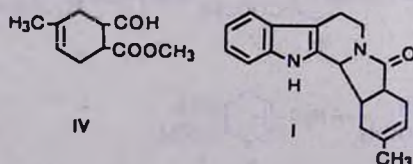
Взаимодействием ангидрида *цис*-4-метил- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты с безводным метиловым спиртом получен стерически однородный (по ГЖХ) монометиловый эфир III, который далее восстановлением по Розенмунду [3] переведен в альдегидоэфир IV. Конденсацией триптамина с альдегидокислотой V, полученной гидролизом соответствующего альдегидоэфира IV, по Вавзонеку был получен лактам I, идентичный лактаму, полученному циклизацией оксимидина [1]. Идентичность обоих образцов установлена сравнением их ИК спектров, а также отсутствием депрессии точки плавления смешанной пробы.



Таким образом, положение метильной группы при двойной связи в кольце E лактама I совпадает с положением метильной группы в альдегидоэфире IV. Следовательно, после установления положения метильной группы в альдегидокислоте V можно сделать заключение относительно расположения метильного заместителя в пентациклическом лактаме I. Для этой цели альдегидоэфир IV восстановлен по Кижнеру [4] в диметил- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновую кислоту VI. Дегидрогенизации и одновременное декарбоксилирование кислоты VI над палладием на угле при 300—330° по прописи [5] привели к образованию ксилола, который без выделения окислен перманганатом калия в дикислоту VII. Ввиду высокой температуры плавления этой кислоты она была идентифицирована в виде диметилового эфира VIII.



Так как температура плавления полученного диметилового эфира VIII соответствует температуре плавления диметилового эфира изофталевой кислоты и смешанная проба не дает депрессии, можно с уверенностью сказать, что метильная группа в альдегидоэфире IV находится в положении 4, а в лактаме—2.



Предварительное фармакологическое изучение I выполнено под руководством Р. С. Сафразбекян и Э. В. Власенко. Этот препарат существенных изменений на температуру и поведение животных не оказывал, обнаружена его низкая анальгетическая активность.

Экспериментальная часть

цис-2-Карбметокси-4-метил- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновая кислота (III). Смесь 23,6 г (0,16 моля) ангидрида *цис-4-метил- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты* и 14 мл абс. метанола нагревалась на водяной бане 24 часа. После удаления метанола к остатку дважды прибавлялся бензол по 50 мл и отгонялся под уменьшенным давлением. Оставшееся после отгонки бензола масло перегнано в вакууме при 166—170°/3 мм. Получено 3 г (73%) густого масла. При растирании с петролейным эфиром масло закристаллизовывалось в виде бесцветных блестящих чешуек, плавящихся при 67—69°. Найдено %: С 60,08; Н 7,48. $C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: С 60,59; Н 7,12.

Хлорангидрид цис-2-карбметокси-4-метил- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновой кислоты. Смесь 20,5 г (0,1 моля) 2-карбметокси- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновой кислоты и 50 мл хлористого тионила нагревалась на водяной бане в течение часа. Избыток хлористого тионила удалялся при уменьшенном давлении. Для удаления следов хлористого тионила дважды прибавлялось по 40 мл бензола и вновь отгонялось при тех же условиях. Хлорангидрид перегонялся в вакууме при 153—156°/3 мм. Выход 19,5 г (90%).

Метиловый эфир 2-формил-4-метил- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновой кислоты (IV). Смесь 80 мл сухого ксилола и 40 мг сернистого хинолина нагревалась в медленном токе водорода до кипения ксилола. Имеющаяся в смеси влага отгонялась вместе с частью ксилола. Затем прибавлялось 2 г 5% палладия на сульфате бария и снова отгонялась часть ксилола. После прибавления 21,7 г (0,1 моля) хлорангидрида *цис-2-карбметокси-4-метил- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновой кислоты* реакционная смесь перемешивалась в струе водорода при 170—180° до прекращения выделения хлористого водорода (5 час.). Катализатор отфильтровывался, растворитель отгонялся при уменьшенном давлении. Оставшееся после удаления растворителя прозрачное масло перегонялось в вакууме при 126—127°/3 мм. Получено 12 г (61%) вязкого бесцветного вещества, n_D^{20} 1,4830, d_4^{20} 1,0736, M_R^{25} 48,26, выч. 47,37. ИК спектр, cm^{-1} : 1725 (C=O), 1030 (эф. C—O), 1630 (C=C). Найдено %: С 65,65; Н 7,19. $C_{10}O_{14}O_3$. Вычислено %: С 65,89; Н 7,37. Семикарбазон, т. пл. 155—158° (из спирта). Найдено %: С 55,21; Н 7,16; N 17,56. $C_{11}H_{18}N_3O_3$. Вычислено %: С 54,98; Н 7,55; N 17,48.

2-Формил-4-метил- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновая кислота (V). Смесь 5 г (0,027 моля) метилового эфира 2-формил-4-метил- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновой кислоты IV и 25 мл соляной кислоты кипятилась 12 час. При

концентрировании раствора при уменьшенном давлении выпало 3,6 г (80%) кристаллов с т. пл. 78° (из эфира). Найдено %: С 63,79; Н 76,10. $C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: С 64,27; Н 7,19. Семикарбазон, т. пл. 219—222° (из спирта). Найдено %: С 52,85; Н 6,20; N 18,20. $C_{10}H_{15}O_2N_3$. Вычислено %: С 53,08; Н 6,66; N 18,66.

5-Оксо-2-метил-1,4,4а,7,8,13b,13с-октагидро-13Н-бенз(г)индоло(2,3-а) индолизин (I). Смесь 3 г (0,018 моля) 2-формил-4-метил- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновой кислоты и 2,8 г (0,018 моля) триптамина в 180 мл 50% этанола, содержащая 18 мл 2 н соляной кислоты, нагревалась 40 час. на водяной бане. Часть выпавшего продукта выделялась из горячего раствора, часть—после удаления половины фильтрата. Общий выход 1,6 г (26%), т. пл. 210—212° (из спирта), не дает депрессии с описанным ранее [1] образцом лактама I. ИК спектр (ваз. масло), cm^{-1} : 1595 (C=C), 1680 (C=O) и 3350 (NH).

2,4-Диметил- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновая кислота (VI). Смесь 100 мл диэтиленгликоля и 4 г (0,06 моля) едкого кали осторожно нагревалась до растворения последнего. Раствор охлаждался до 80—100°. К содержимому колбы прибавлялось 3,65 г (0,02 моля) метилового эфира 2-формил-4-метил- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновой кислоты и 3 мл 85% гидразин-гидрата. Смесь осторожно нагревалась до полного завершения экзотермической реакции и еще один час. Затем жидкость медленно отгонялась до достижения 205°. После прекращения перегонки смесь нагревалась с обратным холодильником еще 3 часа, охлаждалась и выливалась в колбу, содержащую 100 мл воды. Разбавленная смесь подкислялась и охлаждалась. Выпавший осадок отфильтровывался, а водный слой экстрагировался бензолом. Осадок растворялся в бензоле, бензольный раствор высушивался над безводным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывался из ацетона. Получено 1,4 г (40%) вещества, плавящегося при 87°. ИК спектр ($CHCl_3$), cm^{-1} : 1625 (C=C) и 1715 (C=O). Найдено %: С 70,54; Н 8,89. $C_{13}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 70,98; Н 9,15.

Диметиловый эфир изофталевой кислоты (VIII). Смесь 1,6 г (0,01 моля) VI и 0,5 г 10% палладия на угле в 30 мл ацетона нагревалась в пробирочном автоклаве при 300° 14 час. Продукты реакции отделялись от катализатора, ацетон отгонялся, остаток обрабатывался 40% раствором едкого кали. Нерастворившийся слой экстрагировался эфиром. Эфирная вытяжка промывалась водой, высушивалась, эфир отгонялся. Остаток кипятился с 3 г перманганата калия в 100 мл воды 30 час. После удаления двуокиси марганца и подкисления выпали кристаллы (0,25 г, плавящиеся выше 300°), из которых нагреванием в 3 мл метилового спирта в присутствии 0,13 мл серной кислоты в течение 16 час. был получен диметиловый эфир с т. пл. 65°. С образцом метилового эфира изофталевой кислоты вещество не дало депрессии точки плавления.

ԻՆԴՈԼԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

LIII. ՄԵԹԻԼ ԽՄՐԻ ՏԵՂԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ 2(3)-ՄԵԹԻԼ-5-ՕՔՍՈ-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-ՕԿՏԱԻԴՐՈ-13H-ԲԵՆԶ(g)ԻՆԴՈԼՈ(2,3-a) ԻՆԴՈԼԻԶԻՆԻ E ՕՂԱԿՈՒՄ

Ս. Հ. ՊՈԿՈՍՅԱՆ, Ա. Գ. ԹԵՐԶՅԱՆ և Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Աստիճանագրված է, որ 2(3)-մեթիլ-5-օքսո-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-օկտահիդրո-13H-բենզ(g)ինդոլո(2,3-a)ինդոլիդինում մեթիլ խումբը գտնվում է 2 դիրքում:

INDOLE DERIVATIVES

LIII. DETERMINATION OF POSITION OF THE METHYL GROUP IN RING E OF 2(3)-METHYL-5-OXO-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-OCTAHYDRO-13H-BENZ(g)INDOLO(2,3-a)INDOLIZINE

S. H. POGHOSSIAN, A. G. TERZIAN and G. T. TATEVOSSIAN

It has been demonstrated that the methyl group in ring E of the compound 2(3)-methyl-5-oxo-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-octahydro-13H-benz(g)-indolo(2,3-a)indolizine is situated at the 2-position.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, А. Б. Исраелян, Г. Т. Татевосян. Арм. хим. ж., 27, 597 (1974).
2. S. Wawzonek, I. D. Nordstrom, J. Med. Chem., 8, 265 (1965).
3. Rosenmund, Ber., 51, 583 (1918).
4. Л. Әерхем, Д. Мак-Леод, Дж. Кэйзон, Синтезы орг. препаратов, сб. 10, стр. 62.
5. Ф. А. Мартиросян, Р. М. Испирян, В. О. Бабалян, Арм. хим. ж., 24, 697 (1971).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

II. ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ИЗОМЕРНЫХ ДИГИДРО-11Н-БЕНЗ(а)КАРБАЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Д. А. АВАНЕСОВА, С. Т. АСТВАЦАТРЯН, Т. С. САРКИСЯН,
 Д. Х. ГАРИБЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 3 XII 1974

Описан синтез диалкиламиноэтиловых эфиров изомерных 5,6-дигидро-11Н-бенз(а)-карбазолкарбоновых кислот и их 2,3-диметоксипроизводных, полученных с целью исследования биологических свойств.

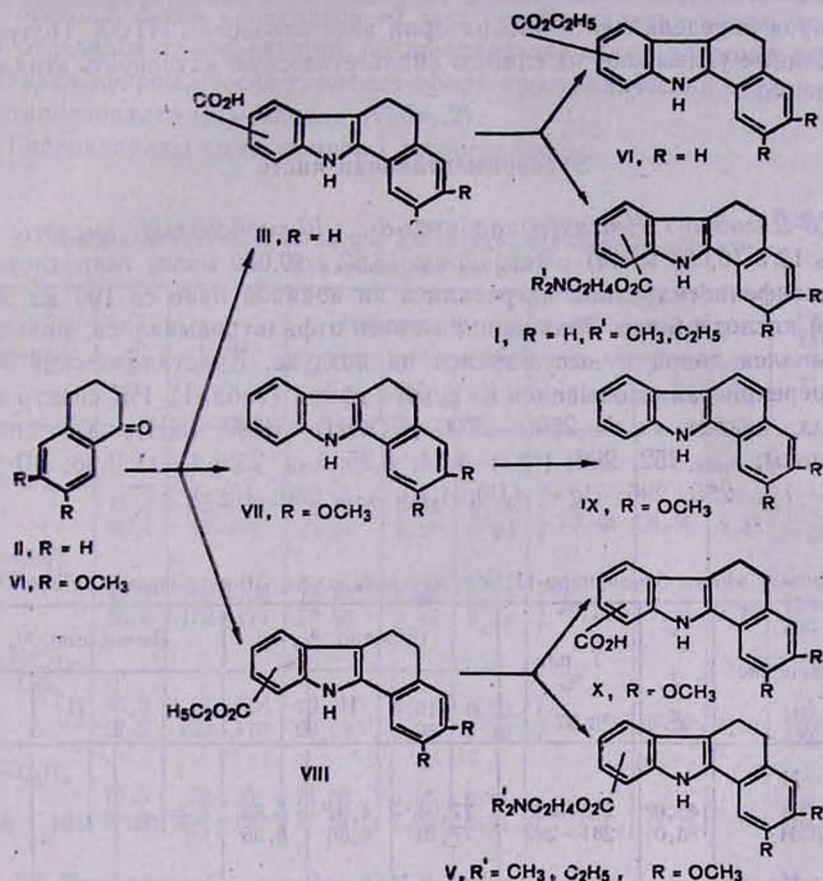
Табл. 2, библиографические ссылки 7.

В предыдущих сообщениях [1—3] были описаны диалкиламиноэтиловые эфиры изомерных 5,6-дигидро-7Н-бенз(с) карбазолкарбоновых кислот и их 1,4-диметоксипроизводные, а также диалкиламиноэтиловые эфиры 5,6-дигидро-бенз(а)карбазоленин- и 8-карбокси-5,6-дигидро-бенз(а)-карбазоленин-6а-пропионовых кислот. В продолжение этих исследований синтезированы описываемые ниже диалкиламиноэтиловые эфиры 5,6-дигидро-11Н-бенз(а)карбазол-8- и 10-карбоновых кислот и их 2,3-диметоксипроизводные.

Один из исходных кетонов—1-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталин или α -тетралон (II), был получен по прописи Робертса циклизацией γ -фенилмасляной кислоты в присутствии полифосфорной кислоты [4]. Фишеровская конденсация этого кетона с гидрохлоридами *о*- и *п*-карбоксифенилгидразинов проводилась нагреванием компонентов с 20% серной кислотой. Из 5,6-дигидро-11Н-бенз(а)карбазол-8- и -10-карбоновых кислот III кипячением их спиртовых растворов с каталитическими количествами конц. серной кислоты были получены соответствующие этиловые эфиры IV, а конечные диалкиламиноэтиловые эфиры I получены через хлорангидриды соответствующих кислот в бензольном растворе без выделения последних.

Другой исходный кетон—1-кето-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидронафталин или 6,7-диметокси- α -тетралон VI, получен по прописи Гаворта [5] циклизацией γ -(3,4-диметокси)фенилмасляной кислоты в присутствии 95% серной кислоты. Дегидрированием VII ($R=OCH_3$) хлоранилом получен ароматический 2,3-диметокси-11Н-бенз(а)карбазол IX. Щелочным гидролизом изомерных эфиров VIII ($R=OCH_3$) получены со-

ответствующие кислоты X, а переэтерификацией их в присутствии каталитических количеств натрия с диалкиламиноспиртами (диметил- и диэтиламиноспирты) — аминоэфиры V.



Строение продуктов фишеровской конденсации (III и VIII), вытекающее из способа их получения, подтверждается подобием их УФ спектров поглощения спектрам 2-фенил-3-метилиндола [6], содержащего тот же хромофор, а также ИК спектрами, где поглощение индольного азота NH дает пик в области 3340 см^{-1} .

Как уже указывалось, бензкарбазолы ангулярного строения канцерогенны [3]. Для сравнения канцерогенной активности синтезированы этиловый эфир 2,3-диметокси-5,6-дигидро-11Н-бенз(а)карбазол-8-карбоновой кислоты и его дегидрированный аналог кипячением в ксилольном растворе с хлоранилом.

Фармакологическое исследование соединения VIII и его дегидрированного аналога проводилось в лаборатории экспериментальной химиотерапии рака Армянского НИИ рентгенологии и онкологии МЗ Арм. ССР Гарибян Д. Х.

Исследования выявили слабую канцерогенную активность у этилового эфира 2,3-диметоксип-11Н-бенз(а)карбазол-8-карбоновой кислоты. Гидрированный аналог канцерогенной активностью не обладает.

Анальгетическая активность гидрохлоридов синтезированных аминоэфиров определялась в лаборатории анестезиологии ИТОХ. Полученные данные указывают на слабую анальгетическую активность этих соединений.

Экспериментальная часть

5,6-Дигидро-11Н-бенз(а)карбазол-8-, -10-карбоновые кислоты III. Смесь 12 г (0,082 моля) α -тетралона, 13,52 г (0,082 моля) гидрохлорида карбоксифенилгидразина нагревалась на водяной бане со 100 мл 20% серной кислоты 6 час. Реакционная смесь отфильтровывалась, фильтрат промывался водой и высушивался на воздухе. Кристаллический продукт перекристаллизовывался из сухого эфира (табл. 1). ИК спектр изомерных кислот, см^{-1} : 2500—2700 (COOH), 3440 (NH). УФ спектр 8-кислоты: λ_{max} 252, 280; (lg ϵ) 4,14; 4,25; λ_{min} 258; (lg ϵ) 3,98; 10-кислоты — λ_{max} 255, 296; (lg ϵ) 4,09; 4,10; λ_{min} 260; (lg ϵ) 3,77.

Таблица 1

Этиловые эфиры 5,6-дигидро-11Н-бенз(а)карбазол-8-, -10-карбоновых кислот IV

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
III, R=H								
8-COOH	45,0	285—286	77,94	4,92	5,35	77,56	4,94	5,32
10-COOH	83,0	281—282	77,10	4,86	5,55			
IV, R=H								
8-CO ₂ C ₂ H ₅	81,6	92—94	78,74	5,50	4,45	78,35	5,84	4,81
10-CO ₂ C ₂ H ₅	94,3	110—111	78,85	6,21	4,64			
VIII, R=OCH ₃								
8-CO ₂ C ₂ H ₅	50,3	218—219	69,79	5,57	5,00	70,20	5,26	4,33
10-CO ₂ C ₂ H ₅	59,6	205—206	70,79	5,53	3,99			
X, 8-COOH	55,2	88—91	71,30	5,32	3,50	71,79	5,98	3,95
10-COOH	90,1	173—174	72,04	5,30	3,59			

Этиловые эфиры 5,6-дигидро-11Н-бенз(а)карбазол-8-, -10-карбоновых кислот IV получены из соответствующих кислот и безводного спирта в присутствии каталитических количеств конц. серной кислоты по [2]. Данные о выходах и константах приведены в табл. 1.

Диалкиламиноэтиловые эфиры 5,6-дигидро-11Н-бенз(а)карбазол-8-, -10-карбоновых кислот I. Смесь 6,52 г (0,025 моля) кислоты III, 3,09 г (0,026 моля) хлористого тионила и 100 мл абс. бензола кипятилась на

водяной бане 6 час. Бензол отгонялся, к реакционной смеси дважды прибавлялись новые порции бензола (по 100 мл) и вновь отгонялись. К сырому хлорангидриду прибавлялось 0,025 моля аминспирта в 150 мл абс. бензола, смесь кипятилась 10 час., разбавлялась водой, водный слой отделялся от бензольного, подщелачивался едким натром и экстрагировался эфиром. После удаления эфира кристаллический осадок перекристаллизовался из метанола (табл. 2).

Гидрохлориды аминоэфиров I гигроскопичны.

Таблица 2

Диалкиламиноэтиловые эфиры 5,8-дигидро-11Н-бенз(а)карбазол-8-,
-10-карбоновых кислот I

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			Гидрохлорид
			С	Н	N	С	Н	N	Т. пл., °C
I, R=H R'=CH ₃									
8-	47,0	118—120	75,68	5,95	8,48	75,45	6,58	8,38	143—145
10-	46,1	87—88	76,07	6,37	8,40				
R'=C ₂ H ₅									
8-	42,1	108—109	75,83	7,46	7,29	76,24	7,18	7,73	118—120
10-	56,6	172—174	75,80	7,44	7,34				
V, R=OCH ₃ R'=CH ₃									
8-	65,3	97—99	70,00	6,01	6,32	70,05	6,59	7,10	102—103
10-	57,2	109—110	69,98	6,95	6,49				
R'=C ₂ H ₅									
8-	70,5	94—96	71,08	6,95	6,41	71,09	7,10	6,63	128—129
10-	67,0	107—108	71,27	7,31	6,31				

2,3-Диметокси-5,6-дигидро-11Н-бенз(а)карбазол VII (R=OCH₃). Смесь 2,06 г (0,01 моля) кетона VI, 16,08 г (0,01 моля) свежеперегнанного фенилгидразина, 100 мл безводного спирта и 1 мл конц. серной кислоты кипятилась с обратным холодильником 10—12 час. После удаления примерно 1/3 спирта остаток сливался в воду, образовавшийся кристаллический осадок растворялся в эфире, эфирный раствор промывался водой и высушивался над серноокислым натрием. После удаления эфира кристаллический осадок перекристаллизован из эфира. Получено 2,64 г (94,2%) вещества с т. пл. 160—162°. Найдено %: С 77,41; Н 6,09; N 5,02. C₁₈H₁₇NO₂. Вычислено %: С 77,80; Н 6,53; N 5,59. R_f=0,40.

2,3-Диметокси-11Н-бенз(а)карбазол IX. Смесь 1,2 г (0,004 моля) VII (R=OCH₃), 1,7 г (0,006 моля) хлоранила и 25 мл абс. ксилола кипятилась 4 часа. По охлаждении смесь отфильтровывалась, ксилольный раствор обрабатывался 10% раствором едкого натра, промывался водой и высушивался над серноокислым натрием. После отгонки ксилола кристаллический осадок перекристаллизовывался из бензола. Получе-

но 0,95 г (78,9%) IX с т. пл. 206—208°. Найдено %: С 78,40; Н 5,33; N 4,95. $C_{15}H_{15}NO_2$. Вычислено %: С 77,97; Н 5,41; N 5,05. $R_f^* = 0,46$.

Этиловые эфиры 2,3-диметокси-5,6-дигидро-11Н-бенз(а) карбазол-8-, -10-карбоновых кислот VIII ($ROCH_3$). Смесь 20,6 г (0,1 моля) кетона VI, 15,2 г (0,1 моля) гидрохлорида карбоксифенилгидразина, 100 мл безводного спирта и 1 мл конц. серной кислоты кипятится на водяной бане 12 час. Дальнейшая обработка и выделение продукта проводились аналогично соединению VII, вещества перекристаллизовывались из эфира (табл. 1).

ИК спектр изомерных эфиров, cm^{-1} : 1680 ($C=O$), 3360 (NH). УФ спектр 8-эфира: λ_{max} 250, 350; ($lg \epsilon$) 4,0, 4,30; λ_{min} 260; ($lg \epsilon$) 3,9; 10-эфира: λ_{max} 258, 300; ($lg \epsilon$) 4,25, 4,50; λ_{min} 240; ($lg \epsilon$) 3,7.

2,3-Диметокси-5,6-дигидро-11Н-бенз(а)карбазол-8-, -10-карбоновые кислоты X. Смесь 3,51 г (0,01 моля) эфира VIII, 1,68 г (0,03 моля) едкого кали, 100 мл спирта кипятится 6 час. Дальнейшая обработка и выделение продукта проводились по [1]. Температуры плавления, данные элементного анализа приведены в табл. 1.

Диалкиламиноэтиловые эфиры 2,3-диметокси-5,6-дигидро-11Н-бенз(а)карбазол-8-, -10-карбоновых кислот V получены переэтерификацией этиловых эфиров VIII ($R=OCH_3$) в присутствии каталитических количеств натрия по [7] (табл. 2). Гидрохлориды осаждены из эфирных растворов.

Этиловый эфир 2,3-диметокси-11Н-бенз(а)карбазол-8-карбоновой кислоты. Смесь 1,2 г (0,004 моля) VIII ($R=OCH_3$), 1,7 г (0,006 моля) хлоранила и 25 мл сухого ксилола кипятится 4 часа. Дальнейшая обработка реакционной смеси и выделение продукта проводились аналогично соединению IX. Получено 0,5 г (42%) сероватых кристаллов с т. пл. 123—124°. Найдено %: С 71,00; Н 4,55; N 4,61. $C_{19}H_{15}NO_4$. Вычислено %: С 71,03; Н 4,67; N 4,36.

ԻՆԴՈՒԼԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

LI. ԻԶՈՄԵՐ ԴԻԶԻԴՐՈ-11Н-ԲԵՆԶ(а)ԿԱՐԲԱԶՈԼԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ
ԴԻԱԿԵԼԱՄԻՆԱԷԹԵՐԻԼՏԵՐԵՆԵՐ

Դ. Ա. ԱՎԱՆԵՍՈՎԱ, Ս. Տ. ԱՍՏՎԱԾԱՏՐՅԱՆ, Տ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՅԱՆ

Նկարագրված է 5,6-դիհիդրո-11Н-բենզ(а)կարբազոլ-8- և -10-կարբոնաթթուների դիալկիլամինաէթիլէսթերների և նրանց 2,3-դիմեթօքսի ածանցյալների սինթեզը: Նշված նյութերը ստացվել են նրանց կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով:

* Хроматография на эвапорионном слое Al_2O_3 второй степени активности, система хлороформ—ацетон (10:1).

INDOLE DERIVATIVES

LI. DIALKYLAMINOETHYL ESTERS OF ISOMERIC DIHYDRO-11H-BENZ(a)CARBAZOLE-CARBOXYLIC ACIDS

D. A. AVANESOVA, S. T. ASTVATSATRIAN, T. S. SARKISSIAN
and G. T. TATEVOSSIAN

With the purpose of studying the biological properties the synthesis of dialkylaminoethyl esters of isomeric 5,6-dihydro-11H-benz(a)carbazole-carboxylic acids and of their 2,3-dimethoxy derivatives has been performed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. А. Аванесова, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 25, 280 (1970).
2. Д. А. Аванесова, А. Г. Мусаелян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 25, 531 (1972).
3. Д. А. Аванесова, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 27, 143 (1974).
4. F. Krollpfaffer, W. Schäfer, Ber., 56B, 620 (1923).
5. R. D. Haworth, C. R. Mavln, J. Chem. Soc., 1932, 1485.
6. R. Hulsger, J. Ugl, Ann., 610, 57 (1957).
7. Л. А. Аксанова, Н. Ф. Кучерова, В. А. Загоревский, ЖОХ, 33, 220 (1963).

РЕАКЦИЯ РЕФОРМАТСКОГО С 2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНОМ-4 И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННОГО СЛОЖНОГО ЭФИРА β -ОКСИКИСЛОТЫ

Р. А. КУРОЯН, Л. А. АКОПЯН и С. А. ВАРТАНЯН

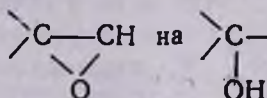
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 XII 1974

С помощью реакции Реформатского из 2,2-диметилтетрагидропиранона-4 и бромуксусных эфиров получены эфиры соответствующей β -оксикислоты и их некоторые производные. Исследованием ИК спектров показано, что водород гидроксильной группы образует внутримолекулярную связь с кислородом карбонильной группы сложного эфира (I, II).

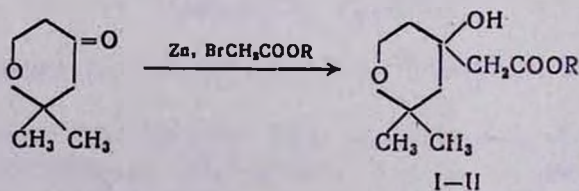
Библ. ссылок 5.

Ранее нами было показано, что шестичленные гетероциклические 4-кетоны в условиях реакции Дарзана образуют с высокими выходами глицидные эфиры. Исследованы превращения последних [1]. Для изучения влияния на биологическую активность замены структурного элемента



2,2-диметил-4-окси-4-тетрагидропиранилуксусных кислот по реакции Реформатского.

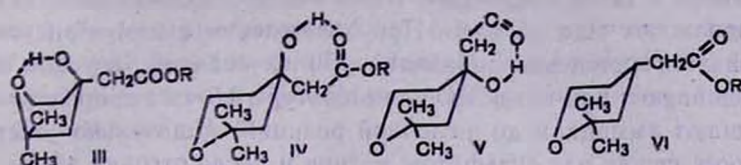
Показано, что 2,2-диметилтетрагидропиранон-4 при использовании тонких стружек металлического цинка в среде бензола с бромуксусными эфирами образует вышеуказанные эфиры с высокими выходами, на что заметное влияние оказывают алкильные группы бромуксусных эфиров.



R=CH₃, C₂H₅.

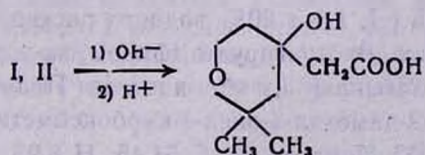
ГХЖ анализ полученных оксифиров показывает, что они являются индивидуальными веществами. Исследование ИК спектров β -оксифиров I, II показало, что в обоих случаях имеется внутримолекулярная водо-

родная связь. При разведении максимум поглощения, равный 3540 см^{-1} , не изменяется. Располагая этим фактом, мы попытались сделать вывод относительно пространственного расположения гидроксильной группы. В литературе имеются работы, где конформация однозначно определяется, исходя из ИК спектров [2—4]. Нетрудно заметить, что если водородная связь образована за счет кислорода тетрагидропиранового цикла, то гидроксильная группа имеет аксиальное расположение.



Для выяснения вопроса, с каким кислородом образована водородная связь, нами исследован также ИК спектр 4-карбалкоксиметил-2,2-диметилтетрагидропирана (VI). Для тетрагидропирана в ИК спектре наиболее характерно колебание с участием атома кислорода в области 1090 см^{-1} [5]. В наших примерах это колебание проявляется в области 1080 см^{-1} независимо от наличия (I, II) или отсутствия (VI) гидроксила. Полоса же поглощения карбонильной группы в гидроксилсодержащих примерах (1735 см^{-1}) на 15 см^{-1} ниже по сравнению с VI. Полученные данные говорят о том, что внутримолекулярная водородная связь образована за счет кислорода карбонильной группы. На основании изложенного можно утверждать, что в β -оксиэфирах (I, II) энергетически более выгодно образование водородной связи за счет карбонильного кислорода с сохранением креслообразной формы тетрагидропиранового цикла (IV, V), чем образование водородной связи с кислородом в цикле с одновременным переходом цикла в форму ванны (III).

Щелочной гидролиз β -оксиэфиров I, II приводит к соответствующей соли, из которой получена свободная оксикислота VIII.



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором. Использованы две колонки: 1) хромосорб W, обработанный метанольным раствором 1% едкого кали, жидкая фаза—полиэтиленгликоль 6% с молекулярным весом 20000; 2) хроматон N-AW, обработанный ГМДС, жидкая фаза—Silicon Elastomer E-301 6%. В обоих случаях температура $110\text{--}120^\circ$, колонка $1,2 \times 0,3\text{ см}$. Расход га-

за-носителя — азота 0,18—0,2 л/час, скорость развертки 1 см/мин. ИК спектры получены на приборе UR-10, концентрация испытанных веществ варьировалась от 0,5 до 0,00004 м/л.

2,2-Диметил-4-окси-4-карбокситетрагидропиран (I). а) К 32,7 г (0,51 г-ат) цинка при перемешивании добавляют 20 мл раствора, полученного из 76,5 г (0,5 моля) метилового эфира бромуксусной кислоты, 64 г (0,5 моля) 2,2-диметилтетрагидропиранона-4, 150 мл абс. бензола, и нагревают до начала реакции. Затем прикапывают остальную часть раствора с такой скоростью, чтобы жидкость слабо кипела. Кипячение продолжают еще 2,5 часа. При охлаждении льдом и энергичном перемешивании постепенно добавляют 250 мл ледяной уксусной кислоты, перемешивают при комнатной температуре 0,5 часа и продукт реакции насыщают аммиаком до щелочной реакции; тщательно экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 74 г (73,2%) I, т. кип. $103^{\circ}/2\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4620, d_4^{20} 1,1034, M_{RD} 50,39, выч. 51,00. Найдено %: С 59,53; Н 9,54. $C_{10}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 59,40; Н 8,91.

б) Аналогично проводят реакцию с 6,6 г цинка, 12,8 г пирона, 15,3 г метилового эфира бромуксусной кислоты, 40 мл бензола и 35 мл толуола, но для разложения комплекса вместо ледяной уксусной кислоты используют 50 мл 10% раствора серной кислоты. Органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой, сушат над сульфатом магния. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,8 г (43,5%) вещества. Константы совпадают с вышеприведенными. Продукты, полученные обоими способами, идентичны по ГЖХ.

2,2-Диметил-4-окси-4-карбокситетрагидропиран (II). Аналогично (б) из 16,5 г цинка, 32 г тетрагидропирана, 42 г этилового эфира бромуксусной кислоты, 120 мл абс. бензола получают 44 г (81,0%) II, т. кип. $108^{\circ}/3\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4578, d_4^{20} 1,0551. M_{RD} 55,91, выч. 55,62. Найдено %: С 61,52; Н 9,20. $C_{11}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 61,11; Н 9,26.

Натриевая соль 2,2-диметил-4-окси-4-карбокситетрагидропирана (III). Смесь 4,5 г I, 8 мл 20% водного раствора едкого натра нагревают при 30° 2 часа. Экстрагируют эфиром, из водного слоя удаляют воду, перекристаллизовывают из абс. ацетона. Получают 3,9 г (84,4%) натриевой соли 2,2-диметил-4-окси-4-карбокситетрагидропирана (III) с т. пл. $163\text{—}165^{\circ}$. Найдено %: С 51,45; Н 6,98. $C_9H_{15}O_4Na$. Вычислено %: С 51,47. Н 7,14.

2,2-Диметил-4-окси-4-карбокситетрагидропиран (IV). Подкислением 15% соляной кислотой до pH 6 из 3 г III обычной обработкой выделяют 2,95 г (98,8%) 2,2-диметил-4-окси-4-карбокситетрагидропирана (IV), т. кип. $162^{\circ}/3\text{ мм}$, густая жидкость, n_D^{20} 1,4795. Найдено %: С 57,08; Н 8,80. $C_9H_{16}O_4$. Вычислено %: С 57,40; Н 8,51.

ՌԵՖՈՐՄԱՏՍԿՈՒ ՌԵԱԿՑԻԱՆ 2,2-ԴԻՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-4-ՕՆՈՎ
ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ β -ՕՔՍԻԹԹՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Լ. Հ. ՀԱԿՈՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ռեֆորմատսկու ռեակցիան կիրառելով 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-օնի նկատմամբ սինթեզվել են համապատասխան β -օքսիթթվի մեթիլ և էթիլ էսթերները: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի ելքի վրա որոշակի ազդեցություն է թողնում բրոմքացախաթթվի էսթերի մեջ մտնող ալկիլ ռադիկալը: ԻկՍ մեթոդով ցույց է տրված, որ հիդրօքսիլ խմբի ջրածինը ներմուկեկուլյար ջրածնական կապ է առաջացնում բարդ եթերի մեջ մտնող կարբոնիլային խմբի թթվածնի ատոմի հետ:

THE REACTION OF REFORMATSKY WITH 2,2-DIMETHYLTETRAHYDROPYRANON-4 AND SOME TRANSFORMATIONS OF THE β -OXYACID ESTER OBTAINED

R. H. KUROYAN, L. H. HAKOPIAN and S. H. VARTANIAN

Application of the Reformatsky reaction to 2,2-dimethyltetrahydropyranon-4 has produced β -oxyacid esters in high yields. The latter have been used in the synthesis of several derivatives with the purpose of investigating their biological properties. By means of IR spectroscopy it has been shown, that the hydrogen of the hydroxyl group forms an intramolecular hydrogen bonding with the oxygen of the carbonyl group of the esters.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 25, 173 (1972).
2. A. R. H. Cole, R. N. Jones, K. Dobriner, J. Am. Chem. Soc., 74, 5571 (1952).
3. H. Rozenkrantz, L. Zablow, J. Am. Chem. Soc., 75, 903 (1953).
4. W. G. Dauben, E. Hoerger, N. K. Fosman, J. Am. Chem. Soc., 74, 5206 (1952).
5. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, ИЛ, М., 1959, стр. 352.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXVIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *транс*-1,4-ДИГАЛОГЕН-2-АЛКЕНОВ СО ВТОРИЧНЫМИ ДИАМИНАМИ

Н. Г. НОНЕЗЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 14 III 1975

При взаимодействии *транс*-1,4-дигалоген-1-алкенов со вторичными диаминами в присутствии водной щелочи при соотношении реагентов 1:1:2 имеет место исключительная или предпочтительная линейная поликонденсация, приводящая к растворимым олигомерным полиаминам. Разработан способ синтеза *бис*-1,4-алкиламино-2-алкенов.

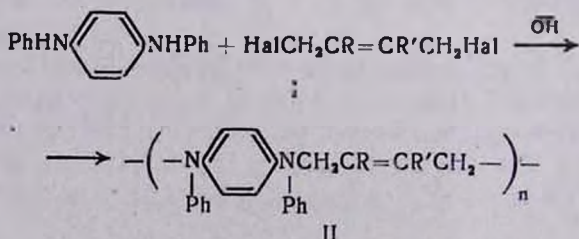
Табл. 3, библи. ссылок 3.

Недавно нами был разработан способ получения линейно-растворимых олигомерных полиаминов неравновесной поликонденсацией первичных аминов с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами [1].

Можно было предположить, что, вопреки литературным данным [2], по этому способу удастся осуществить и линейную поликонденсацию вторичных диаминов с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами.

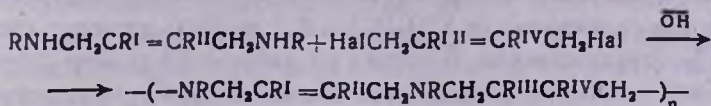
С этой целью нами была изучена поликонденсация N,N'-дифенилпарафенилендиамина (I) с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами (1,4-дибром- и 1,4-дихлор-2-бутены, 1,4-дибром-2-метил-2-бутен, 1,4-дибром-2-хлор-2-бутен и 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутен) в присутствии двойного мольного количества 10% водной щелочи при 20—90°.

И действительно, в случае I с хорошими выходами были получены исключительно линейно-растворимые полиамины II (табл. 1).



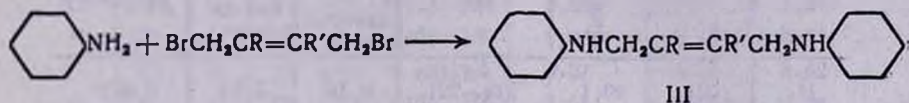
Было интересно изучить поликонденсацию *бис*-1,4-алкиламино-2-алкенов с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами, т. к. этим способом, имея раз-

личные заместители в ненасыщенных группах диаминов и дигалогенидов, можно было получить сополиконденсационные полиамины

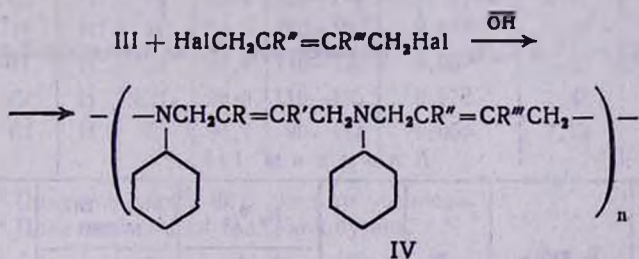


В литературе отсутствуют способы синтеза бис-1,4-алкиламино-2-алкенов. Имеется лишь указание, что взаимодействие первичных аминов с *транс*-1,4-дихлор-2-бутеном приводит к смолистым продуктам [3].

Нам удалось разработать метод получения желаемых диаминов применением большого избытка первичных аминов. Так, взаимодействием циклогексиламина с 1,4-дибром-2-алкенами при соотношении амина к дибромиду 5—20:1 были получены ожидаемые диамины с выходами 50—70% (табл. 2).



Как и следовало ожидать, поликонденсация полученных бис-1,4-циклогексиламино-2-алкенов с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами приводит к линейно-растворимым олигомерным полиаминам IV (табл. 3).



Экспериментальная часть

Поликонденсация *N,N'*-дифенилпарафенилендиамина с *транс*-1,4-дигалоген-2-бутеном. Смесь 0,05 моля *N,N'*-дифенилпарафенилендиамина, 0,05 моля 1,4-дигалоген-2-бутена и 0,15 моля 10% водного раствора едкого кали перемешивают 1 час при комнатной температуре и 3,5 часа при 80°. О конце реакции судят по количеству израсходованной щелочи (титрованием). Осевший полимер отфильтровывают, промывают горячей водой, спиртом. Полученный полимер очищают растворением в бензоле и осаждением эфиром. Данные приведены в табл. 1.

1,4-бис-Циклогексиламино-2-алкены. К 1,5 моля циклогексиламина при перемешивании и нагревании (130°) в течение 40—60 мин. прикапывают 0,1 моля *транс*-1,4-дибром-2-алкена. После охлаждения бром-

гидрат фильтруют, фильтрат перегоняют. Выходы диаминов и некоторые физико-химические константы приведены в табл. 2. На примере взаимодействия циклогексиламина и *транс*-1,4-дибром-2-метил-2-бутена показано, что при соотношениях 20:1, 10:1 и 5:1 выходы диамина составляют 60, 51, 51%, соответственно. В случае 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутена при соотношении 8:1 выход диамина составляет 58%. С уменьшением соотношения амина и дибромиды до 8—5:1 наряду с диамином получается также 4 г полиамина с $(\eta) = 0,04—0,06$. Только в случае *транс*-1,4-дибром-3-метил-2-бутена наряду с диамином получается также низкокипящий амин с т. кип. $81—85^\circ/2$ мм, который нами ближе не изучен.

Таблица 1

Полиамины (II), полученные на основе N,N'-дифенилпарафенилендиамина

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	N, %		20° [η] ДМФА
				найденно	вычислено	
H	CH ₃	99,1	214—221	8,19	8,58	0,053*
H	Cl	93,8	137—158	8,03	8,08	0,07**
H	H	93,88	130—150	9,69	8,97	0,027***
H	H	91,88	160—180	9,03	8,97	0,072
Cl	Cl	97,9	110—143	7,65	7,35	0,073

* В CHCl₃; ** В C₆H₆; *** Полимер получен из 1,4-дихлор-2-бутена.

Таблица 2

Д и а м и н ы III

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	N, %		М по титрации		Примечание
						найденно	вычислено	найденно	вычислено	
H	CH ₃	60	171—172/2	1,5026	0,9464	10,38	10,6	266	264	Получен также продукт с т. кип. $81—85^\circ/2$ (~20%)
H	H	48,1	135—138/1	—	—	11,09	11,2	248	250	
H	Cl	60	167—169/3	1,5121	1,0348	9,93	9,84	285	284,5	Т. пл. 46°
Cl	Cl	76,6	181—182/2	1,5180	1,0902	9,01	8,75	321	319	

Индивидуальность полученных диаминов доказана при помощи ГЖХ, на хроматографе ЛХМ-8 МД (газ-носитель—гелий, скорость 1,7—2,0 л/час, длина колонки 1 м, температура 170—280°, твердая фаза ПДЭГС 10%, на хроматоне Н).

Поликонденсация 1,4-бис-циклогексиламино-2-алкенов с *транс*-1,4-дибром-2-алкенами. К смеси 0,05 моля 1,4-бис-циклогексиламино-2-ал-

кена, 0,1 моля 10% водного раствора едкого натра прикапывают 0,05 моля *транс*-1,4-дибром-2-алкена. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 1 час и при 80° 3—4 часа. Конец реакции определяют по количеству израсходованной щелочи (титрованием). Полиамин фильтруют, растворяют в хлороформе. Сшитый полимер отделяют фильтрацией. Отгонкой хлороформа из раствора выделяют полиамины. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Полнаминны ІV

R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. пл. °C	[η] 20° CHCl ₃	N, %	
							найдено	вычис- ленс
H	CH ₃	Cl	Cl	77,9*	115—124	0,062	7,27	7,27
H	CH ₃	H	CH ₃	78,1	105—130	0,073	8,12	8,48
H	Cl	H	H	91	вязкий	0,07	8,18	8,32
H	Cl	H	Cl	84	128—150	0,04	7,12	7,54
H	Cl	H	CH ₃	98,2	110—127	0,06	7,97	7,98
H	Cl	H	Cl	80,1	вязкий	0,055	8,02	7,54
H	H	Cl	Cl	87,8	вязкий	0,071	7,21	7,54
Cl	Cl	H	H	96,9	125—148	мет. 0,066	8,3	7,54
H	H	H	H	36,5	116—122	0,078	9,08	9,27
H	H	H	Cl	67,6	119—138	0,05	8,57	8,3
Cl	Cl	H	CH ₃	98,6	119—145	0,072	7,43	7,27
Cl	Cl	H	Cl	94,1	90—111	0,056	7,12	6,9

* Получено также 10% сшитого полимера.

♦♦ Получено из 1,2,4-трихлор-2-бутена.

Յ,Կ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XXVIII. արաես-1,4-ԴիՀԱԼՈԳԵՆ-2-ԱԼԿԵՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ն. Գ. ՆՈՆԵԶՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Տույց է տրվել, որ ԹՐԱՆՍ-1,4-դիհալոգեն-2-ալկենները երկրորդային-դիամինների հետ 10% ջրային հիմքի ներկայությամբ առաջացնում են գծային-լուծելի պոլիմերներ: Մշակվել է ԲԻՍ-1,4-ալկիլլամինո-2-ալկենների սինթեզի եղանակ:

THE SYNTHESIS AND CONVERSION OF β,γ -UNSATURATED AMINESXXVIII. THE REACTION OF SECONDARY DIAMINES WITH *trans*-1,4-DIHALOGEN-2-BUTENES

N. G. NONEZIAN, E. A. GRIGORIAN and G. T. MARTIROSSIAN

It has been shown, that the reaction of 1,4-dihalogen-2-butenes with secondary diamines in 10% aqueous alkaline solution produces linear soluble polymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Нонезян, Арм. хим. ж., 27, 691, 983, (1974).
2. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, Изд. «Химия», М.—Л., 1965, стр. 83.
3. L. A. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi, J. Am. Chem. Soc 73, 2118 (1951).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXVIII. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРИДОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДИМЕТИЛАМИНОМ

А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

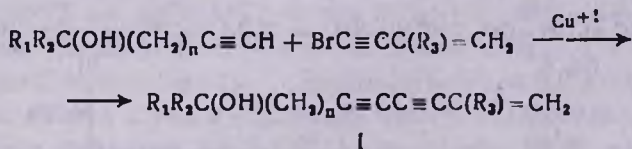
Институт органической химии АН Армянской ССР Ереван

Поступило 4 IV 1975

Замещение хлора диметиламином в третичных винилдиацетиленовых хлоридах, синтезированных из соответствующих карбинолов, протекает аномально с образованием аминогексапентаенов. Третичные изопропенилдиацетиленовые хлориды в аналогичных условиях не приводят к кумулированным аминам.

Табл. 1, библиограф. ссылок 10.

С целью изучения реакционной способности высоконепредельных функционально замещенных соединений в реакциях нуклеофильного замещения получены винил(изопропенил)диацетиленовые хлориды II из соответствующих карбинолов I. В отличие от широко распространенных способов синтеза ендиновых спиртов, основанных либо на окислительной димеризации алкенинов с ацетиленовыми спиртами [1—4], либо на неполной дегидратации диацетиленовых гликолей [5,6], исходные карбинолы получены нами конденсацией бромалкенинов с ацетиленовыми спиртами по реакции Кадью-Ходкевича [7]. Взаимодействие последних гладко протекает в присутствии каталитических количеств однохлористой меди в среде водно-спиртового метиламина, содержащего солянокислый гидроксилламин при 20—25°.



Ia, n=0, R₁=R₂=CH₃, R₃=H;

Iг, n=0, R₁=R₃=CH₃, R₂=C₂H₅;

Iб, n=0, R₁=CH₃, R₂=C₂H₅, R₃=H;

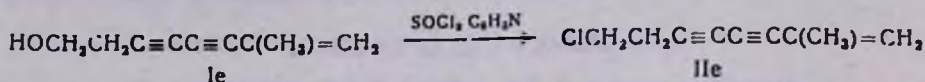
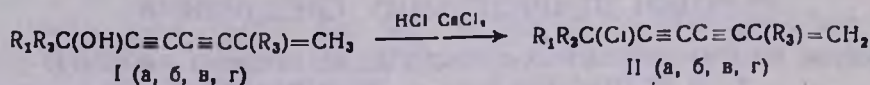
Id, n=0, R₁=R₂=R₃=H;

Iв, n=0, R₁=R₂=R₃=CH₃;

Iе, n=1, R₁=R₂=H, R₃=CH₃.

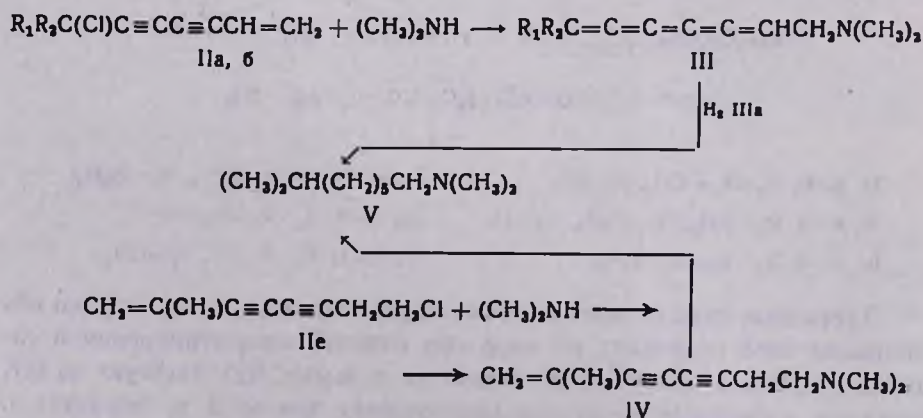
Третичные винилдиацетиленовые карбинолы I (а, б, в, г) легко обменивают свой гидроксил на хлор при помощи концентрированной соляной кислоты в присутствии хлористого кальция. Как явствует из ИК спектров, изомерных продуктов превращения при этом не образуется.

ГЖХ анализ полученных винилдиациетиленовых хлоридов показал, что они слегка загрязнены продуктами дегидратации исходных карбинолов—диендиннами, содержание которых после повторной перегонки не превышает 5%. Первичный хлорид IIe получен при взаимодействии соответствующего карбинола Ie с хлористым тионилем в присутствии эквимольного количества пиридина.



Строение хлоридов II доказано ИК и УФ спектрами, причем максимумы поглощения в последних хорошо совпадают с данными, полученными Большаном [8] для систем с ендиновой группировкой кратных связей.

Известно, что замещение галогена аминами в третичных винилацетиленовых галогенидах протекает аномально [9] с образованием кумулированных аминов ряда бутатриена. При сравнении поведения указанных хлоридов с винилдиациетиленовыми (IIa и IIб) в реакции с диметиламином оказалось, что последние проявляют большую реакционную способность. Поскольку невозможно было выделить продукты превращения в чистом виде вследствие их крайней неустойчивости, контроль за изменением состава реакционной смеси проводился при помощи ИК спектров. Данные спектров, снятых через определенные промежутки времени от начала реакции, показывают, что полосы поглощения дизамещенной тройной связи 2130, 2230 и концевой винильной группы 3118, 1599, 984, 927 см^{-1} характерные для исходных соединений, исчезают с появлением двух новых интенсивных полос поглощения в области 1930 и 2000 см^{-1} отнесенных нами на основании расчетных данных Оттинга и Фишера [10] к диметиламинометилгексапентаенам III. В пользу того, что амин атакует конечный атом винильной группы с образованием ами-



нопроизводных гексапентаена свидетельствует также 7-метилоктилдиметиламином V, выделенный каталитическим гидрированием реакционной смеси под давлением через 1,5 часа после проведения реакции между хлоридом IIa и диметиламином. Последний идентифицирован независимым синтезом — восстановлением непредельного амина IV, полученного нами из хлорида IIe.

В отличие от винилдиациленовых хлоридов II (а,б) изопропенилдиациленовые II (в,г) не проявляют склонности к кумуленообразованию в реакции с диметиламином. Предварительное изучение продуктов превращения, которые вполне устойчивы и могут быть выделены, показывает, что в результате реакции образуется несколько соединений, что обусловлено, по-видимому, присоединением второй молекулы амина к первичным продуктам превращения.

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование соединений проводилось на приборе ЛХМ-8 м с катарометром. Колонка стальная 2 м×3 мм, наполнители—5% SE-301 и 5% адипата полиэтиленгликоля на целите 545 (70—80 меш), а также 5% ПЭГ-4000 и 5% SE-301 на хромосорбе W (60—80 меш), газ-носитель—гелий, V 60 мл/мин.

ИК спектры снимались на приборах UR-10 и ИКС-14, УФ спектры— в этиловом спирте на приборе Spekord.

Карбинолы I (а, б, в, г). К смеси 0,1 г хлористой меди, 7,15 г солянокислого гидроксилamina, 28 мл 33% водного метиламина и 0,1 моля ациленового спирта при перемешивании прикапывался бромалкенин (0,1 м) в 20 мл метанола таким образом, чтобы температура не превышала 25°. Перемешивание реакционной смеси продолжалось при 20° 3 часа. Далее смесь насыщалась хлористым аммонием и экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт высушивался над сернистым магнием и после удаления эфира остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных соединений совпадают с известными в литературе [1—6]. Ia—т. кип. 68°/2 мм, n_D^{20} 1,5427, выход 56%; I б—68°/1 мм, 1,5451, 50%; I в—70°/3 мм, 1,5330, 51%; I г—72°/2 мм, 1,5365, 54%.

6-Гептен-2,4-диин-1-ол (Id). Взаимодействием 5,6 г (0,1 моля) пропаргилового спирта и 13,1 г (0,1 моля) бромвинилацетилена аналогично предыдущему выделено 3,5 г (30%) Id, т. кип. 92°/6 мм, n_D^{20} 1,5792, d_4^{20} 0,9725. Найдено %: С 78,82; Н 6,22. C_7H_8O . Вычислено %: С 79,24; Н 5,66. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2210⁻¹, 2142; ν_{OH} 3375; $\nu_{CH=CH_2}$ 1599, 917, 980, 3100.

7-Метил-7-октен-3,5-диин-1-ол (Ie). Из 12,5 г пропаргилкарбинола и 25 г бромизопропенилацетилена получено 11,7 г (50%) Ie, т. кип. 74°/3 мм, n_D^{20} 1,5595, d_4^{20} 0,9474. Найдено %: С 80,21; Н 7,56. $C_9H_{10}O$. Вычислено %: С 80,59; Н 7,46. ИК спектр cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2160, 2241; ν_{OH} 3435; $\nu_{C\equiv CH}$ 1612, 3095, 890.

Винилдиацетиленовые хлориды II (а, б, в, г). К смеси 40,5 мл конц. соляной кислоты, 11 г хлористого кальция и 0,1 г гидрохинона добавлено 0,1 моля карбинола. Смесь перемешивалась при 22° 3,5 часа, далее обрабатывалась раствором поташа до щелочной реакции и экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт высушивался над хлористым кальцием. После удаления эфира остаток разгонялся в вакууме.

II е. К смеси 14 г (0,1 моля) Iе и 0,1 моля пиридина при 0° прибавлено 0,1 моля хлористого тионила. Смесь перемешивалась при 55—60° 5 час., затем подщелачивалась раствором поташа и экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт подкислялся 5% раствором соляной кислоты, промывался раствором поташа, высушивался над хлористым кальцием и перегонялся.

Константы хлоридов II приведены в таблице. ИК спектр, см^{-1} : 2230—2250, 2147—2157, 3095—3118, 1599—1618, 915—927, 984—990. УФ спектр, λ , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$), 224 (2), 237 (6), 250 (14), 264 (22), 280 (16).

Таблица

Винилацетиленовые хлориды II

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	n_D^{20}	Анализ, %					
					С		Н		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
IIa	70	52—53/2	1,5477	0,9460	71,12	70,82	5,81	5,90	22,90	23,12
IIб	60	51/2	1,5520	0,9503	72,32	72,07	6,54	6,60	21,60	21,32
IIв	61	53—54/2	1,5370	0,9458	72,28	72,07	6,39	6,60	21,49	21,32
IIг	57	57/2	1,5412	0,9687	73,45	73,13	7,03	7,20	19,21	19,67
IIе	54	60/3	1,5547	0,9963	71,07	70,82	5,71	5,90	22,81	23,12

Взаимодействие винилдиацетиленовых хлоридов IIa и IIб с диметиламином. В раствор 10 г хлорида и 30 мл абс. эфира при охлаждении до —5° пропускался диметиламин до привеса в 10 г. Через 2,5 часа отфильтровывался осадок солянокислого диметиламина и после отгонки эфира снят ИК спектр в CCl_4 , где обнаружены полосы поглощения 2000 и 1936 см^{-1} . Гидрированием продуктов реакции в этиловом спирте в автоклаве под давлением 100 атм над смесью катализатора Адамса и никеля Ренея в течение 2 суток при 30° с последующей разгонкой в вакууме выделен 7-метилоктилдиметиламин, т. кип. 58—59°/4 мм, n_D^{20} 1,4280, d_4^{20} 0,7739. Оксалат, т. пл. 69—70°. После перекристаллизации из изопропилового спирта и стояния в течение 2 дней в вакууме над хлористым кальцием т. пл. 130°.

7-Метил-7-октен-3,5-диинилдиметиламин (IV). Смесь 8 г хлорида IIе и 10 г диметиламина в 30 мл абс. бензола запаивается в ампулу и оставлена при 20° 18 час. Затем ампула вскрывалась, содержимое отфильтро-

вывалось от гидрохлорида диметиламина, подкислялось разбавленной соляной кислотой до нейтральной реакции. Далее смесь экстрагировалась эфиром, водный слой обрабатывался поташом до щелочной реакции и вновь экстрагировался эфиром. Основной эфирный экстракт высушивался над сернистым магнием и после удаления эфира остаток разгонялся в вакууме. Выделено 3 г (35%) IV, т. кип. $90^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5350, d_4^{20} 0,8714. Найдено %: С 81,7; Н 9,1; N 8,6. Вычислено %: С 81,9; Н 9,3; N 8,5. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{C-C} 2155, 2234, ν_{C-CH} 1620, 3100, 885.

7-Метилоктилдиметиламин (V). Смесь 2 г неопределенного амина IV и 5 мл абс. этанола взбалтывалась в атмосфере водорода над смесью катализатора Адамса и никеля Ренея 3 суток. Далее смесь отфильтровывалась и перегонялась. Выделено 1,4 г (68%) V, т. кип. $50^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,4275, d_4^{20} 0,7712. Найдено %: С 76,9; Н 14,3; N 7,9. Вычислено %: С 77,2; Н 14,6; N 8,1. Оксалат, после нахождения в течение 2 суток в вакууме над хлористым кальцием т. пл. 128° (из изопропилового спирта).

ՀԱՊԵՑԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

XXVIII. ՎԻՆԻԼ(ԻՋՈՊՐՈՊԵՆԻԼ) ԴԻԱԿԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ՄԻ ՇԱՐՔ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Համապատասխան կարգիչներին սինթեզված երրորդային վինիլդիացետիլենային քլորիդներում քլորի տեղակալումը դիմեթիլամինով ընթանում է անոմալ՝ ամինոհեքսապենտանի գոյացմամբ: Երրորդային իզոպրոպենիլդիացետիլենային քլորիդները նույնատիպ պայմաններում չեն բերում կոմուլացված ամիններին:

REACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXVIII. SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF VINYL(ISOPROPENYL)-DIACETYLENIC CHLORIDES

A. P. KHRIMIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown that tertiary vinyl diacetylenic chlorides formed with amines at room temperature produce abnormal substitutions—hexapentaenic amines. Under this conditions isopropenyl diacetylenic halides with amines yielded the normal substitutions products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 18, 871 (1966).
2. Пат. ФРГ, 847005 (1952); [С. А., 47, 11218 (1953)]
3. W. Reppe, Ann., 596; 3 (1955).

4. Пат. США, 3065283 (1962); [С. А., 58 11218 (1963)].
5. С. А. Варганян, С. К., Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН Арм. ССР 18, 126 (1965).
6. Н. Ф. Шостаковский, Т. А. Фаворская, А. С. Медведева, М. М. Демина, ЖОрХ, 6, 435 (1970).
7. Г. Эглинтон, В. Макрае, Сб. Успехи органической химии, т. 4, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 267.
8. F. Bohlmann, H. Bornowski, Chr. Arndt, Fortschr. chem. Forsch, 4, 139 (1962).
9. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 307 (1962).
10. С. Патай, Химия алкенов, Изд. «Химия», Л., 1969, стр. 695.

УДК 542.91+547.854.5

НЕКОТОРЫЕ 5- И N-АРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ БАРБИТУРОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. С. АДЖИБЕКЯН, Г. М. ПАРОНИКЯН, Л. М. САРКИСЯН и
 Э. А. МАРКАРЯН .

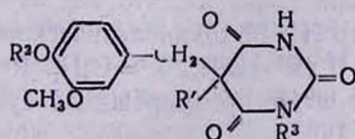
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна

АН Армянской ССР, Ереван

Взаимодействием двузамещенных малоновых эфиров с мочевиной и фенилмочевинной получены арилзамещенные барбитуровые кислоты (I, II). Реакцией 3-метокси-4-алкоксибензилхлоридов с барбитуровой кислотой синтезированы 1,3-диарилзамещенные барбитураты (IV), а взаимодействием N-(3-метокси-4-алкоксибензил)тиомочевин с малоновым эфиром — N-монозамещенные тиобарбитураты III (X=S); окислением последних получены N-моноарилзамещенные барбитуровые кислоты III (X=O).

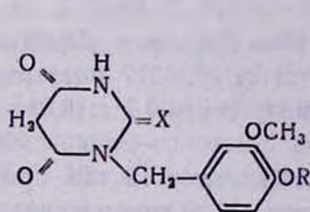
Табл. 3, библи. ссылок 9.

Продолжая изучение противосудорожных и мутагенных свойств [1] различных арил- и ариалкилзамещенных производных барбитуровых кислот, мы синтезировали новый ряд этих соединений (I—IV).

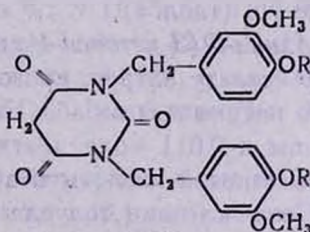


I R'=H, C₂H₅; R²=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉; R³=H.

II R'=H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₃H₅; R²=C₂H₇, C₄H₉; R³=C₆H₅



III (X=OS)



IV

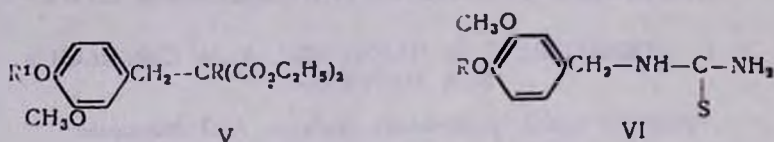
III, IV R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉.

Синтез I и II конденсацией мочевины или фенилмочевинной с соответствующими эфирами двузамещенной малоновой кислоты (V) в этиловом спирте привел к незначительным выходам целевых продуктов (табл. I).

Использование метилата магния в метанольном растворе [2] также было неудачно.

Разработанный нами метод конденсации в толуольном растворе в присутствии этилата натрия обеспечивает выход I и II до 78%.

Взаимодействием малонового эфира с N-(3-метокси-4-алкоксибензил)тиомочевинами (VI) [3] получены N-замещенные тиобарбитуровые кислоты III (X=S). Последние окислением 30% перекисью водорода переведены в барбитураты III (X=O).



Для получения N,N'-дизамещенных барбитуровых кислот IV использован метод непосредственного алкилирования барбитуровой кислоты [5,6].

ИК спектры I—IV соответствуют их строению и позволяют судить о некоторых закономерностях в этом ряду [7].

Изучение мутагенного действия по [8] показало, что I и II при R'=H, CH₃, C₂H₅ увеличивают обратные мутации по треониновому локусу Escherichia coli P-678 и лизинового локусу Actinomyces rimosus—222 до 43%. Для различных III и IV выявлена одинаковая активность индуцирования ревертантов на 25—75%. Тиоаналоги III (X=S) не отличаются от III (X=O).

Проводилось также изучение противосудорожных свойств по [9]. Результаты исследований показали, что все изученные соединения не проявляют центрального Н и М-холинэргического действия. Некоторый интерес представляли II (R¹=C₂H₅, R²=C₂H₅, R¹=C₂H₅, R²=C₃H₇, которые в дозе 100—200 мг/кг предупреждали судороги от коразола.

Экспериментальная часть

3-Метокси-4-алкоксибензилалкилмалоновые эфиры V получены аналогично [1] (табл. 1).

5-Алкил-5-(3-метокси-4-алкоксибензил)барбитуровые кислоты I. К сухому этилату натрия, приготовленному из 0,4 г (0,017 г-ат) металлического натрия и 8 мл абс. спирта, добавляют смесь 0,7 г (0,011 моля) мочевины и 0,011 моля диэтилового эфира 3-метокси-4-алкоксибензилалкилмалоновой кислоты в абс. толуоле. Нагревают 12 час. при 120—130°. После отгонки толуола осадок растворяют в воде, экстрагируют эфиром и подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1). Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из смеси спирт—вода (табл. 2).

5-Алкил-5-(3-метокси-4-алкоксибензил)-1-фенилбарбитуровые кислоты II получены вышеописанным методом. В некоторых случаях (R²=C₄H₉, R¹=C₂H₅, C₃H₇) барбитураты получаются в виде масел, кри-

сталлизующихся при стоянии в вакуум-экспикаторе в течение 4—5 дней (табл. 2).

3-Метокси-4-алкоксибензилалкилмалоновые эфиры V

Таблица I

R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	А н а л и з, %				R _f [*]
						С		Н		
						найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
H	C ₃ H ₇	44,5	200—202/1	1,5018	1,0942	63,99	63,88	7,58	7,74	0,74
CH ₃	C ₃ H ₇	61,0	198—200/2	1,4982	1,1064	64,92	64,75	7,76	8,00	0,68
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	46,5	224—225/1	1,4842	1,0541	65,54	65,55	8,34	8,25	0,57
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	50,1	210—212/1	1,4942	1,0821	65,92	66,29	8,30	8,47	0,73
C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	41,8	232—234/1	1,4978	1,0878	66,59	66,91	8,75	8,76	0,61
C ₃ H ₅	C ₃ H ₇	61,8	207—209/2	1,5042	1,0837	66,60	66,64	8,40	7,99	0,65
H	C ₄ H ₉	87,5	210—212/1	1,4921	1,0701	65,00	64,75	8,02	8,00	0,70
CH ₃	C ₄ H ₉	50,0	209—210/1	1,4900	1,0573	65,26	65,52	8,05	8,25	0,71
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	44,8	220—222/1	1,4911	1,0646	66,69	66,28	8,80	8,48	0,74
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	58,7	206—209/0,5	1,4922	1,0804	67,29	66,98	8,47	8,68	0,62
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	53,2	218—219/0,5	1,4930	1,0691	68,06	67,61	8,70	8,88	0,63
C ₃ H ₅	C ₄ H ₉	65,3	215—220/1	1,4974	1,0508	67,34	67,32	8,67	8,21	0,65

* ТХС на окиси алюминия, бензол—ацетон (20:1).

N-(3-Метокси-4-алкоксибензил)тиомочевины VI. В раствор 0,05 моля 3-метокси-4-алкоксибензилизотиоцианата [4] и 25 мл абс. спирта при охлаждении пропускают аммиак до насыщения, оставляют на ночь и образовавшиеся кристаллы промывают абс. спиртом, высушивают и перекристаллизовывают из абс. спирта. R=CH₃, выход 80,4%, т. пл. 194—195° [7]. Найдено %: N 12,80; S 14,13. C₁₀H₁₄N₂SO₂. Вычислено %: N 12,36; S 14,15. R=C₂H₅, выход 65,5%, т. пл. 158—159°. Найдено %: N 11,49; S 12,89. C₁₁H₁₆N₂SO₂. Вычислено %: N 11,65; S 13,32. R=C₃H₇, выход 68,0%, т. пл. 143—144°. Найдено %: N 11,01; S 12,97. C₁₂H₁₈N₂SO₂. Вычислено % N 11,04; S 12,66. R=C₄H₉, выход 84,0%, т. пл. 145—146°. Найдено %: N 10,41; S 11,54. C₁₃H₂₀N₂SO₂. Вычислено %: N 10,43; S 11,54.

N-(3-Метокси-4-алкоксибензил)тиобарбитуровые кислоты III (X=S). К этилату натрия, приготовленному из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия и 80 мл абс. спирта, при перемешивании прибавляют 9,6 г (0,06 моля) малонового эфира и 0,06 моля VI. Нагревают 35 час. Смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой. Отфильтровывают образовавшиеся кристаллы, промывают водой, растворяют в 5% растворе едкого кали, фильтруют. Фильтрат подкисляют соляной кислотой. Кристаллы отделяют, промывают водой и высушивают (табл. 3).

Таблица 2

1,5,5-Тризамещенные барбитуровые кислоты I, II

R ¹	R ²	R ³	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	H	43,0	165—166	55,95	56,10	6,01	5,68	10,30	10,60
H	C ₂ H ₅	H	72,0	217—218	57,66	57,56	6,05	5,51	8,98	9,55
H	C ₃ H ₇	H	66,6	148—150	59,39	59,18	5,86	5,90	8,95	9,10
H	C ₄ H ₉	H	60,0	140—142	60,10	60,00	6,24	6,32	8,25	8,78
C ₂ H ₅	CH ₃	H	63,3	184—185	59,25	58,81	6,92	6,60	8,95	9,15
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	56,3	210—212	59,82	60,00	6,51	6,29	8,88	8,74
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	H	52,0	*	61,30	61,06	6,50	6,63	8,22	8,38
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	H	54,2	154—156	62,31	62,05	6,80	6,94	8,08	8,04
H	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	78,9	160—161	64,40	64,85	5,51	5,98	7,32	7,26
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	35,0	90—92	66,20	66,65	6,13	6,10	7,07	7,06
C ₃ H ₅	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	44,0	*	68,00	67,31	6,82	6,37	6,80	6,83
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	44,4	*	67,56	67,91	7,08	6,65	7,04	6,60
C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	60,0	163—164	67,90	68,47	6,71	6,90	6,42	6,39
C ₃ H ₅	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	46,6	102—105	68,01	68,20	6,19	6,22	6,52	6,62
H	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	52,0	140—142	66,82	66,65	6,55	6,10	6,70	7,07
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	50,0	136—137	67,30	67,31	6,38	6,31	6,64	6,82
C ₃ H ₅	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	60,0	*	68,32	68,00	6,90	6,62	6,62	6,58
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	54,5	109—110	68,20	68,47	6,71	6,89	6,22	6,39
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	55,5	104—105	68,40	68,57	6,81	7,15	6,36	6,20
C ₃ H ₅	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	51,3	97—98	68,80	68,79	6,40	6,46	6,22	6,41

* Маслообразное вещество.

N-(3-Метокси-4-алкоксибензил)барбитуровые кислоты III ($X=O$). Получены по [4] из VII окислением перекисью водорода (табл. 3).

1,3-бис-(3-Метокси-4-алкоксибензил)барбитуровые кислоты IV. Получены по [6]. $R=CH_3$, выход 65,4%, т. пл. 202—204°. Найдено %: С 61,18; Н 5,65; N 6,70. $C_{22}H_{24}N_2O_7$. Вычислено %: С 61,67; Н 5,64; N 6,54. $R=C_2H_5$, выход 61,4%, т. пл. 215—216°. Найдено %: С 63,60; Н 6,47; N 6,44. $C_{24}H_{28}N_2O_7$. Вычислено %: С 63,14; Н 6,18; N 6,14. $R=C_3H_7$, выход 56,4%, т. пл. 219—220°. Найдено %: С 63,82; Н 7,04; N 5,63. $C_{26}H_{32}N_2O_7$. Вычислено %: С 64,40; Н 6,65; N 5,78. $R=C_4H_9$, выход 74,0%, т. пл. 196—197°. Найдено %: С 65,32; Н 7,46; N 5,50. $C_{28}H_{36}N_2O_7$. Вычислено %: С 65,50; Н 7,08; N 5,46.

Таблица 3

N-Замещенные барбитуровые кислоты III

R	X	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %								R _f
				C		H		N		S		
				най­дено	вычис­лено	най­дено	вычис­лено	най­дено	вычис­лено	най­дено	вычис­лено	
CH ₃	S	50,9	85—86	—	—	—	—	10,04	9,78	10,42	10,80	0,55
C ₂ H ₅	S	72,4	101—102	—	—	—	—	8,87	9,09	10,77	10,40	0,59
C ₃ H ₇	S	48,6	135—136	—	—	—	—	8,78	8,69	9,92	9,95	0,63
C ₄ H ₉	S	47,0	82—83	—	—	—	—	8,01	8,28	10,00	9,50	0,62
CH ₃	O	53,8	175 разл.	56,10	56,11	5,26	5,06	9,51	10,06	—	—	—
C ₂ H ₅	O	85,8	169—170	57,30	57,52	5,85	5,52	9,20	9,58	—	—	—
C ₃ H ₇	O	66,6	90—92	58,61	58,82	5,75	5,92	8,82	9,14	—	—	—
C ₄ H ₉	O	75,0	104—105	60,00	60,05	6,50	6,30	8,51	8,74	—	—	—

* ТСХ на силуфоле UV-254, элюирование системой метанол—эфир (1:2).

ՄԻ ՇԱՐՔ 5- եւ N-ԱՐԻԼՏԵՂԱԿԱԿԱՍԹ ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱՏՆԵՐ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Ս. ՀԱՋԻԲԵԿՅԱՆ, Գ. Մ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Լ. Մ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Հակացնցումային և մուտագեն հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով երկտեղակալված մալոնային էսթերների և միզանյութի ու ֆենիլմիզանյութի փոխազդմամբ սինթեզված են 5- և N-արիլ տեղակալված բարբիտուրատները:

3-Մեթօքսի-4-ալկօքսիբենզիլթիուրիդների և բարբիտուրաթթվի կոնդենսումից ստացված են 1,3-երկտեղակալված բարբիտուրատներ, իսկ N-(3-մեթօքսի-4-ալկօքսիբենզիլ)թիոմիզանյութերի և մալոնային էսթերի կոնդենսումից՝ թիոբարբիտուրատներ, որոնց օքսիդացումից էլ ստացվել են N-տեղակալված բարբիտուրատները:

SOME 5- AND N-ARYLSUBSTITUTED BARBITURATES
AND THEIR BIOLOGICAL PROPERTIES

A. S. HAJIBEKIAN, G. M. PARONIKIAN, L. M. SARKISSIAN
and E. A. MARKARIAN

For the purpose of investigating the anticonvulsive and the mutagenic properties several 5-and N-substituted and also 1,3-twoaryl substituted barbiturates have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, А. С. Аджибеян, Арм. хим. ж., 27, 434 (1974).
2. F. F. Blicke, M. F. Zienty, J. Am. Chem. Soc., 63, 2993 (1941).
3. M. G. Ettlinger, A. Kjer, C. P. Thopson, M. Wagnleres, Acta Chem. Scand., 20 (7), 1778 (1966); [С. А., 66, 34899с (1967)].
4. М. А. Қалдрикян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 24, 913 (1971).
5. С. М. Samour, J. F. Reinhard, J. A. Vido, J. Med. Chem., 14, 187 (1971).
6. М. А. Қалдрикян, Н. А. Нерсисян, Арм. хим. ж., 26, 950 (1973).
7. Л. В. Хажакян, А. С. Аджибеян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж.,
8. Г. М. Пароникян, Л. Г. Акопян, М. Г. Оганесян, Генетика, 7, 113 (1971).
9. М. Я. Михельсон, Э. В. Зеймаль, Руководство по фармакологии, том 1, Л., 1961, стр. 321.

УДК 547.314.2361.2:546.561

ДИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА В РАСТВОРАХ
ХЛОРИСТОЙ МЕДИН. Г. КАРАПЕТЯН, А. Н. ЛЮБИМОВА, Л. Н. САФАРЯН,
Ю. С. СААҚЯՆ и А. С. ТАՐԽԱՅԱՆВсесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 5 VI 1974

Изучена димеризация винилацетилен в октатриен-1,5,7-ин-3 в растворах хлористой меди. Найдено уравнение скорости превращения винилацетилен в его димер в зависимости от состава раствора и температуры. Предполагаются две изомерные формы октатриен-1,4,7-ина-3.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 10.

Димеризация ацетилен в купрокаталитической системе хорошо изучена [1—7]. О димеризации винилацетилен имеются лишь данные, свидетельствующие об образовании октатриен-1,5,7-ина-3 (ОТИ) [1,8,9]. Было интересно подробно изучить эту реакцию для выявления закономерностей ее протекания и нахождения оптимальных условий превращения винилацетилен в его димеры. С этой целью нами изучены растворимость и скорость димеризации винилацетилен в зависимости от состава каталитического раствора и температуры (табл. 1, 2, рис.).

Содержание в молях хлористой меди в растворах варьировалось от 2,24 до 7,84 при постоянных количествах хлористого аммония (8,3) и воды (55,5), содержание хлористого аммония—от 6,22 до 8,3 при постоянном количестве хлористой меди (4,48).

При пропускании винилацетилен через растворы с различным содержанием хлористой меди наблюдалось образование ОТИ в двух изомерных формах, выделенных с помощью препаративной ГЖХ. Идентичность их элементного состава, гидрирование до октана, ИК и УФ спектры, различие показателей преломления (I пик n_D^{20} 1,5693, II пик n_D^{20} 1,5903) позволили предположить наличие *цис*- и *транс*-форм. Отношение их (II:I) уменьшается с понижением концентрации CuCl . Это явление, по-видимому, указывает на то, что хлористая медь проявляет не только каталитическое, но и изомеризирующее действие.

Для всех концентраций CuCl была определена растворимость винилацетилен ($C_{\text{ва}}$) при 80° и общем давлении в системе 680 мм рт. ст.

Влияние концентрации водородных ионов в растворе на скорость превращения винилацетилена в ОТИ показано на рисунке, из которого видно, что максимум кривой при рН 1,1.

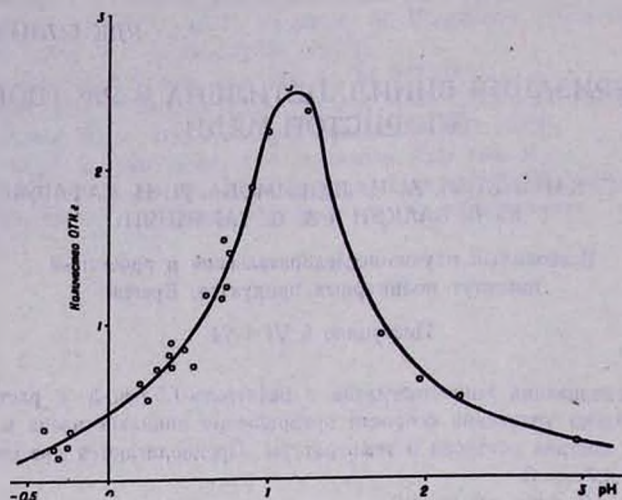


Рис. Зависимость скорости образования октатриена—1,5,7-ина-3 от рН катализатора при 80° и $P_{\text{общ.}} = 680$ мм рт. ст.

Согласно [2,4], при димеризации ацетилена максимальная скорость образования винилацетилена наблюдается в области рН 0,26. Протекание процессов димеризации винилацетилена в ОТИ и ацетилена в ВА с максимальной скоростью при различных рН можно объяснить различной степенью ионизации их молекул, показанной в [10].

На основании полученных результатов кинетические закономерности макропроцесса скорости димеризации винилацетилена в ОТИ (W) можно обобщить в эмпирическую формулу

$$W = k \frac{[\text{CuCl}] \cdot C_{\text{ВА}}}{[\text{NH}_4\text{Cl}] \cdot f[\text{H}^+]}$$

Константа скорости (k) рассчитана без учета влияния концентрации водородных ионов, т. к. эксперименты были проведены в области плато кривой скорости димеризации винилацетилена, где $[\text{H}^+]$ меняется незначительно.

Величина рассчитанной константы скорости для первых двух опытов заметно отличается от остальных, что объясняется большой погрешностью (20—40%) при определении малых значений растворимости винилацетилена и количества получаемого ОТИ.

В сравнимых условиях скорость димеризации винилацетилена в 2 раза меньше скорости димеризации ацетилена [2]. При оптимальных условиях получения винилацетилена с глубиной превращения ацетилена 15% количество образующегося ОТИ составляет примерно 1% от количе-

ства получаемого целевого продукта—винилацетилена. Дальнейшее увеличение процента конверсии ацетилена за один проход газа через каталитический раствор нежелательно из-за резкого увеличения потерь ацетилена на образование этого побочного продукта.

Таблица 1

Влияние состава катализатора на скорость димеризации винилацетилена в ОТИ при 80°. Скорость пропускания винилацетилена через катализатор 355 л/час, общее давление газов над раствором 680 мм рт. ст.

Состав раствора, моли на 1000 г воды		Растворимость винилацетилена, С _{ВА} , моли	ОТИ, моли	Константа скорости, k
NH ₄ Cl	CuCl			
8,30	2,24	0,0099	0,0104	3,88
8,30	3,26	0,0168	0,0155	2,34
8,30	4,48	0,0386	0,0326	1,56
8,30	5,60	0,0742	0,0619	1,23
8,30	6,72	0,1040	0,1250	1,48
8,30	7,84	1,1410	0,1800	1,35
6,22	4,48	0,0700	0,0871	1,73
10,30	4,48	0,0138	0,0075	1,25

Результаты опытов по влиянию температуры представлены в табл. 2. Замедление наблюдаемой скорости превращения ВА при переходе от 60—70° (0,052 моля ОТИ/°) к 70—80° (0,024 моля ОТИ/°) объясняется превращением образующегося ОТИ в углеводороды с более высоким молекулярным весом. При 90° и выше наблюдалось сильное смолообразование. Исходя из этого, в производственных условиях получения ВА оптимальная температура не должна превышать 80—85°.

Таблица 2

Образование ОТИ в зависимости от температуры в растворе состава (моли): 7,84 CuCl, 8,3 NH₄Cl и 55,5 Н₂О при 680 мм рт. ст.

Температура, °С	ОТИ, моли
60	0,104
70	0,156
80	0,180

Экспериментальная часть

Применялся хроматограф УХ-2 с пламенно-ионизационным детектором. Скорость подачи водорода—2, воздуха—4, газа-носителя—4,2 л/час. Длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, температура 135—137°. Не-подвижная фаза—полиэтиленгликоль с молекулярным весом 15000, нанесенный на хромосорб Р с размером частиц 0,25—0,5 мм.

Для получения калибровочных кривых зависимости площадь пика (см^2)—ОТИ (г) использовались растворы ОТИ в тетрадекане. Чувствительность метода 0,0005 мг ОТИ.

Превращение ВА в ОТИ производилось в проточной системе, состоящей из увлажнителя винилацетилена, реактора с фильтром Шотта № 1, помещенных в термостат, и поглотителей продуктов реакции, заполненных тетрадеканом. Подача ВА в реактор через увлажнитель производилась по реометру со скоростью 20 л/час на 100 г катализатора. Давление его на входе в реактор измерялось с помощью ртутного манометра и поддерживалось на уровне 725 мм рт. ст. Диаметр реактора 25 мм, высота 55 см, диаметр расширенной части реактора 45 мм, длина 15 см.

Исходный состав катализатора (%): 35 CuCl , 20 NH_4Cl , 45 H_2O . Для полного восстановления некоторого количества ионов Cu^{2+} до ионов Cu^+ и исключения окислительной димеризации ВА в октадиен-1,7-ин-3,5 в катализатор добавлялось примерно 0,5 г порошка меди.

После установления режима работы катализатора через 40 мин. от начала подачи газа реакционный газ поступал с постоянной заданной скоростью в два последовательно соединенные поглотителя, термостатируемые при 15°, заполненные примерно 50 мл тетрадекана. Продолжительность опыта составляла 1—2 часа. От содержимого поглотителей отделялась вода, проба высушивалась хлористым кальцием (1—1,5 г). Взвешенная сухая проба переводилась в другую колбочку, из которой с помощью микрошприца подавалась через испаритель в хроматографическую колонку. Было установлено, что удельные веса получаемых растворов и тетрадекана незначительно отличаются друг от друга, поэтому при пересчете веса раствора на объем была принята величина, равная удельному весу тетрадекана.

Содержание ОТИ (А) определялось по формуле

$$A = \frac{a \cdot p \cdot 10^3}{n \cdot d} \text{ г},$$

где a — г ОТИ в n мл раствора, определяемое по калибровочной кривой; p — вес раствора, г; d — уд. вес тетрадекана, г/см³.

ԳԳԼԶԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԴԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱ

Ն. Դ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ն. ԼՅՈՒԻՄՈՎԱ, Լ. Ն. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Յու. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ
Է. Հ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պղնձի մոնոքլորիդի լուծույթներում վինիլացետիլենի դիմերիզացիան 1,5,7-օկտատրիեն-3-ինի երկու իզոմեր ձևերի: Գտնված է վինիլացետիլենը նրա դիմերին փոխարկվելու արագության հավասարումը:

DIMERIZATION ON VINYL ACETYLENE IN CUPROUS
CHLORIDE SOLUTIONS

N. G. KARAPETIAN, A. N. LJUBIMOVA, L. N. SAFARIAN,
Yu. S. SAHAKIAN and A. S. TARKHIANIAN

The dimerization of vinyl acetylene into octatriene 1,5,7-yne-3 in cuprous chloride solutions has been studied.

It has been found that the rate of dimerisation of vinyl acetylene is dependent upon the components of the solution and temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ньюлэнд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ГНИИЛ, М., 1947, стр. 253, 261.
2. А. С. Тарханян, Канд. дисс., ЛГУ, 1953.
3. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963.
4. Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кин. и кат., 8, 520 (1967).
5. Г. Ф. Тихонов, Канд. дисс., МИТХТ, 1967.
6. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, Изд. «Наука», М., 1968.
7. К. А. Кургиян, Канд. дисс., ЕГУ, 1969.
8. И. М. Долгопольский, И. М. Добромильская, С. Ю. Бокль, ЖОХ, 17, 1111 (1947).
9. А. Л. Клебанский, Каучук и резина, № 4, 16 (1937).
10. А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, Ж. Г. Микоян, К. А. Барсегян, Арм. хим. ж., 23, 285 (1970).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.94

ГИДРОХЛОРИД БЕТАИНА ИЗ БИНЕРЦИИ ОКРУЖНОКРЫЛОЙ

Л. С. АРУТЮНЯН, Э. Ю. АГАБАБЯН, Х. А. МЕЛКУМЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

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

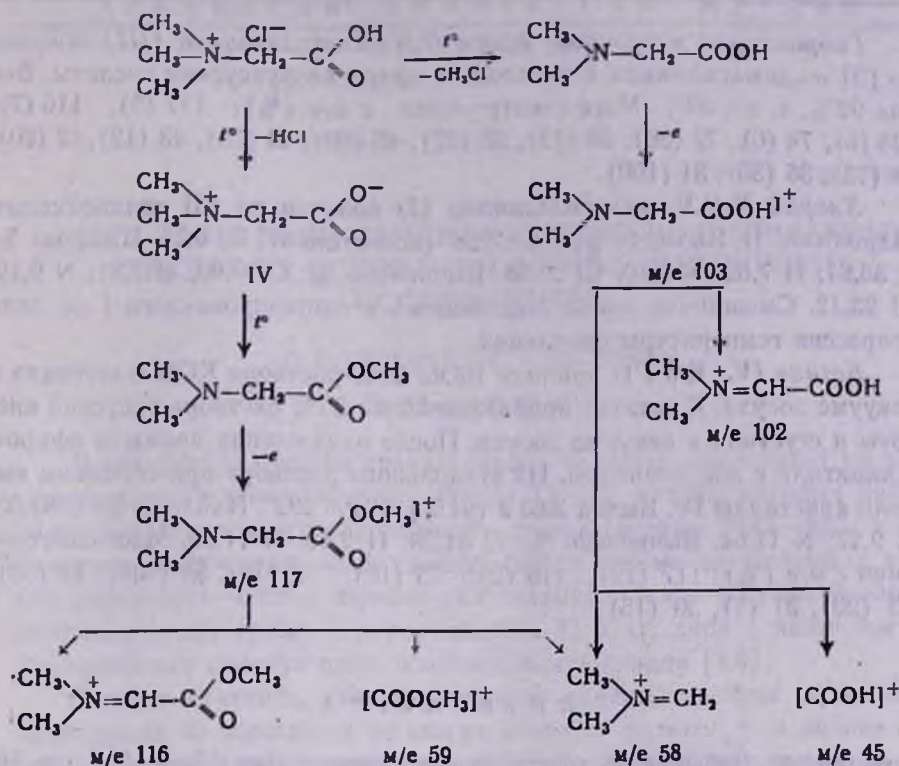
Поступило 24 II 1975

При исследовании метанольного экстракта эндемичного растения *Bienertia cycloptera*, принадлежащего к семейству *Chenopodiaceae*, нами выделено кристаллическое вещество состава $C_5H_{12}NO_2Cl$ с т. пл. 228° , дающее положительную реакцию на алкалоид.

ЯМР спектр вещества состоит из двух синглетов при 3,32 и 4,28 м. д. (δ) в соотношении 4,5:1, характерных для группировки $(CH_3)_3N^+CH_2-$. В ИК спектре наблюдается полоса неионизированной карбоксильной группы α-аминокислот (1740 см^{-1}) [1], а в масс-спектре наибольшим по массе ионом является ион с m/e 117.

Вышеприведенные данные позволили предположить идентичность выделенного вещества с хлорметилом N,N-диметилглицина (I), что было подтверждено полным совпадением его физико-химических характеристик с синтезированным для сравнения образцом I.

Для выяснения предпочтительного пути масс-спектрометрического распада I нами изучены также масс-спектры метилового эфира N,N,N-триметилглицина (II), гидрохлорида метилового эфира N,N-диметилглицина (III) и самого бетаина IV. Как и следовало ожидать, в спектрах I—III отсутствует пик молекулярного иона и первым актом в условиях масс-спектрометрирования является термическое отщепление хлористого водорода или хлористого метила с образованием ионов с m/e 117, 103, 50, 52, 38, и 36. Бетаин IV способен к термической перегруппировке с образованием метилового эфира N,N-диметилглицина [2], и именно иону последнего соответствует, очевидно, пик с m/e 117 в спектрах I—IV. В пользу этого говорит также наличие в спектрах иона с массой 31, отвечающей иону метоксила. Вышесказанное позволяет предположить следующую схему масс-спектрометрического распада I:



Экспериментальная часть

ТСХ проводилась на закрепленном слое силикагеля Вельм в системе *n*-бутанол—ледяная уксусная кислота—вода (4:1:5), проявитель—УФ свет и реактив Драгендорфа. ИК опектры сняты на спектрометре UR-10 в KBr, ЯМР спектры—на спектрометре «Varian» 60A в D₂O, масс-спектры—MX-1303.

Выделение гидрохлорида бетаина I. 4,8 кг надземной части воздушно-сухого растения, собранного в Эчмиадзинском районе Армянской ССР в фазе плодоношения, исчерпывающе экстрагировали метанолом. Метанольный экстракт упарили до 150 мл, тщательно промыли хлороформом, затем кипятили с абс. этанолом. Из спиртового раствора при упаривании выпало 25 г (0,52% веса сырья) белых игольчатых кристаллов с т. пл. 228° (абс. этанол). *R_f* 0,16. Найдено %: С 38,69; Н 7,72; N 9,56; Cl 22,92. Вычислено %: С 39,09; Н 7,81; N 9,12; Cl 23,12; Масс-спектр—пики с *m/e* (%): 117 (10), 116 (5), 103 (15), 102 (5), 59 (15), 58 (100), 52 (15), 50 (50), 45 (5), 44 (5), 38 (30), 36 (95), 31 (5), 30 (15).

Хлорид метилового эфира *N,N,N*-триметилглицина (II) получен по [3] из триметиламина и метилового эфира хлоруксусной кислоты. Выход 94,2%, т. пл. 101°. Масс-спектр—пики с *m/e* (%): 117 (2,5), 116 (2), 59 (2,5), 58 (18), 52 (60), 50 (100).

Гидрохлорид метилового эфира N,N-диметилглицина (III) получен по [3] из диметиламина и метилового эфира хлоруксусной кислоты. Выход 92%, т. пл. 84°. Масс-спектр—пики с м/е (%): 117 (5), 116 (7), 103 (5), 74 (6), 72 (20), 59 (12), 58 (37), 45 (60), 44 (70), 43 (12), 42 (20), 38 (12), 36 (35), 31 (100).

Хлорид N,N,N-триметилглицина (II) получен по [3] солянокислым гидролизом II. Выход 94%, т. пл. 228° (абс. этанол). R_f 0,16. Найдено %: С 38,81; Н 7,69; N 9,40; Cl 23,08. Вычислено %: С 39,09; Н 7,81; N 9,12; Cl 23,12. Смешанная проба выделенного и синтезированного I не дала депрессии температуры плавления.

Бетаин IV. К 5 г II прилили 10 мл 20% раствора КОН и сгустили в вакууме досуха. К остатку прибавили 50 мл 25% раствора уксусной кислоты и сгустили в вакууме досуха. После охлаждения промыли эфиром и кипятили с абс. этанолом. Из этанольного раствора при сгущении выпали кристаллы IV. Выход 3,03 г (91%), т. пл. 292°. Найдено %: С 51,03; Н 9,27; N 11,64. Вычислено %: С 51,28; Н 9,40; N 11,96. Масс-спектр—пики с м/е (%): 117 (12), 116 (2); 73 (10); 59 (50), 58 (100), 44 (50); 43 (20), 31 (5), 30 (15).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. ИЛ. М., 1963, стр. 346.
2. R. Willstätter, Ber., 35, 584 (1902).
3. A. Koeppen, Ber., 38, 167 (1905).

ВЫЯВЛЕНИЕ РОЛИ СВИНЦА В СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ НА ОСНОВАНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

О. К. ГЕОКЧЯН и К. А. КОСТАНИАН

Поступило 25 IV 1974

В литературе имеется сравнительно большое число работ по электропроводности расплавленных стекол [1—4], авторы которых наблюдали увеличение электропроводности стекол системы $PbO-SiO_2$ с увеличением содержания окиси свинца. Наблюдаемые на изотермах электропроводность—состав изломы они связывали либо с существованием сиботаксических групп (микрообластей) [1, 2, 3], либо с наличием индивидуальных молекул орто- и метасиликата свинца [3, 4].

Следует отметить, что установление влияния состава на электропроводность по изотермам не всегда является полным, т. к. может оказаться, что сравниваются свойства стекол, находящихся в различных состояниях. Поэтому сравнение электропроводностей целесообразно производить при постоянной вязкости, что, как справедливо отмечается в [5], полнее характеризует структурно-агрегатное состояние стекла.

На рисунке приведена зависимость электропроводности расплавленных стекол системы $PbO-SiO_2$ от содержания окиси свинца при постоянных вязкостях (сплошные кривые) и температуре (пунктирная кривая). Из приведенных на рисунке изоком видно, что введение до 45—50 мол. % PbO приводит к незначительному увеличению, а дальнейшее его прибавление—к резкому уменьшению удельной электропроводности. Выше указанного предела следует предполагать существование катионов свинца в виде стеклообразователя, что и может быть причиной резкого уменьшения электропроводности.

О существовании ионов свинца в виде стеклообразователя свидетельствуют данные ИК спектров и рентгеноструктурного анализа свинцово-силикатных стекол и соответствующих кристаллических соединений [6—10].

Все эти данные подтверждают, что стеклообразующее свойство PbO объясняется поляризуемостью иона Pb^{2+} . Последняя приводит к тому, что связи $Pb-O$ характеризуются большой направленностью.

Весьма интересные данные получены Брейом [11—12] при исследовании структуры стекла методом ядерного магнитного резонанса. По Брейу [11], ядро ^{201}Pb не обладает квадрупольным моментом, однако

резонанс претерпевает химическое смещение, связанное с состоянием химических связей атома свинца. Предельными в области химических сдвигов являются чисто ионная и чисто ковалентная связи.

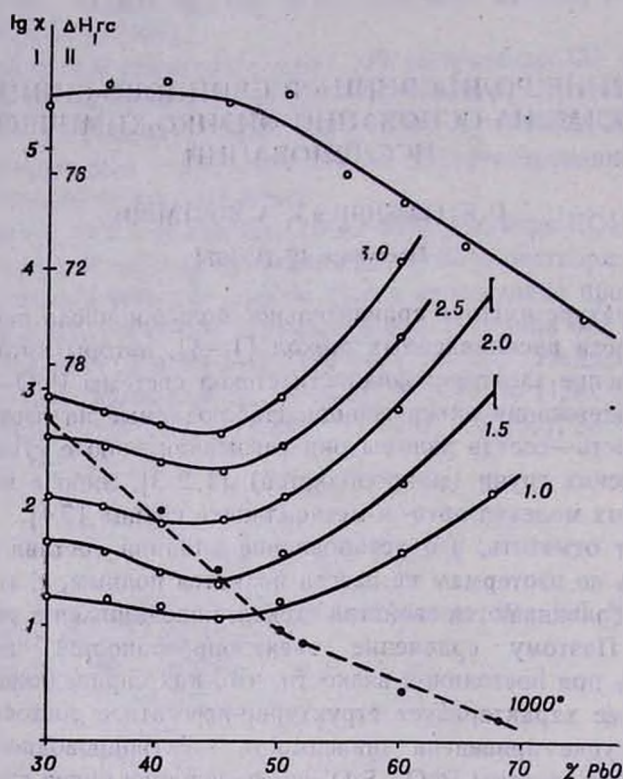


Рис. Изокомы удельной электропроводности стекол системы $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ в зависимости от содержания PbO . Цифры на кривых соответствуют значениям $\lg \eta$ (по [13]). Значения химического сдвига ЯМР ^{207}Pb взяты из [11].

Для наглядности на рисунке представлены значения химического сдвига для стекол системы $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ в зависимости от содержания PbO по данным [11] (верхняя кривая). Из рисунка видно, что при низком содержании PbO значение сдвига больше, что характерно для ионной связи свинца. Увеличение содержания PbO приводит к быстрому уменьшению сдвига, характерного для орторомбической и тетрагональной PbO , связь в которой носит более ковалентный характер, как в пирамидах PbO_4 . В пределах составов порядка 45–50 мол. % PbO наблюдается резкий излом кривых химического сдвига, связанный с изменением химической связи от ионной к ковалентной.

Приведенные данные хорошо согласуются с нашими данными по проводимости и еще раз подтверждают наши предположения о суще-

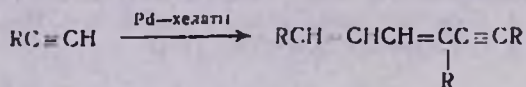
ствовании катионов свинца в виде стеклообразователя в многосвинцовых стеклах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. С. Евстропьев, Физико-химические свойства тройной системы окись натрия—окись свинца—кремнезем, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 83.
2. А. С. Хейнман, Л. И. Рыбаков, Изв. АН СССР, ОТН, 11, 1685 (1949).
3. J. O'M. Bockris, G. W. Mellors, J. Phys. Chem., 60, 1321 (1956).
4. К. А. Костянян, О. К. Геокчян, Арм. хим. ж., 21, 330 (1968).
5. Р. С. Сарингулян, К. А. Костянян, Стеклообразное состояние, Изд. «Наука», Л., 1971, стр. 288.
6. М. Мидлер, Н. Ж. Крайдл, Стеклообразное состояние, Изд. «Наука», Л., 1971, стр. 139.
7. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 236, 276, 1566, 1567 (1955).
8. Г. Роусон, Неорганические стеклообразующие системы, Изд. «Мир», М., 1970, стр. 113.
9. K. Fajans, N. J. Kriedl, J. Amer. Ceram. Soc., 31, 105 (1948).
10. J. E. Slanworth, Phys. Properties of Glass, Clarendon Press, Oxford, 1950.
11. Ф. Ф. Брей, Стеклообразное состояние, Изд. «Наука», М.—Л., 1965, стр. 237.
12. M. Lerental, P. J. Bray, Phys. and Chem. of Glasses, 6, 4 (1965).
13. А. С. Коновалов, К. С. Евстропьев, ЖФХ, 15, 1 (1941).

ЛИНЕЙНАЯ ТРИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Хелаты никеля в мягких условиях катализируют линейную димеризацию [1], циклическую три- и тетрамеризацию [2] ацетиленов. При переходе от никеля к комплексам палладия резко меняется характер катализа. Ацетат [3] и катионные *бис*-ареновые комплексы палладия вызывают циклическую тримеризацию ацетиленов в фульвены [4] вместо обычной тримеризации в бензолы. Специфическую каталитическую активность проявляют хелаты палладия. Ацетилены, в частности 3-метилбутин-1-ол-3, под действием внутрикомплексных соединений палладия подвергаются линейной тримеризации

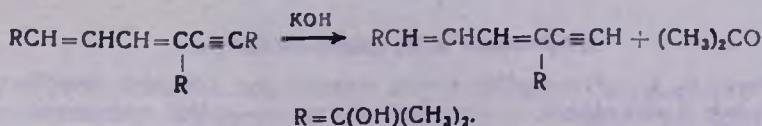


Наибольшую каталитическую активность проявляют хелаты палладия с салициловым альдегидом (и его шиффовыми производными) в сочетании с трифенилфосфином. Процесс носит строго избирательный характер—три- и тетрамеры циклической структуры не образуются.

Методика процесса. Смесь 0,05 г хелата Pd (II), 0,05 г трифенилфосфина и 10 мл 3-метилбутин-1-ола-3 перемешивалась 2—3 часа при 100°. После охлаждения к реакционной массе добавлялось 200—300 мл эфира. На следующий день выпавшие кристаллы отфильтровывались. Конверсия 3-метилбутин-1-ола-3 (в %) составляет на *бис*-салицилальдегидате палладия 98, *бис*-N-толуидинилсалицилальдиминате палладия 92, *бис*-N-β-нафтилсалицилальдиминате палладия 96, *бис*-N-фенилсалицилальдиминате палладия 94.

Наряду с линейным тримером в отдельных случаях выделена смесь димеров карбинола.

Полученный продукт—белые кристаллы, т. пл. 141—142°, мол. вес 252 (масс-спектрометрически). ИК спектр содержит полосы, характерные для сопряженной двойной (1638, 982), дизамещенной тройной (2198) связей, а также гидроксильной группы (1150—1180, 3360—3566 см⁻¹). УФ спектр характеризуется максимумами в области 250, 268, 279 нм и соответствует описанному в литературе 2,9-диметил-6-(1-окси-1-метилэтил)-3,5-декадиен-7-ин-2,9-диолу [5]. Для дополнительного доказательства линейной структуры тример был подвергнут расщеплению под действием едкого кали на ацетон и ацетиленовый гликоль с концевой тройной связью по [6].



1,5 г тримера, 0,4 г едкого кали в 20 мл этилового спирта нагревались на водяной бане, а затем при 120—130°. Отгон собирался в приемнике, содержащем подкисленный раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Выход гидразона ацетона составляет 75—80%. Из остатков в отгонной колбе обработкой гексаном выделен кристаллический продукт с т. пл. 75—78°. Наличие в ИК спектре последнего полос в области 2098, 3300, 1314 см⁻¹ свидетельствует о концевой ацетиленовой связи. Пропаргильовый спирт в аналогичных условиях превращается в растворимую в этиловом спирте трудноразделяемую смесь линейных олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, М. А. Манукян, ЖОрХ, 7, 900 (1971).
2. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Маркосян, Т. С. Элбакян, ЖОрХ, 8, 1119 (1972).
3. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. М. Тонян, В. А. Матосян, ЖОрХ, 10, 1994 (1974).
4. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. М. Тонян, Н. А. Балюшина, Арм. хим. ж., 28, 348 (1975).
5. Richard A. Bafford, Пат. США, 3644538. 1972.
6. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, 18, 355 (1963).

Г. А. ЧУХАДЖЯН,
Э. Л. САРКИСЯН,
Л. М. ДАВТЯН,
С. С. АРУСТАМЯН,
Л. Н. МЕЛКОНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 5 V 1975

Հնդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Բաղդասարյան Ռ. Վ. — Քլորապրենի առանց կարգավորելի էմուլսիոն պոլիմե-
րացման ջերմաստիճանի ազդեցութիւնը պոլիքլորապրենի պոլիզինպեր-
սութեան և մոլեկուլակշռային կազմի վրա

685

Անօրգանական և ածալիսիկ բիմիա

Կոստանյան Կ. Ա., Շահմուրադյան Հ. Տ. — Կադմիումի օքսիդի ազդեցութիւնը
հալված հիմնա-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականութեան
վրա
Աբրահամյան Ա. Ա., Արաշյան Ս. Մ. — Երկաթի օքսիդի կերամուկը որպէս այրման
կատալիզատոր և ծծմբի օքսիդների կլանելի օրգանական միացութիւննե-
րում ածխածնի և ջրածնի միկրոտրոշման ժամանակ

692

699

Օրգանական բիմիա

Գրիգորյան Լ. Ա., Կալդրիկյան Մ. Հ., Հարոյան Հ. Ա. — Արիլսուլֆոնաթթվի
ածանցյալներ, IV. Ծ-(պ-Ալիօքսիբենզիլ)պիլիմիդիների մի քանի սուլֆ-
ամիդաածանցյալներ
Ազարյան Հ. Ս., Իրադյան Ն. Ս., Հարոյան Հ. Ա. — 1,2,4-Տրիազոլի ածանցյալ-
ների սինթեզ
Պողոսյան Ս. Հ., Թերզյան Ա. Գ., Թադևոսյան Գ. Տ. — Խնդուլի ածանցյալներ, LIII.
Մեթիլ խմբի տեղի որոշումը 2(3)-մեթիլ-5-օքսո-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-օկ-
տահիդրո-13H-բենզ(ց)ինդոլ(2,3-a)ինդոլիզինի E օդակում
Ավանեսովա Դ. Ա., Աստվածատրյան Ս. Տ., Սարգսյան Տ. Ս., Թադևոսյան Գ. Տ. —
Խնդուլի ածանցյալներ, LI. Իզոմեր դիէիդրո-11H-բենզ(a)կարբազոլկարբո-
նաթթուների դիալկիլամալինաէթիլէսթերներ
Կուտոյան Ռ. Հ., Հակոբյան Լ. Հ., Վարդանյան Ս. Հ. — Ռեֆորմատսկուռ աեակ-
ցիան 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-օնոլ և ստացված β-օքսիթթվի
էսթերների մի քանի փոխարկումները
Նոնեզյան Ն. Գ., Գրիգորյան Է. Ա., Մարտիրոսյան Դ. Թ. — β,γ-Չհագեցած ամին-
ների սինթեզ և փոխարկումներ, XXVIII. Երանս-1,4-Դիհալոգեն-2-ալկեն-
ների փոխադեցութիւնը երկրորդային դիամինների հետ
Խրիմյան Ա. Պ., Բաղդասար Ե. Հ. — Չհագեցած միացութիւնների աեակցիաներ,
XXVIII. Վինիլ(իզոպրոպիլ)դիաեցետիւնային քլորիդների սինթեզ և մի
շարք փոխարկումներ
Հաջիբեկյան Ա. Ս., Պարոնիկյան Գ. Մ., Սարգսյան Լ. Մ., Մարգարյան Է. Ա. — Մի
շարք δ- և N-արիլտեղակալված բարբիտուրատներ և նրանց կենսաբա-
նական հատկութիւնները
Կարապետյան Ն. Գ., Լյուբիմովա Ա. Ն., Սաֆարյան Լ. Ն., Սահակյան Յու. Ս.,
Քարխանյան Հ. Ս. — Պրիմի մոնոքլորիդի լուծույթներում վինիլացետիլենի
դիմերիզացիա

704

709

715

720

726

730

635

741

747

Կարն հաղորդումներ

Հարությունյան Լ. Ս., Աղաբաբյան Է. Յու., Միքումյան Խ. Ա., Մնացականյան
Վ. Հ. — Բետաինի հիդրօքլորիդի անջատումը բիներցիա շուրջթակից . . .
Գյոկչյան Օ. Դ., Կոստանյան Կ. Ա. — Կապարի դերի բացահայտումը կապարա-սի-
լիկատային ապակիներում ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրութեան հի-
ման վրա

752

755

Նամակներ խմբագրութեանը

Չուխաճյան Գ. Ա., Սարգսյան Է. Լ., Դավթյան Լ. Մ., Առուստամյան Ս. Ս., Միլ-
քունյան Լ. Ն. — Աեետիւնային միացութիւնների գծային տրիմերացումը

758

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Багдасарян Р. В.* — Влияние температуры безрегуляторной эмульсионной полимеризации хлоропрена на полидисперсность и молекулярновесовой состав полихлоропрена 685.

Неорганическая и аналитическая химия

- Костянян К. А., Шахмурадян Г. Т.* — Влияние окиси кадмия на электропроводность расплавленных щелочно-силикатных стекол 692.
- Абрамян А. А., Аташян С. М.* — Применение окиси железа в качестве катализатора сжигания и поглотителя окислов серы при микроопределении углерода и водорода в органических соединениях 699.

Органическая химия

- Григорян Л. А., Калдрикян М. А., Ароян А. А.* — Производные арилсульфоновых кислот. IV. Некоторые сульфамидопроизводные 5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов 704.
- Азарян А. С., Ирадян Н. С., Ароян А. А.* — Синтез производных 1,2,4-триазола 709.
- Погосян С. А., Терзян А. Г., Татевосян Г. Т.* — Производные индола. LIII. Установление положения метильной группы в кольце E 2(3)-метил-5-оксо-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-октагидро-13H-бенз(g) индоло (2,3-а) индолизина 715.
- Аванесова Д. А., Аствацатрян С. Т., Саркисян Т. С., Гарибян Д. Х., Татевосян Г. Т.* — Производные индола. LI. Диалкиламиноэтиловые эфиры изомерных дигидро-11H-бенз(a)карбазолкарбоновых кислот 720.
- Куроян Р. А., Акопян Л. А., Вартамян С. А.* — Реакция Реформатского с 2,2-диметилтетрагидропираном-4 и некоторые превращения полученного сложного эфира β -оксикислоты 726.
- Нонезян Н. Г., Григорян Э. А., Мартиросян Г. Т.* — Синтез и превращения β , γ -непредельных аминов. XXVIII. Взаимодействие *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов со вторичными диаминами 730.
- Хримян А. П., Бадамян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. XXVIII. Синтез некоторых винилдиэтиленовых хлоридов и их взаимодействие с диметиламино 735.
- Аджибкян А. С., Пароникян Г. М., Саркисян Л. М., Маркарян Э. А.* — Некоторые 5- и N-арилзамещенные барбитуровые кислоты и их биологические свойства 741.
- Карпетян Н. Г., Любимова А. Н., Сафарян Л. Н., Саакян Ю. С., Тарханян А. С.* — Димеризация винилацетилена в растворах хлористой меди 747.

Краткие сообщения

- Арутюнян Л. С., Агабабян Э. Ю., Мелкумян Х. А., Мнацаканян В. А.* — Гидрохлорид бетанина из бинерции окружнокрылой 752.
- Геокчян О. К., Костянян К. А.* — Выявление роли свинца в свинцово-силикатных стеклах на основании физико-химических исследований 755.

Письма в редакцию

- Чухаджян Г. А., Саркисян Э. Л., Давтян Л. М., Арустамян С. С., Мелкоян Л. Н.* — Линейная тримеризация ацетиленовых соединений 758.

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Baghdassarian R. V.* — Temperature Effect of Unregulated Emulsion Polymerization of Chloroprene on the Polydispersity and Molecular Weight Distribution of Polychloroprene 685

Inorganic and Analytical Chemistry

- Kostanlan K. A., Shahmuradian H. T.* — The Influence of Cadmium Oxide on the Electroconductivity of Melted Alkaline Silicate Glasses . . . 692
- Abramian A. A., Atashian S. M.* — Ferric Oxide as a Combustion Catalyst and Absorbent for Sulfur Oxides in the Microdetermination of Carbon and Hydrogen in Organic Compounds 699

Organic Chemistry

- Grigorian L. A., Kaldrikian M. H., Haroyan H. A.* — Arylsulphonic Acid Derivatives. IV. Some Sulphamido Derivatives of 5-(*p*-Alkoxybenzyl) Pyrimidines 704
- Azarlan H. S., Iradian N. S., Haroyan H. A.* — Synthesis of 1,2,4-Triazoles Derivatives 709
- Poghossian S. H., Terzian A. G., Tatevosian G. T.* — Indole Derivatives. LIII. Determination of Position of the Methyl Group in Ring E of 2 (3)-Methyl-5-oxo-1, 4,4a, 5, 7, 8, 13b, 13c-octahydro- 13H-benz (g) Indolo-(2,3-a)Indolizine 715
- Avanessova D. A., Astvatsatryan S. T., Sarkissian T. S., Tatevosian G. T.* — Indole Derivatives. LI. Dialkylaminoethyl Esters of Isomeric Dihydro-11H-benz(a)carbazole-carboxylic Acids 720
- Kuroyan R. H., Hakopian L. H., Vartanian S. H.* — The Reaction of Reformatsky with 2,2-Dimethyltetrahydropyranon-4 and Some Transformations of the β -Oxyacid Ester Obtained 726
- Nonesian N. G., Grigorian E. A., Martirosian G. T.* — The Synthesis and Conversion of β,γ -Unsaturated Amines. XXVIII. The Reaction of Secondary Diamines with *trans*-1,4-Dihalogen-2-butenes 730
- Khrimian A. P., Badanlan Sh. H.* — Reaction of Unsaturated Compounds. XXVIII. Synthesis and Transformations of Vinyl(isopropenyl)diacetylenic Chlorides 735
- Hajibekian A. S., Paronikian G. M., Sarkissian L. M., Markarian E. A.* — Some 5- and N-Arylsubstituted Barbiturates and Their Biological Properties 741
- Karapetian N. G., Lyubimova A. N., Safarian L. N., Sahakian Yu. S., Tarhanian H. S.* — Dimerization of Vinyl Acetylene in Curpous Chloride Solutions 747

Short Communications

- Harutyunian L. S., Aghababian E. Yu., Melkumian Kh. A., Mnatsakanian V. H.* — Betaine Hydrochloride from Binertia Cycloptera 752
- Geokchian O. Gh., Kostanlan K. A.* — The Role of Lead in Lead-Silicate Glasses According to Physico-chemical Data 755

Letters to the Editor

- Chukhajian G. A., Sarkissian E. L., Davtian L. M., Aroustamian S. S., Melkopian L. N.* — Linear Polymer Formation of Acetylenic Compounds . . 758

