

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.

Կ Մ Ի Ա Դ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Պ Լ Ե Գ Ի Ա

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бадалян (зам. главного редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (глав. редактор),
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Минташян, Э. А. Маркарян,
Г. Т. Мартиросян, **Л. Г. Мелконян**, В. А. Минцаканян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), Г. А. Чухиджян

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24դ, հեռ. 56-08-31

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ H_2 I. ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛОВ HO_2 И ОЦЕНКА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ
РЕАКЦИИ $HO_2 + CO = CO_2 + OH$

А. М. АРУСТАМЯН, И. К. ШАХНАЗАРЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VII 1975

Изучена кинетика медленной реакции окисления окиси углерода в присутствии водорода. Обнаружены радикалы HO_2 . Оценена константа скорости реакции $HO_2 + CO \rightarrow CO_2 + OH$ при $570^\circ C$, для которой получено значение $2,5 \cdot 10^{-16}$ см³/молек·сек.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 20.

Реакция горения окиси углерода в присутствии малых добавок доноров водорода, как и реакция окисления водорода, считается модельной цепной разветвленной реакцией. В отличие от хорошо изученной реакции окисления водорода [1—4] реакция окисления CO в присутствии добавок H_2 или H_2O исследована сравнительно меньше. Она изучалась в основном вблизи нижнего, на нижнем и верхнем пределах воспламенения [5—9]. В реакции окисления CO в присутствии добавок H_2 предполагаются те же носители цепи, что и при горении водорода — атомы водорода, кислорода, радикалы OH и HO_2 . Радикалы OH в разреженном пламени $CO + O_2 + H_2O$ впервые были обнаружены спектроскопически [5]. Позже методом ЭПР в этой системе были идентифицированы активные центры — OH , H и O [10].

Работы, посвященные исследованию медленной реакции окисления CO выше второго предела, весьма немногочисленны. В работе [11] удалось установить цепной характер реакции и лишь в первом приближении изучить зависимость скорости реакции от добавок H_2O и состава смеси. Позже была изучена кинетика медленного окисления CO во влажных и водородсодержащих смесях в интервале $450—630^\circ C$ и $150—500$ тор в кварцевых реакторах, обработанных HF , и определена зависимость скорости реакции от содержания H_2 , H_2O , P , T и состава смеси [12]. Было показано, что окисление с самого начала идет с максимальной скоростью.

В механизмах, объясняющих второй предел воспламенения и медленную реакцию выше второго предела в системе $\text{H}_2\text{—CO—O}_2$ [2,5,9,12], предполагались реакции с участием радикалов HO_2 .

Для понимания механизма второго предела воспламенения и медленного окисления CO в присутствии H_2 выше второго предела большой интерес представляет обнаружение радикалов HO_2 и изучение кинетики их накопления совместно с кинетикой накопления всех остальных продуктов реакции. Этой цели посвящена настоящая работа.

Опыты проводились в струе на установке, аналогичной описанной в работе [4]. Изучалась кинетика накопления промежуточных и конечных продуктов совместно с кинетикой расходования исходных реагентов в случае смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ с добавкой 0,8% H_2 при общем давлении 530 тор и $T = 570^\circ\text{C}$. Указанные значения давления и температуры соответствуют области медленной реакции водорода с кислородом выше второго предела воспламенения [1,3]. Чистота водорода составляла 99,9%, кислорода—99%, остальная часть в основном приходилась на долю азота. Окись углерода готовилась дегидратацией муравьиной кислоты конц. H_2SO_4 . Чистота окиси углерода проверялась хроматографически, она составляла 95%, остальные 5% приходились, в основном, на H_2O , а также на O_2 и N_2 . Водород заранее добавлялся в газометр с окисью углерода. Газы осушались пропусканием через хлоркальциевые трубки и систему ловушек и змеевиков, погруженных в дьюары с сухим льдом. Реактором служила кварцевая трубка ($l = 36$ см, $d = 1,8$ см), обработанная борной кислотой. Ввиду того, что давление в реакторе было ниже атмосферного, для проведения хроматографического анализа как исходных веществ, так и продуктов реакции с помощью большого шприца (емкость 50 мл), соединенного с реакционной зоной вакуумным шлангом и краном, вытягивалась небольшая доля газовой смеси при рабочем давлении. Затем кран закрывался, устанавливалось атмосферное давление, после чего бралась проба на хроматографический анализ. CO , CO_2 , O_2 , H_2 и H_2O анализировались на хроматографе ЛХМ-7А. CO_2 анализировался на U-образной колонке длиной 3 м и диаметром 0,4 см, заполненной полисорбом-1, в изотермических условиях при 50°C . В этих же условиях на другой колонке (наполнитель—молекулярное сито Linde 5 Å) проводился анализ на H_2 , газ-носитель—аргон. Анализ воды проводился на колонке с полихромом-1+5% твина [13] при 80°C (газ-носитель—гелий). В этих же условиях на колонке с наполнителем Linde 5 Å анализировались O_2 , H_2 и CO .

Для обнаружения радикалов HO_2 использовался кинетический метод вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [14]. Для регистрации радикалов HO_2 из реактора, с давлением 530 тор, вытягивалась небольшая струйка прореагировавших газов через капилляр, обработанный борной кислотой (скорость струйки через капилляр 14 см³/мин), и направлялась на холодный кончик кварцевого дьюара ($T = 77^\circ\text{K}$), помещенный в резонатор спектрометра ЭПР. Полученный спектр был идентифицирован как спектр ЭПР радикала HO_2 [4,15]. Спектр ЭПР ради-

калов HO_2 регистрировался во всем диапазоне изменения содержания водорода в смеси от 13 до 0,1% в температурном интервале 490—600°C (рис. 1). Перекись водорода накапливалась в ловушке, погруженной в дьюар с жидким азотом, и после размораживания анализировалась методом фотоэлектрической калориметрии.

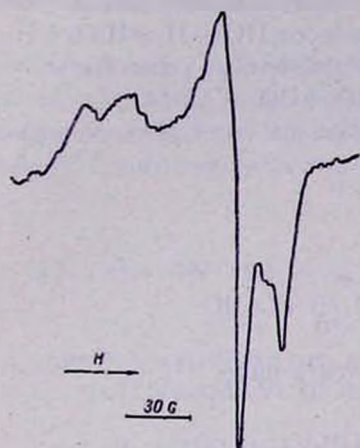


Рис. 1. Спектр ЭПР радикалов HO_2 при $T=77^\circ\text{K}$.

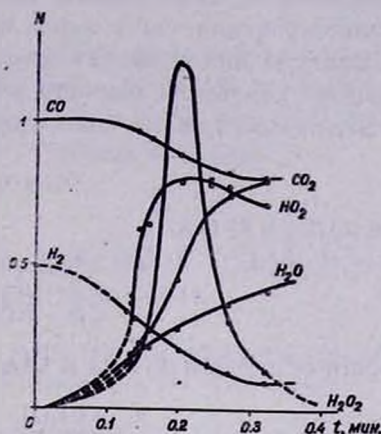


Рис. 2. Кинетика медленной реакции окисления смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 0,8\% \text{H}_2$ при $P=530 \text{ тор}$, $T=570^\circ\text{C}$. $\text{CO}_2=N \cdot 10^{18}$, $\text{HO}_2=2 \cdot N \cdot 10^{13}$, $\text{CO}_2=4 \cdot N \cdot 10^{18}$, $\text{H}_2\text{O}=N \cdot 10^{17}$, $\text{H}_2=N \cdot 10^{17}$, $\text{H}_2\text{O}_2=N \cdot 10^{15} \text{ част/см}^3$.

На рис. 2 приводятся кинетические кривые накопления HO_2 , H_2O_2 , CO_2 , H_2O и расходования H_2 и CO при 570°C и 530 тор . Вид кинетических закономерностей указывает на автокаталитичность процесса. Из рисунка видно, что концентрация перекиси водорода проходит через резко выраженный максимум примерно при том же значении времени контакта, при котором концентрация радикалов HO_2 достигает максимума. После прохождения через точку максимума концентрация H_2O_2 резко идет на убыль, в то время как концентрация радикалов HO_2 снижается более плавно. Образование H_2O начинает наблюдаться почти одновременно с накоплением CO_2 . Накопление обоих продуктов протекает автокаталитически, причем скорость накопления воды достигает своего максимального значения примерно при том же значении времени контакта, при котором концентрации промежуточных продуктов максимальны, опережая при этом время максимальной скорости накопления CO_2 . После достижения максимума скорость накопления воды замедляется. С достижением стационарного состояния приостанавливается рост концентрации CO_2 и реакция окисления CO практически полностью прекращается. Интересно заметить, что такой же ход имеет кинетика расходования водорода. Расход последнего прекращается при концентрации водорода в смеси $\approx 1 \cdot 10^{16} \text{ част/см}^3$.

В общих чертах кинетическая картина медленного окисления СО в присутствии малых добавок водорода (0,8%) напоминает кинетику медленной реакции окисления водорода [4]. Однако в отличие от окисления водорода, где закономерности накопления H_2O_2 и HO_2 четко указывают на протекание реакции $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, в случае окисления СО образование H_2O_2 из радикалов HO_2 можно предположить как по вышеуказанной реакции, так и в результате процесса $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$.

Нами сделана попытка использовать полученные опытные данные для оценки константы скорости реакции $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$.

Считая в первом приближении, что вода в основном образуется по реакции



а CO_2 по двум путям:



скорости образования H_2O и CO_2 запишутся в виде

$$\frac{\Delta [\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = K_1 [\text{OH}] [\text{H}_2] \quad (4)$$

$$\frac{\Delta (\text{CO}_2)}{\Delta t} = K_2 [\text{OH}] [\text{CO}] + K_3 [\text{HO}_2] [\text{CO}] \quad (5)$$

Таблица 1

Время контакта t_k , сек	Δt , сек	$[\text{H}_2\text{O}]$ част/см ³	$\Delta [\text{H}_2\text{O}]$ част/см ³	$[\text{CO}_2]$ част/см ³	$\Delta [\text{CO}_2]$ част/см ³
12	4,02	$2,8 \cdot 10^{16}$	$7,8 \cdot 10^{13}$	$4,47 \cdot 10^{17}$	$2,98 \cdot 10^{17}$
16,02		$3,58 \cdot 10^{16}$		$7,45 \cdot 10^{17}$	

Используя опытные данные, приведенные в табл. 1, для левых частей уравнений (4) и (5) будем соответственно иметь $1,94 \cdot 10^{15}$ и $7,41 \cdot 10^{16}$ част/см³·сек. Подставляя в уравнения (4) и (5) опытные значения концентраций (част/см³): $[\text{H}_2] = 1,55 \cdot 10^{16}$, $[\text{CO}] = 3,34 \cdot 10^{16}$, и $[\text{HO}_2] = 1,6 \cdot 10^{13}$, соответствующие зоне максимальной концентрации радикалов HO_2 в указанном выше интервале времени контакта, а также используя рекомендуемые в литературе значения констант скоростей $K_1 = 3,6 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2590/RT)$ [16] и $\lg K_2 = 10,83 + 3,94 \cdot 10^{-4} T$ см³·молек⁻¹·сек⁻¹ [17] для константы скорости реакции (3) при 570°C получаем значение, равное $2,5 \cdot 10^{-16}$ см³/молек·сек. Как показали предварительные расчеты, учет других возможных путей образования H_2O и CO_2 не вносит существенной поправки в значение константы скорости. Полученная величина константы скорости согласуется со значением, определенным ранее [9,18—20].

ԱՆՍԼԱՄԵՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ
ՌԻՍՈՒՄԵՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՄԵՆ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

I. HO_2 ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՒՄԸ ԵՎ $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$
ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ԱՐԱԴՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԻ ԳՆԱՀԱՏՈՒՄԸ

Ա. Մ. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ, Ի. Կ. ՇԱԽՆԱԶԱՐԻԱՆ, Գ. Ա. ՍԱԽԻԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ածխածնի օքսիդի օքսիդացման դանդաղ ռեակցիայի
կինետիկան ջրածնի առկայությամբ: Հայտնաբերված են HO_2 ռադիկալները:
Գնահատվել է $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$ ռեակցիայի արագության հաստա-
տունը 570°C -ում, որը հավասար է $2,5 \cdot 10^{-16}$ սմ³/մոլեկուլ · վրկ.:

STUDIES ON THE KINETICS OF THE SLOW OXIDATION
OF CO IN THE PRESENCE OF H_2

I. IDENTIFICATION OF HO_2 RADICALS AND THE EVALUATION OF THE
RATE CONSTANT OF THE REACTION $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$

A. M. ARUSTAMIAN, I. K. SHAHNAZARIAN, G. A. SACHIAN
and A. B. NALBANDIAN

The kinetics of the slow oxidation of carbon monoxide in the
presence of H_2 has been studied and HO_2 -radicals identified. The rate
constant of the reaction $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$ at $T = 570^\circ\text{C}$ has been
evaluated to be equal to $2,5 \cdot 10^{-16}$ cm³/mol · sec.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР, М.-Л., 1949.
2. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, Изд. «Мир», М., 1968.
3. R. R. Baldwin, L. Mayor, Trans. Far. Soc., 56, 90, 103 (1960); R. R. Baldwin, D. Jackson, R. W. Walker, S. J. Webster, Trans. Far. Soc., 63, 1665, 1676 (1967).
4. I. K. Shakhnazaryan, G. A. Sachyan, A. G. Philipposyan, A. B. Nalbandyan, Intern. Jour. of Chem. Kinetics, VI, 693 (1974).
5. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, Изд. АН СССР, М., 1944.
6. Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, Сб. Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 38.
7. E. J. Buckler, R. G. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), A167, 292, 318 (1938).
8. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 864 (1960); Кин. и кат., 2, 340 (1961).
9. R. R. Baldwin, D. Jackson, A. Melvin, B. N. Rossiter, Intern. Jour. of Chem. Kin., 4, 277 (1972).
10. А. Б. Налбандян, Химическая кинетика и цепные реакции, Сб. ст. к 70-летию академика Н. Н. Семенова, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 175.
11. G. Hadman, H. W. Thompson, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A137, 87 (1932).

12. В. Н. Цветкова, Н. Н. Чирков, В. В. Воеводский, Сб. Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 161.
13. Р. В. Паронян, В. К. Саркисян ЖАХ, 29, 604 (1974).
14. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Мантасян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 176, 866 (1967); Т. А. Гарибян, А. Л. Мантасян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 186, 1144 (1969); Г. С. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 183, 647 (1969); Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 371 (1969).
15. F. J. Adrian, E. L. Cochran, V. A. Bowers, J. of Chem. Phys., 46, 5141 (1967).
16. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, D. G. Horne, A. G. Ylloyd, Evaluated Kinetic Data for high Temperature Reaction, vol. 1, 1972, Univ. of Leeds.
17. D. L. Baulch, D. D. Drysdale (Leeds, England) Comb. and Flame, 23, 215 (1974).
18. И. А. Варданян, Т. М. Дангян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 205, 619 (1972); I. A. Vardanyan, G. A. Sachyan, A. B. Nalbandyan, Intern. Jour. of Chem. Kin., 7, 23 (1975).
19. М. С. Хачатрян, В. В. Азатян, Н. И. Парсисян, Арм. хим. ж., 25, 5 (1972).
20. Alan C. Lloyd, Intern. Jour. of Chem. Kin., 6, 169 (1974).

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РАДИКАЛОВ НСО С КИСЛОРОДОМ

Э. Г. САРКИСЯН и И. А. ВАРДАНЯН

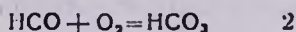
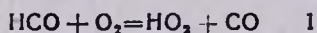
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 X 1975

Показано, что при взаимодействии радикалов НСО с кислородом образуются радикалы HO_2 .

Рис. 1, библиографических 11.

Изучение взаимодействия радикалов НСО с кислородом представляет значительный интерес для установления детального механизма окисления углеводородов и альдегидов. Сведения об этой реакции весьма противоречивы. В литературе обсуждались в основном два возможных пути ее протекания:



При исследовании окисления альдегидов методом флеш-фотолиза [1] при температурах, не превышающих 200°C , были обнаружены радикалы НСО, которые очень быстро реагировали с кислородом. Авторы предположили, что реакция идет по пути 1. Возможность такого процесса подтверждалась ингибирующим действием добавок формальдегида на второй предел воспламенения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 500°C [2]. Изучение высокотемпературного окисления формальдегида ($T > 500^\circ\text{C}$) показало [3], что радикалы НСО взаимодействуют с O_2 по реакции 1. В расчетах механизма окисления CH_2O было использовано значение константы скорости реакции $K_1 = 10^{-13} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$.

Однако рядом исследователей [4—6] для объяснения возможного образования $\text{НСО}_2\text{H}$ при окислении формальдегида при низких температурах ($T < 400^\circ\text{C}$) предполагалось, что взаимодействие радикалов НСО с O_2 идет по пути 2.

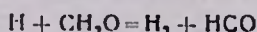
Из данных работ [7], полученных при изучении влияния добавок CH_2O на медленную реакцию $\text{H}_2 + \text{O}_2$, вытекает, что отношение констант скоростей реакций 2 и 1 составляет 0,005 при 500°C . Сравнительно недавно появилась работа [8], в которой в реакциях возбужденного кислорода с этиленом и формальдегидом были обнаружены в больших концентрациях радикалы HO_2 . Известно, что в первичном акте взаимодействия атома кислорода с этими соединениями возникают радикалы НСО, реакция которых с молекулой кислорода приводит к образованию ради-

калов HO_2 по пути 1. Был определен верхний предел константы скорости, равный $10^{-13} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$. В работе [9] для K_1 получено значение $6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$.

Однако в большинстве работ заключение о пути взаимодействия радикалов HCO с кислородом было сделано на основании косвенных измерений.

Целью настоящей работы явилось исследование реакции радикалов HCO с кислородом с помощью кинетического метода изучения газозависимых реакций в сочетании с ЭПР [10]. Источником радикалов HCO служили или взаимодействие атомов H , возникших при высокочастотном разряде в водороде, с формальдегидом, или же фотоллиз CH_2O . Установка являлась разновидностью, использованной в работе [10в]. Атомы водорода создавались посредством высокочастотного разряда (генератор ДКВ-2М) в струе водорода, осушаемой при прохождении через змеевик, погруженный в жидкий азот, при давлении в 4 тор. Поток при помощи насоса направлялся через щель ($d \approx 0,3 \text{ мм}$) в реакционную зону, где давление составляло 0,4 тор, а затем на отросток дьюара, погруженный в резонатор ЭПР, охлаждаемый жидким азотом.

В реакционную зону с помощью вентилей подавались формальдегид и кислород. Атомы водорода реагировали с формальдегидом по реакции:



Затем радикалы HCO могли вступить в реакцию с кислородом.

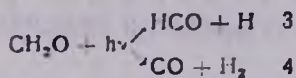
Для вымораживания радикалов в качестве матрицы использовалась двуокись углерода. Разница давлений между реакционной и разрядной зонами препятствовала диффузии CH_2O , O_2 , CO_2 в разрядную зону.

В условиях эксперимента (0,4 тор) реакция $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ исключалась; образование радикалов HO_2 из атомов H и O_2 возможно лишь на холодном кончике дьюара [10].

В первой серии опытов расстояние от щели до отростка дьюара составляло 21 см. Опыты проводились в отсутствие формальдегида. В этом случае был зарегистрирован сигнал ЭПР радикалов HO_2 , по которому судили об образовании атомов H .

Вторая серия опытов проводилась в присутствии формальдегида. Для исключения достижения атомами водорода холодного кончика дьюара расстояние от щели до него было увеличено до 53 см добавлением трубки $d = 0,4 \text{ см}$ и $l = 32 \text{ см}$. В этом случае сигнал ЭПР отсутствовал. После подачи формальдегида в реакционную зону был зафиксирован сигнал ЭПР радикалов, идентифицированных как радикалы HO_2 (рис. а). Концентрация радикалов в обоих случаях оказалась одного и того же порядка.

Фотоллиз сенсibilизированной парами ртути смеси формальдегида с воздухом при давлении 0,3 тор осуществлялся с помощью лампы среднего давления ПРК-2 (ПРК-7). Известно, что фотоллиз формальдегида происходит по двум путям:



В опытах применялись смеси, богатые формальдегидом.

Для устранения атомов Н и изучения только акта $\text{НСО} + \text{O}_2$ расстояние до кончика дьюара было увеличено до 70 см. При этом был получен спектр радикалов, не меняющийся от изменения расстояния от зоны облучения до кончика дьюара (рис. б). Небольшая разница в соотношении высот компонентов сверхтонкой структуры, возможно, обусловлена концентрацией накопленных радикалов [11]. При фотолизе она была намного меньше, чем в опытах с участием атомов водорода, полученных в разряде.

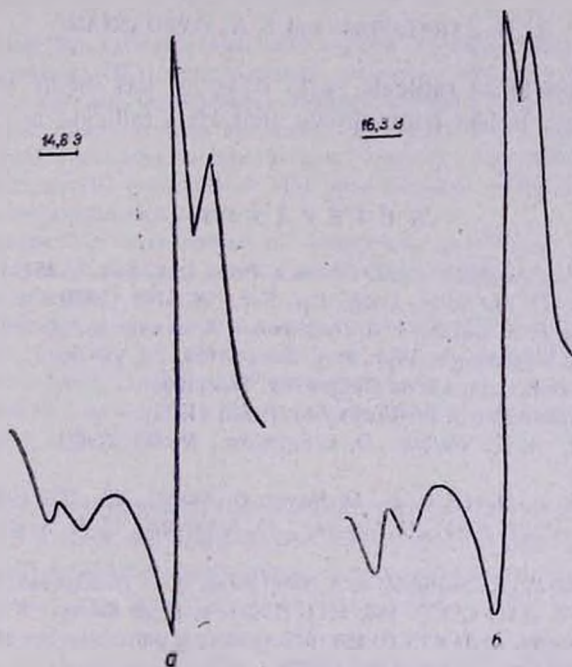


Рис. Спектр ЭПР радикалов NO_2 , полученный в опытах:
а — с разрядом, б — с фотолизом.

Запись сигнала радикалов НСО нам не удалась. По-видимому, следов кислорода в формальдегиде достаточно для осуществления реакции 1.

Из полученных данных следует, что даже при комнатной температуре взаимодействие радикалов НСО с кислородом происходит по пути 1 с образованием радикалов HO_2 с довольно значительной скоростью. Таким образом, впервые методом ЭПР прямо показано образование радикалов HO_2 в реакции радикалов НСО с кислородом.

ԹԹՎԱԾՆԻ ՀԵՏ HCO ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՓՈԽԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Է. Դ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է HCO ռադիկալի և թթվածնի մոլեկուլի միջև ընթացող փոխազդեցությունն էլեկտրոնային պարամագնիսական ռադիոսպեկտրոմետրի օգնությամբ: Ցույց է տրված, որ սենյակային ջերմաստիճանում փոխազդեցությունն ընթանում է HO_2 ռադիկալի առաջացման ուղղությամբ՝ $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$:

ON THE INTERACTION OF HCO RADICALS WITH OXYGEN

E. G. SARKISSIAN and I. A. VARDANIAN

The reaction HCO radicals with oxygen has been investigated at room temperature. It has been shown that HO_2 radicals are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Mc Kellar, R. G. Norrish, J. M. Thomas, Proc. Roy. Soc., A254, 147 (1960).
2. R. R. Baldwin, D. M. Cowe, Trans. Far. Soc., 58, 1768 (1962).
3. Ն. Ա. Վարդանյան, Դ. Ա. Տաչյան, Ա. Բ. Ուլբանդյան, Արմ. քիմ. ժ., 25, 380 (1972).
4. W. A. Bone, J. B. Gardner, Proc. Roy. Soc., A154, 297 (1936).
5. M. M. Vanpe, Bull. Soc. Chim. Belges, 62, 285 (1953).
6. M. D. Scheer, 5-th Symp. on Comb., № 7, 435 (1955).
7. R. R. Baldwin, A. R. Fuller, D. Longthorn, R. W. Walker, Trans. Far. Soc. 1972, 1362.
8. N. Washida, R. J. Martinez, K. D. Buys, Z. Naturf., 29a, 251 (1974).
9. K. H. Becher, E. H. Fink, P. Langen, U. Schurath, 15-th Symp. on Comb. 182 (1974).
10. ա. Դ. Ա. Գարիբյան, Դ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Ուլբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՍՐ, 176, 866 (1967); Բ. ԴԱՆ ՍՍՍՐ, 186, 1114 (1969); Բ. Դ. Ա. Տաչյան, Ն. Կ. Տախնազարյան, Ա. Բ. Ուլբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՍՐ, 185, 647 (1969); 2. Արմ. քիմ. ժ., 22, 371 (1969).
11. Բ. Ն. Փանֆիլով, Կին. և կատ., 5, 60 (1964).

УДК 541.64+547+678.746.22

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК И СПОСОБОВ ВВЕДЕНИЯ АМИНОСПИРТОВ НА ТЕРМООКИСЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН С. С. КАРИМЯН и Г. А. НИКОЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 XII 1973

В присутствии аминоспиртов при 85°C изучено термоокисление пленок различных образцов полистирола (ПС), отличающихся условиями полимеризации. Образцы ПС, содержащие полиперекиси, подвергаются термоокислению с измеримой подометрически скоростью. В присутствии этилдиэтианоламина, вводимого в ПС либо в виде механической смеси, либо в процессе полимеризации, скорость накопления перекисей в процессе термоокисления ПС уменьшается. При этом наиболее эффективно введение аминоспирта в полимеризующуюся систему.

Термоокисление ПС, не содержащего полиперекисей, изучено методом хемилюминесцентного анализа. Определена константа скорости реакции между термоокисленным ПС и триэтианоламином.

В растворах термоокисленного в пленках в присутствии моно-, ди- и триэтианоламинов ПС, регистрируется уменьшающаяся по времени хемилюминесцентная кривая. При добавлении к последним образцам триэтианоламина наблюдается синергическое влияние смеси триэтианоламина с моно-, ди- и триэтианоламинами при термоокислении ПС.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Полимеры при совместном воздействии O_2 и тепла подвергаются деструкции по вырожденно-разветвленному механизму [1,2]. Применяемые для стабилизации полимеров ароматические амины и фенолы токсичны и продукты их окисления окрашены. Этих недостатков лишены аминоспирты, которые в комбинации с перекисями понижают температуру полимеризации [3,4], а также участвуют в актах роста и обрыва цепей [5]. Все это, естественно, приводит к изменению свойств полимеров.

Цель данной работы—изучение влияния аминоспирта и способа его введения в полимер на кинетику термоокисления полистирола (ПС).

Согласно [6], стирол, содержащий кислород, сополимеризуется с ним. Наличие таких полимерных перекисей в исходном ПС резко уменьшает его стабильность к окислению [1].

Нами изучено термоокисление двух серий образцов ПС, содержащих и не содержащих полиперекиси, что равноценно иницированному и не иницированному термоокислению полимера. Образцы отличались друг от друга условиями дегазации подвергаемого полимеризации стирола. В первом случае стирол дегазировался без охлаждения жидким азотом, во втором—с охлаждением. Применяемый стирол дважды пере-

гонялся в вакууме в токе азота. После первой перегонки он промывался 5% водным раствором щелочи, затем водой до нейтральной реакции и сушился над прокаленным CaCl_2 .

Серия образцов, содержащих полиперекиси, получена при следующих условиях.

1. Термическая полимеризация стирола ($T=85^\circ$).
2. Полимеризация, инициированная перекисью бензоила ($[\text{ПБ}] = 0,1 \text{ моль/л}$, $T=60^\circ$).
3. Полимеризация, инициированная комбинированной системой амин—перекись ($[\text{ПБ}] = [\text{А}] = 0,05 \text{ моль/л}$, $T=60^\circ$).
4. Полимеризация, инициированная динитрилом азонизомасляной кислоты ($[\text{ДАК}] = 0,1 \text{ моль/л}$, $T=50^\circ$).
5. Эмульсионная полимеризация стирола ($[\text{персульфат}] = 0,002 \text{ моль/л}$, эмульгатор—пентадецилсульфонат натрия $[\text{ЭМ}] = 2\%$, $T=30^\circ$).
6. Эмульсионная полимеризация стирола ($[\text{Р}] = 0,002 \text{ моль/л}$, $[\text{А}] = 0,0125 \text{ моль/л}$, $[\text{ЭМ}] = 2\%$, $T=30^\circ$).
7. Термическая полимеризация стирола в присутствии этилдиэтианоламина ($[\text{А}] = 0,1 \text{ моль/л}$, $T=85^\circ$).
8. Механическая смесь этилдиэтианоламина с термически полимеризованным полистиролом (п. 1).
9. Механическая смесь этилдиэтианоламина с ПС, полимеризованным ДАК (п. 4).

Полученные в пунктах 1—7 полимеры очищались пересаживанием ПС изобутиловым спиртом из растворов в хлороформе. Окисление ПС проводилось в пленках (толщиной не более 0,03 мм) в постоянном токе кислорода при $T=85 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Пленки готовились на гладком стекле из растворов указанных образцов полистирола в четыреххлористом угле-роде.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расхода тиосульфата в термоокисленных образцах ПС, полимеризованных термически (кр. 1), в присутствия ПБ (кр. 2) и ДАК (кр. 3). Кривая термоокисления термически полимеризованного ПС имеет самоускоряющийся вид, характерный для вырожденно-разветвленных цепных процессов. Кр. 2 и 3 имеют плавный вид, характерный для инициированного окисления без индукционного периода.

Введение в полимеризующуюся систему этилдиэтианоламина как составной части инициатора, либо как добавки к мономеру полностью предотвращает накопление перекисей в ПС вплоть до 20 час. термоокисления. При введении же амина в виде механической смеси к ПС, полимеризованному ДАК, кинетическая кривая накопления перекиси при термоокислении проходит через максимум, что указывает на одновременное образование и распад перекисей.

Аналогичные данные получаются для полистирола, полимеризованного эмульсионным методом.

Термоокисление не содержащего полиперекисей ПС кислородом при 85° протекает настолько медленно, что не удается зафиксировать накопление перекисей ни по [7], ни по несколько модифицированной методике [8]. Поэтому для изучения термоокисления ПС и влияния на этот процесс добавок аминов мы воспользовались более чувствительной методикой хемилюминесцентного анализа, предложенной для этой цели в работе [9] при изучении реакции термоокисленного в бензольном растворе ПС при 30° с триэтиламином. Хемилюминесцентный метод применен нами для изучения взаимодействия аминов с предварительно окисленным в пленках ПС, содержащим в случае необходимости определенные добавки. При этом окисленная проба ПС растворялась в бензоле ($C=0,17\%$), переносилась в термостатируемый ($T=30^\circ$) реактор хемилюминесцентного аппарата (ХЛА), куда вводилась добавка соответствующего амина.

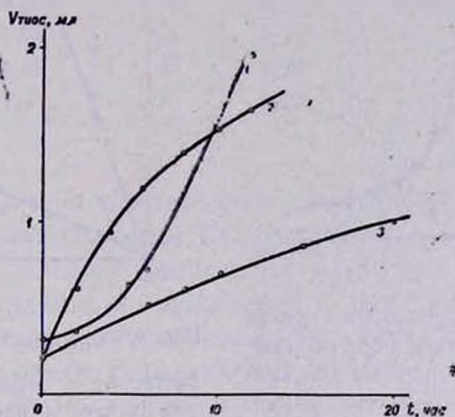


Рис. 1. Кинетические кривые расхода тиосульфата в термоокисленных образцах ПС, полимеризованных при различных условиях: 1 — термическая полимеризация; 2 — полимеризация в присутствии ПБ; 3 — полимеризация в присутствии ДАК.

Термоокисленный в течение 8 час. ПС растворялся в бензоле, заливался в реактор ХЛА и к нему добавлялся триэтиламин ($[A]=0,017$ моль/л). При этом фиксируется уменьшающееся во времени свечение. Результаты обработки кривой ХЛ приведены в табл. 1.

Таблица 1

$t, \text{ мин}$	0	0,5	1	1,5	2	2,5
$J, \text{ мм}$	93,00	87,00	72,00	60,00	53,00	47,00
$\lg J$	1,99	1,94	1,83	1,78	1,72	1,67
$\lg \frac{J_0}{J}$	0	0,05	0,13	0,21	0,27	0,32

Зависимость $\lg J - t$ линейна и константа скорости этой реакции

$$K = \frac{2,3 \cdot \lg \frac{J_0}{J}}{t \cdot [A]} = 18,26 \text{ л} \cdot \text{моль} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Окисление ПС проводилось в его же пленках, содержащих добавки моно-, ди- и триэаноламинов. После определенного времени термоокисления в растворах проб регистрируется уменьшающаяся во времени кривая ХЛ (рис. 2).

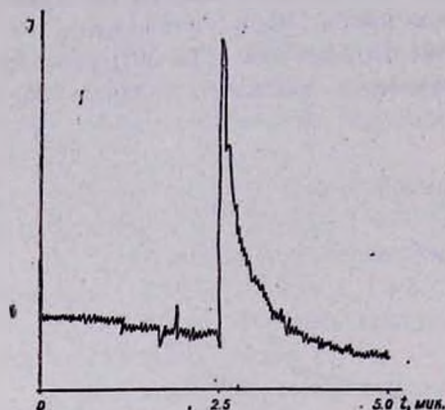


Рис. 2. Хемилуминесцентная кривая свечения бензольного раствора образца, термоокисленного в присутствии аминокспирта ПС: до введения триэтиламина (1 часть) и после введения в исследуемый раствор (при $t = 2,5$ мин.) триэтанолamina (2, часть).

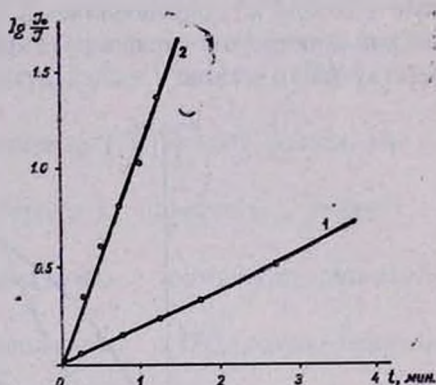


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{J_0}{J} - t$ бензольных растворов в термоокисленных в течение 10 час. в присутствии триэтанолamina: до введения триэтиламина (кр. 1) и после его введения (кр. 2, $[A] = 0,28 \text{ моль/л}$).

Уменьшение интенсивности свечения ХЛ в растворах термоокисленных ПС, содержащих указанные аминокспирты, объясняется, очевидно, реакцией полиперекисей ПС с аминокспиртами в растворе, что исключалось в твердой фазе из-за малой скорости диффузии реагентов.

Полученные ХЛ кривые в координатах реакции первого порядка спрямляются (рис. 3, кр. 1). Мерой скорости реакции окисленного ПС с указанными аминокспиртами являются величины тангенсов углов наклона этих прямых.

К растворам окисленных в пленке в присутствии три-, ди- и моноэтанолamiнов ПС в реакторе ХЛА добавлен триэтиламин ($[ТЭА] = 0,28 \text{ моль/л}$). При этом регистрируется увеличение свечения в момент введения амина и его спад, более резкий, чем в случае одного аминокспирта (2 часть кривой рис. 2). Обработка этих кинетических ХЛ показывает, что реакция смеси триэтиламина и аминокспиртов с окисленным ПС также имеет первый порядок по перекиси (рис. 3, кр. 2).

В табл. 2 приведены значения тангенсов углов наклона взаимодействия триэаноламина $\operatorname{tg} \alpha_{\text{ТЭо.лА}}$ и диэаноламина $\operatorname{tg} \alpha_{\text{ДЭо.лА}}$ с окисленным ПС в бензольных растворах, а также значения тангенсов углов наклона прямых $\lg \frac{J_0}{J} - t$, соответствующих взаимодействию окисленного ПС со смесями триэтиламина с триэаноламином (I) и триэтиламина с диэаноламином (II).

Таблица 2

Продолжительность окисления, час	0	5	10	15	20	29
I	1,00	1,09	1,12	1,20	—	—
$\operatorname{tg} \alpha_{\text{ТЭо.лА}}$	0,05	0,06	0,17	0,24	—	—
I — $\operatorname{tg} \alpha_{\text{ТЭо.лА}}$	0,95	1,03	0,95	0,96	—	—
II	1,36	—	1,37	—	1,38	1,39
$\operatorname{tg} \alpha_{\text{ДЭо.лА}}$	0,05	—	0,14	—	0,08	0,09
II — $\operatorname{tg} \alpha_{\text{ДЭо.лА}}$	1,31	—	1,23	—	1,30	1,30

Для взаимодействия триэтиламина с окисленным в течение 15 час. в присутствии моноэаноламина ПС получаются следующие данные: $\operatorname{tg} \alpha = 1,3$, $\operatorname{tg} \alpha_{\text{мЭо.лА}} = 0,15$ и разность $1,3 - 0,15 = 1,15$.

Если бы триэтиламин и аминоспирты в смеси действовали независимо друг от друга, то разность скоростей реакций окисленного ПС со смесью аминов и с одним аминоспиртом равнялась бы скорости взаимодействия окисленного ПС с триэтиламином.

Константа скорости реакции триэтиламина с окисленным ПС,

$$K = \frac{2,3 \lg \frac{J_0}{J}}{[A] \cdot t} = 2,1 \text{ л/моль} \cdot \text{мин} [9].$$

Следовательно,

$$\operatorname{tg} \alpha_{\text{ТЭА}} = \frac{2,1 [A]}{2,3} = \frac{2,1 \cdot 0,28}{2,3} = 0,25.$$

Полученные данные показывают, что тангенсы углов наклона прямых, соответствующих совместному взаимодействию триэтиламина и аминоспиртов (или продуктов их окисления) с окисленным ПС больше $\operatorname{tg} \alpha_{\text{ТЭА}} = 0,25$ [9]. Это говорит о синергическом действии смеси этих аминов при термоокислении ПС.

ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱՎԽՆՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՆԵՐՄՈՒԾՄԱՆ ՁԵՎԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՍՏԻՐՈԼԻ ԶԵՐՄԱՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՎՐԱ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ս. Ս. ԳԱՐԻՄՅԱՆ և Դ. Ա. ՆԻԿՈԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամինների և էթիլդիէթանոլամինի պոլիմերի մեջ ներմուծելու եղանակի ազդեցությունը 85° թթվածնով պոլիստիրոլի թաղանթների օքսիդացման վրա: Ուսումնասիրված են նմուշների 2 սերիա՝ պոլիպերօքսիդ պարունակող և չպարունակող: Նմուշների առաջին սերիա. ամինը ներմուծվել է որպես ինիցիդ սխտեմի բաղադրիչ մաս, որպես խառնուրդ մոնոմերին և որպես մեխանիկական խառնուրդ առանց ամինի ստացված պոլիմերին:

Ցույց է տրված, որ ամինի ներկայությամբ պոլիմերված է 20 ժամ ջերմային օքսիդացման ենթարկված պոլիստիրոլը պերօքսիդային խմբեր չի պարունակում:

Ամինի և պոլիստիրոլի մեխանիկական խառնուրդ ներկայացնող նմուշներում պերօքսիդների կուտակումն անցնում է մաքսիմումով և ընթանում ավելի դանդաղ, քան ամին չպարունակող նմուշներում:

Նմուշների երկրորդ սերիան օքսիդանում է չափազանց դանդաղ, այդ պատճառով վերջիններիս ջերմային օքսիդացումն ուսումնասիրվել է քեմիկալ-մինեսցենսային եղանակով:

THE INFLUENCE OF ADDUCTS AND THE INTRODUCTION OF AMINOALCOHOL ON THE THERMOOXIDATION OF POLYSTYRENE

M. G. GEVORKIAN, N. M. BEYLERIAN, S. S. KARIMIAN and G. A. NICOLIAN

The oxidation of polystyrene films by oxygen at 85°C has been studied in the presence of amines.

It has been shown that the presence of amines in polymerizing system inhibits the accumulation of peroxides.

In the absence of polyperoxides in polystyrene the thermooxidation is very slow.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Фойет, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, Изд. «Химия», Л. (1972).
2. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, М., (1959).
3. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 275 (1968); 22, 384 (1969).
4. О. А. Чалтыкян, Р. Г. Мелконян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж. 23, 119 (1970); 24, 203 (1971).
5. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, А. К. Авакян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 72 (1970).
6. С. Burnes, R. Eilofson, G. Yones, J. Am. Chem. Soc., 72, 210 (1950).
7. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, Изд. «Химия» Л., (1968), стр. 192.
8. В. В. Дудоров, А. Л. Самвелян, А. Ф. Луковенников, П. И. Левин, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, 15, 311 (1962).
9. Р. О. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 26, 8, 625 (1973).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.766

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 ХРОМА (VI) α -НАФТИЛАМИНОМ

С. В. ВАРТАНЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VIII 1975

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения хрома (VI) α -нафтиламином (α -НА). Определение возможно как в виннокислой, так и в щавелевокислой средах при pH 2,0—2,5. Взаимодействие хрома (VI) с α -НА каталитически ускоряется в присутствии Mn (II). Экстрагент—изоамиловый спирт. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале 0,18—9,0 мкг Cr (VI)/мл ($\epsilon_{345 \text{ нм}} = 14200 \pm 500$). Хром (VI) взаимодействует с α -НА со стехиометрическим отношением 2:3, образуя нитрозоафталин, окрашенный в сине-фиолетовый цвет. Изучена избирательность определения в присутствии Mg, Ca, Cu, Al, Ni, Mo, Mn, V и Fe. Мешают MnO_4^- , VO_3^- и Fe (III)-ионы. Разработана методика определения хрома в сталях и магнезитном кирпиче. Относительная ошибка от 0,18 до 1,9%.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 4.

Согласно литературным данным [1,2], хромат- и бихромат-ионы в виннокислой среде взаимодействуют с α -НА, образуя интенсивное сине-фиолетовое окрашивание. На этом основан экстракционно-фотометрический метод определения хрома (VI) α -НА, где в качестве подходящего экстрагента применяется изоамиловый спирт [3].

Настоящая работа посвящена изучению стехиометрии реакции, протекающей между Cr (VI) и α -НА, выяснению интервала концентраций, в котором наблюдается подчиняемость основному закону фотометрии, изучению влияния сопутствующих элементов, а также разработке методики определения хрома в хромосодержащих образцах. Особое внимание уделено выяснению роли винной кислоты, т. к. в среде минеральных кислот взаимодействия $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона с α -НА не наблюдается.

Были сняты спектры поглощения изоамилспиртовых экстрактов образующегося соединения и виннокислого раствора реагента (рис. 1).

Максимум светопоглощения экстракта реагента наблюдается в ультрафиолетовой части спектра. При 400 нм значение его оптической плотности практически равно нулю. Спектр поглощения экстракта соединения имеет два максимума: один—в ультрафиолетовой области (340—345 нм), второй—при 520 нм. В дальнейшем измерения оптической

плотности экстракта соединения проводили при 345 нм, т. е. при длине волны, при которой наблюдается заметное оветопоглощение продукта реакции, а значение оптической плотности экстракта «холостого» сравнительно мало.

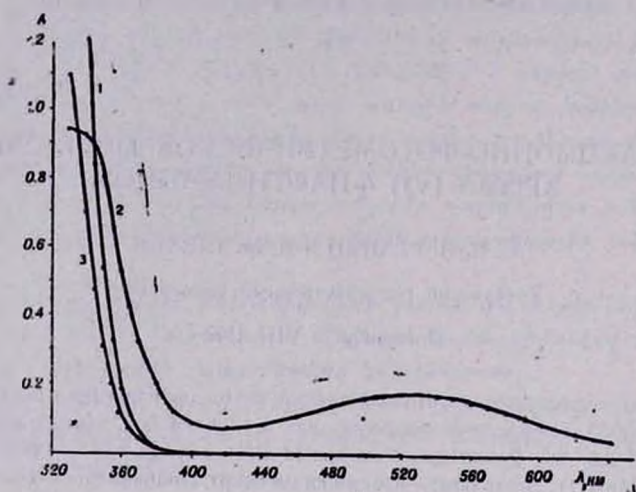


Рис. 1. Спектры поглощения изопропиловых экстрактов: 1 — «холостого» в виннокислой среде; 2 — дифференциальная кривая ($[\text{Cr(VI)}] = 1,33 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л); 3 — «холостого» в щавелевокислой среде ($b = 0,5$ см).

Изучены условия, оптимальные для экстракции образующегося соединения. Практически полное извлечение соединения, а также достижение максимального и постоянного значения оптической плотности экстракта наблюдается при $1 \cdot 10^{-5} - 1,70 \cdot 10^{-5}$ М концентрации реагента и $1 \cdot 10^{-3} - 1,7 \cdot 10^{-3}$ М концентрации винной кислоты в водной фазе (рН 2–2,5).

Образующееся окрашенное соединение практически полностью переходит в органическую фазу однократной экстракцией при встряхивании в течение 0,5 мин.

Экстрагирование осуществимо и из водной фазы, в 4 раза превосходящей по объему ($V_{\text{вод}} = 20$ мл, $V_{\text{орг}} = 5$ мл). При этом сохраняется максимальное значение оптической плотности и при извлечении в органическую фазу одновременно достигается концентрирование исходного раствора.

Реакция в водной фазе идет медленно и для достижения максимальной интенсивности окраски необходимо перед экстракцией ждать 20 мин. Оптическая плотность экстрактов постоянна в течение 30 мин.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале 0,18–9,0 мкг Cr(VI)/мл ($\varepsilon_{345 \text{ нм}} = 14200 \pm 500$). Мольное отношение реагирующих веществ было определено методами изомольных серий и сдвига равновесия (рис. 2,3).

Из рисунков видно, что Cr(VI) и $\alpha\text{-HA}$ взаимодействуют в отношении 2:3, образуя нитрозосоединение с характерным сине-фиолетовым окрашиванием.

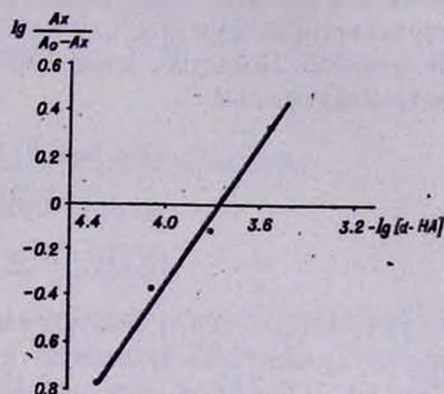
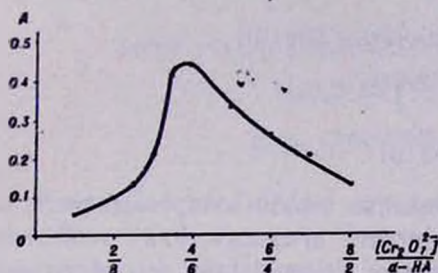


Рис. 2. Определение соотношения реагирующих компонентов ($\text{Cr(VI)} : \alpha\text{-HA}$) методом изомольных серий ($[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\alpha\text{-HA}] = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

Рис. 3. Определение соотношения реагирующих компонентов ($\text{Cr(VI)} : \alpha\text{-HA}$) методом сдвига равновесия.

В оптимальных для определения Cr(VI) условиях изучено влияние некоторых ионов на избирательность исследуемой реакции (табл. 1).

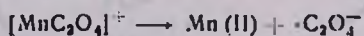
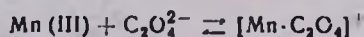
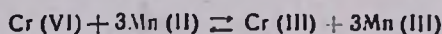
Таблица 1
Избирательность экстракционно-фотометрического определения хрома $\alpha\text{-HA}$ в виннокислой среде

И о н	$K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{Cr(VI)}]}$
Mg^{2+}	120
Ca^{2+}	60
Cu^{2+}	30
Al^{3+}	15
Ni^{2+}	15
Mo^{5+}	5

* Мешают перманганат-, ванадат- и Fe^{3+} -ионы.

С целью выяснения роли винной кислоты были применены и другие органические кислоты, как содержащие окси-группу, так и без нее. Установлено, что реакция с равным успехом протекает в присутствии уксусной, бензойной, фталевой, а также щавелевой кислот, но с различной

скоростью. Тот факт, что взаимодействие Cr (VI) с $\alpha\text{-НА}$ возможно только в присутствии органических кислот, наводит на мысль, что окислителем для $\alpha\text{-НА}$ является не $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионы, а продукт окисления органической кислоты тем же бихроматом. Косвенным доказательством такого предположения является ускорение реакции в присутствии Mn(II) и завершение ее за 5 мин. вместо 20. Согласно некоторым авторам [4], двухвалентный марганец катализирует процесс окисления оксикислот бихроматом. Последнее можно представить в виде следующих последовательных реакций:



Затем были сняты спектры поглощения изоамилопиртовых экстрактов образующегося соединения и реагента в присутствии щавелевой кислоты. Полученные спектры совпадают со спектрами, приведенными на рис. 1, за исключением «холостого», оптическая плотность которого при эффективной длине волны ($\gamma = 345 \text{ нм}$) почти в 2 раза меньше, чем в винюкислой среде (рис. 1, кр. 3).

Установлено, что в оксалатной среде определению хрома (VI) $\alpha\text{-НА}$ не мешают 15-кратный избыток Fe^{3+} и 2270-кратный избыток Mg^{2+} . Таким образом, определение Cr (VI) $\alpha\text{-НА}$ более целесообразно проводить в щавелевокислой среде в присутствии Mn (II) , позволяющего немного ускорить ход определения.

Разработана методика определения хрома в сталях и магнезитном кирпиче.

Ход определения. Навеску стали или кирпича растворяют серной кислотой (1:5), Cr (III) окисляют до Cr (VI) персульфатом аммония (в присутствии AgNO_3), предварительно доводя кислотность раствора до $\text{pH } 1\text{--}2$. После удаления избытка окислителя разлагают MnO_4^- добавлением конц. HCl по каплям до исчезновения малиновой окраски. Fe^{3+} осаждают аммиаком, избыток NH_4OH удаляют кипячением и разбавляют раствор до определенного объема. К аликвотной части раствора добавляют 1 мл реактива (в случае кирпича оксалатный раствор), разбавляют до 20 мл водой и экстрагируют через 20 мин. 5 мл изоамилового спирта, встряхивая 0,5 мин.

Измеряют оптическую плотность экстракта по сравнению с «холостым» при $\lambda = 345 \text{ нм}$ (при анализе стали) и $\lambda = 520 \text{ нм}$ (при анализе кирпича). Содержание хрома определяют по калибровочному графику. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения хрома в сталях и кирпиче α -НА (n=4)

П р о б а	Содержание Cr в стан- дарте, %	Найдено Cr α -НА, %	Отн. ошибка, %
Сталь № 337	0,723	0,737	+1,9
Сталь № 391a	10,850	10,866	+0,18
Магнезитный кирпич № 82	0,164	0,165	+0,61

ՔՐՈՄ (VI)-Ի ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
 α -ՆԱՖԹԻԼԱՄԻՆՈՎ

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ

Մշակված է քրոմ (VI)-ի որոշման էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակ α -նաֆթիլամինով: Որոշումը հնարավոր է ինչպես գինեթթվային, այնպես էլ օքսալաթթվային միջավայրում, որտեղ pH 2,0—2,5: Քրոմ (VI)-ի և α -նաֆթիլամինի միջև ընթացող ռեակցիան կատալիտիկորեն արագանում է Mn(II)-ի ներկայությամբ:

էքստրագենտն իզոամիլսպիրտն է: Ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկման սահմաններն են 0,18—9,0 մկր Cr(VI)/մլ ($\varepsilon_{343 \text{ н.м}} = 14200 \pm 500$): Քրոմ (VI)-ը փոխազդում է α -նաֆթիլամինի հետ 2:3 մոլային հարաբերությամբ: Ուսումնասիրված է ռեակցիայի ընտրողականությունը Mg(II), Ca(II), Cu(II), Al(III), Ni(II), Mo(V), Mn(VII), V(V) և Fe(III) ներկայությամբ: Խանգարում են MnO_4^- , VO_3^- և Fe(III) իոնները: Մշակված է քրոմի որոշման մեթոդի մասնակցությունը և մագնեզիտային աղյուսում: Հարաբերական սխալը 0,18—1,9% սահմաններում է:

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF Cr(VI)
 WITH α -NAPHTHYLAMINE

S. V. VARTANIAN and V. M. TARAYAN

Cr(VI) can be determined by the extraction-photometric method with α -naphthylamine in tartratic and oxalic acid mediums. It has been shown that the presence of Mn(II) speeds up the reaction. It has been shown, that Cr(VI) and α -naphthylamine react in 2:3 mol ratio.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. N. Van-Eek, Chem. Weekblad, 12, 6 (1965).
2. З. М. Лейбов, ЖПХ, 10, 388 (1937).
3. В. Н. Полянский, Сб. тр. Моск. веш. металлург. ин-та, 2, 253, 1957.
4. T. J. Kemp, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1964, 3193.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.853.3

МАСС-СПЕКТРЫ 5-АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ 6-ЭТОКСИ-
МЕТИЛПИРИМИДИНОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, Л. А. ГРИГОРЯН и А. А. АРОЯН

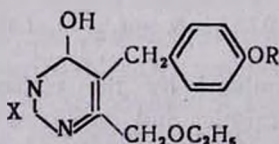
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 IX 1975

Исследованы масс-спектры 2-меркапто-, 2-амино-, 2,4-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-этоксиметилпиримидинов. Благодаря проявлению *орто*-эффекта основные направления распада молекулярных ионов при электронном ударе являются общими для всех изученных соединений. Диссоциативная ионизация молекулярных ионов начинается с распада этоксиметиленовой группы с образованием ионов $[M-C_2H_5OH]^+$ и $[M-C_2H_5OH-N]^+$. Фрагментация последних идет по алкоксильному центру с последующим распадом пиримидинового ядра. Кроме того, молекулярные ионы 2-окси- и 2-меркаптопиримидинов распадаются путем разрыва бензольной связи с образованием ионов $[M-C_6H_5OR]^+$ и ионов, обусловленных распадом последних.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

Ранее нами были исследованы пути фрагментации 5-алкоксибензилзамещенных пиримидинов [1, 2]. С целью выяснения влияния этоксиметиленовой группы в *орто*-положении к алкоксибензильной на направление диссоциативной ионизации пиримидинов исследованы масс-спектры I—VII [3].



I—VII

X	R	X	R
I, OH,	CH ₃ ,	IV, SH,	CH ₃ ,
II, OH,	C ₂ H ₅ ,	V, SH,	C ₂ H ₅ ,
III, OH,	C ₃ H ₇ ,	VI, NH ₂ ,	CH ₃ ,
		VII, NH ₂ ,	C ₂ H ₅ ,

Масс-спектры (табл.) сняты на приборе МХ—1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 50 эв. Спектры I—V сняты при 140—150°, а VI, VII—190—200°.

Таблица

Масс-спектры пиримидинов I—VII

Соединения	М а с с-с п е к т р ы
I	290 (100)*, 261 (6), 246 (20), 215 (6), 244 (32), 243 (90), 231 (5), 229 (12), 213 (45), 200 (10), 182 (22), 186 (3), 172 (10), 170 (15), 161 (10), 153 (25), 121 (30), 110 (20), 108 (10), 91 (5).
II	304 (100), 275 (3), 260 (35), 259 (14), 258 (31), 257 (83), 246 (5), 231 (17), 230 (14), 229 (43), 215 (7), 214 (17), 213 (58), 201 (5), 194 (7), 192 (10), 187 (7), 186 (22), 182 (39), 170 (17), 160 (8), 159 (4), 158 (10), 153 (32), 135 (48), 123 (7), 122 (20), 121 (14), 110 (26), 107 (39), 94 (17).
III	332 (100), 288 (22), 287 (3), 286 (13), 285 (20), 247 (6), 232 (5), 231 (16), 230 (50), 229 (96), 222 (30), 213 (60), 186 (7), 182 (36), 170 (20), 166 (20), 163 (40), 153 (30), 133 (12), 110 (20), 107 (95), 94 (30), 73 (8), 57 (30).
IV	306 (100), 277 (3), 262 (10), 261 (6), 260 (20), 259 (53), 247 (6), 245 (7), 242 (7), 231 (8), 230 (20), 229 (50), 216 (4), 215 (3), 212 (3), 200 (20), 198 (4), 186 (18), 185 (8), 169 (20), 170 (30), 159 (7), 158 (7), 121 (45), 110 (18), 108 (6), 91 (13).
V	320 (100), 291 (7), 276 (23), 275 (14), 274 (37), 273 (60), 260 (6), 247 (11), 246 (8), 245 (28), 230 (14), 229 (43), 217 (3), 214 (7), 202 (11), 198 (14), 188 (7), 187 (6), 186 (22), 170 (17), 169 (16), 135 (43), 131 (8), 122 (10), 110 (17), 115 (12), 107 (35), 103 (5), 94 (7), 77 (12).
VI	289 (56), 260 (2), 245 (46), 244 (24), 243 (47), 242 (80), 230 (20), 228 (12), 225 (8), 214 (18), 213 (24), 212 (100), 199 (10), 195 (8), 185 (6), 170 (2), 152 (3), 138 (5), 137 (4), 121 (6), 91 (2), 77 (2).
VII	303 (44), 274 (2), 259 (25), 258 (19), 257 (50), 256 (69), 230 (19), 229 (6), 228 (44), 214 (6), 213 (31), 212 (100), 200 (8), 195 (6), 185 (7), 152 (10), 135 (25), 107 (38), 94 (6), 77 (6).

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

Масс-спектры 2-окси- и 2-меркаптопиримидинов I—V характеризуются максимальной интенсивностью пиков молекулярных ионов. При переходе к 2-аминопиримидинам VI, VII она заметно падает. Меньшая устойчивость молекулярных ионов VI, VII, по-видимому, вызвана температурным фактором—из-за низкой летучести масс-спектры 2-аминопиримидинов сняты при более высокой температуре.

Благодаря орто-эффекту основные направления распада молекулярных ионов являются общими для I—VII. На основании метастабильных переходов, а также сдвигов соответствующих пиков в спектрах изученных соединений на примере II и V представлена принципиальная схема распада пиримидинов I—VII.

Следует отметить, что пики ионов $[M-OC_2H_5]^+$ и $[M-OC_2H_5]^+$ в спектрах I—VII имеют заметную интенсивность. Однако дальнейший распад этих ионов по путям, включающим распад алкоксильного центра и пиримидинового ядра, протекает слабо и интенсивности пиков соответствующих ионов в несколько раз ниже интенсивностей пиков ионов A' , A'' , G и G' .

Таким образом, основные пути диссоциативной ионизации молекулярных ионов I—VII преимущественно определяются *орто*-эффектом, благодаря чему их масс-спектры существенно отличаются от таковых ранее изученных 5-алкоксибензилзамещенных пиримидинов [1,2].

5-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՏԵՂԱԿԱԿԱԿԱՆ 6-ԷԹՕՔՄԻԼՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ԴԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ՄԻՐԶՅԱՆ, Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 2-մերկապտո-, 2-ամինո-, 2,4-դիօքսի-5-(պ-ալկօքսի-բենզիլ)-6-էթօքսիմեթիլպիրիմիդինների մասս-սպեկտրները: Այս միացությունների համար, շնորհիվ օրթո-էֆեկտի, մոլեկուլային իոնների տրոհման գլխավոր ուղիներն ընդհանուր են: Մոլեկուլային իոնների դիսոցիատիվ իոնիզացիան սկսվում է էթօքսիմեթիլենային խմբի քայքայումով, որը հանգեցնում է $(M-C_2H_5OH)^+$ և $(M-C_2H_5OH-H)^+$ իոնների առաջացմանը: Վերջիններիս տրոհումը շարունակվում է ալկօքսիխմբով և պիրիմիդինի օղակի հետագա ճեղքումով:

MASS-SPECTRA OF 5-ALKOXYBENZYL SUBSTITUTED 6-ETHOXYMETHYLPYRIMIDINES

R. H. MIRZOYAN, L. A. GRIGORIAN and H. A. HAROYAN

The mass-spectra of 2-mercapto-, 2-amino- and 2,4-dioxy-5-(*p*-alkoxybenzyl)-6-ethoxymethylpyrimidines have been studied. Owing to the *ortho*-effect, the main directions of cleavage of the ionised molecules by electron impact are common for all these compounds. The dissociation of the ionised molecules starts with the rupture of the ethoxymethylene group and the formation of $[M-C_2H_5OH]^+$ and $[M-C_2H_5OH-H]^+$ ions. Fragmentation of the latter involves the elimination of the alkoxy centre and the subsequent fission of the pyrimidine ring.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 195 (1975).
2. Л. А. Григорян, Р. Г. Мирзоян, М. А. Калдрикан, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 155 (1975).
3. Л. А. Григорян, М. А. Калдрикан, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 27, 969 (1974).
4. J. Rice, G. Duden, M. Borber, J. Am. Chem. Soc., 87, 4569 (1965).
5. S. de Lonncy, R. Naelelset-Hlvens, Bull. Soc. Chim. Belges., 81, 539 (1972).

ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИАЦЕТИЛЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Э. Л. САРКИСЯН, И. М. РОСТОМЯН и С. С. АРУСТАМЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов,
 Ереван

Поступило 7 X 1975

Исследовано превращение диацетиленов под влиянием комплексов переходных металлов. Показано, что ДФДА, ДИА и ДМДА под влиянием ДАН превращаются в линейные полимеры. При модификации ДАН PPh_3 в случае ДФДА реакция направляется в сторону образования циклического тримера—1,2,4-трис(фенилэтинил)-3,5,6-трифенилбензола. Изучено превращение ДФДА в присутствии $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ в различных растворителях. Показано, что применение ДМФА в качестве растворителя приводит к продуктам циклической олигомеризации.

Табл. 2, библиографических ссылок 19.

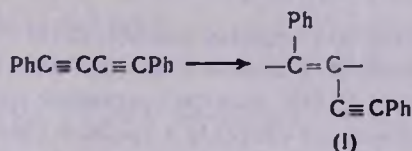
Данные, касающиеся каталитических превращений диацетиленовых углеводов, в литературе немногочисленны.

В 1963 г. Хюбель с сотр. исследовали комплексообразование карбонилла Со с диацетиленами. Наряду с комплексами были выделены олигомеры и полимеры диацетиленов [1]. Позже низкомолекулярные олигомеры диацетиленов были получены также на катализаторах Циглера-Натта [2]. Изучены продукты термического и каталитического превращения дифенилдиацетилена (ДФДА). При каталитической полимеризации образуется линейный полимер со структурой замещенного полиена, а при термической—лестничной структуры [3,4].

Нами предпринято систематическое изучение поведения диацетиленов под влиянием комплексов переходных металлов. Предполагалось, что по аналогии с циклотри- и тетрамеризацией ацетиленов подбор оптимальных условий каталитической циклотри- и тетрамеризации диацетиленов привел бы к необычайно легкому пути получения уникальных ароматических и циклических соединений с несколькими ацетиленовыми группами.

В качестве катализаторов были использованы различные металлоорганические производные Ni, Rh, π -аллильный комплекс никеля, которые, как известно, весьма активны в превращениях ацетиленов [5—7], комплекс Уилкинсона $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [8] и др.

Дифенилдиацетилен (ДФДА) под влиянием диаллилникеля—(π -алл) $_2$ Ni (ДАН) превращается в низкомолекулярный полимер со структурой замещенного полиена подобно описанному в [2,4].



При модификации каталитической системы трифенилфосфином (PPh_3) реакцию удастся направить в сторону циклической тримеризации, а именно, к получению 1,2,4-трис(фенилэтинил)-3,5,6-трифенилбензола с выходом 80%. Тримеризация идет строго избирательно, второй изомер (1, 3, 5) в продуктах реакции обнаружить не удалось (табл. 1).

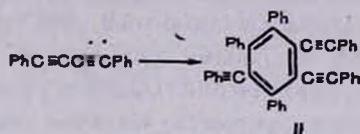


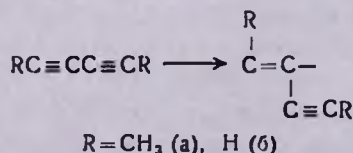
Таблица 1

Превращение диацетиленов под влиянием $\text{Ni}(\kappa\text{-алл})_2$, 1 г диацетиленового углеводорода, 48 мл эфирного раствора ДАН с концентрацией $2,05 \cdot 10^{-3}$ г/мл, 0,1 г PPh_3 , 0,05 г $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0,03 г NaBH_4 в 10 мл ТГФ, время — 3 часа

Диацетилены	Каталитическая система		Температура реакции, °С	Выход продуктов, %	
	катализатор	добавка		II	полимера
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	ДАН	—	35	—	45 (I)
"	"	PPh_3	35	80	—
"	$\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{NaBH}_4$	—	60	92	—
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$	ДАН	—	20	—	65
"	"	PPh_3	20	—	50
$\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$	"	—	0	—	70
"	"	PPh_3	0	—	80

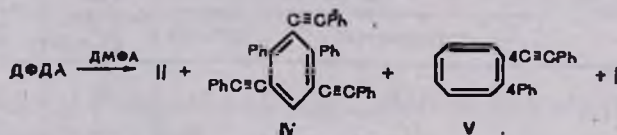
Выход циклотримера II доходит до 90% под влиянием каталитической системы $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{NaBH}_4$, примененной ранее Люттингером для олигомеризации ацетилена и его производных [9].

Диметилдиацетилен (ДМДА) в присутствии ДАН превращается в неплавкий полимер, растворяющийся только в диметилформамиде (ДМФА), молекулярный вес, определенный вискозиметрическим методом, составляет 6000. Добавка трифенилфосфина в этом случае не меняет направления реакции. В ИК спектрах обоих полимеров имеются характерные полосы в областях 1100, 1010, 1006, 1640, 2230 см^{-1} , свидетельствующие о наличии в полимерной цепи сопряженных двойных связей и дизамещенного ацетилена [10].

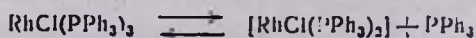


Диацетилен (ДИА) под влиянием ДАН, ДАН+PPh₃ и катализатора Люттингера превращается только в не растворимый в органических растворителях полимер. В ИК спектре полимера имеются характерные полосы для полисопряженной системы и тройной связи (1006, 1100, 1640, 3300 см⁻¹). Попытки получить растворимый полимер ДИА или направить превращение в сторону циклических олигомеров в присутствии Ni (II)+NaBH₄, а также комплексов Rh, не увенчались успехом. Во всех случаях получался нерастворимый и неплавкий полимер, аналогичный полученному на ДАН.

Интересные результаты по превращению ДФДА были получены при использовании катализатора Уилкинсона RhCl(PPh₃)₃ в различных растворителях. В ДМФА основными продуктами явились циклические олигомеры II и 1,3,5-трис(фенилэтинил)-2,4,6-трифенилбензол (IV) в соотношении 2:1. В небольшом количестве получен также линейный низкомолекулярный олигомер I с т. пл. 140—150°. Кроме того, выделен продукт ярко-желтого цвета с т. пл. 350°. Наличие в ИК спектре последнего полос в области 1630, 790 см⁻¹, характерных для циклооктатетраена [11], свидетельствует об образовании одного из возможных изомеров циклического гетрамера ДФДА.

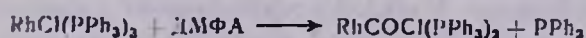


Замена ДМФА в качестве растворителя спиртом привела к образованию линейного олигомера с т. пл. 230—235° при конверсии ДФДА—30% (табл. 2). Наличие в ИК спектрах полос поглощения в областях 1025, 1660, 2214 см⁻¹ свидетельствует о полисопряженной структуре с висячими замещенными ацетиленовыми группами. В бензоле, толуоле и хлороформе катализатор Уилкинсона RhCl(PPh₃)₃ не активен—исходный мономер возвращается неизменным. Известно, что при растворении комплекса RhCl(PPh₃)₃ в бензоле и хлороформе происходит отщепление PPh₃ по схеме [12,13]:



Полученный бис-фосфиновый комплекс Rh, по-видимому, не активен. Известно также, что добавка большого количества PPh₃ направляет реакцию в сторону образования исходного комплекса [13]. Поэтому превращение ДФДА в таких растворителях, как бензол и толуол, проводили с добавкой PPh₃. Полученные олигомеры имели т. пл. 245—255 и 145—150°. Таким образом, применение катализатора Уилкинсона в растворителях, кроме ДМФА, превращает ДФДА в линейные олигомеры с различным молекулярным весом, со структурой линейного полиена с висячими дизамещенными ацетиленовыми группами I. Специфическое

поведение $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ в ДМФА, по всей вероятности, объясняется образованием нового комплекса, описанного в [14].



VI

Действительно, превращение ДФДА в присутствии VI, полученного по [14], привело к аналогичным результатам.

Таблица 2

Превращение ДФДА под влиянием $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Растворитель — 15 мл, PPh_3 — 0,1 г, ДФДА — 1 г, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ — 0,1 г, время — 6 час

Растворитель	Добавка к катализатору	Выход продуктов, %			
		I	II	IV	V
ДМФА	—	10	40	20	7
Диметилсульфоксид	—	—	10	1	—
Спирт	—	30	—	—	—
Бензол	—	—	—	—	—
"	PPh_3	30	—	—	—
Толуол	PPh_3	35	—	—	—
Диоксан	—	25	—	—	—

Экспериментальная часть

Дифенилдиацетилен и диметилдиацетилен получали окислительной димеризацией фенилацетилена и метилацетилена [15], диацетилен—дегидрохлорированием 1,4-дихлорбутина-2 [16]. Катализатор $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ получали по методике [8], диаллилникель — по методу Вилке [17], $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2$ — по [18].

Превращение диацетиленов под влиянием ДАН. К 48 мл эфирного раствора ДАН (с конц. $2,05 \cdot 10^{-3}$ г/мл) прибавляли 0,1 г PPh_3 . Катализаторную смесь перемешивали 30 мин., при этом желтый цвет раствора переходит в красный. а) К полученному катализатору добавляли 1 г ДФДА при температуре кипения эфира, перемешивали 3 часа и оставляли стоять на 24 часа. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси бензол—гептан (1:1). Получено 0,8 г (80%) 1,2,4-трис(фенилэтинил)-3,5,6-трифенилбензола (II) с т. пл. 222—223° [2, 19]*.

Аналогично проведено превращение ДФДА без PPh_3 . К 48 мл эфирного раствора ДАН при 20° добавлен 1 г ДФДА. Получено 0,45 г крис-

* В этом и во всех последующих опытах продукты реакции идентифицированы с заведомо известными образцами (приготовленными по [1, 2, 19]) на основании данных ИК спектров и отсутствия депрессии температуры плавления проб смешения.

таллического продукта с т. пл. 150—160°, идентичного с низкомолекулярным линейным олигомером, описанным в [2].

б) К 48 мл раствору ДАН+0,1 г PPh_3 при 20° добавляли 1 г ДМДА и перемешивали 3 часа. Выпавший осадок промывали эфиром и высушивали в вакууме. Получено 0,5 г (50%) нерастворимого полимера.

В аналогичных условиях из 2 г ДМДА на ДАН без PPh_3 получено 0,65 г растворимого в ДМФА светло-коричневого порошка.

в) Через каталитический раствор 48 мл ДАН+0,1 г PPh_3 при 0° пропускали 1 г диациллена в течение 30 мин. и перемешивали при этой температуре 2,5—3 часа. Получено 0,8 г коричневого, рыхлого, неплавкого и нерастворимого полимера. В аналогичных условиях из 1 г ДИА без PPh_3 получено 0,7 г нерастворимого полимера.

Превращение ДФДА на каталитической системе $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{NaBH}_4$. В 15 мл ТГФ растворяли 0,076 г $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ в инертной атмосфере добавляли 0,038 г NaBH_4 и через 10—15 мин. 1 г ДФДА. Реакционную смесь перемешивали 3 часа при температуре кипения ТГФ, удаляли ТГФ и добавляли 30 мл эфира. Выделено 0,92 г (92%) кристаллов II с т. пл. 222—223° (бензол-гептан).

Превращение ДФДА в присутствии $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. а) К 0,1 г $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ в 15 мл ДМФА добавляли 1 г ДФДА. Кипятили реакционную смесь при 150° 6 час. После охлаждения и добавления к реакционной массе эфира, осаждаются 0,07 г ярко-желтых кристаллов с т. пл. 350°. Из маточного раствора выделено 0,4 г II с т. пл. 225° (бензол-гептан), 0,17 г IV с т. пл. 288—290°, (диоксан-этилацетат) и 0,1 г продукта с т. пл. 150—160°, который растворим в эфире, осаждаются гептаном. Конверсия ДФДА составляет 74%.

б) К 0,1 г $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, растворенного в 15 мл бензола, добавляли 0,1 г PPh_3 , перемешивали 15 мин. и добавляли 1 г ДФДА. Кипятили 6 час. при температуре кипения бензола. После охлаждения реакционной массы отгоняли бензол. Полученную вязкую массу растворяли в эфире, выделили 0,17 г продукта, не растворимого в эфире, с т. пл. 245—255°, идентичного полимеру, описанному в [2]. Из маточного раствора выделено 0,15 г продукта с т. пл. 140—150°.

г) Аналогичный опыт провели в толуоле с добавкой PPh_3 . Получено 0,22 г продукта с т. пл. 240—250° и 0,15 г с т. пл. 140—150°.

д) К 0,1 г $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ добавляли 15 мл спирта и 1 г ДФДА. Нагревали на водяной бане при температуре кипения спирта 6 час. После удаления спирта и добавления эфира получено 0,3 г не растворимого в эфире линейного продукта с т. пл. 230°, М 1150.

ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ

ՎԱԼԵՆՏԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ ԲԻՆԵՅՈՂ ՄԵՏԱԳՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Է. Լ. ՍԱՐԿՅԱՆ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ և Ս. Ս. ԱՐՈՒՍՏԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված են դիացետիլենների փոխարկումները փոփոխական վալենտականություն ունեցող մետաղների կոմպլեքսների ներկայությամբ:

Որպես կատալիտիկ սիստեմներ օդաազորված են $(\pi\text{-ալիլ})_2\text{Ni}$, $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ վերականգնող ազնեւի՝ NaBH_4 հետ և վիկինսոնի կատալիզատորը՝ $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$: Կախված մոնոմերի կառուցվածքից և ռեակցիայի պայմաններից ստացվում են ցիկլիկ օլիգոմերներ կամ պոլիմերներ:

THE TRANSFORMATION OF DIACETYLENES UNDER THE ACTION OF TRANSITION METAL COMPLEXES

G. A. CHUKHAJIAN, E. L. SARKISSIAN, I. M. ROSTOMIAN
and S. S. ARUSTAMIAN

The conjugated diacetylenes of the general formula $\text{R}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}$, where $\text{R}_1=\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , undergo transformation in the presence of catalytic amounts of *bis*-(π -allyl) $_2$ (DAN), a nickel complex consisting of $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ salts and the reducing agent (NaBH_4), a Wilkinson catalizer $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Linear polymers of cyclic oligomers are obtained depending on the structure of the monomer and the reaction conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Habel, R. Merenyl, J. Chem. Ber., 94, 2829 (1961).
2. A. Teyssie, A. C. Korn Clrard, J. Pol. Sci., 2, 2849 (1964).
3. Б. Э. Давыдов, Т. Н. Демидова, Ф. М. Насиров, Р. Н. Пирцхалава, Л. Д. Розенштейн, Электрохим., 1965, 876.
4. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, Р. Р. Шифрина, Высокомол. соед., А8, 2219 (1967).
5. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, И. М. Ростомян, Высокомол. соед., Б15, 263 (1973).
6. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, И. М. Ростомян, Тезисы докладов XV Международного конгресса по координационной химии, М., 2, 617 (1973).
7. П. М. Мейтлис, ЖВХО им. Менделеева, 17, 403 (1972).
8. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Yong, G. J. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 1966, 1711.
9. L. B. Luttinger, J. Org. Chem., 87, 1591 (1962).
10. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Ю. Л. Фролов, И. Д. Калихман, Т. И. Юшманова, Высокомол. соед., А11, 655 (1969).
11. J. R. Leto, M. F. Leto, J. Am. Chem. Soc., 83, 2944 (1961).
12. Аспекты гомогенного катализа, под. ред. Р. Уго, Изд. «Мир», 1973, стр. 78.
13. Ю. К. Кукушкин, Н. Д. Рубцова, М. М. Сингх, ЖНХ, 15, 1879 (1970).
14. A. Rusina, A. Vichek, Nature, 206, 295 (1965).
15. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер, Реакции ацетиленовых соединений, Изд. «Наука», М., 1967, стр. 252.
16. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданов, Химия диацетилена, Изд. «Наука», М., 1971.
17. Г. Вилке, Усп. хим., 33, 87 (1964).
18. L. Venanzi, J. Chem. Soc., 1958, 719.
19. A. Y. Chalk, R. K. Jerussl, Tetrah. Lett., 1972, 61.

УДК 547.253+547.281+547.288.2+547.333*31

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ *м*- и *п*-ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛОВ С *N*-АЛКИЛИМИНАМИ

Л. В. АСРЯТЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов,
Ереван

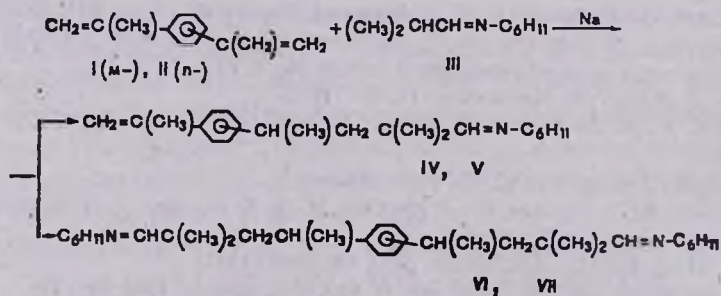
Поступило 23 VII 1975

Показано, что *м*- и *п*- диизопропенилбензолы (I и II) в присутствии каталитических количеств натрия гладко алкилируют *N*-изобутилиденциклогексиламины с образованием соответствующих продуктов моно- и димиинирования. При взаимодействии же с *N*-бензилиденбензиламином имеет место образование производных пирролидина. Качественно оценена сравнительная реакционная способность I и II.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Недавно нами было установлено, что *м*- и *п*-диизопропенилбензолы (I и II) легко аминируются по одной или двум кратным связям [1].

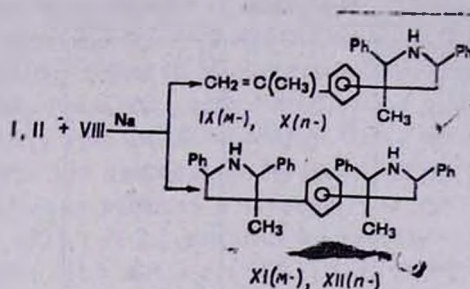
В настоящем сообщении на примере *N*-изобутилиденциклогексил-аминна (III) показано, что так же происходит иминирование I и II (табл. 1).



Кислотным гидролизом полученных иминов выделены ожидаемые альдегиды.

Исходя из состава продуктов конкурентного аминирования (пиперидином) и иминирования (с помощью III) эквимольной смеси I и II показано, что в обоих случаях присоединение первой молекулы нуклеофила легче происходит к II, чем к I. В случае моноалкилированных продуктов дальнейшее аминирование и иминирование происходят легче у *м*-изомера. Этот факт согласуется с механизмом нуклеофильного присоединения.

Как и следовало ожидать из данных [2], взаимодействие I и II с *N*-бензилиденбензиламин (VIII) приводит к производным пирролидина, причем в зависимости от соотношения исходных продуктов удается направить реакцию в сторону образования изопропенилфенил-2,5-дифенил-3-метил-3-пирролидинов (IX и X) или бис-(2,5-дифенил-3-метил)-3-пирролидилбензолов (XI и XII).



Строение полученных производных пирролидина доказано при помощи ИК спектров и их неизменяемостью после подкисления и подщелачивания.

Экспериментальная часть

Взаимодействие I или II с *N*-изобутилиденциклогексиламин. Смесь 15,8 г (0,1 моля) I или II, 15,3—30,6 г (0,1—0,2 моля) III, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия нагревали при перемешивании. При достижении температуры реакционной смеси 110—120° началась экзотермическая реакция и температура поднялась до 150—160°. После прекращения саморазогревания реакционную смесь перемешивали при 110° от 0,5 до 3 час. Перегонкой получены моно- и диминированные продукты (табл. 1,2), индивидуальность которых доказана при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40—60 мл/мин, размер колонки 2000×3 мм, температура 170—290°, неподвижная фаза ПДЭГС 10%, на хроматоне-Н).

ИК спектр, ν см⁻¹: —C=N— 1673—1680, а для продуктов моноиминирования, кроме того, —C(CH₃)=CH₂ 870, 1625, 3080.

Кислотный гидролиз иминов. Смесь 12,44 г (0,04 моля) IV или V, или 18,55 г (0,04 моля) VI или VII и 50—100 мл 10% H₂SO₄ нагревали при 70—80° 1—2 часа. Экстрагированием эфиром получены 2,2-диметил-4-(*m*- или *p*-изопропенилфенил)пентанали-1 (XIII или XIV) и *m*- или *p*-бис-(1-аль-2,2-диметил)-4-пентилбензолы (XV или XVI). Получено: XIII—5,9 г (64,1%), XIV—8 г (87%), XV—6,9 г (57,5%), XVI—7,9 г (65,8%).

Индивидуальность всех альдегидов доказана ГЖХ. ИК спектр, ν см⁻¹: —CHO 1730, 2700, для моноальдегидов, кроме того, —C(CH₃)=CH₂ 870, 1625, 3080.

Взаимодействие эквимольной смеси I и II с пиперидином. Смесь 7,9 г (0,05 моля) I, 7,9 г (0,05 моля) II, 4,25 г (0,05 моля) пиперидина,

0,05 г неозона «Д» и 0,05 г натрия перемешивали 20 мин. Температура реакционной смеси за 5 мин. самопроизвольно поднялась до 52°.

Таблица 1
Взаимодействие I и II с N-алкиламинами

Изомер ДИБ	Исходный амин	Условия реакции		Выходы продуктов реакции, %	
		соотношение амин/ДИБ, моли	Продолжительность реакции, мин	моноамин	диамин
м-	III	1:1 ^а	30	78,6	6,7
м-	III	2:1 ^а	30	52,9	40,1
п-	III	1:1 ^а	30	81,8	—
п-	III	2:1 ^а	30	86,9	—
п-	III	2:1 ^б	180	43,7	44,6
м-	VIII	1:1 ^а	60	71,5	7,2
м-	VIII	2:1 ^г	60	20,0	61,3
п-	VIII	1:1 ^а	60	82,8	—
п-	VIII	1:1 ^г	60	61,7	11,1
п-	VIII	2:1 ^г	60	26,8	52,9

^а Температура самопроизвольно поднимается до 150—160°.

^б После прекращения экзотермической реакции смесь нагревали при 110° 3 час.

^в Температура самопроизвольно поднимается до 135°.

^г Температура самопроизвольно поднимается до 165—170°.

Таблица 2
Соединения, синтезированные впервые

Соединение	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Вычислено, %			Найдено, %		
				C	H	N	C	H	N
IV	181—183/4	0,9262	1,5253	84,88	10,62	4,50	84,41	11,24	4,31
V	176—178,1/5	0,9198	1,5242	84,88	10,62	4,50	85,21	10,53	4,13
VI	225—228/1	0,9396	1,5156	82,76	11,21	6,03	82,61	11,49	5,75
VII	278—282/5	0,9355	1,5148	82,76	11,21	6,03	83,08	11,19	6,31
XIII	152—155/3	0,9518	1,5247	83,48	9,56	—	83,42	10,28	—
XIV	164—166/5	0,9448	1,5226	83,48	9,56	—	83,08	9,33	—
XV	188—191/3	0,9681	1,5072	79,47	9,93	—	79,90	10,18	—
XVI	198—202/3	0,9614	1,5046	79,47	9,93	—	80,14	10,69	—
X	235—237,1	—	1,6107	88,38	7,65	3,97	88,53	7,90	3,44
X	266—269/2	—	1,6092	88,38	7,65	3,97	87,59	8,06	4,13
XI	75—76*	—	—	87,59	7,29	5,11	87,63	7,64	5,39
XII	79—80*	—	—	87,59	7,29	5,11	87,61	8,04	5,34

* Т. пл. продукта.

Ход реакции, как и в последующих опытах, за исключением взаимодействия I и II с VIII, контролировался ГЖХ.

Получено: 2,3 г (19%) *м*-(β -N-пиперидилизопропил)- α -метилстирола (XVI) и 4,7 г (39%) *п*-(β -N-пиперидилизопропил)- α -метилстирола (XVIII).

Взаимодействие эквимольной смеси XVII и XVIII с пиперидином. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 12,15 г (0,05 моля) XIV, 12,15 г (0,05 моля) XV, 4,25 г (0,05 моля) пиперидина, 0,05 г неозона «Д» и 0,05 г натрия получено 4,3 г (26%) *м*-бис-(β -N-пиперидилизопропил)бензола и 2,7 г (17%) *п*-бис-(β -N-пиперидилизопропил)бензола.

Взаимодействие эквимольной смеси I и II с III. Смесь 7,9 г (0,05 моля) I, 7,9 г (0,05 моля) II, 7,65 г (0,05 моля) III, 0,05 г неозона «Д» и 0,05 г натрия перемешивалась при нагревании 30 мин. При нагревании до 110° начинается экзотермическая реакция и температура поднимается до 150°.

Получено: 1,6 г (10%) N-2,2-диметил-4-(*м*-изопропенилфенил)амилиденциклогексиламина (IV) и 4,5 г (29%) N-2,2-диметил-4-(*п*-изопропенилфенил)амилиденциклогексиламина (V) (табл. 2).

Взаимодействие эквимольной смеси IV и V с III. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 15,55 г (0,05 моля) IV, 15,55 г (0,05 моля) V, 7,65 г (0,05 моля) III, 0,05 г неозона «Д» и 0,05 г натрия получено 3,9 г (17%) бис-N-2,2-диметил-4-(*м*-фенилен)амилиденциклогексиламина (VI) и 1,4 г (6%) бис-N-2,2-диметил-4-(*п*-фенилен)амилиденциклогексиламина (VII) (табл. 2).

Взаимодействие I или II с VIII. Смесь 15,8 г (0,1 моля) I или II, 19,5—39 г (0,1—0,2 моля) VIII, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия нагревали при перемешивании 1 час. При нагревании до 80° начинается бурная экзотермическая реакция и температура поднимается до 135—170°. Перегонкой получены IX и X. На дне колбы остается темная масса, 2-кратной перекристаллизацией которой из спирта получены XI и XII (табл. 1,2).

Индивидуальность циклизированных продуктов доказана ТСХ и их неизменяемостью при многочасовом кипячении с минеральными кислотами с последующим подщелочением.

ИК спектр, см^{-1} : ν_{NH} 1440, 3270, а для моноциклизованных продуктов также $\nu_{-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2}$ 890, 1630.

մ- եւ պ-դիիդոպրոպենիլբենզոլների եւ N-Ալիլիմինների
ֆոնազդեցութեան ցանկ

Լ. Վ. ՀԱՍՏԻՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԿԱՅԱՆ Ե Ղ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ մ- և պ-դիիդոպրոպենիլբենզոլները նատրիումի կա-
տալիտիկ բանակությունների ներկայությամբ ալիլացնում են N-իզոպրո-
փիլենցիկլոհեքսիլամինը համապատասխան մոնո- և դիմիմացման պրո-
դուկտների առաջացմամբ: մ- և պ-դիիդոպրոպենիլբենզոլների և N-բենզիլի-

դենբենզիլամինի փոխազդեցությունից առաջանում են պիրրոլիդինի ածանցյալներ:

Մրցակցող ռեակցիաների մեթոդով որոշված է փնչպես մ- և պ-դիիզոպրոպենիլբենզոլների, այնպես էլ նրանց մոնոամինացման և մոնոմինացման պրոդուկտների հարաբերական ռեակցիոնունակությունը:

ON THE REACTION OF *m*- AND *p*-DIISOPROPENYL BENZENES WITH N-ALKYLIMINES

L. V. HASRATIAN, A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

It has been shown that *m*- and *p*-diisopropenyl benzenes in the presence of catalytic amounts of sodium uniformly alkylate N-isobutylidenecyclohexylamine to form corresponding products of mono- and dimerization. If the interaction occurs with N-benzylidenebenzylamine pyrrolidine derivatives are formed.

The comparative reactivities of the reagents and the products have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Асратян, Э. А. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 551 (1975).
2. А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 477 (1975).

УДК 547.812

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

ХІ. СИНТЕЗ 3-ХЛОР-4-МЕТИЛ-6-ТРИХЛОРВИНИЛ-2-ПИРОНА НА БАЗЕ 1,1,2,3-ТЕТРАХЛОРБУТАДИЕНА-1,3 И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

А. И. АКОПЯН, А. М. СЛАКЯН и А. А. САФАРЯН

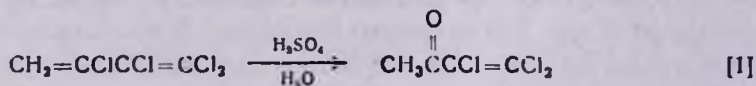
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 X 1975

Показано, что метилтрихлорвинилкетон под действием концентрированной серной кислоты образует 3-хлор-4-метил-6-трихлорвинил-2-пирон. Предложена схема реакции, включающая в себя дегидратацию и циклизацию. Разработан способ синтеза указанного пирона из тетрахлорбутадиена без выделения промежуточного сильно токсичного метилтрихлорвинилкетона. Проведены некоторые превращения 3-хлор-4-метил-6-трихлорвинил-2-пирона.

Библ. ссылок 5.

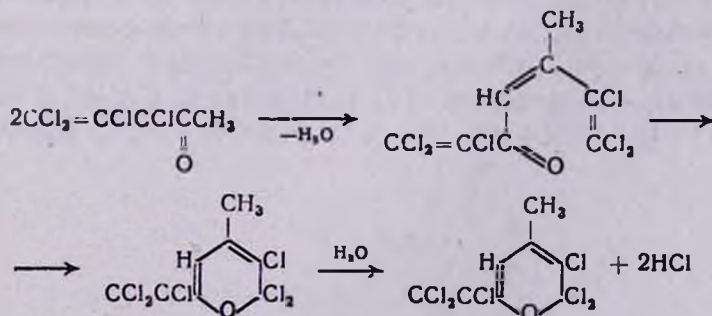
При сернокислотном гидролизе 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 по схеме



После выдсления кетона вакуум-исрегонкой в остатке был обнаружен кристаллический продукт, образовавшийся, по-видимому, из метилтрихлорвинилкетона под действием концентрированной серной кислоты.

В настоящей работе специально поставленными опытами действием серной кислоты на метилтрихлорвинилкетон было подтверждено это предположение и получены указанные кристаллы с большим выходом.

Исходя из склонности α -метилкетонов к конденсации под действием серной кислоты и данных работ [2—4] следовало ожидать протекания процесса по схеме



Состав и строение пирона подтверждены данными элементного анализа и ИК спектра (поглощения в областях 1720–1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1530, 1632 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), а также превращением в соответствующий пиридон и нитрованием.

Исходя из сильно токсических свойств метилтрихлорвинилкетона нами разработан также способ непосредственного получения пирона из тетрахлорбутадиена, минуя процесс выделения кетона.

Экспериментальная часть

3-Хлор-4-метил-6-трихлорвинил-2-пирон из метилтрихлорвинилкетона. Смесь 70 г (0,4 моля) метилтрихлорвинилкетона [1] и 50 мл H_2SO_4 нагревали на водяной бане при 50–60° 17 час. Выделилось 13 г (90%) хлористого водорода (собирали в склянке Тищенко с водой). Смесь вылили на лед и оставили на ночь. Выделившиеся волокнистые кристаллы отфильтровали, промыли водой, петролевым эфиром и высушили на воздухе. Выход 34,5 г (63,5%), т. пл. 104–105° (из спирта). Найдено %: С 35,15; Н 1,75; Cl 52,04. $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$. Вычислено %: С 35,03; Н 1,40; Cl 51,80.

3-Хлор-4-метил-6-трихлорвинил-2-пирон из 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3. Смесь 20 г (0,1 моля) тетрахлорбутадиена-1,3 и 30 г конц. H_2SO_4 нагревали при 35–40° 4,5 часа, затем добавили 10 г конц. H_2SO_4 и нагревали при 60° 6 час. Эту операцию повторили. В продолжение всего опыта выделилось 6,6 г (91,7%) хлористого водорода. После вышеописанной обработки смеси получили 9 г (63,3%) пирона.

3-Хлор-4-метил-6-трихлорвинилпиридон. Смесь 2,7 г (0,01 моля) 3-хлор-4-метил-6-трихлорвинил-2-пирона, 30 мл ледяной уксусной кислоты и 7 г ацетата аммония кипятили 13 час., затем при перемешивании по каплям вылили в холодную воду. Оставшиеся кристаллы пиридона сушили на открытом воздухе. Выход 2,4 г (88,8%). После 3-кратной перекристаллизации из этилацетата полученные желтые кристаллы плавятся при 195–197°. Найдено %: С 35,02; Н 1,95; Cl 51,73; N 5,33. $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_4\text{ON}$. Вычислено %: С 35,10; Н 1,83; Cl 52,00; N 5,10;

3-Хлор-4-метил-5-нитро-6-трихлорвинил-2-пирон. 2,7 г (0,01 моля) пирона нитровали по [5], получили 2,4 г (77,3%) 3-хлор-4-метил-5-нитро-6-трихлорвинил-2-пирона, плавящегося после 3-кратной перекристаллизации из петролевого эфира при 62–64°. Найдено %: С 31,42; Н 1,61, Cl 45,9; N 4,24. $\text{C}_8\text{H}_3\text{Cl}_4\text{O}_4\text{N}$. Вычислено %: С 31,01; Н 0,90; Cl 44,5; N 4,33.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՕՐԴԱՆԱԿԱՆ ՄՌԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔՆՈՐԱՑՄԱՆ
ԵՎ ՔՆՈՐԱԽԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XI. 3-ՔՆՈՐ-4-ՄԵԹԻԼ-6-ՏՐԻՔՆՈՐՎԻՆԻԼ-2-ՊԻՐՈՆԻ ՍԻՆԹԵԶԻ
ՈՒ ՆՐԱ ՄՐԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՍԱԳԱՐՅԱՆ

Յույց է տրված, որ մեթիլտրիքլորվինիլկետոնը խիտ ծծմբական թթվի ներդրոթությամբ ենթարկվելով ցիկլոկոնդենսացիայի գոյացնում է 3-քլոր-4-մեթիլ-6-տրիքլորվինիլ-2-պիրոն:

Քանի որ ելանյութ մեթիլտրիքլորվինիլկետոնն իր հերթին գոյանում է 1,1,2,3-տետրաքլոր-1,3-բուտադիենի ծծմբաթթվական հիդրոլիզով հիշյալ պիրոնի ստացման համապատասխան եղանակ է մշակվել ուղղակի 1,1,2,3-տետրաքլորբուտադիենից՝ առանց միջանկյալ խիստ թունավոր մեթիլտրիքլորվինիլկետոնի անջատման:

Բերված են սինթեզված պիրոնի պիրոններին հատուկ մի քանի փոխարկումները:

STUDIES IN THE FIELD OF CHLORINATION OF ORGANIC
COMPOUNDS AND TRANSFORMATIONS OF CHLORODERIVATIVES

XI. SYNTHESIS OF 3-CHLOR-4-METHYL-5-TRICHLORVYNILE-2-PYRONE
ON THE BASIS OF 1,1,2,3-TETRACHLORBUTADIENE-1,3 AND ITS
TRANSFORMATIONS

A. N. HAKOPIAN, A. M. SAHAKIAN and A. A. SAFARIAN

It has been shown that methyltrichlorovinylketone under the influence of concentrated sulfuric acid produces 3-chlor-4-methyl-6-trichlorovinyl-2-pyrone. The same pyrone has been obtained also from tetrachlorbutadiene without the intermediate formation of the very toxic methyltrichlorovinylketone. Some transformations of the pyrone has been performed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Дживадян, ЖОХ, 33, 2965 (1963).
2. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, А. С. Сафарян, ЖОрХ, 8, 459 (1973).
3. Л. И. Зихаркин, Л. П. Сорокина, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1445.
4. L. Rice, G. Vogel, Chem. and Ind., 992 (1959).
5. Н. П. Шушерина, Н. Д. Дмитриева, Т. Ф. Козлова, Р. Я. Левина, ЖОХ, 30, 2829 (1960).

СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИГИДРОГАМБИРТАНИНА И РОДСТВЕННЫХ ЕМУ СОЕДИНЕНИЙ

Э. А. МАРКАРЯН, Л. П. СОЛОМИНА, Т. О. АСАТЯН и А. С. ЦАТИЦЯН

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

Поступило 12 III 1975

Синтезированы дигидрогамбиртанин V, метильное производное Vб и бензиндолонидолизин VI.

Исследованы симпат- и адренолитические свойства и влияние на коронарный кровоток.

Табл. 5, библиограф. ссылок 11.

Пентациклические индольные алкалоиды типа резерпина и его многочисленные производные и аналоги хорошо изучены как химически, так и с точки зрения биологической активности. К алкалоидам этого ряда за последние годы прибавились гамбиртанин и дигидрогамбиртанин—пентациклические индольные алкалоиды с ароматическим кольцом Е.

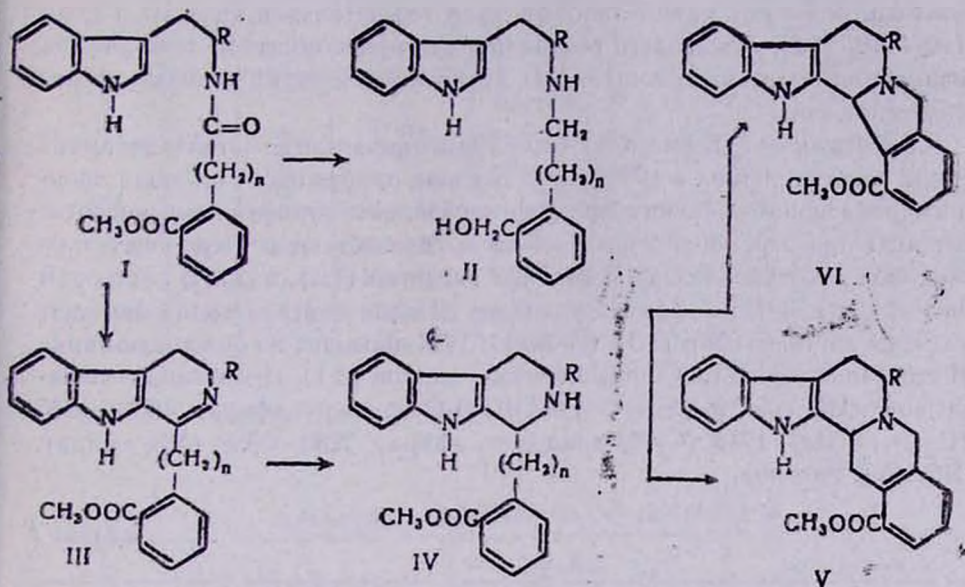
Помимо работы по установлению строения этих веществ имеются сообщения о синтезе дигидрогамбиртанина на основе соответствующих индолилэтилэпихинолинов [1,2]. Относительно биологических свойств упоминается симпатолитическая активность [3].

Нами разработан новый путь синтеза дигидрогамбиртанина и родственных ему соединений, позволяющий изучить биологические свойства V а, б, VI и их более простых структурных аналогов.

Конденсацией триптамина и α-метилтриптамина с хлорангидридами монометилвых эфиров фталевой и гомоталевой кислот получены соответствующие амиды I (а-г) (табл. 1). Попытка синтеза I (а,б) через соответствующий диазокетон приводила к трудноочищаемым смесям.

Восстановлением АГЛ обеих функциональных групп—амидной и сложноэфирной I переведены в соответствующие аминоспирты II, охарактеризованные в виде гидрохлоридов (табл. 2). Циклизацией тех же амидов I получены дигидрокарболины III (табл. 3), которые восстановлением боргидридом натрия [4] или каталитически в автоклаве [5] переведены в тетрагидропроизводные IV (табл. 4). При первом методе восстановления в реакцию брались непосредственно фосфорнокислые соли, что позволяет при необходимости без выделения оснований III перейти к IV. Конденсацией формалина с 1-(о-карбметоксибензил)-1,2,3,4-тетрагидрокарболином синтезирован рацемический дигидрогамбиртанин (Va), т. пл.

174—175°, ИК и ЯМР спектры которого находятся в полном соответствии с [1—3]. Аналогично получены остальные Vб и VI.



а) $n=1$, $R=H$; б) $n=1$, $R=CH_3$; в) $n=0$, $R=H$; г) $n=0$, $R=CH_3$.

Изучено симпато- и адренолитическое действие и влияние на венечные сосуды сердца гидрохлоридов II—VI.

Установлено, что лишь два препарата IIв и IIг обладают кратковременным симпато- и адренолитическим действием [5—7].

Дигидрогамбиртанин и его аналоги (Vб, VIг) не обладают коронарорасширяющим действием. Два производных тетрагидрокарболина IVв и IVг в дозах 1—3 мг/кг приводят к небольшому увеличению объемной скорости коронарного кровотока. Вещества IIа-г в дозе 0,1-1 мг/кг веса животного увеличивают объемную скорость коронарного кровотока в среднем на 80—85% в течение двух и более часов. Однако их действие двухфазное: в первые 20—30 мин. с момента введения наблюдается выраженное уменьшение оттока от коронарного синуса и лишь потом длительное его увеличение.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле и хлороформе на спектрофотометре UR—20.

Хлорангидрид монометилового эфира фталевой кислоты получают по [8]. Реакцией последнего с диазометаном получают диазокетон [9].

Хлорангидрид монометилового эфира гомофталевой кислоты. 0,1 моля диазокетона в 40 мл теплого дioxсана прибавляют при 75° к суспензии 3,5 г окиси серебра в 100 мл воды, 2 г карбоната натрия и 1,1 г тиосульфата натрия. Смесь нагревают 2 часа при 75°, охлаждают, осадок

отфильтровывают, фильтрат подкисляют азотной кислотой и экстрагируют эфиром, сушат, эфир отгоняют, остаток перекристаллизовывают из бензола, получают монометилловый эфир гомофталевой кислоты с т. пл. 146—148° [10]. Добавляют тионилхлорид при комнатной температуре, избыток его отгоняют, остаток без дальнейшей очистки используют для получения амидов.

Триптамыды I. К смеси 0,1 моля триптамина или α -метилтриптамина и 0,12 моля пиридина в 100 мл абс. бензола прибавляют 0,1 моля хлорангидрида монометилового эфира фталевой или гомофталевой кислоты. Кипятят при перемешивании 3—4 часа, охлаждают и последовательно обрабатывают разбавленной соляной кислотой (1:1), водой и раствором бикарбоната натрия. Бензол удаляют, остаток перекристаллизовывают из смеси ацетон—эфир (1:1) (табл. 1). ТСХ проводят на окиси алюминия II степени активности. Система бензол—ацетон (3:1). Проявление—парами йода, ИК спектры, см^{-1} : 1143 (C-O-C-сложного эфира), 1630—1635 (C=O амида), 1715 (C=O арилового эфира), 3280—3320 (NH амида), 3400 (NH индола).

Таблица 1

А м п л ы										
n	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			P ₂
				C	H	N	C	H	N	
1	H	57,3	масло	71,20	5,70	8,00	71,40	5,90	8,20	0,69
1	CH ₃	60,1	масло	71,83	6,36	7,50	71,98	6,32	7,90	0,77
0	H	52,2	157—158	71,07	5,30	8,47	70,70	5,60	8,65	0,75
0	CH ₃	70,1	масло	70,97	6,29	8,71	71,40	5,92	8,32	0,74

N-[2-(3-Индолил)-1-R-этил]-N-(o-гидроксиметилфенилалкил)амины II получают по [11]. Выделяют в виде гидрохлоридов. Перекристаллизовывают из смеси спирт—эфир (1:3) (табл. 2). ИК спектры, см^{-1} : 3200—3400 (широкая полоса поглощения NH индола, NH амина, OH спирта). Отсутствуют карбонильные полосы, ТСХ проводят на пластинке «Silufol» в системе бутанол—уксусная кислота—вода (4:5:1). Проявление—УФ лучамн.

1-[2-Карбметоксифенил(или бензил)]-3-R-3,4-дигидро- β -карболины III. Кипятят 2 часа 0,15 моля амида I в 100 мл абс. толуола в присутствии 40 г хлорокиси фосфора. Растворитель отгоняют, остаток разлагают водой и раствором бикарбоната натрия. Экстрагируют бензолом, бензолные экстракты промывают водой, сушат над сульфатом натрия. Растворитель отгоняют, основание кристаллизуют из эфира. Перекристаллизовывают из смеси спирт—эфир (2:1). ИК спектры, см^{-1} : 1130 (C-O-C-сложного эфира), 1640 (C=N), 1715 (C=O арилового эфира),

3400 (NH индола). Из эфирного раствора получают гидрохлорид, перекристаллизовывают из смеси спирт—эфир (1:1) (табл. 3).

Таблица 2

Аминоспирты II

п	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
				N	Cl	N	Cl	
0	H	35,7	191—192	9,21*	10,98	8,84	11,19	0,64
1	H	45,3	168—169	8,25	10,52	8,46	10,71	0,45
0	CH ₃	54,2	144—145	8,28	10,55	8,46	10,71	0,40
1	CH ₃	37,3	158—159	8,20	10,08	8,12	10,28	0,42

* Найдено %: C 68,59; H 6,44. Вычислено %: C 68,23; H 6,68.

Таблица 3

1-Замещенные 3-R-3,4-дигидро-β-карболины III

п	R	Выход, %	Т. пл., °C (т. пл. гидрохлорида)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
0	H	67,2	153—154 (169—170)	74,52	5,08	8,90	74,58	5,29	9,20
1	H	54,3	195—196 (203—204)	75,26	5,63	8,44	75,43	5,68	8,79
0	CH ₃	59,1	209—210 (217—218)	76,00	6,22	9,15	75,43	5,68	8,79
1	CH ₃	55,5	219—220 (196—197)	75,93	6,00	8,35	75,87	6,06	8,42

1-[Карбметоксифенил(или бензил)]-3-R-1,2,3,4-тетрагидро-β-карболины IV получают по [4]. IV перекристаллизовывают из смеси спирт—эфир (2:1). ИК спектры, см⁻¹: 1143 (C—O—C-сложного эфира), 1715 (C=O арилового эфира), 3200 (NH амина), 3400 (NH индола). ТСХ проводят на пластинке «Silufol» в системе бутанол—уксусная кислота—вода (4:5:1). Проявление—УФ лучами.

Из эфирного раствора получают гидрохлориды, перекристаллизовывают из смеси спирт—эфир (1:1) (табл. 4).

Дигидрогамбиртин Va. К раствору 0,003 моля IV в 5 мл метанола добавляют 1 мл 36% раствора формалина и оставляют на 15 дней при комнатной температуре, добавляют 6 мл разбавленной соляной кислоты (1:1), смесь кипятят в течение 30 мин., растворитель удаляют, остаток—гидрохлорид dl-дигидрогамбиртина перекристаллизовывают из метилового спирта, т. пл. 239—242°. Основание Va получают нейтрализацией метанольного раствора гидрохлорида 10% раствором поташа. Спирт уда-

Таблица 4

1-Замещенные 1,2,3,4-тетрагидро-3R- β -карболины IV

n	R	Выход, %	Т. пл., °C (т. пл. гид- рохлорида)	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
				C	H	N	C	H	N	
0	H	67,6	176—177 (192—193)	75,00	5,92	9,01	74,48	5,92	9,14	0,82
1	H	40,0	178—180 (177—179)	75,44	6,33	9,25	74,97	6,29	8,74	0,80
0	CH ₃	78,9	151—152 (128—129)	75,43	6,69	9,06	74,97	6,29	8,74	0,73
1	CH ₃	34,8	152—153 (169—170)	75,09	6,70	8,80	75,42	6,63	8,37	0,75

ляют в вакууме, остаток экстрагируют хлористым метиленом, сушат, отгоняют растворитель, основание Va перекристаллизовывают из смеси хлористый метилен-циклогексан; полученные кристаллы начинают плавиться при 146—147° и окончательно расплавляются при 178—179°. Вещество растворяют в этилацетате и хроматографируют на колонке с окисью алюминия II степени активности, получают кристаллы с т. пл. 174—175°. ИК спектры, см^{-1} : 1143 (C-O-C сложного эфира), 1710 (C=O арилового эфира), 2690, 2735, 2860 (Больмановские полосы), 3440 (NH индола). ТСХ проводят на пластинке «Silufol» в системе бутанол—уксусная кислота—вода (4:5:1). Проявление—УФ лучами.

Аналоги дигидрогамбиртанина (V6, VI) получают аналогично (табл. V).

Таблица 5

Дигидрогамбиртанин и его аналоги

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f	Т. пл. гидро- хлорида, °C
				C	H	N	C	H	N		
Va	H	65,6	174—175	76,20	5,67	8,24	75,88	6,07	8,43	0,83	239—242
V6	CH ₃	97,1	177—178	75,82	5,95	8,15	76,27	6,40	8,08	0,82	215—216
VIa	H	71,5	178—179	75,40	6,15	8,00	75,45	5,70	8,10	0,70	172—173
VIr	CH ₃	72,3	186—187	76,11	6,49	8,50	75,88	6,07	8,43	0,81	162—163

ԴԻԶԻԴՐՈԳԱՄԲԻՐՏԱՆԻՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՈՐՈՇ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ՈՒ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Լ. Պ. ՍՈԼՈՄՆԱ, Տ. Օ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ Լ. Ա. Ս. ՇԱՏԻՆՅԱՆ

Տրիպտամինների, ֆտալա- և հոմոֆտալաթթուների մոնոմեթիլէսթերների բլորանհիդրիզների փոխադրեցությունից ստացված են ամիդներ, որոնք

վերականգնված են համապատասխան ամինոսպիրտների: Ֆոսֆորի օքսիդների դի ներկայությամբ ամիդների ցիկլիզացիայից ստացված են β -կարբոլինի դիհիդրոածանցյալներ, որոնք նատրիումի բորհիդրիդով վերականգնված են մինչև 1[2-կարբոմետօքսիֆենիլ(բենզիլ)տետրահիդրո- β -կարբոլիններ]: Վերջիններից ֆորմալինի ազդեցությամբ ստացված են դիհիդրոգամբիրտանին և նրա որոշ ածանցյալները:

Հետազոտված են սինթեզված միացությունների սիմպատո- և ադրենոլի-տիկ հատկություններն ու նրանց ազդեցությունը կորոնար արյան հոսքի վրա:

SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL PROPERTIES OF DIHYDROGAMBIRTANIN AND ITS ANALOGUES

E. A. MARKARIAN, L. P. SOLOMINA, T. O. ASSATRIAN and A. S. TSATINIAN

By the condensation of triptamines with the monomethyl esters of phthalic and homophthalic acid chlorides, the corresponding amides have been obtained which have been subsequently reduced with lithium aluminium hydride to aminoalcohols. Cyclization of the amides with phosphorus oxychloride produced dihydro-derivatives of β -carboline which were then reduced with sodium borohydride into[2-carbomethoxyphenyl (or benzyl)-tetrahydro- β -carbolines]. Condensation of the latter with formalin gave dihydrogambirtanin and its derivatives.

The sympatolytic and the adrenolytic properties of the synthesized compounds as well as their influence on the coronary blood flow have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Wenkert, K. Dave, C. T. Gnewuch, P. W. Sprague, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5251 (1968).
2. J. A. Reiser, Tetrah., **26** (8), 1961 (1970).
3. Merlino, R. Mondelli, G. Nasini, M. Hesse, Tetrah., **23**, 3129 (1967).
4. M. Shamma, M. J. Hillman, Tetrah., **27**, 1363 (1971).
5. Э. А. Маркарян, Р. П. Евстигнеева, Н. А., Преображенский, ЖОХ, **31**, 2187 (1961).
6. С. М. Авакян, Бюл. ж. Армении, **21**, (6), 8 (1958).
7. Н. В. Каверина, Фармакол. и токсикол., **21**, 39 (1958).
8. М. В. Березовская, Т. Д. Мельник, Ю. С. Цизин, Хим-фарм. ж., **3**, (9), 13 (1969).
9. L. Reichel, W. Hampel, Z. Chem., **3** (1), 29 (1963); [C. A., **59**, 7470d (1963)].
10. Wegschelder, Ber., **35**, 4330 (1895); [Bellst., **9**, 858].
11. А. Л. Манджоян, Э. А. Маркарян, Л. П. Соломина, Т. М. Мартиросян, ХГС, **1970**, 1670.

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

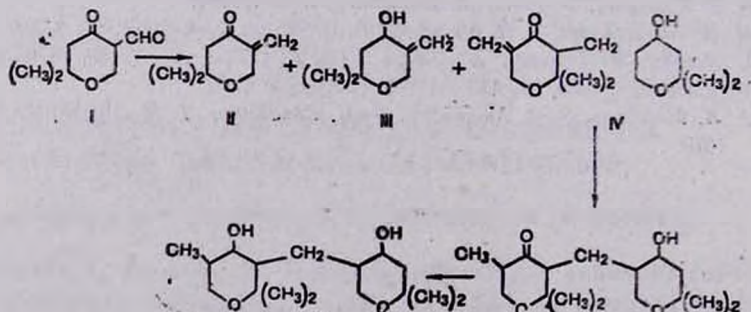
Восстановлением 2,2-диметил-5-формилтетрагидропиран-4-она (II) алюмогидридом лития (АГЛ) при -55 — -60° получают 2,2-диметил-5-метилентетрагидропиран-4-ол (II), 2,2-диметил-5-метилентетрагидропиран-4-ол (III), а также соответствующий им димер IV.

Структуры полученных веществ доказаны восстановлением в эфирные спирты X, гидрированием (II, III, IV) и встречным синтезом.

Ранее нами был синтезирован 2,2-диметил-5-формилтетрагидропиран-4-он и изучены некоторые его превращения [1].

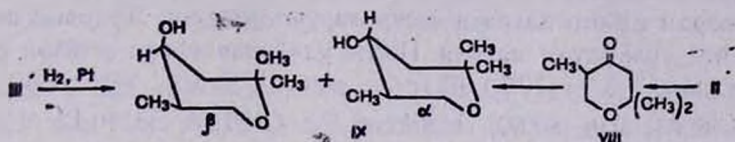
Целью настоящей работы является изучение продуктов гидрирования 2,2-диметил-5-формилтетрагидропиран-4-она (I) АГЛ.

Предполагалось [2], что гидрирование I должно было привести к 2,2-диметил-5-метилентетрагидропиран-4-ону и 2,2-диметил-5-формилдигидропирану, однако при $-55-60^\circ$ образовалась смесь трех продуктов (II, III, IV). Соединения II и III были выделены в виде одной фракции в соотношении 95:5 (ГЖХ). В ИК спектре имеются полосы поглощения в областях $1620, 1720, 3100, 3200-3600\text{ см}^{-1}$, характерные для сопряженной двойной связи, кетовинильной и гидроксильной групп. Дальнейшее восстановление этой фракции (95 II:5 III) приводит исключительно к образованию продукта III, в ИК спектре которого найдены полосы поглощения в областях 3100 и $3200-3600\text{ см}^{-1}$, характерные для винильной и гидроксильной групп. Вторая фракция представляла собой чистый продукт IV, строение которого установлено данными ИК и масс-спектров.



Гидрированием винильной группы (II и IV) Pt-катализатором получены соответственно 2,2,5-триметилтетрагидропиран-4-он (VII) [3] и кетоспирт V, восстановлением V АГЛ—гликоль VI.

Гидрированием III над Pt-катализатором получен 2,2,5-триметилтетрагидропиран-4-ол, который, по данным ГЖХ, является смесью двух эимеров в соотношении 65α: 35β. ГЖХ анализ проводился на хроматографе со стеклянной капиллярной колонкой длиной 50 м и с жидкой фазой—силиконом ХЕ-60 при 150°. Анализ на аналогичной колонке с использованием в качестве жидкой фазы ПЭГ-20000 показал наличие лишь одного вещества.



Для доказательства строения эимерных спиртов пиранон VIII был восстановлен в соответствующие 4-пиранолы IX α, β. Конфигурация полученных спиртов устанавливалась на основании метода их получения [4,5] и данных ГЖХ.

Гидрирование пиранона VIII в системе боргидрид натрия—вода и изопропилатом алюминия приводит преимущественно к образованию спиртов с аксиальной гидроксильной группой, в то время как при восстановлении его в системе литий—жидкий аммиак—этанол образуется исключительно спирт с экваториальной гидроксильной группой. Следует отметить, что в отличие от пиперидолов аналогичной структуры в случае пиранолов IX α, β удерживаемый объем экваториального спирта при ГЖХ анализе на стеклянной колонке с использованием в качестве жидкой фазы силикона ХЕ-60 всегда меньше удерживаемого объема аксиального спирта.

При ТСХ R_f экваториального спирта больше R_f аксиального.

Экспериментальная часть

Восстановление 2,2-диметил-5-формилтетрагидропиран-4-она. К охлажденному до—55—60° раствору эфира, содержащему 4,5 г (0,1 моля) АГЛ в течение часа постепенно добавляют 18,3 г (0,1 моля) 2,2-диметил-5-формилтетрагидропиран-4-она (I). В течение 2 час. температуру реакционной смеси оставляют такой же. Через 12 час. комплекс АГЛ разлагают 60 г льда и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают две фракции: 1) 4,5 г (28%)—смесь 95% 2,2-диметил-5-метилтетрагидропиран-4-она (II) и 5% 2,2-диметил-5-метилэнттетрагидропиран-4-она (III) (ГЖХ), т. кип. 95—97°/6 мм, n_D²⁰ 1,4665, d₄²⁰ 1,0310. MР_D 39,19, выч. 38,13. Найдено %: С 68,00; Н 8,44. C₈H₁₂O₂. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57. 2,4-Динитрофенилгидразон (ДНГГ) II, т. пл. 237° (из

сп.). Найдено %: N 17,41. $C_{14}H_{16}N_4O_5$. Вычислено %: N 17,28. М 320 т/е 2) 6,1 г (21%) димера IV с т. кип. 146—150°/4 мм, n_D^{20} 1,4830. Найдено %: C 68,63; H 9,10. $C_{16}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 68,70; H 9,89. ДНФГ плавится при 258° (из сп.). М 282 т/е. В ИК спектре IV найдены полосы поглощения ν , cm^{-1} : 1720, 3100 C=O и $CH=CH_2$, а также 3200—3600. Найдено %: N 11,89. $C_{22}H_{30}N_4O_7$. Вычислено %: N 12,41.

2,2-Диметил-5-метилтетрагидропиран-4-ол (III). К раствору 200 мл эфира, содержащему 1,1 г (0,03 моля) АГЛ, при 0° постепенно прибавляют 3,5 г (0,03 моля) II в 25 мл эфира. Смесь перемешивают при комнатной температуре 5 час. Комплекс разлагают при охлаждении 20% раствором едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют. Получают 2,5 г (70%) III с т. кип. 72°/2 мм, n_D^{20} 1,4660, d_4^{20} 1,008. MR_D 39,63, выч. 39,00. Найдено %: C 67,18; H 10,13. $C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: C 67,52; H 9,86.

[(2,2,5-Триметилтетрагидропиран-4-ол-3-ил)-2,2-диметилтетрагидропиран-4-ол-3-илметан] (V). 2 г (0,07 моля) IV в спирте гидрируют над Pt-катализатором. После удаления спирта остаток перегоняют. Получено 1,8 г (90,0%) V, т. кип. 120°/2 мм, n_D^{20} 1,4810. Найдено %: C 67,64; H 9,69. $C_{16}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 67,84; H 9,54. ДНФГ, т. пл. 241°. Найдено %: N 12,00. $C_{22}H_{32}N_4O_7$. Вычислено %: N 12,07. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1720, 3200—3600, CO и OH группы.

[(2,2,5-Триметилтетрагидропиран-4-ол-3-ил)-2,2-диметилтетрагидропиран-4-ол-3-илметан] (VI). Из 2,2 г (0,06 моля) АГЛ, 1,8 г (0,06 моля) V аналогично III получают 1,9 г (85,9%) VI с т. кип. 139°/2 мм, n_D^{20} 1,4885. Найдено %: C 67,56; H 10,24. $C_{18}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 67,36; H 10,17. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3200—3600 OH группы.

2,2-Диметил-5-формилдегидропиран (VII). Из 0,042 г (0,001 моля) АГЛ, 7 г (0,041 моля) эфира при —50°, аналогично II, получают 3,5 г (65,9%) VII с т. кип. 76°/3 мм, n_D^{20} 1,4885, d_4^{20} 1,0180, MR_D 38,55, выч. 38,13. Найдено %: C 68,27; H 8,83. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено %: C 68,57; H 8,57. ДНФГ, т. пл. 215—216° (спирт). Найдено %: N 17,39. $C_{14}H_{16}N_4O_5$. Вычислено %: N 17,28.

2,2,5-Триметилтетрагидропиран-4-ол (VIII). 3,5 г (0,03 моля) II гидрируют над Pt-катализатором. Получено 2,5 г (80,0%) VIII, т. кип. 66°/10 мм, n_D^{20} 1,4660, ДНФГ, т. пл. 148° [3].

2,2,5-Триметилтетрагидропиран-4-ол (IX α , β). а) Смесь 2,5 г III (0,02 моля), 50 мл этилового спирта гидрируют в присутствии Pt-катализатора. После отгонки спирта перегонкой получают 2 г (80%) смеси эпимеров IX α , β в процентном соотношении 65 α :35 β с т. кип. 77—78°/3 мм, n_D^{20} 1,4600. R_f 0,67, R_f 0,46 (Al_2O_3 II ст. активности, этилацетат—бензол, 6:4). Найдено %: C 66,62; H 8,11. $C_8H_{16}O_2$. Вычислено %: C 66,64; H 8,17.

б) К раствору 5 г (0,03 моля) пиранона VIII в 200 мл жидкого аммиака и 1 моля абс. спирта добавляют 1,5 г лития. После обесцвечива-

ния раствора аммиак испаряют и к остатку добавляют воду. Органические продукты экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывают водой, высушивают над сульфатом магния. После отгонки растворителя продукт перегоняют. Получают 3,5 г (70%) α -эпимера с т. кип. $71^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4598, d_4^{20} 0,9952. M_{R_D} 39,63, выч. 40,11. R_f 0,67 (этилацетат—бензол, 6:4). Найдено %: С 66,60; Н 8,12.

в) К 5 г (0,03 моля) пиранона VIII в 30 мл воды при 0° добавляют 1 г боргидрида натрия, выдерживают 30 мин., затем оставляют 6 час. при комнатной температуре. Добавляют эфир, продукт высаливают карбонатом калия. Объединенные эфирные вытяжки промывают водой и высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира продукт перегоняют. Получено 3,7 г (74%) смеси эпимеров (30 α :70 β) с т. кип. $74^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,4603.

г) Раствор 5 г (0,04 моля) пиранона VIII, 0,04 моля изопропилаага алюминия в 100 мл сухого изопропилового спирта нагревают на водяной бане так, чтобы в одну минуту отгонялось 5—10 капель дистиллята. После отрицательной пробы на ацетон большую часть изопропилового спирта отгоняют при слегка пониженном давлении. Остаток охлаждают до 40° и гидролизуют соляной кислотой. Маслянистый слой отделяют, промывают водой и перегоняют. Получено 3,2 г (68%) смеси эпимеров (24 α :76 β) с т. кип. $81^{\circ}/4$ мм, n_D^{20} 1,4607.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-5-ՖՈՐՄԻԼՏԵՏՐԱԿԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-4-ՈՆԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Շ. Պ. ՄԱՄԲՐԵՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

2,2-Դիմեթիլ-5-ֆորմիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնը լիթիումի ալյումոնհիդրիդով— $50-60^{\circ}$ վերականգնելիս ստացվում են II և III պրոդուկտները և նրանցից ստացվող IV դիմերը: II և IV վերականգնումը լիթիումի ալյումոնհիդրիդով բերում է III և VI, իսկ II, III և IV հիդրումը Pt կատալիզատորով՝ VIII պիրանոնի երկու էպիմեր սպիրտների (IX) (65 α : 35 β) և գլիկոլի (VII). α , β -էպիմեր սպիրտների IX կառուցվածքն ապացուցված է հանդիպակաց սինթեզներով:

Յույց է տրված, որ գազ-հեղուկային քրոմատոգրաֆիայի ժամանակ β -էպիմերի սպիրտի ազդանշանը դուրս է գալիս ալբելի արագ, քան α -էպիմեր սպիրտինը:

REDUCTION OF 2,2-DIMETHYL-5-FORMYLTETRAHYDRO- PYRAN-4-ONE

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

Reduction of 2,2-dimethyl-5-formyltetrahydropyran-4-one with LiAlH_4 at $-50-60^{\circ}$ produces 2,2-dimethyl-5-methyltetrahydropyran-4-one and

2,2-dimethyl-5-formyldehydropyran and their dimers. Reduction of the first compound with LiAlH_4 and further reduction of the produced compounds platinum catalysis has been extensively studied and their structures determined. Special attention has been paid for the determination of the structures of two epimeric alcohols of 2,2,5-trimethyltetrahydropyran-4-ol and the corresponding pyrane and it has been shown that the chromatographic retention time of the e-epimeric alcohol is shorter than that of the a-epimeric form.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Норавян, Р. Г. Мирзоян, Ш. П. Мамбреян, А. П. Мкртчян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 27, 581 (1974).
2. A. S. Dreiling, J. A. Hartman, Am. Chem. Soc., 75, 939 (1953).
3. И. Н. Назаров, С. С. Бахмутская, Изв. АН СССР, 1947, 205.
4. Э. А. Мистрюков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1826.
5. Г. Т. Катвелян, Э. А. Мистрюков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1809.

ПРОИЗВОДНЫЕ ПТЕРИДИНА

1. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ 6,7-ДИАРИЛПТЕРИДИНОВ

М. А. КАЛДРИКЯН, Г. Г. ДАНАГУЛЯН, А. В. ХЕКОЯН, Ф. Г. АРСЕНЯН
 и А. А. АРОЯН

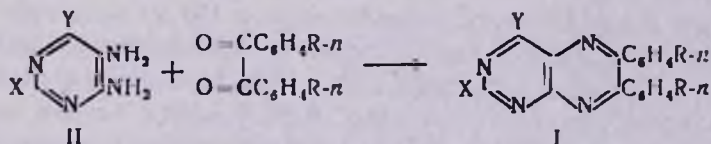
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 IX 1975

Исследовано несколько возможных путей восстановления 2-амино- и 2-метилтио-4-амино-5-нитрозо-6-оксипиримидинов. Показано, что значительным преимуществом обладает методика восстановления гидросульфитом натрия. Циклизацией 4,5-диаминопиримидинов с бензилом и *п*, *п*-дипалкоксибензилами синтезированы 2-амино(метилтио)-4-окси-6,7-диарилптеридины. 2-Амино-4-окси-6,7-дифенилптеридин переведен в 4-хлорпроизводное. Изучены реакции нуклеофильного замещения последнего.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

В продолжение исследований в области производных пиримидина нами предпринят синтез ряда соединений с конденсированной пиримидино-пиразининовой системой I по схеме.



Исходным веществом для получения II является этиловый эфир циануксусной кислоты, циклизация которого с гуанидином и тиомочевинной приводит к образованию 2,4-диамино- и 2-метилтио-4-амино-6-оксипиримидинов [1,2]. Нитрозирование последних проведено нитритом натрия в кислой среде [3]. С целью разработки наиболее приемлемого способа получения II исследовано несколько возможных путей восстановления нитрозопиримидинов. Восстановление 5-нитрозопиримидинов не удалось провести в условиях, описанных в [4], действием сульфида натрия, а также гидрированием в автоклаве в присутствии катализатора (никель на окиси хрома). Попытка восстановления 5-нитрозопиримидинов цинковой пылью в среде уксусной или соляной кислот [5] с дальнейшим осаждением серной кислотой привела к II с 30—40% выходом. Оказалось, что значительным преимуществом обладает метод восстановления гидросульфитом натрия [3,6], позволивший получить с 70—80% выходами II в виде бисульфитной и солянокислой солей. Симметричные *п*, *п*-

диалкоксибензилы получены окислением соответствующих бензоинов медным купоросом в среде водного пиридина [7]. Сплавление сульфата II ($X=NH_2$, $Y=OH$) с бензилом при 120° [8] не увенчалось успехом. Нагреванием сульфата II ($X=NH_2$, $Y=OH$) с бензилом в среде водного диоксана удалось получить I лишь с 15% выходом. Применение бисульфитной или солянокислой солей II привело к повышению выхода I до 70—82,5%. 2-Амино-4-окси-6,7-дифенилптеридин (I, $R=H$, $X=NH_2$, $Y=OH$) нагреванием с избытком пятихлористого фосфора в свежеперегнанной хлорокиси фосфора переведен в 4-хлорпроизводное.

Исследовано нуклеофильное замещение последнего алколятом, гидратом гидразина и вторичными аминами. Структуры всех синтезированных соединений подтверждены соответствующими молекулярными пиками на масс-спектре.

Токсичность и противоопухолевые свойства представленных в табл. 2 производных птеридина изучались по методике [9]. Большинство из них подавляет рост саркомы 180 на 30—59%, а активность 2-амино-4-пиридино-6,7-дифенилптеридина на этом штамме достигает до 80% торможения. В отношении саркомы 45 и асцитной карциномы Эрлиха изученные препараты активности не проявляют.

Экспериментальная часть

Масс-спектры I сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 50 эв. Температура напуска 250—300°.

Бисульфитная соль 2-амино(метилтио)-4,5-диамино-6-оксипириимидина. Суспензию 8 г (0,125 г-ат) цинковой пыли в 150 мл воды при перемешивании и охлаждении льдом насыщают сернистым газом. После полного растворения цинка добавляют 13,8 г (0,25 моля) Na_2CO_3 в 150 мл воды, отсасывают. Фильтрат—раствор гидросульфита натрия, прибавляют к 0,032 моля соответствующего 2-амино(метилтио)-4-амино-5-нитрозо-6-оксипириимидина и смесь нагревают на водяной бане при перемешивании до полного обесцвечивания. По охлаждении отсасывают осадок бисульфитной соли пириимидина, промывают водой и ацетоном. Выход 2,4,5-триамино-6-оксипириимидин- $NaHSO_3$ —73,9%, т. пл. $>350^\circ$. Выход 2-метилтио-4-5-диамино-6-оксипириимидин- $NaHSO_3$ —61,3%, т. пл. $>350^\circ$.

Гидрохлорид 2-амино(метилтио)-4,5-диамино-6-оксипириимидина. Смесь 0,03 моля бисульфитной соли II и 40 мл конц. HCl при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 1 часа. Гидрохлорид 4,5-диаминопириимидина II отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают ацетоном и высушивают в вакуум-экзикаторе. Выход гидрохлорида II ($X=NH_2$) 78,7%, т. пл. $>350^\circ$. Найдено %: С 27,47; Н 4,83; N 39,67. $C_4H_8ClN_5O$. Вычислено %: С 27,04; Н 4,51; N 39,43. Выход гидрохлорида II ($X=SCH_3$) 71,7%, т. пл. $>350^\circ$. Найдено %: С 21,23; Н 3,56; N 19,58. $C_5H_9ClN_4OS$. Вычислено %: С 21,51; Н 3,25; N 20,07.

6,7-Диарилптеридины I. А. Смесь 0,01 моля бисульфитной соли II, 0,1 моля соответствующего бензила, 50 мл 60% ледяной уксусной кислоты и 5 мл спирта кипятят 3 часа. Добавляют 200 мл воды, выпавшие желтые кристаллы отфильтровывают, промывают ацетоном и перекристаллизуют из 50% уксусной кислоты (табл. 1).

Б. К раствору 0,01 моля гидрохлорида II и I, 68 г (0,02 моля) бикарбоната натрия в 100 мл воды приливают 0,01 моля бензила в 30 мл горячего диоксана. Смесь нагревают 10 час. Сырой продукт отфильтровывают и промывают ацетоном. Данные элементного анализа и масс-спектра соответствуют данным веществ, полученных по способу А.

Таблица 1

2-Амино(метилтио)-4-окси-6,7-диарилптеридины I*

X	R	Выход, %	А н а л и з, %							
			C		H		N		S	
			най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH ₃ S	H	74,7	65,58	65,90	4,32	4,05	15,96	16,18	9,04	9,25
CH ₃ S	OCH ₃	70,0	62,31	62,07	4,58	4,43	13,45	13,79	7,60	7,88
NH ₂	H	82,5	68,13	68,58	4,41	4,13	22,22	22,32		
NH ₂	OCH ₃	73,0	63,70	64,00	4,17	4,53	18,67	18,47		
NH ₂	OC ₂ H ₅	74,6	65,17	65,11	5,48	5,21	17,23	17,37		

* Т. пл. всех соединений <350°.

2-Амино-4-хлор-6,7-дифенилптеридин. Смесь 1,58 г (0,005 моля) I (X=NH₂, Y=OH, R=H), 8,3 г (0,04 моля) PCl₅ и 40 мл POCl₃ нагревают при 110° 7—8 час. Отгоняют избыток POCl₃. К остатку добавляют ледяную воду. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и перекристаллизуют из хлороформа. Выход 1,2 г (71%), т. разл. 338—336°. Найдено %: Cl 10,31. C₁₈H₁₂ClN₅. Вычислено %: Cl 10,61.

2-Амино-4-этокси-6,7-дифенилптеридин. К этилату натрия, приготовленному из 0,1 г (0,0045 г-ат) натрия и 60 мл абс. этанола, добавляют 0,77 г (2,3 ммоль) 2-амино-4-хлор-6,7-дифенилптеридина. Смесь кипятят 4—5 час. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизуют из спирта (табл. 2).

2-Амино-4-замещенные амино-6,7-дифенилптеридины. Смесь 1 г (3 ммоль) 2-амино-4-хлор-6,7-дифенилптеридина, 6 ммоль соответствующего вторичного амина и 50 мл диоксана кипятят 7 час. По окончании добавляют воду. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизуют из диметилформамида (табл. 2).

2-Амино-4-гидразино-6,7-дифенилптеридин. Смесь 1 г (3 ммоль) I (X=NH₂, Y=Cl, R=H), 0,33 г (6 ммоль) гидрата гидразина и 60 мл спирта нагревают на водяной бане 7 час. Добавляют воду, осадок отфильтровывают и промывают водой (табл. 2).

Таблица 2

2-Амино-4-замещенные-6,7-дифенилптеридины I

Y	Выход, %	Т. разл., °C	А н а л и з, %					
			C		H		N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
OC ₂ H ₅	50,7	384—386	69,53	70,00	4,77	4,93	20,13	20,41
N(CH ₃) ₂	70,5	366—368	70,67	70,22	5,49	5,29	24,077	24,50
N(C ₂ H ₅) ₂	65,0	380—382	70,98	71,32	5,67	5,98	22,06	22,68
NC ₂ H ₁₀	48,7	400—403	72,17	72,25	6,04	5,79	22,16	21,95
NHNH ₂	45,6	415—417	65,51	65,65	4,80	4,56	29,49	29,95

ՊՏԵՐԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

1. ՄԻ ՔԱՆԻ ՏՆՂԱԿԱԼՎԱԾ 6,7-ԴԻԱՐԻԼՊՏԵՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Գ. Հ. ԴԱՆԱԴՈՒԼՅԱՆ, Ա. Վ. ԽԵԿՈՅԱՆ,
Ֆ. Գ. ԱՐՍԵՆՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

4,5-Դիամինապիրիմիդինների և համապատասխան բենզիլների փոխազդմամբ սինթեզված են 2,4-տեղակալված-6,7-դիարիլպտերիդիններ: 2-Ամինո-4-օքսի-6,7-դիֆենիլպտերիդինից ֆոսֆորի պենտաքլորիդի և ֆոսֆորի օքսիքլորիդի ազդեցությամբ ստացված է համապատասխան 4-քլորածանցյալը և ուսումնասիրված է նրա տեղակալման ռեակցիաներն ալկիլհոլատի, հիդրազինհիդրատի և երկրորդային ամինների հետ:

PTERIDINE DERIVATIVES

1. SYNTHESIS OF SOME SUBSTITUTED 6,7-DIARYLPTERIDINES

M. H. KALDRIKIAN, G. H. DANAGULIAN, A. V. KHEKOYAN,
F. G. ARSENIAN and H. A. HAROYAN

By condensing 4,5-diaminopyrimidines with benzyl and *p,p*-dialkoxybenzyls, the corresponding 2-amino(methylthio)-4-hydroxy-6,7-diarylpteridines have been synthesized. 2-Amino-4-hydroxy-6,7-diphenylpteridine has been converted into its 4-chloro derivative by the action of phosphorus oxychloride. The nucleophilic substitution reactions of the obtained 4-chloro derivative with sodium ethoxide, hydrazine hydrate and secondary amines has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., 4, 1953, стр. 149.
2. Синтезы гетероцикл. соед., Ереван, 5, 1960, стр. 32.
3. Org. synthesis, New York, 37, 1957, 15.
4. D. Szlompek-Neslerub, L. Znogek, P. Kuzlmerezak, *Przemysl chem.*, 42, 226 (1963); [C. A., 60, 4144d (1964)].
5. A. Kostolansky, J. Mokry, *Chim. Zvesti.* 10, 170 (1956); [C. A., 50, 15546e (1956)].
6. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, М., 1947, стр. 365.
7. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., 1, 1949, стр. 83.
8. A. Bartho, M. Bentler, *Ann.*, 570, 139 (1950).
9. В. А. Чернов, Методы экспериментальной химиотерапии, Медгиз, М., 1959, стр. 294.

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

ОСНОВАНИЯ ИНДОЛОПИРИДОАЗЕПИНОВОГО СТРОЕНИЯ

А. Г. ТЕРЗЯН, Л. А. МАНУЧАРОВА и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

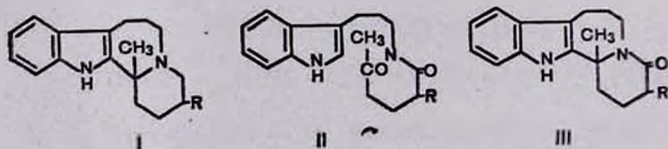
Поступило 11 IX 1975

Описан синтез 3-алкил-13b-метил-1,2,3,4,6,7,8,13-октагидро-13bH-индоло(2,3-с)пиридо(1,2-а)азепинов.

Табл. 3, библи. ссылок 1.

Ранее был описан синтез 13b-метил-1,2,3,4,6,7,8,13-октагидро-13bH-индоло(2,3-с)пиридо(1,2-а)азепина и его 3-метилгомолога [1]. С целью изучения их фармакологических свойств в настоящем сообщении описывается синтез новых оснований I этого ряда, полученных по схеме работы [1].

Конденсации γ -(индоллил-3)пропиламина с α -алкил- γ -ацетилмасляных кислот в гомотриптамиды II проводилась кипячением бензольных растворов эквимольных количеств компонентов. Гомотриптамиды циклизовались в лактамы III кипячением их этанольных растворов, содержащих небольшое количество концентрированной соляной кислоты.



Строение лактамов подтверждено ИК спектрами и отрицательной цветной реакцией Эрлиха. Лактамы восстановлены в основания I алюмогидридом лития (АГЛ) в эфирно-тетрагидрофурановом растворе. Строение I подтверждено с помощью спектров ПМР, в которых обнаружен сигнал протонов ангулярной метильной группы при C-13b и отсутствует сигнал протона при α -углеродном атоме индольного ядра. Основания I охарактеризованы в виде гидрохлоридов. Основания I (R =алкил) содержат два центра ассиметрии (C-3 и C-13b). Тонкослойная хроматография показала, что все они образуются в виде двух диастереомеров.

В ИК спектрах оснований I в области 2700—2800 см^{-1} обнаружены больмановские полосы поглощения, которые дают основание предпо-

жить *транс*-сочленение пиридоазеинового фрагмента в одном или обоих диастереомерах.

Биологическое испытание гидрохлоридов I показало, что они обладают слабо выраженным возбуждающим действием на ЦНС.

Экспериментальная часть

Гомотриптамиды α-алкил-γ-ацетилмасляных кислот II. Раствор 4,35 г (0,025 моля) гомотриптамина в 100 мл сухого бензола кипятили с обратным холодильником, соединенным с колбой через водоотделитель, до полного удаления влаги, затем прибавляли 0,025 моля ε-нолактона и смесь кипятили 1,5 часа. Триптамиды выделялись в виде масел или полукристаллических осадков. От реакционной смеси полностью отгоняли бензол, остаток растворялся в хлороформе, раствор последовательно промывали разбавленной щелочью, водой, разбавленной соляной кислотой, снова водой и высушивали над сульфатом магния. Концентрированный раствор пропускали через окись алюминия. После отгонки растворителя остаток выдерживали в вакуум-эксикаторе, затем растирали с эфиром или петролейным эфиром до кристаллизации (табл. 1).

ИК спектр, ν , см^{-1} : C=O 1720, C=O амид. 1645—1670, NH 3280—3320.

Таблица 1

Гомотриптамиды II

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
			C	H	N	C	H	N	
C ₂ H ₅	94,9	71—72	72,46	8,15	8,65	72,61	8,28	8,91	0,54
C ₃ H ₇	99,1	89—92	73,23	8,45	8,21	73,17	8,53	8,53	0,59
C ₄ H ₉	92,8	75—79	74,23	8,13	8,11	73,68	8,77	8,18	0,57

* Хлороформ : ацетон = 8,5 : 1,5.

3-Алкил-4-оксо-13в-метил-1,2,3,4,6,7,8,13-октагидро-13вН-индоло (2,3-а)пиридо(1,2-а)азепины III. Смесь 0,01 моля гомотриптамида, 2 мл соляной кислоты и 125 мл этанола кипятили 24 часа. Часть этанола отгоняли, выпавшие из охлажденного раствора кристаллы лактама III отфильтровывали. Фильтрат при перемешивании выливали в воду, выделялась основная масса продукта, окрашенная в светло-розовый цвет. Кристаллы тетрациклического лактама после фильтрации промывали водой, высушивали и перекристаллизовывали из спирта (с углем). Лактамы не давали окрашивания с солянокислым раствором *п*-диметиламинобензальдегида (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : C=O амидн. 1640, NH 3280.

Таблица 2

Лактамы III

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
			C	H	N	C	H	N	
C ₂ H ₅	51,8	224—226	77,00	7,45	10,08	77,03	8,10	9,46	0,86
C ₃ H ₇	88,1	188—192	77,08	8,28	8,58	77,41	8,58	9,03	0,89
C ₄ H ₉	62,3	216—217	77,60	8,11	8,46	77,77	8,64	8,64	0,87

* Хлороформ : ацетон = 8,5 : 1,5.

3-Алкил-13в-метил-1,2,3,4,6,7,8,13-октагидро-13вН-индоло(2,3-с)пиридо(1,2-а)азепины I. К раствору 3,8 г (0,1 моля) АГЛ в 100 мл сухого эфира при перемешивании прибавляли 0,02 моля лактама в 200 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь при перемешивании кипятили 16—18 час., затем охлаждали и разлагали осторожным прибавлением 10% раствора едкого натра. Раствор декантировали, осадок несколько раз промывали эфиром, тетрагидрофураном, из соединенного эфирно-тетрагидрофуранового раствора отгоняли растворители, после чего остаток растворялся в эфире. Эфирный раствор обрабатывали разбавленной соляной кислотой, кислый раствор промывали эфиром, подщелачивали едким кали и вновь обрабатывали эфиром. От высушенного над едким кали раствора отгоняли большую часть эфира, сконцентрированный раствор очищали пропуская через фильтр с окисью алюминия. После полного удаления эфира основания I получались в виде желтоватых густых масел, образующих кристаллические гидрохлориды (табл. 3).

ИК спектр, ν , см⁻¹: NH 3430—3485, больмановские полосы 2700—2800.

Таблица 3

Основания

I R	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида, °C	R _f	Т. пл. йодметилата, °C
		C	H	N	C	H	N			
C ₂ H ₅	89,5	80,61	9,32	10,36	80,85	9,22	9,93	219—220	0,84/0,73	177—178,5
C ₃ H ₇	61,6	81,51	10,0	9,39	81,08	9,46	9,46	235—238	0,86/0,43	151—153
C ₄ H ₉	73,0	81,24	9,79	8,73	81,29	9,68	9,03	157—159	0,84/0,57	164—165

* Даны значения R_f обоих стереоизомеров; хлороформ : ацетон = 8 : 1.

ԻՆԴՈԼԻ ԱՆԱԼՑՅԱԼՆԵՐ

3-ԱԼԿԻԼ-13b-ՄԵԹԻԼ-1,2,3,4,6,7,8,13-ՕԿՏԱԷԴՐՈԼ-13bH-ԻՆԴՈԼԱ
(2,3-c) ՊԻՐԻԴՈԼ(1,2-a) ԱԶԵՊԻՆՆԵՐ

Ա. Գ. ԹԵՐԶԻԱՆ, Լ. Ա. ՄԱՆՈՒՉԱՐՈՎԱ և Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍԻԱՆ

Սինթեզված են մի քանի տեղակալված օկտահիդրոինդոլա -(2,3c)պիրիդա(1,2-a)ազեպիններ, նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայի տվյալները հիմք են տալիս ասելու, որ այդ միացությունները կարող են լինել երկու ստերեո-մերների խառնուրդներ:

Սինթեզված նյութերի աղերի դեղաբանական ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ նրանք օժտված են թույլ զրգռող ազդեցությամբ:

INDOLE DERIVATIVES

3-ALKYL-13b-METHYL-1,2,3,4,6,7,8,13-OCTAHYDRO-13bH-INDOLO-(2,3-c)-
PYRIDO(1,2-a) AZEPINES

A. G. TERZIAN, L. A. MANUCHAROVA and G. T. TATEVOSSIAN

Several substituted octahydroindolo(2,2-c)pyrido(1,2-a)azepines have been synthesized. Thin-layer chromatography has shown the presence of two picks, on the basis of which it may be said that these compounds are mixtures of two stereomers. Pharmacological investigations of the salts of the synthesized compounds showed that they possess weak stimulating action on CNS.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Терзян, С. П. Авакян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 24, 509 (1971).

ИНГИБИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНОМ ω -ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

Н. Г. КАРАПЕТЯН, А. Н. ЛЮБИМОВА, А. С. ТАРХАНЫН, М. А. ОСИПОВА
 и С. Л. СОСИИ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов,
 Ереван

Поступило 3 IV 1975

Изучено ингибирующее действие ферроцена на процесс α - и ω -полимеризации хлоропрена в статических условиях при 25 и 60°C. Установлена оптимальная доза ингибитора. Определена растворимость ферроцена в хлоропрене в зависимости от температуры.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Один из видов полимеров хлоропрена— ω -полимер, представляет собой структурный полимер нелинейного характера, отличающийся быстрым автокаталитическим ростом в среде хлоропрена [1—4].

ω -Полимер—крайне нежелательное образование в процессе ректификации хлоропрена. Большая скорость его роста приводит к забивке аппаратуры и коммуникаций, к вынужденным частым остановкам промышленных колонн и нестандартности хлоропрена.

Ингибиторами ω -полимеризации хлоропрена могут быть как вещества, имеющие радикальную природу [5,6], так и вещества, молекулы которых при определенных условиях диссоциируют на радикалы или ионы, способные реагировать с радикалами цепи [7].

Поиск эффективных способов ингибирования образования и роста ω -полимера остается актуальным, так как описанные в литературе и применяемые на практике ингибиторы не лишены недостатков.

В этом аспекте представляет интерес ферроцен [8].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Определение стабилизирующего действия ферроцена на процесс линейной и омега полимеризации хлоропрена проводилось в статических условиях при 20—25° в закрытых конических колбах и в динамических условиях при 60—65° в круглодонных колбах с обратным холодильником.

В обоих случаях омега-полимеризация хлоропрена инициировалась затравками ω -полимера определенного веса ($0,2 \pm 0,001$ г). Концентра-

ция ферроцена варьировалась от 0,01 до 0,5% на взятый хлоропрен. Одновременно ставились контрольные опыты без стабилизатора.

Прирост ω -полимера определяется весовым путем через определенный промежуток времени. Для этого затравки ω -полимера извлекались из содержимого колбы, промывались свежим хлоропреном, сушились в вакууме при 20—25°, взвешивались и снова погружались в испытываемую среду. Одновременно определялось содержание α -полимера осаждением из раствора спиртом.

В работе использовали технический и перекристаллизованный ферроцен.

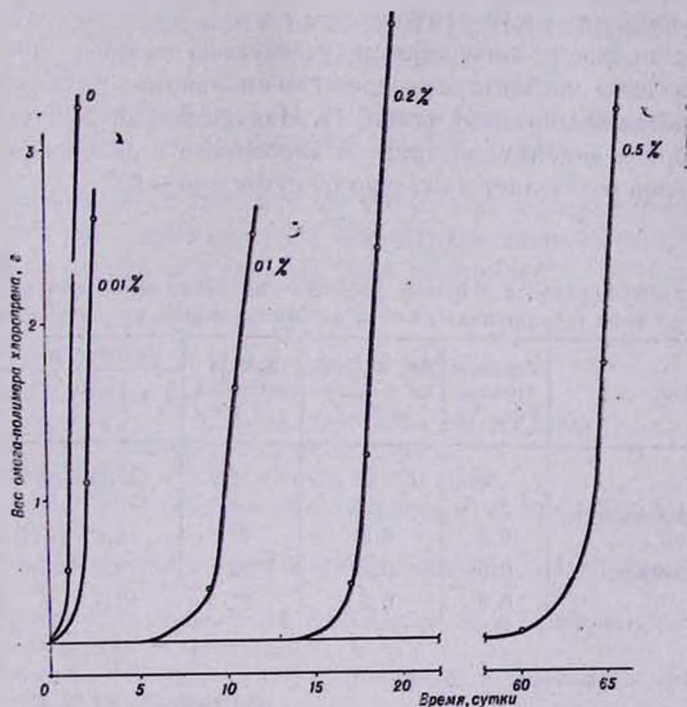


Рис. Рост ω -полимера хлоропрена в зависимости от концентрации ферроцена при 25°C.

Как видно из рисунка, при 20—25° удовлетворительное ингибирующее действие проявляется при концентрации ферроцена не менее 0,1%. В растворах с концентрацией ферроцена 0,1% затравки ω -полимера не изменялись в вес примерно в течение 6 суток, спустя же 8 суток вес их увеличился вдвое, при этом α -полимер составлял 5%. В контрольной пробе без ферроцена спустя 2 суток вес затравок ω -полимера увеличился с 0,2 до 3,5 г, а содержание α -полимера в хлоропрене составило 12%.

Концентрация ферроцена 0,2% ингибировала рост α -полимера в течение 15 суток, а 0,5% — 60 суток. Только по истечении этого времени наблюдалось незначительное увеличение веса затравок ω -полимера на 10%, при этом содержание линейного полимера составляло 15%.

Кипячение исследуемых проб при 60—65° показало, что в этих условиях удовлетворительное ингибирующее действие ферроцена проявляется при более высоких концентрациях, не менее 0,2%. В растворах с концентрацией 0,2% увеличения веса затравок не наблюдалось в течение 30 час., при этом получалось примерно 20% α -полимера. В растворах с концентрацией ферроцена 0,5% затравки ω -полимера не изменялись в весе в течение 70 час., при этом в α -полимер превратилось 60% хлоропрена.

Было установлено, что стабилизирующее действие перекристаллизованного ферроцена превышает стабилизирующее действие технического ферроцена примерно на 10—15%.

Ферроцен по своему ингибирующему действию подобен применяемым в производстве ингибиторам—древесно-смоляному антиполимеризатору и нитрозодифениламину (табл. 1). Индукционный период торможения линейной и ω -полимеризации в хлоропрене с дозировкой 0,5% этих ингибиторов составляет примерно 60 суток при $\sim 25^\circ$.

Таблица 1

Сравнительное ингибирующее действие древесно-смоляного антиполимеризатора, нитрозодифениламина и ферроцена на α - и ω -полимеризации хлоропрена при 25°

Ингибитор	Концентрация, вес. %	Вес затравки ω -полимера, г	Время выдержки, сутки	Количество полимера	
				α -полимер, %	ω -полимер, г
—	—	0,2	1	37,0	0,87
Древесно-смоляной антиполимеризатор	0,5	0,2	62	9,8	0,27
Нитрозодифениламин	0,5	0,2	62	9,8	0,24
Ферроцен	0,2	0,2	62	10,5	0,21

Таблица 2

Растворимость ферроцена в хлоропрене в зависимости от температуры

Температура, °C	Растворимость ферроцена в хлоропрене, вес. %	
	перекристаллизованный ферроцен	технический ферроцен
—15	5,0	4,7
0	7,4	6,7
20	10,7	9,7

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՕՄԵԴԱ-ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԳԵԼԱԿՈՒՄԸ ՖԵՐՈԶԵՆՈՎ

Ն. Դ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ն. ԼՅՈՒԻՄՈՎԱ, Ա. Ս. ԽԱՐԽԱՆԻԱՆ,
Մ. Ա. ՕՍԻՊՈՎԱ և Ս. Լ. ՍՈՍԻՆ

Ուսումնասիրված է քլորոպրենի ալֆա- և օմեգա-պոլիմերացման վրա ֆերոզենի արգելակող ազդեցությունը 25 և 60°-ում ստատիկ պայմաններում: Պարզված է արգելակի օպտիմալ բանակը: Որոշված է քլորոպրենի մեջ ֆերոզենի լուծելիության կախվածությունը ջերմաստիճանից:

INHIBITION OF ω -POLYMERIZATION OF CHLOROPRENE
BY FERROZENE

N. G. KARAPETIAN, A. N. LYUBIMOVA, A. S. TARKHANIAN,
M. A. OSSIPOVA and S. Z. SOSSIN

The inhibition of ferrozene on the α - and ω -polymerization of chloroprene in static conditions at 25 and 60° has been studied and optimal concentration of the inhibitor has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Приведников, С. С. Медведев, ДАН СССР, 103, 461 (1965).
2. В. А. Казин, В. А. Кабанов, ЖОХ, 28, 52 (1958).
3. J. W. Brettenbach, O. F. Olaj, Chimia, 22, 157 (1958).
4. Մ. Ս. Бошняков, Р. К. Демирчян, А. С. Мирзоян, Г. Г. Минуцарян, Арм. хим. ж., 26, 1034 (1973).
5. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксилистые радикалы, Изд. «Химия», М., 1970, стр. 97.
6. М. Б. Нейман, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Э. Г. Розанцев, Высокотемп. соед., 8, 1237 (1966).
7. А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, А. Т. Погосян, К. А. Барсегян, Сб. рефератов НИР, серия 03, № 11, 079, 22 (1969).
8. Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, М. А. Осипова, Л. Н. Сафарян, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Авт. свид. СССР, 396310, Бюлл. изобр. № 36 (1973).
9. А. Н. Несмеянов, Е. Г. Перевалов, Усп. хим., 27, 3 (1958).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.127.952+547.12.333

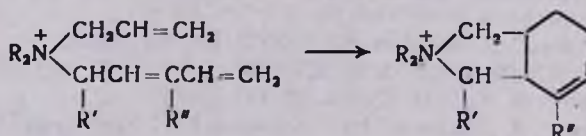
КИНЕТИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ
 ДИАЛКИЛАЛЛИЛ (ПРОПАРГИЛ)-2,4-АЛКАДИЕНИЛАММОНИЯ

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

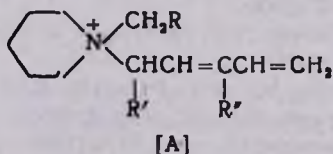
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 X 1975

Нами было показано, что для внутримолекулярной циклизации солей четырехзамещенного аммония, содержащих наряду с группой аллильного или пропаргильного типа метилзамещенную 2,4-пентадиенильную группу, требуется более длительное нагревание [1], чем для их аналогов, содержащих незамещенную 2,4-пентадиенильную группу [2].



Настоящее исследование посвящено кинетике циклизации указанных солей общей формулы А с целью количественной оценки влияния метильного заместителя.



$\text{R}=\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{C}\equiv\text{CH}$ R' и $\text{R}''=\text{H}$, CH_3 .

Кинетика циклизации изучалась спектрофотометрическим методом на СФ-4А в водной среде при длине волны 230—235 нм, соответствующей максимальной разности поглощения исходной и циклизованной солей [3].

Константа скорости вычислялась с графиков $[-\lg(D_t - D_\infty)] - (t)$ и по уравнению

$$K = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{D_0 - D_\infty}{D_t - D_\infty}$$

где D_0 , D_t , D_∞ — начальная, текущая и конечная оптические плотности.

Результаты, приведенные в таблице, свидетельствуют об отрицательном влиянии метильного заместителя в положениях 1 и 3 диеновой группы. Особенно заметно это у солей, содержащих в качестве «диенофильной» пропаргильную группу.

Таблица

Константы скорости циклизации аллил(пропаргил)-2,4-алкадиенил-пиперидиниевых солей в воде при 85°

Исходная соль	$10^3 \cdot k, \text{ мин}^{-1}$	
	R	
	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
$(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,57	22,10
$(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	0,22	0,84
$(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	0,31	1,30

Эти результаты противоречат литературным данным, согласно которым, в межмолекулярных реакциях Дильса-Альдера активность диеновой группы увеличивается при введении метильного заместителя [4].

Наблюдаемое нами уменьшение скорости реакции при введении метильного заместителя в «диеновую» группу можно объяснить пространственными затруднениями, возникающими при внутримолекулярном процессе.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 10, 2082 (1974).
2. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, ЖОрХ, 9, 1156 (1973).
3. Г. О. Торосян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 27, 752 (1974).
4. E. J. Wut, G. T. Lester, G. A. Ropp, J. Am. Chem. Soc., 78, 2101 (1956).

КИНЕТИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

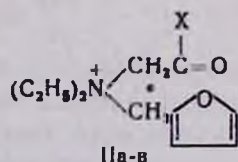
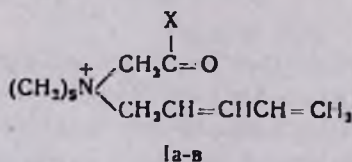
К. Ц. ТАГМАЗЯН, Г. О. ТОРОСЯН, Р. С. МКРТЧЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 X 1975

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2,4-пентадиеной (фурфурильной) группой фенацильную, ацетонильную или карбметоксиметильную группы, циклизуются при продолжительном нагревании их растворов в диметилформамиде (воде) с образованием оксопроизводных ди- и тетрагидронэониндолия [1,2].

Настоящая работа посвящена определению констант скоростей циклизации четвертичных аммониевых солей Ia-в и IIa-в с целью количественной оценки влияния заместителей у карбонильной группы на скорость циклизации.



X = CH₃ (a), C₆H₅ (б), OCH₃ (в).

В таблице приведены константы скорости, определенные спектрофотометрическим методом [3], а также константы скорости циклизации аллильных аналогов.

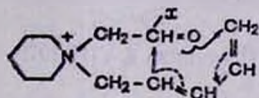
Таблица
Константы скорости циклизации солей Ia-в при 85° и IIa-в при 83° в воде

Исходная соль	10 ³ · K, мин ⁻¹			
	R			
	CH=CH ₂ *	C-CH ₃ O	C-C ₆ H ₅ O	C-OCH ₃ O
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ - \text{CH}_2\text{R}$ $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	0,57	1,00	1,38	очень медленно
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+ - \text{CH}_2\text{R}$ $\text{CH}_2 - \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	5,99	0,025	0,54	очень медленно

* Приводятся из [1, 2] для сравнения.

Как видно из этих данных, скорость циклизации солей Ia и Ib превышает таковую аллильных аналогов. Обратная картина наблюдается в случае солей IIa и IIб, что, по-видимому, может быть объяснено существованием в переходном состоянии дополнительных Р-Р взаимодействий между исподеленными парами электронов кислородных атомов фурфурильной и карбонильной групп. Метоксиловый заместитель (Iв, IIв) в обоих типах солей отрицательно влияет на скорость циклизации.

Полученные результаты говорят в пользу циклизации как внутримолекулярного синхронного процесса, движущей силой которого является нуклеофильная атака по углеродному атому карбонильной группы.



ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабяян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, Арм. хим. ж., 27, 485 (1974).
2. К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, А. Т. Бабяян, ЖОРХ, 10, 1642 (1974).
3. Г. О. Торосян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабяян, Арм. хим. ж., 27, 752 (1974).
4. А. Т. Бабяян, К. Ц. Тагмазян, А. И. Иоффе, Р. С. Мкртчян, Г. О. Торосян, ДАН Арм. ССР, 58, 275 (1974).

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β , γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXIX. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,4-ДИАЛКИЛАМИНО-2-АЛКЕНОВ

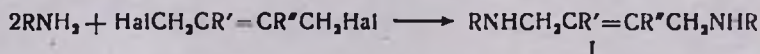
Н. Г. НОНЕЗЯН, Н. М. ДАВТЯН, С. А. ОГАНЕСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов,
 Ереван

Поступило 8 VIII 1975

Взаимодействие *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов с первичными аминами в зависимости от условий реакции приводит либо к сшитым полимерам [1], либо к линейно-растворимым олигомерным полиаминам [2]. При этом ожидаемые диамины вовсе не образуются или получают с низкими выходами.

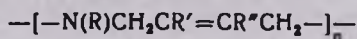
С целью синтеза 1,4-диалкиламино-2-алкенов нами изучено взаимодействие *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов с первичными аминами при соотношениях амина к галогениду 20—5:1. Установлено, что в зависимости от условий и соотношения реагентов можно направить реакцию в основном в сторону образования 1,4-диалкиламино-2-алкенов I (табл.).



В качестве побочных продуктов в отдельных случаях нами выделены также и более высококипящие амины (10%), которые, по данным элементного анализа и титрации, являются триаминами строения



Кроме этого, уменьшением отношения амин: галогенид были получены олигомерные полиамины строения



Экспериментальная часть

1,4-Диметиламино-2-алкены. К 0,1 моля охлажденного до -15° метиламина при непрерывном перемешивании медленно прикапывается 0,05 моля *транс*-1,4-дигалоген-2-алкена. Через 8 час. температура реакционной смеси повышается до комнатной. На следующий день подщелочением получены продукты реакции (табл.). В случае 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена получен также с 12% выходом триамин с т. кип. $160-163^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5118, d_4^{20} 1,0953. Найдено %: N 16,29. $C_{11}H_{21}Cl_2N_3$. Вычислено %: N 15,79. М по титрации 270, вычислено 266.

1,4-Диалкиламино-2-алкены I

Таблица

R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁸	N, %		M	
							найдено	вычислено	по титр.	вычислено
CH ₃	H	H	82,4	177—178/680	1,4661	0,8673	24,05	24,56	116	114
CH ₃	H	CH ₃	46,8	62—63/7	1,4709	0,8946	21,36	21,87	130	128
CH ₃	H	Cl	45,7	68—69/1	1,4875	1,0362	18,67	18,80	150	148,5
CH ₃	Cl	Cl	46,0	78—80/3	1,1888	1,5072	15,25	15,30	188	183
вт. C ₄ H ₉	H	H	72,0	105/3	1,4575	0,84	13,97	14,14	200	198
вт. C ₄ H ₉	H	CH ₃	64,0	102—104/2	1,4594	0,8401	13,00	13,20	214	212
вт. C ₄ H ₉	H	Cl	73,4	106—108/1,5	1,4711	0,9425	12,00	12,04	234	232,5
вт. C ₄ H ₉	Cl	Cl	80,0	115—116/1,5	1,4815	1,0342	10,23	10,47	270	267
трет. C ₄ H ₉	H	H	72,0	86—87/1,5	1,4521	0,8296	13,93	14,14	200	198
трет. C ₄ H ₉	H	CH ₃	61,2	91—92/2	1,4553	0,8256	12,99	13,20	214	212
трет. C ₄ H ₉	H	Cl	70,6	99—100/1,5	1,4521	0,9347	11,85	12,04	236	232,5
трет. C ₄ H ₉	Cl	Cl	72,6	105—106/1,5	1,4785	1,0129	10,31	10,47	268	267
C ₆ H ₅	H	H	71,4	204—205/1	—	—	11,50	11,86	не титруется	
C ₆ H ₅	H	CH ₃	55,4	104—105/1,5	—	—	10,9	11,11	—	
C ₆ H ₅	H	Cl	41,8	226—228/2	—	—	10,5	10,35	—	
C ₆ H ₅	Cl	Cl	71,6	225/1	—	—	8,85	9,12	—	

1,4-Ди(втор)бутиламино-2-алкены или 1,4-ди(трет)бутиламино-2-алкены. К 0,5 моля трет. бутиламина или 2-аминобутана при непрерывном перемешивании прикапывается 0,05 моля *транс*-1,4-дигалоген-2-алкена так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30—40°. После 72-часовой выдержки отгоняется избыток исходного амина, остаток обрабатывается щелочью, экстрагируется эфиром, сушится над едким кали и перегоняется (табл.).

1,4-Дифениламино-2-алкены. К 0,75 моля анилина при непрерывном перемешивании прикапывается 0,05 моля *транс*-1,4-дигалоген-2-алкена. Реакционная смесь оставляется при комнатной температуре 96 час. Галлондородородная соль анилина отфильтровывается. Из фильтрата перегонкой получается соответствующий диамин (табл.).

Индивидуальность полученных 1,4-диалкиламино-2-алкенов доказана при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 1,7—2,1 л/час, длина колонки 2 м, температура 170—290°, твердая фаза—ПДЭГС 10% на хроматоне-Н).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentlachi, J. Am. Chem. Soc., 73, 2118 (1951).
2. Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Нонезян, Арм. хим. ж., 27, 691 (1974); Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Нонезян, Арм. хим. ж., 27, 609 (1974); Ж. Г. Гегелян, Н. Г. Нонезян, М. И. Бошнякова, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 107, (1975); Н. Г. Нонезян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 983 (1974).

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β , γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXX. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *ТРАНС*-1,4-ДИГАЛОГЕН-2-АЛКЕНОВ С УРОТРОПИНОМ И ТИОМОЧЕВИНОЙ

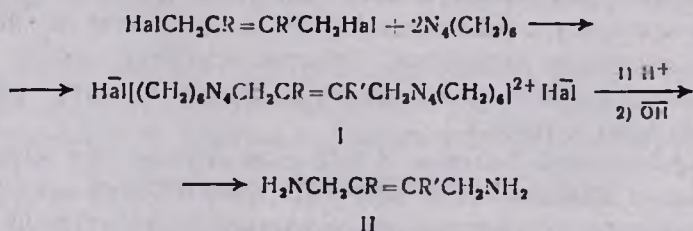
Н. М. ДАВТЯН, Н. Г. ПОНЕЗЯН, С. А. ОГАНЕСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
 продуктов, Ереван

Поступило 8 VIII 1975

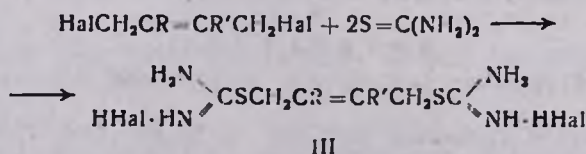
При взаимодействии *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов с аммиаком ожидаемые 1,4-диамино-2-алкены получаются с выходами 10—20%. В качестве основного продукта реакции образуются трехмерные нерастворимые полимеры [1,2].

Для получения 1,4-диамино-2-алкенов нами применена реакция Делпина. Показано, что при взаимодействии *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов с уротропином получаются 1,4-диуротропинные соли с почти количественными выходами (табл. 1), кислотное расщепление которых приводит к 1,4-диамино-2-алкенам (II) с выходами 35—50% (табл. 2).



Установлено, что синтезированные диуротропинные соли являются ярко выраженными ускорителями вулканизации и вулканизирующими агентами для хлоропреновых каучуков.

Взаимодействием *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов и тиомочевинны осуществлен синтез 1,4-дизотиурониевых солей (III) (табл. 3).



Показано, что они являются эффективными регуляторами молекулярного веса при эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Экспериментальная часть

1,4-Диуротропиниевые и изотиурониевые соли. Метанольный раствор 1 моля уротропина или тиомочевины и 0,5 моля 1,4-дигалоген-2-алкена оставляют стоять 48 час. После отгонки растворителя осевшую соль промывают эфиром и сушат (табл. 1,3).

Таблица 1

Диуротропиниевые соли I

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Br (Cl), %	
				найдено	вычислено
H	H	99	145—146	31,81	32,38
H	H	89	разл.	(17,95)	(17,53)
H	CH ₃	96	136—137	31,72	31,49
H	Cl	96	175—176	30,86	30,27
H	Cl	79	184—185	(15,97)	(16,15)
Cl	Cl	98	171—172	28,65	28,41

Таблица 2

Диаминны III

R	R'	Выход, %	Т. кип., C°/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	N, %		Т. пл. пикрата, °C	M	
						найдено	вычислено		найдено (по титр.)	вычислено
H	H	37,0	65—67/3	1,4898	0,9209	*19,84	20,60	257	88	86
H	Cl	49,0	90—92/4	1,5155	1,1274	23,93	23,23	219	122	120,5
H	CH ₃	48,9	61—62/2	1,4950	0,9219	28,50	28,00	235	101	100
Cl	Cl	39,7	87—88/2	1,5385	1,3182	17,76	18,06	231—232	156	155

* N, анализ пикрата.

Таблица 3

Диизотиурониевые соли II

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Br (Cl), %	
				найдено	вычислено
H	H	96,8	225	43,87	43,71
H	H	88,8	214—215	(25,23)	(25,63)
H	CH ₃	99,0	198—199	41,6	42,10
H	Cl	94,8	204—205	40,13	39,95
Cl	Cl	93,0	221	36,95	36,78
Cl	Cl	95,0	225 (разл.)	(20,00)	(20,52)

1,4-Диамино-2-алкены. К метанольному раствору 0,1 моля 1,4-диуротропиниевой соли добавляют 10-кратное количество соляной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане 24 часа. Выпавший хлористый аммоний отфильтровывают, отгоняют метанол. Остаток подщелачивают, экстрагируют эфиром и сушат над сернокислым магнием. Перегонкой получают 1,4-диамино-2-алкены (табл. 2). Индивидуальность полученных диаминов доказана при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, твердая фаза ПДЭГС 10% на хроматоне-Н, длина колонки 2 м, температура 160—180°).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, Изд. «Химия» М.-Л., 1965, стр. 83
2. L. A. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi, J. Am. Chem. Soc., 73, 2118 (1951).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

VII. ОПТИМИЗАЦИЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Д. АЗАТЯН и Н. Б. ГЕОДАКЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 VI 1974

В ранее проведенных одним из нас работах по алкилированию ароматических соединений алкилгалогенидами с помощью незначительного количества свежеприготовленных стружек или опилок металлического алюминия без предварительной активации и без добавления промоторов (вместо безводного хлористого алюминия в качестве катализатора) мольное соотношение исходных ароматических соединений (АС) и алкилгалогенидов (АГ) составляло 1:5, а количество металлического алюминия в большинстве случаев—0,004 г-ат на моль АГ. Выходы продуктов моноалкилирования в некоторых случаях достигали 68—95%. Наряду с ними в ряде случаев были получены значительные количества диалкилированных продуктов [1—4].

Целью настоящей работы явилось установление оптимальных условий получения продуктов моноалкилирования, в частности, изучалось влияние мольного отношения АС и АГ, температуры и продолжительности процесса.

В качестве объектов алкилирования были выбраны бензол, толуол, бромбензол, фенол, дифенилметан и *n*-метилдифенилметан; алкилгалогенидами являлись *n*-бутан и хлористый бензил. Катализатором служил металлический алюминий без предварительной активации и без добавления промоторов в упомянутом выше количестве.

Опыты подтвердили сделанное нами ранее наблюдение—чем ниже температура протекания реакции, тем лучше и чище получаются целевые продукты. В соответствии с этим во всех опытах сразу после начала реакции температура по возможности снижалась.

Испытывались мольные отношения АС:АГ, равные 3, 4, 5, 7,5, 10 и 15.

Изомерные монобутилированные в *пара*-положения толуол и бромбензол, не подвергнутые разделению на составляющие компоненты, дифенилметан, *n*-оксидифенилметан, *n*-дипенилбензол и *n*-метилбензидифенилметан были получены с максимальными выходами—88, 92, 83, 94,99 и 96%, соответственно, при отношении АС:АГ в первых четырех случаях 15, и 11 и 10 в последних двух случаях; максимальные выходы *n*-ме-

Мольное соотношение исходных веществ	Т. реакции, °C	Продол- жит., час
$C_6H_6 : C_6H_5CH_2Cl$ 5:1	76	2
10,6:1	76	3,5
14,6:1	70—75	5,5
15,2:1	70—75	3,5
$C_6H_5CH_3 : n-C_4H_9Br$ 5:1	100—110	15,5
15:1	100—110	12,0
$C_6H_5CH_3 : C_6H_5CH_2Cl$ 4,9:1	90—95	15
7,77:1	90—95	11
9:1	100—105	1,5
$C_6H_5Br : n-C_4H_9Br$ 5:1	80—90	15
15,7:1	80—90	16
$C_6H_5Br : C_6H_5CH_2Cl$ 3:1	60—70	19,5
7,4:1	70—80	6
10,4:1	145—150	1,5
$C_6H_5OH : C_6H_5CH_2Cl$ 3,13:1	90—100	10
5,13:1	70—80	8
15,13:1	80—90	11
$n-C_6H_5CH_2C_6H_4CH_3 : n-C_4H_9Br$ 7,67:1	110—115	12
$C_6H_5CH_2C_6H_5 : C_6H_5CH_2Cl$ 4:1		3,5
11:1		4
$n-C_6H_5CH_2C_6H_4CH_3 : C_6H_5CH_2Cl$ 4:1		2,5
10:1		3

Таблица

Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °C./мм.	n_D^{20}	Ссылка на литературу
$C_6H_5CH_2C_6H_5$	30,25 50,65 81,68 82,83	137/16 139—141/21	1,5757 1,5751	[9]
$CH_3C_6H_4C_6H_5$	32,70 88,28	194—198/680	1,4937	[10—12]
$C_6H_5CH_2C_6H_4CH_3$	47,76 92,13 88,41	147,5—149,5/15	1,5729	[13]
$BrC_6H_4C_6H_5$	68,92 91,80	84/7 82—83/6	1,5328	[14, 15] [15]
$C_6H_5CH_2C_6H_4Br$	18,93 71,80 26,8	152—153/5 174—175/15	1,6068 1,6058	[13] [16]
$C_6H_5CH_2C_6H_4OH$	48,00 68,77 93,60	177—179/4 т. пл. 84		[17]
$CH_3C_6H_4CH_2C_6H_4C_6H_5$	92,1	210—215/5	1,5798	
$C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2C_6H_5$	73,00 99,23	205—215/5		[5]
$C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2C_6H_4CH_3$	62,71 96,00	215—220/6 205—210/4		

тил- и *n*-бромдифенилметанов. *n*-метил- и бутилдифенилметанов составили соответственно 92, 72 и 92% при соотношении АС:АГ=7,5, а максимальные выходы *n*-бензилдифенилметана и *n*-метил-4-бензилдифенилметана—94 и 96% при отношении АС:АГ=10.

На примере реакции бензола с хлористым бензилом установлено существование оптимальной продолжительности реакции—3,5 часа при 70—75° и соотношении АС:АГ=15 (выход дифенилметана 82%).

Синтезированные соединения, кроме фенил-*n*-толилметана и дибензилбензола, идентифицированы совпадением температур кипения и показателей преломления с таковыми известных соединений. Строение *n*-дибензилбензола доказано окислением его с помощью хромового ангидрида в среде 99% уксусной кислоты в *n*-дибензоилбензол.

Аналогично установлено строение фенилтолилметана как *пара*-изомера.

Экспериментальная часть

Методики проведения опытов и выделения продуктов реакции описаны ранее. Условия проведения опытов и константы полученных соединений приведены в таблице.

Окисление *n*-дибензилбензола. 1,29 г *n*-дибензилбензола с т. пл. 84—86° [5] нагревалась с 1,33 г хромового ангидрида в 50 мл 99% уксусной кислоты и 2 каплями H₂SO₄ на водяной бане 4 часа. Смесь была разбавлена водой, выпавшие белые кристаллы отфильтрованы; после 3-кратной перекристаллизации из спирта они плавилась при 159—160° [6,7].

Окисление фенил-*n*-толилметана. Аналогично из 1,5 г фенил-*n*-толилметана, 2,3 г хромового ангидрида в 65 мл 99% уксусной кислоты и 3 капель H₂SO₄ в течение 5 час. получены кристаллы *n*-бензоилбензойной кислоты с т. пл. 198° (из ол.) [8].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Азатян, Изв. АН Арм. ССР, естеств. науки, 8, 81 (1946); ДАН СССР, 59, 901 (1948).
2. В. Д. Азатян, ДАН Арм. ССР, 25, 235 (1957).
3. В. Д. Азатян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 195 (1959).
4. В. Д. Азатян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 181 (1960).
5. R. C. Huston, T. E. Friedmann, J. Am. Chem. Soc., 38, 2531 (1916).
6. M. Delacre, Bull. soc. chim. Fr., [4] 5, 961 (1939).
7. И. А. Рабцевич-Зубковский, ЖРФХО, 46, 701 (1914).
8. H. Bauer, G. Erdres, J. prakt. Chem. 87, 546 (1913); E. Werthelm, J. Am. Chem. Soc., 55, 2541 (1933).

* Синтез последних двух соединений осуществлен Кантарджян.

РЕАКЦИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА К ИМИДАМ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. Г. АГБАЛЯН, Р. Д. ХАЧИКЯН и К. К. ЛУЛУКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VII 1975

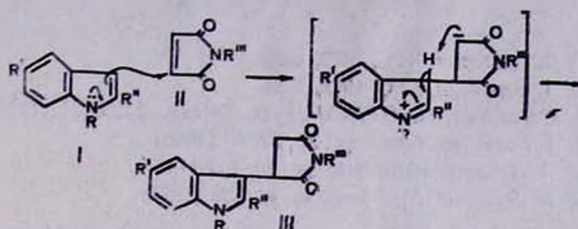
Ранее нами были исследованы реакции производных индола [1] и пиррола [2] с малеиновым ангидридом. Рассмотрение литературных данных показало, что в реакциях с енаминами различного строения проявляется аналогия в свойствах олефинов циклического строения: *п*-хинона, малеинового ангидрида и имидов малеиновой кислоты. Нуклеофильная атака енаминов различного строения направлена по двойной связи указанных соединений [3—6].

В настоящей работе приводятся результаты исследования реакции некоторых производных пиррола и индола с имидом и *N*-арилимидами малеиновой кислоты.

Установлено, что при нагревании при 90—120° пиррола, 1-метилпиррола, 2-метил-3-карбэтоксн- и 2,4-диметил-3-карбэтоксипиррола с имидом и *N*-арилимидами малеиновой кислоты реакция не идет. Индол даже при 150° не взаимодействует с *N*-арилимидами малеиновой кислоты. 2-Метилиндол и его производные, в которых нуклеофильность β -углеродного атома значительно больше, сравнительно с индолом, входят в реакцию с имидами при 90—120°. В тех же условиях взаимодействует с имидами и *N*-(β -цианэтил)индол, поскольку *N*-алкильные заместители, хотя и незначительно, повышают нуклеофильность β -углеродного атома.

Образование замещенных имидов янтарной кислоты было подтверждено данными ИК и масс-спектроскопии. В спектрах синтезированных соединений имеются широкие полосы поглощения при 1700 см^{-1} , которые наряду с полосой поглощения при 1765 см^{-1} характеризуют —CO—R—CO—группировку *N*-замещенного имида янтарной кислоты.

Схему реакции можно представить как нуклеофильное присоединение по двойной связи имида малеиновой кислоты с промежуточным образованием цвиттериона, стабилизирующегося в соответствующий имид янтарной кислоты III.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 (вазелиновое масло). Молекулярный вес определен на масс-спектрометре MX-1303.

N-Фенилимид(2-метилиндолил-3)янтарной кислоты Смесь 1,31 г (0,01 моля) 2-метилиндола и 1,73 г (0,01 моля) *N*-фенилимида малеиновой кислоты нагревали при 120° 7 час. При длительном нагревании и повышении температуры до 150° произошло осмоление реакционной массы. Вязкую реакционную массу обработали сухим эфиром, отфильтровали хлопьевидный осадок *N*-фенилимида (2-метилиндолил-3)янтарной кислоты, затем переосадили его из смеси бензол-эфир. Из эфирных фильтратов выделили 0,25 г исходного *N*-фенилимида малеиновой кислоты.

Таблица

Имиды янтарной кислоты III

R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. пл., °C растворитель для кристалл.	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
H	H	CH ₃	H	60	195 эфир	68,1	5,6	12,1	68,4	5,3	12,3
H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	63	183—185 эфир	74,1	6,0	8,9	75,0	5,3	9,2
H	H	CH ₃	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	34	156—158 диоксан	65,5	4,4	12,0	65,3	4,3	12,1
H	H	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	45	160 диоксан	72,2	5,4	8,5	71,8	5,4	8,4
CH ₂ CH ₂ CN	H	H	H	41	180 эфир	67,0	4,5	15,5	67,3	4,9	15,8
CH ₂ CH ₂ CN	H	H	C ₆ H ₅	50	115 бенз.—эфир	73,8	5,3	11,8	73,4	5,0	12,8
CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	C ₆ H ₅	47	136 бензол— петр. эфир	72,1	6,2	8,3	72,4	5,8	8,0

По этой прописи получили все имиды, приведенные в таблице. ИК спектры, ν , см⁻¹: NH 3316—3417, C=O 1695—1712, 1762—1770.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, Г. В. Григорян, ХГС, 1972, 1525.
2. С. Г. Агбалян, К. А. Оганесян, ХГС, 1972, 1523.
3. D. Rallvanu, M. Palaghita, C. D. Nenitzescu, *Tetrah.*, 27, 5031 (1971).
4. С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян, Арм. хим. ж., 22, 40 (1969).
5. С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян, Арм. хим. ж., 20, 447 (1967).
6. С. Г. Агбалян, К. К. Лулукиан, Арм. хим. ж., 28, 328 (1975).

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2,3-ДИГИДРОТИЕНО(3,2-с)ХИНОЛИНА

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, ВАН НГОК ХЫОНГ, В. Г. ДУРГАРЯН и Т. В. КВОЧКО

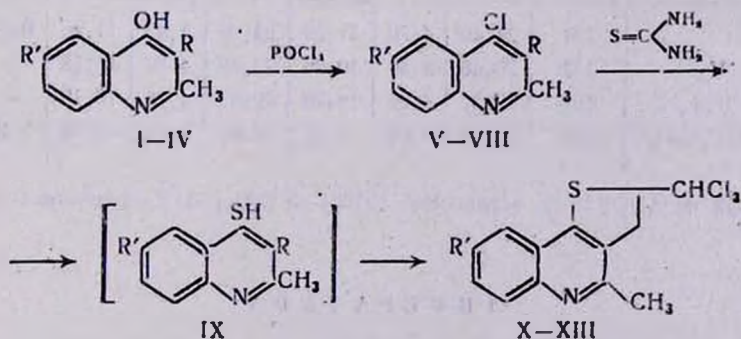
Ереванский государственный университет

Поступило 17 II 1976

Ранее нами были синтезированы 2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-оксихинолины и его производные [1]. При исследовании их превращений особый интерес представила реакция внутримолекулярного присоединения-циклизации в условиях кислотного катализа с образованием О-С связи за счет ОН группы и боковой аллильной цепи, приведшая к синтезу целого ряда важных производных 2-дихлорметил-2,3-дигидрофуро(3,2-с)хинолина [2].

Интересно было получить сернистые аналоги этих соединений—2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-тиохинолины, и подвергнуть их аналогичному превращению в соответствующие 2-дихлорметил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолины, тем более, что последние соединения потенциально должны обладать жаропонижающим, аналгетическим и противовоспалительным действием [3—6].

Наши опыты показали, что, как и следовало ожидать, замыкание дигидротиенофенового цикла происходит гораздо легче дигидрофуранового. Более того, при получении 4-тиохиноналидинов IX путем взаимодействия тиомочевины с 4-хлорхиноналидинами в основном сразу образуются продукты циклизации 3-(3,3-дихлораллил)-2метил-4-тиохинолинов—соответствующие тиено(3,2-с)хинолины X—XIII.



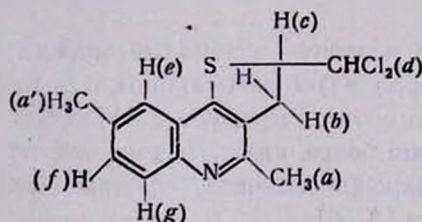
$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH} - \text{CCl}_2$; $\text{R}' = \text{H}$, CH_3 (I, II, V, VI, X, XI), OCH_3 (III, VII, XII)
 $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (IV, VIII, XIII).

Решающим фактором образования пятичленного, тиюфуранового (а не шестиленного тиониранового) цикла является, по-видимому, J-эффект атомов хлора. Продукты X—XIII легко растворяются даже в разбавленной соляной кислоте и не растворяются в щелочи.

Экспериментальная часть

Бэл-замещенные 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолины (X—XIII). Смесь 0,005 моля бэл-замещенного 2-метил-3-(3,3-дихлоралил)-4-хлорхинолина V, VI [7], VII, VIII [8], 0,006 моля тиомочевин и 15 мл абс. спирта кипятят на водяной бане 1,5 часа. После удаления спирта к осадку добавляют 0,4 г NaOH в 10 мл воды. Смесь нагревают 1 час, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 60% спирта. Полученные X—XIII—белые блестящие кристаллические вещества, данные для которых приведены в таблице.

ПМР спектр 2-хлорметил-4,8-диметил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолина в CCl_4 : *a'*, *a* (синг.) 2,5 м. д., *b* (дубл.) 3,42 м. д., *c* (кварт.) 4,5 м. д., *d* (дубл.) 5,75 м. д., *e*, *f*, *g* (мультипл.) 7,2, 7,4, 7,8 м. д.



Таблица

Бэл-замещенные 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолины X—XIII

Соединение	R'	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f *	Выход, %
			Cl	N	S	Cl	N	S		
X	6-H	131	24,40	4,76	11,02	24,96	4,92	11,26	0,37	90,0
XI	6-CH ₃	134	23,40	4,40	10,98	23,79	4,69	10,73	—	70,3
XII	6-OCH ₃	198	22,37	4,28	10,20	22,57	4,45	10,19	—	86,2
XIII	6-CO ₂ C ₂ H ₅	161	20,43	3,90	9,51	20,61	4,06	9,30	0,42	70,8

* ТСХ на Al_2O_3 II ст. активности, CHCl_3 — $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 3:2, проявитель—пары J_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Гулбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 1968, 845.
2. Л. В. Гулбудагян, Ш. А. Сагателян, ХГС, 1973, 84.
3. Makisumi Yasuo (Shionogi and Co., Ltd). Japan. 6904987 (Cl. 16E622) 28 Feb. 1969; С. А. 71, 3375 (1969).

4. *Maikuroku Tokuro* (Sionogi Seiyaku K. K.), Япон. пат. (кл. 16E622 Co 7d) № 13918. заявл. 14.03.69, опубли. 26.04.72, Р. Ж. хим. (1973) 15H376:1.
5. *Makitsumi Norio* (Shionogi and Co. Ltd.) Japan 7362638 (cl. Co 7dA61k) 13de. 1973, С. А. 81, 3908 (1974).
6. *Makitsumi Tokio* (Shionogi and Co Ltd) Japan 7241360 (cl Co 7dA61k), 19 oct., 1972, С. А. 78, 29746 (1973).
7. Л. В. Гюльбудагян, Г. А. Саркисян, В. Г. Дургарян, Арм. хим. ж., 22, 513 (1969).
8. Л. В. Гюльбудагян, К. О. Кирамиджян, В. Г. Дургарян, ХГС, 1970, 966.

Ընդդիմացումը և ֆիզիկական բիմիա

Առուստամյան Ա. Մ., Շանհայցի ի. Կ., Սաչյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ածխածնի ռաբիդի օքսիդացման ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրությունը չրածնի առկայությամբ: 1. HO_2 ռադիկալների հայտնաբերումը և $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$ ռեակցիայի արագության հաստատունի գնահատումը	267
Սարգսյան Է. Դ., Վարդանյան Ի. Ա. — Թթվածնի հետ HCO ռադիկալի փոխադրեցություն մասին	292
Գեորգյան Մ. Գ., Ռեյսերյան Ն. Մ., Բարիմյան Ս. Ս., Նիկոլյան Գ. Ա. — Ածխածնապիրտների ալիլցուկների և նրանց ներմուծման ձևի աղդեցությունը պոլիմերիզի ջերմաստիճանի վրա	297

Անօդաչուական և անալիտիկ բիմիա

Վարդանյան Ս. Վ., Թառայան Վ. Մ. — Դրոմ (VI)-ի էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշումը ռենտգենիումի նույն	303
---	-----

Օրգանական բիմիա

Միրզոյան Ռ. Հ., Դրիպորտոն Լ. Ա., Հարոյան Հ. Ա. — 5-Ալկիլօքսիրենդիտիզապիլ-ված 6-էթօքսիմեթիլպիրիդինների մասս-սպեկտրները	308
Չուխաջյան Գ. Ա., Սարգսյան Է. Լ., Ռստոմյան Ի. Մ., Առուստամյան Ս. Ս. — Դիֆուզիոնների փոխարկումները փոփոխական վալենտականություն ունեցող մետաղների ներկայությամբ	312
Հասրաթյան Լ. Վ., Մալխասյան Ա. Բ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Ժ- և պ-Դիֆուզիոն-պենիլենդիտիզի և Ն-ալիլիլիմինների փոխադրեցություն մասին	318
Հակոբյան Ա. Մ., Սահակյան Ա. Մ., Սաֆարյան Ա. Ա. — Հետադրուտություններ օրգանական միացությունների ըլրացման և ըլրածանցյալների փոխարկումների բնագավառում: XI. 3-Պրոբ-4-մեթիլ-6-տրիբուրվինիլ-2-պիրոնի սինթեզի ու նրա մի բանի փոխարկումների մասին	323
Մարգարյան Է. Ա., Սողոմոնյան Լ. Պ., Ասատրյան Տ. Ո., Մատիսյան Ա. Ս. — Դիֆուզիոնների փոխարկումներ և նրա որոշ ածանցյալների սինթեզի ու կենսաբանական հատկությունները	326
Նորայան Ա. Ս., Մամբրեյան Շ. Պ., Վարդանյան Ս. Հ. — 2,2-Դիմեթիլ-5-ֆորմիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնի վերականգնումը	332
Կալյուրիյան Մ. Հ., Դանգոլյան Գ. Հ., Խեկոյան Ա. Վ., Արսենյան Ֆ. Գ., Հարոյան Հ. Ա. — Պտերիդինի ածանցյալներ: I. Մի բանի տեղակալված 6,7-գերիլպտերիդինների սինթեզ	337
Թերզյան Ա. Գ., Մոմոնյան Վ. Ա., Թադևոսյան Գ. Տ. — Ինդոլի ածանցյալներ: 3-Ալիլիլ-13b-մեթիլ-1,2,3,4,6,7,8,13-օկտահիդրո-13bH-ինդոլ (2,3-c) պիրիդալ (1,2-a) աղեպիններ	342
Կարապետյան Ն. Գ., Լյուբիմովա Ա. Ն., Թարխանյան Ա. Ս., Օսիպովա Մ. Ա., Սոսին Ս. Լ. — Վրոնպերի օմեգա-պոլիմերացման արդեակումը ֆերոցենոլ	345

Կառն հաղորդումներ

Թորոսյան Գ. Հ., Թանմազյան Կ. Մ., Բաբայան Ա. Թ. — Դիպիլիլալիլ(պրոպալ-գիլ)-2,4-ալկադիլենիլամոնիումային աղերի ներմուծումային օգտակարման կինետիկան	350
Թանմազյան Կ. Մ., Թորոսյան Գ. Հ., Մկրտչյան Ռ. Ս., Բաբայան Ա. Թ. — Չոր-բորոգային ադոնիումային աղերի ներմուծումային օգտակարման կինետիկան	352

Նոնեզյան Ն. Գ., Դավթյան Ն. Մ., Հովհաննիսյան Ս. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Էլ-2-նազեղած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ: XXIX, բիս-1,4-Ալ- կիլամին-2-ալկինների ստացումը	354
Դավթյան Ն. Մ., Նոնեզյան Ն. Գ., Հովհաննիսյան Ս. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Էլ-2-նազեղած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ: XXX, տրանս-1,4- Դինալոգեն-2-ալկինների փոխադրություններն օրոտրոպինի և Թեոմիզա- նյուի հետ	356
Ալստյան Վ. Դ., Գյոդալյան Ն. Բ. — Մեապակաան ալյումինիումի հղաազոր- ծումն օրդանակաան բիմալույմ: VII, Արոմատիկ միացությունների ալ- կիլման օպտիմալացում	359
Ալբալյան Ս. Գ., Խաչիկյան Ս. Գ., Լուսուկյան Կ. Կ. — Ինզոլի ածանցյալների նուկլեոֆիլ միացման սեահցիան մալինաթթվի իմիդների հետ	362
Գյուլբրդադյան Լ. Վ., Վան Նզոկ Խոսեգ, Դուրգարյան Վ. Գ., Կվոչկո Տ. Վ. — 2-3-Դիհիդրոթիենն(3,2-с)բինուլինի նոր ածանցյալները	363

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Արստեմյան Ա. Մ., Շախնազարյան Ի. Կ., Տաչյան Գ. Ա., Ուստանյան Ա. Բ. — Изу- чение кинетики медленной реакции окисления окиси углерода в при- сутствии H_2 . I. Обнаружение радикалов HO_2 и оценка константы скорости реакции $HO_2 + CO = CO_2 + OH$	287
Տորենյան Յ. Գ., Վարդանյան Ի. Ա. — О взаимодействии радикалов HCO с кислородом	293
Գեորգյան Մ. Դ., Բեյլերյան Ի. Մ., Կարամյան Ս. Ս., Նիկոլյան Գ. Ա. — Влия- ние добавок и способов введения аминоспиртов на термоокисление полистирола	297

Неорганическая и аналитическая химия

Վարդանյան Ս. Վ., Թարյան Վ. Մ. — Экстракционно-фотометрическое опреде- ление хрома (VI) α-нафтиламиноом	303
---	-----

Органическая химия

Միրզոյան Բ. Գ., Գրիգորյան Լ. Ա., Արոյան Ա. Ա. — Масс-спектры 5-алкоксибен- зилзамещенных 6-этоксиметилпиримидинов	308
Շուհադյան Գ. Ա., Տարկոյան Յ. Լ., Րոստոմյան Ի. Մ., Արստեմյան Ս. Ս. — Превращение диацетиленов под влиянием комплексов переходных металлов	312
Ասատյան Լ. Վ., Մախասյան Ա. Շ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — О взаимодействии ж- и п-динизопропенилбензолов с N-алкилиминами	318
Այոյան Ա. Ն., Տապյան Ա. Մ., Տափարյան Ա. Ա. — Исследования в области хлорирования органических соединений и превращений хлорпроиз- водных. XI. Синтез 3-хлор-4-метил-6-трихлорвинил-2-пирона на базе 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 и некоторые его превращения	323
Մարկարյան Յ. Ա., Տոլուստյան Լ. Ս., Ասատյան Գ. Օ., Շախնազարյան Ի. Մ. — Син- тез и фармакологические свойства дигидрогамбиртанина и родствен- ных ему соединений	326
Ուրադյան Ա. Ս., Մամբրեյան Ս. Ս., Վարդանյան Ս. Ա. — Восстановление 2,2- диметил-5-формилтетрагидропирани-4-она	332
Կալդրիկյան Մ. Ա., Դանոցույան Գ. Գ., Խեղոյան Ա. Վ., Արսենյան Փ. Գ., Արոյան Ա. Ա. — Производные птеридина. I. Синтез некоторых замещенных 6,7-диарилптеридинов	337

<i>Терзян А. Г., Манучарова Л. А., Татевосян Г. Т.</i> — Производные индола. Основания индолопиридоазепинового строения	342
<i>Карапетян Н. Г., Любимов А. Н., Тархания А. С., Осипова М. А., Сосин С. Л.</i> — Ингибирование ферроценом ω -полимеризации хлоропрена . .	345

Краткие сообщения

<i>Торосян Г. О., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т.</i> — Кинетика внутримолекулярной циклизации солей диалкилаллил(пропаргил)-2,4-алкадиениламиния	350
<i>Тагмазян К. Ц., Торосян Г. О., Мкртчян Р. С., Бабаян А. Т.</i> — Кинетика внутримолекулярной циклизации четвертичных аммониевых солей . .	352
<i>Нонезян Н. Г., Давтян Н. М., Оганесян С. А., Миртиросян Г. Т.</i> — Синтез и превращения β, γ -непредельных аминов. XXIX. Способ получения 1,4-диалкиламино-2-алкенов	354
<i>Давтян Н. М., Нонезян Н. Г., Оганесян С. А., Миртиросян Г. Т.</i> — Синтез и превращения β, γ -непредельных аминов. XXX. Взаимодействие транс-1,4-дигалоген-5-алкенов с уротропином и тиомочевинной . . .	356
<i>Азатян В. Д., Геодакян Н. Б.</i> — Применение металлического алюминия в органическом синтезе. VII. Оптимизация алкилирования некоторых ароматических соединений	359
<i>Агбалян С. Г., Хачикян Р. Д., Лулукиан К. К.</i> — Реакция нуклеофильного присоединения производных индола к имидам малеиновой кислоты	362
<i>Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В. Г., Квачко Т. В.</i> — Новые производные 2,3-дигидротинено(3,2-с)хинолина	365

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Arustamian A. M., Shahnazarian I. K., Sachlan G. A., Nalbandian A. B.</i> — Studies on the Kinetics of the Slow Oxidation of CO in the Presence of H_2 . I. Identification of HO_2 Radicals and the Evaluation of the Rate Constant of the Reaction $HO_2 + CO = CO_2 + OH$	287
<i>Sarkissian E. G., Vardanian I. A.</i> — On the Interaction of HCO Radicals with Oxygen	293
<i>Gevorkian M. G., Beylerian N. M., Karimian S. S., Nicollan G. A.</i> — The Influence of Adducts and the Introduction of Aminoalcohol on the Thermooxidation of Polystyrene	297

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Vartanian S. V., Tarayan V. M.</i> — Extraction-Photometric Determination of Cr(VI) with α -Naphthylamine	303
---	-----

Organic Chemistry

<i>Mirzoyan R. H., Grigorian L. A., Haroyan H. A.</i> — Mass-Spectra of 5-Alkoxybenzyl Substituted 6-Ethoxymethylpyrimidines	308
<i>Chukhajian G. A., Sarkissian E. L., Rostomian I. M., Arustamian S. S.</i> — The Transformation of Diacetylenes under the Action of Transition Metal Complexes	312
<i>Hasratian L. V., Malkhassian A. Ts., Martirosian G. T.</i> — On the Reaction of <i>m</i> - and <i>p</i> -Diisopropenyl Benzenes with N-Alkylimines	318

<i>Hakopian A. N., Sahakian A. M., Safarian A. A.</i> — Studies in the Field of Chlorination of Organic Compounds and Transformations of Chloroderivatives. XI. Synthesis of 3-Chlor-4-methyl-6-trichlorovinyl-2-pyrone on the Basis of 1,1,2,3-Tetrachlorbutadiene-1,3 and Its Transformations . . .	323
<i>A'akarian E. A., Solomina L. P., Assatrian T. O., Tsatnlian A. S.</i> — Synthesis and Pharmacological Properties of Dihydrogambirtanin and Its Analogues	326
<i>Noravian A. S., Mambreyan Sh. P., Vartanian S. H.</i> — Reduction of 2,2-Dimethyl-5-formyltetrahydropyran-4-one	332
<i>Kaldrikian M. H., Danagullian G. H., Khekoyan A. V., Arsenian F. G., Haroyan H. A.</i> — Pteridine Derivatives. I. Synthesis of Some Substituted 6,7-Diarylpteridines	337
<i>Terzian A. G., Manucharova L. A., Tatevossian G. T.</i> — Indole Derivatives. 3-Alkyl-13 b-methyl-1,2,3,4,6,7,8,13-octahydro-13bH-indolo (2,3-c) pyrdo (1,2-a) Azepines	342
<i>Karapetian N. G., Lyubimova A. N., Tarkhanian A. S., Ossipova M. A., Soslan S. Z.</i> — Inhibition of ω -Polymerization of Chloroprene by Ferrozone	345

Short Communications

<i>Torossian G. H., Tahmazian K. Ts., Babayan A. T.</i> — The Kinetic of Intermolecular Cyclization of Salts of Dialkylallyl(propargyl)-2,4-alkadienylammonium	350
<i>Tahmazian K. Ts., Torossian G. H., Mkrtchian R. S., Babayan A. T.</i> — The Kinetic of Intermolecular Cyclization of Quaternary Ammonium Salts	352
<i>Nonezian N. G., Davtian N. M., Hovhannessian S. A., Martirosian G. T.</i> — The Synthesis and Conversion of α,β -Unsaturated Amines. XXIX. The Preparation of di-1,4-Alkylamino-2-alkenes	354
<i>Davtian N. M., Nonezian N. G., Hovhannessian S. A., Martirosian G. T.</i> — Synthesis and Transformation of β,γ -Unsaturated Amines. XXX. The Interaction of <i>trans</i> -1,4-Dihalo-1-alkenes with Urotropine and Thiocarbomide	356
<i>Azatian V. D., Geodakian N. B.</i> — The Use of Metallic Aluminium in Organic Chemistry. VII. Alkylation of Some Aromatic Compounds	359
<i>Aghbalian S. G., Khachikian R. D., Lulukian K. K.</i> — Nucleophilic Addition Reactions of Indole Derivatives and Maleic Acid Imides	362
<i>Gulbudaghlian L. V., Van-Nhok-Chong, Durgarian V. G., Kvachko T. V.</i> — New Derivatives of 2,3-Dihydrothieno(2,3-c)Quinoline	365