

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾ ԵՐԱՆԱԿԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Основен в 1947 г.
Выходит 12 раз в год

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Ս. Թ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղդանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսնիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրեճյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Գաբրիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабалян (глав. редактор), Ш. О. Бадалян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян,
В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

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

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

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Մեխիթերյան Ռ. Պ., Բնյիկյան Ն. Մ. — Ջրային լուծույթում $S_2O_8^{2-} +$

$+ R \text{---} NCH_2CH_2OR_1$ համակարգերով հարուցված ակրիլամիդի պոլիմերման կինետիկա 803

Դրիգորյան Գ. Գ., Մուշեղյան Ա. Վ. — SiO_2 -ի տրիդիմիտային և կրիստոբալիտային սարսկեղևները մակերեսային չիդրոքսիլ խմբերի կոնֆորմացիոն հասկոթյունների հաշվարկը 811

Անօրգանական և ամալիսիկ բիմիա

Ջավադյան Վ. Գ., Կուտանյան Կ. Ա. — Ռ2 հիմնային բորոգերմանատային ապակիների կմախքի ռեֆրակցիան և կառույցը 818

Աբաջյան Կ. Ս., Խաչկավանքյան Շ. Ս., Վասիլյան Ն. Ռ., Շամամյան Լ. Ն. — Սինթետիկ սիլիկատնոգի իոնափոխանակման ունակոթյունը ըստ Na, K իոնների 822

Օրգանական բիմիա

Ենգոյան Լ. Փ., Լուկյանցնկո Ն. Լ., Խաժակյան Լ. Վ., Միհասյան Ս. Ա., Նազարյան Վ. Մ., Մարգարյան Է. Ա. — Դիսսոսերեոդոմեր 3-մեթիլ-4N-դիալիլմինո-2-բուտանոլների հարաբերական կոնֆիգուրացիայի ուսումնասիրումը 829

Բոչարյան Ս. Տ., Դրիգորյան Վ. Վ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագաղառում CXI. Տեղակալված կարբոլիօքսիմեթիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի վարքը սաթվենայան վերաթմբավորման և β-պոկման ռեակցիաներում 833

Խուդոյան Գ. Գ., Ոսկանյան Մ. Գ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջնգեցած միացությունների ռեակցիաները. LII. Վինիլպրոպիլային միացությունների սեղակալման ռեակցիաների որոշ առանձնահատկությունների մասին 840

Մարգարյան Է. Ա., Միհասյան Ս. Ա., Նազարյան Վ. Մ., Ոսկանյան Ս. Վ. — 3-Մեթիլ-4-գիմեթիլ- և 3-մեթիլ-4N-դիէթիլմինո-2-բուտանոլների նոր սինթեզը և նրանց բաժանումը դիսոսերեոդոմերների 847

Դովլաթյան Վ. Վ., Գեորգյան Ռ. Ա. — Պետեցիզների սինթեզ, Հալոգենիտրիլների ռեակցիան սիմ-Արիադինիդիտիոկարբոզինատների հետ 851

Շանխարունի Հ. Կ., Շիրոյան Ֆ. Ռ., Պարբե Դ. Զ. — Ինզուլի անոնցալները. LXI. 3-Ալկիլ-11-մեթօքսի-12c-մեթիլ-1,2,3,4,6,7,8,12c-օկտահիդրոնիզոլ(3,2-a)-քինոլիդիններ 857

Աղաջանյան Յ. Ն., Հարությունյան Ա. Դ., Մովսեսյան Ռ. Ա., Ջալոյան Ա. Ա., Մուրադյան Ռ. Ն. — Ամինաթթուներ և պեպտիդներ. XIV. 2 Մուլեկուլ սարկոսինի պարունակող պեպտիդների և նրանց անալոգների սինթեզը և հադաուսուցքային ակտիվությունը 862

Կարճ հաղորդումներ

Մորյան Ն. Մ., Խաչատրյան Դ. Ս., Բաղանյան Շ. Հ. — Մալոնաթթվական, ացետոքսացախաթթվական էսթերների և ացետիլացետոնի ցիկլոալկիլումը մեդիտիլ օքսիդի հետ՝ օդաթթվական կալիումի ներկայությամբ 874

Մալխասյան Ա. Յ., Ջանջուլյան Ժ. Լ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Արոմատիկ ամինների ալկիլումը չհալեցած միացություններով 870

Նամակներ խմբագրութունը

Մորյան Ն. Մ., Խաչատրյան Դ. Ս., Բաղանյան Շ. Հ. — α,β-Ջնգեցած β'-ալկօքսիկետոնների ցիկլոալկիլումը ացետոքսացախաթթվական էսթերի հետ 866

Բաբայան Ա. Թ., Բոչարյան Ս. Տ., Օհանջանյան Ս. Մ. — Վինիլպրոպիլային առաջացումը հիդրզդինիդրատի և արիալիլպրոպիլային ու 3-վինիլպրոպիլային ամոնիում աղերի փոխադրությունից 876

Բաղանյան Շ. Հ., Բինոյան Ֆ. Ս., Մխիթարյան Գ. Ռ., Խրիմյան Ա. Պ. — Ամբիֆունկցիոնալ ալիլպրոպիլիդիալոգենիդներ ռեակցիան ամինների հետ 878

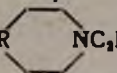
Խ Ե Ր Ո Յ Ի Կ Ա

Աբրահամյան Ա. Ա. 880

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Меликсетян Р. П., Бейлерян Н. М. — Кинетика полимеризации акриламида в воде, инициированной системами $S_2O_8^{2-} + R$  . . . 803
- Григорян Г. Г., Мушегян А. В. — Расчет конформационных свойств поверхностных ОН-групп в кристобалитной и тридимитной структурах SiO_2 . . . 811

Неорганическая и аналитическая химия

- Джавадян В. Г., Костаян К. А. — Рефракция каркаса и структура бесщелочных борогерманатных стекол . . . 816
- Абаджян К. С., Хачкаванкян Ш. С., Василян Н. Р., Шамалян А. Е. — Ионообменная емкость синтетического силикагеля по ионам Na и K . . . 822

Органическая химия

- Екгоян А. П., Лукьяненко Н. Л., Хажакян Л. В., Минасян С. А., Назарян В. М., Маркрян Э. А. — Изучение относительной конфигурации диастереоизомерных 3-метил-4N-диалкиламино-2-бутанолов . . . 828
- Кочарян С. Т., Григорян В. В., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХL. Поведение аммониевых солей, содержащих замещенную карбалкоксиметильную группу, в реакциях стивенсовской перегруппировки и β -отщепления . . . 833
- Худоян Г. Г., Восканян М. Г., Бадаян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. LII. Некоторые особенности реакции замещения винилпропаргильных соединений . . . 840
- Маркрян Э. А., Минасян С. А., Назарян В. М., Восканян С. В. — Новый синтез 3-метил-4N-диметил- и 3-метил-4N-диэтиламино-2-бутанолов и их разделение на диастереоизомеры . . . 847
- Довлатян В. В., Геворкян Р. А. — Химия пестицидов. Реакции галогеннитрилов с сим-триазинилдитиокарбазинами . . . 851
- Шахатуни Р. К., Широян Ф. Р., Партев Д. Э. — Производные индола. LXI. 3-Алкил-11-метокси-12с-метил-1,2,3,4,6,7,8,12с-октагидроиндоло-(3,2-а)хинолизины . . . 857
- Агаджанян Ц. Е., Арутюнян А. Д., Мовсесян Р. А., Чачоян А. А., Мурадян Р. Е. — Аминокислоты и пептиды. XIV. Синтез и противоопухолевая активность трипептидов и их аналогов, содержащих две молекулы сарколизина . . . 862

Краткие сообщения

- Морлян Н. М., Хачатрян Д. С., Бадаян Ш. О. — Циклоалкилирование малонового и ацетоуксусного эфиров и ацетилацетона с окисью мезитила в присутствии углекислого калия . . . 866
- Малхасян А. Ц., Джанджулян Ж. Л., Мартиросян Г. Т. — Алкилирование ароматических аминов непредельными соединениями . . . 870

Письма в редакцию

- Морлян Н. М., Хачатрян Д. С., Бадаян Ш. О. — Циклоалкилирование α,β -непредельных β' -алкоксиэтилкетонов с ацетоуксусным эфиром . . . 874
- Бабаян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М. — Образование производных пиразолина при взаимодействии гидразина с солями триалкилпропаргил- и 3-винилпропаргиламмония . . . 876
- Бадаян Ш. О., Каноян Ф. С., Мхитарян Г. Р., Хримян А. П. — Амбифункциональные аллилпропаргильные галогениды в реакции с аминами . . . 878

Хроника

- Абрамян А. А. . . . 880

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Meliksetian R. P., Beylerian N. M.* — Acrylamide Polymerization Kinetics in Aqueous Solutions Initiated by Red-ox Systems 803
- Grigorian G. G., Musheghian A. V.* — Calculation of the Conformational Properties of Surface OH-groups in the Cristobalite and Tridymite Structures of Silicon Dioxide 811

Inorganic and Analytical Chemistry

- Javadian V. G., Kostanian K. A.* — The Refraction and Structure of Non-alkaline Borogermanate Glass Framework 816
- Abajian K. S., Khachkavantsian Sh. S., Vassilian N. R., Shamamian A. Ye.* — Ion Exchange Capacity of Synthetic Silica Gel According to Sodium and Potassium Ions 822

Organic Chemistry

- Yengoyan A. P., Loukianenko N. L., Khazhakian L. V., Minassian S. A., Nazarian V. M., Markarian E. A.* — Investigation of the Relative Configurations of 3-Methyl-4N-dialkylamino-2-butanolis 828
- Kocharian S. T., Grigorian V. V., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXL. Behaviour of Ammonium Salts Containing Substituted Carbalkoxymethyl Groups in the Stevens Rearrangement and β -Elimination Reactions 833
- Khudoyan G. G., Voskanian M. G., Badanian Sh. H.* — Reactions of Unsaturated Compounds. LII. About the Specificities of Substitution Reactions in Vinylpropargylic Compounds 840
- Markarian E. A., Minassian S. A., Nazarian V. M., Voskanian S. V.* — A New Synthesis of 3-Methyl-4-N-dimethylamino-2-butanol, 3-Methyl-4-N-diethylamino-2-butanol and their Separation into Diastereoisomers 847
- Dovlatian V. V., Guevorkian R. A.* — Synthesis of Pesticides. Reactions of Halonitriles with Esters of s-Triazinylidithiocarbamic Acid 851
- Shahatunyan H. K., Shiroyan F. R., Partev D. Z.* — Indole Derivatives. LXI. 3-Alkyl-11-methoxy-12c-methyl-1,2,3,4,6,7,8,12c-octahydroindolo(3,2-a)-quinolizines 857
- Aghajanian Ts. Ye., Haroutyunian A. D., Mousessian R. A., Chachoyan A. A., Muradian R. Ye.* — Amino Acids and Peptides. XIV. Synthesis and Antitumour Activity of Tripeptides and Their Analogues Having Two Sarcosine Molecules 861

Short Communications

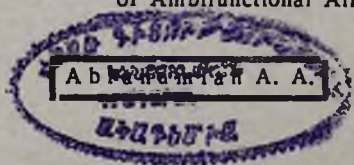
- Morlian N. M., Khachatrian D. S., Badanian Sh. H.* — Cycloalkylation of α,β -Unsaturated β' -alkoxyketones with Acetoacetate 866
- Malkhassian A. Ts., Janjullian Zh. L., Martirosian G. T.* — Alkylation of Aromatic Amines with Unsaturated Compounds 870

Letters to the Editor

- Morlian N. M., Khachatrian D. S., Badanian Sh. H.* — Cycloalkylation of Malonates, Acetoacetates, and Acetylacetone with Mesityl Oxide in the Presence of Potassium Carbonate 874
- Babayan A. T., Kocharian S. T., Ohanjanian S. M.* — Formation of Pyrazoline Derivatives by the Interaction of Hydrazinehydrate with trialkylpropargyl and 3-Vinylpropargyl Ammonium Salts 876
- Badanian Sh. H., Kinoyan F. S., Mkhitarian G. R., Khrimian A. P.* — Reactions of Ambifunctional Allylpropargyl Halides with Amines 878

Cronicle

- Abdumalikhanov A. A.* 880



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.6+574.361+547.292

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДЕ,
 ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМАМИ $S_2O_8^{2-} + R \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} NC_2H_4OR_1$

Р. П. МЕЛИКСЕТАН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 I 1977

Изучена кинетика полимеризации акриламида в воде в интервале 20—35°, инициированной системами персульфат— $R \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} NC_2H_4OR_1$, где $R \equiv CH_3$ или O и $R_1 \equiv H$ или CH_3 . Определены константы инициирования, эффективные скорости и коэффициенты передачи цепи.

Рис. 2, табл. 5, библиограф. ссылок 13.

В литературе мало данных о применении аминов совместно с персульфатом калия в качестве эффективных инициаторов полимеризации акриламида (АА) в водных растворах [1—3]. В патенте [4] указано о применении системы гидроксиламин—персульфат калия (Р) для инициирования полимеризации АА в воде при 20°. Однако указанные работы не носят количественного характера. Лишь в работах [5, 6], где в качестве инициаторов применялись H_2O_2 , $K_2S_2O_8$ и $(NH_4)_2S_2O_8$ с добавками этилендиамина, содержатся кинетические данные. Однако, по нашему мнению, анализ данных в них проведен неполноценно и выводы авторов относительно механизма инициирования нельзя считать убедительными.

Цель настоящей работы изучить кинетику полимеризации АА в воде, инициированной системами $S_2O_8^{2-} + R \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} NC_2H_4OR_1$, где $R \equiv CH_3$ или O , а $R_1 \equiv H$ или CH_3 .

Экспериментальная часть

Акриламид марки «ч.» очищался перекристаллизацией из хлороформа. Неоднократно промывался бензолом, сушился в вакууме в течение 12—15 час. при комнатной температуре, после чего хранился в тем-

ноте над CaCl_2 в отсутствие кислорода. Аминосоединения, хроматографически чистые, были предоставлены Ереванским заводом химических реактивов. Персульфат калия очищался 5-кратной перекристаллизацией из бидистиллята. Скорость полимеризации определялась dilatометрически. Дилатометр заполнялся при

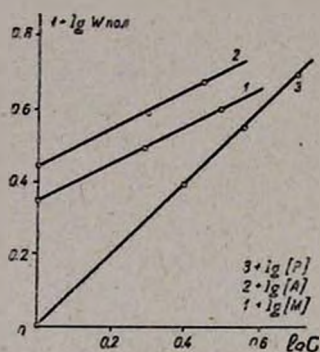
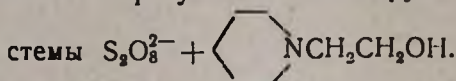


Рис. 1. Зависимость суммарной скорости полимеризации акриламида от исходных концентраций амина (1), персульфата (2) и мономера (3).

давлении 10^{-4} тор. Расчеты проводились с учетом того, что 0,05 моля АА дают сокращение на 0,785 мл при 100% конверсии. Средняя числовая молекулярная масса определялась по формуле

$$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,66} \quad [7]$$

Для иллюстрации будут изложены только кинетические кривые, полученные в присутствии иницирующей системы



Из рис. 1 следует, что

$$W_{\text{пол}} = k_{\text{эф}} [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} [M]_0 \quad (1)$$

Температурная зависимость скорости полимеризации приведена в табл. 1.

Таблица 1

Аминосоединение	Скорость полимеризации $W_{\text{пол}} \cdot 10^3$ моль/л				
	20°	25°	30°	35°	$E_{\text{пол}}$
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	7,2	9,6	12,6	17,4	10,7
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	6,2	8,7	11,8	16,4	11,7
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	9,9	13,5	22,5	33,0	13,7
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	8,7	11,4	14,4	18,3	11,6

Иницирующая способность изучаемых систем определялась методом ингибирования, ингибитор—2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил ($\text{RNO}^\cdot$). Из рис. 2 следует, что $\text{RNO}^\cdot$ является эффективным ингибитором для полимеризации АА. Из зависимости $W_{\text{ин}}$ от $[P]_0$, $[A]_0$ и $[M]_0$ установлено, что

$$W_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [P]_0 [A]_0 \quad (2)$$

Полученные данные приведены в табл. 2.

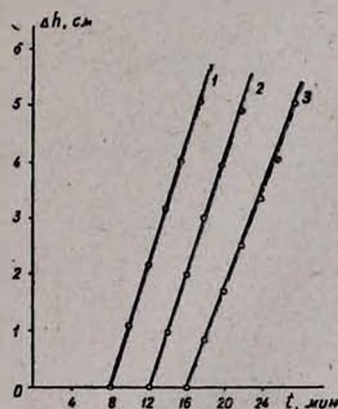
Таблица 2

Амины	$k_{ин} \cdot 10^3, M^{-1} \cdot мин^{-1}$				$E_{ин},$ ккал/м	$E_p - 1/2 E_0$	$k_p/k_0^{1/2}$ при разных температурах			
	20°	25°	30°	35°			20°	25°	30°	35°
 NC_2H_4OH	2,1	3,1	5,0	8,2	15,0	3,2	20,8	22,6	24,0	25,5
 $NC_2H_4OCH_3$	1,3	1,7	2,3	2,9	9,1	7,05	23,0	28,0	33,0	40,0
 NC_2H_4OH	5,0	7,1	10,0	16,5	14,6	6,4	19,0	21,4	26,9	32,4
 $NC_2H_4OCH_3$	4,1	6,0	8,0	12,0	12,8	5,2	17,8	20,0	21,9	24,6

Отношение $k_p/k_0^{1/2}$ рассчитывалось из соотношения

$$\frac{k_p}{\sqrt{k_0}} = \frac{\sqrt{2}}{[M]_0} \frac{W_{пол}}{\sqrt{W_{ин}}} \quad (3)$$

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации акриламида в присутствии различных концентраций ингибитора (RNO^+) (Δh — снижение мениска в капилляре дилатометра). 1 — $R=1 \cdot 10^{-5}$, 2 — $R=1,5 \cdot 10^{-5}$, 3 — $R=2 \cdot 10^{-5}$.



Подробно изучалось влияние $[P]_0$, $[A]_0$, $[M]_0$ и температуры на среднюю степень полимеризации.

При расчетах применялось уравнение

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = 2 \frac{k_0^{1/2}}{k_p} \cdot \frac{k_{ин}^{1/2}}{[M]_0} [A]_0^{1/2} [P]_0^{1/2} + C_M + C_A \frac{[A]_0^{**}}{[M]_0} \quad (4)$$

* Согласно [8], при полимеризации АА цепь обрывается преимущественно путем диспропорционирования.

** Согласно нашим данным, можно пренебречь передачей цепи через ион $S_2O_8^{--}$.

Подставляя $C_M + C_A \frac{[A]_0}{[M]_0} = \frac{1}{\bar{P}_0}$, получаем

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_0} + B [P]_0^{1/2}, \quad (5)$$

где

$$B = 2 \frac{\sqrt{k_{ин} \cdot k_o}}{k_p} \frac{[A]_0^{1/2}}{[M]_0} \quad (6)$$

Коэффициент передачи цепи через амин определялся из тангенса угла наклона прямых, полученных откладыванием отношения $[A]_0/[M]_0$ против $\left\{ \bar{P}_n^{-1} - 2 \frac{\sqrt{k_{ин} \cdot k_o}}{k_p \cdot [M]_0} [A]_0^{1/2} [P]_0^{1/2} \right\}$

В табл. 3 приведена температурная закисимость C_A .

Таблица 3

Аминсоединение	Коэффициент передачи цепи $C_A \cdot 10^3$			ΔE_n^*
	25°	30°	35°	
 NCH ₂ CH ₂ OH	3,1	3,4	4,0	5009
 NCH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,3	1,8	2,5	9500
 NCH ₂ CH ₂ OH	4,1	5,6	7,5	9600
 NCH ₂ CH ₂ OCH ₃	2,7	3,6	4,2	11400

** $\Delta E_n = E_n - E_p$.

Из зависимости $\bar{P}_n^{-1}$ от $[P]_0^{1/2}$ [(5) и (6)] рассчитывались значения константы иницирования. В табл. 4 для сравнения приведены значения $k_{ин}$ при 25°, определенные методом ингибирования и из зависимости $\bar{P}_n^{-1}$ от $[P]_0^{1/2}$.

Из табл. 4 следует, что с увеличением $[M]_0$ средние молекулярные массы ПАА должны линейно расти, что подтверждается данными табл. 5.

Таблица 4

Аминосоединения	$k_{\text{ин}} \cdot 10^3, \text{M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	
	из $W_{\text{ин}}/[A_0] [P]_0$	из (5) и (6)
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3,1	3,4
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1,7	1,4
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	7,1	8,9
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	6,0	6,8

Таблица 5

Аминосоединения	Молекулярные веса при 30°C		
	$(M)_0=0,125 \text{ моль/л}$	$(M)_0=0,375 \text{ моль/л}$	$(M)_0=0,5 \text{ моль/л}$
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	8900	30860	40200
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	12500	45440	58200
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	6340	28500	42000
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	12300	27200	58300

Обсуждение результатов

Из применимости уравнения (1) ясно, что кинетика полимеризации АА в присутствии примененных нами иницирующих систем «идеальная». Однако зависимость $k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}}$ от природы аминосоединения указывает на отклонение процесса от идеального механизма. Приведенные в табл. 6 некоторые данные также указывают на зависимость отношения $k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}}$ от природы инициатора.

Таблица 6

Иницирующая система	$k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}}, \text{M}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2}$ при 25°	Лит. ссылки
Иницирование фотонами	41,0	[9]
Радиационное	31,0	[10]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	28,6	
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	29,0	[11]

Из отмеченного факта следует, что отношение $k_p/\sqrt{k_0}$, будучи функцией от $[A]_0$, с изменением последней должно меняться. В таком случае нельзя ожидать линейной зависимости между $\log W_{\text{пол}}$ и $\log [A]_0$ (рис. 1). Однако, как было показано в [12], зависимость $k_p/\sqrt{k_0}$ от $[A]_0$, возможно, обусловлена комплексообразованием между растущим радикалом и аминспиртом. Учет такого акта приводит к выражению

$$W_n = (k_p/k_0^{1/2}) \sqrt{W_{\text{ин}}} [M]_0; \quad (7)$$

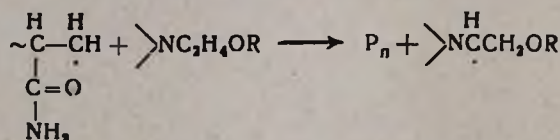
$$\left(\frac{k_p}{\sqrt{k_0}} \right)_{\text{экс}} = \frac{1 + K' [A]}{1 + K'' [A]} \cdot \frac{k_p}{\sqrt{k_0}} \quad (8)$$

при условии, что АА не участвует в акте иницирования. Из (8) вытекает, что $k_p/\sqrt{k_0} = f(A_0)$ не чувствительна к изменению $[A]_0$.

Из (1) следует также, что цепь иницируется в результате бимолекулярной реакции $P+A$. Сравнение значений $k_{\text{ин}}$ показывает, что аминспирт с большей скоростью вызывает гомолиз $S_2O_8^{--}$, чем соответствующий аминокэфир. По-видимому, это обусловлено стабилизацией аминокислотно-спиртового радикала в результате образования внутрирадикальной Н-

связи $R_2NC \begin{array}{c} H \\ | \\ \text{---} CH_2 \\ | \\ H-O \end{array}$ с выигрышем энергии. Наши данные по влиянию

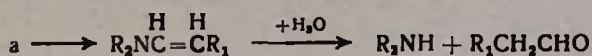
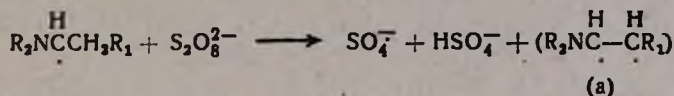
кислорода на скорость реакции $S_2O_8^{--}$ с взятыми аминсоединениями [13] также объяснялись на основании этого предположения. Аналогичные результаты получены для передачи цепи



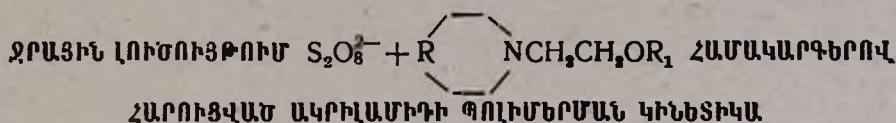
По всей вероятности, передача цепи через амин протекает с образованием комплекса макрорадикал—амин. В пользу этого предположения говорят «высокие» отношения энергии передачи цепи (E_n). Известно, что из зависимости $\log C_A$ от $1/T$ определяется ΔE_n , представляющая собой разность энергий передачи и роста цепи. Если считать, что E_n в среднем равна 6 ккал/моль, то, согласно данным табл. 3, для E_n получается 16—17 ккал/моль. Безусловно, в это значение входит и ΔH комплексообразования. Поэтому истинное значение E_n должно быть меньше 16 ккал/моль. Тем не менее такие «высокие» значения E_n могут привести к выводу, что вообще передача цепи через амины «энергетически очень невыгодный процесс», что противоречит нашим экспериментальным данным. Однако в данном случае надо учесть принципиальную возможность увеличения предэкспоненциального множителя наряду с увеличением экспоненциального члена в уравнении Аррениуса (компен-

сационный эффект), в результате образования комплекса между реагирующими частицами.

Надо отметить, что изученные нами аминосоединения передают цепь без замедления общей скорости полимеризации, что обусловлено возможностью регенерации цепи по акту



Таким образом, изученные нами аминосоединения не только увеличивают скорость гомолиза $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, но влияют на значения $k_p/\sqrt{k_{06p}}$ и передают цепь.



Ռ. Պ. ՄԵԼԻՔՍԵՏԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Ջրային լուծույթում $20-35^\circ$ շերմաստիճանային միջակայքում առում-նասիրված է ակրիլամիդի պոլիմերման կինետիկան: Որպես հարուցիչ օգտա-գործված են $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{R} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_1$ համակարգերը, որտեղ $\text{R} \equiv \text{CH}_2$ և O , իսկ $\text{R}_1 \equiv \text{H}$ և CH_3 : Հիշյալ ամինամիացությունների ներկայությամբ որոշված են պրոցեսի գումարային արագությունները, հարուցման ակտի տե-սակարար արագությունները և շղթայի փոխանցման գործակիցները:

ACRYLAMIDE POLYMERIZATION KINETICS IN AQUEOUS SOLUTIONS INITIATED BY RED-OX SYSTEMS

R. P. MELIKSETIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of acrylamide polymerization has been studied in an aqueous solution, in the temperature range $20-35^\circ\text{C}$. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{R} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_1$ systems were used as initiators, where $\text{R} \equiv \text{CH}_2$ and O , while $\text{R}_1 \equiv \text{H}$ and CH_3 . The over-all rates of polymerization, the specific rates of the initiation step, and the chain transfer constants have been determined in the presence of the mentioned amino compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Н. Савицкая, ЖПХ 32, 1797 (1959); А. А. Филипов, С. Г. Файнгольд, Л. Г. Айзенберг, Кокс и химия, 1960, 7.
2. Н. М. Бейлерян, Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 26, 805 (1973).
3. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. З. Бояджян, Арм. хим. ж., 28, 522 (1975).
4. Пат. США, 3002960, 3/X—1961; РЖХ 19П, 676 (1962).
5. I. Geerzy, H. I. Nasr, Kolor Ert (Hungr.), 12, 138 (1970).
6. I. Geerzy, H. I. Nasr, Acta chim. Hungr., 70, 319 (1971).
7. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, Н. М. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
8. E. A. Cavell, Makromol. Chem., 54, 70 (1962); C. Mukhardhay, R. Ch. Mitra, J. R. Palit, Makromol. Chem., 141, 55 (1971).
9. F. S. Dainton, R. S. Eaton, J. Polym. Sci., 39, 313 (1959).
10. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, ВМС, Б-12, 767 (1970).
11. I. Riggs, F. Rodriguez, Polymer. rev., 3, 351 (1967).
12. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
13. Н. М. Бейлерян, Р. П. Меликсетян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 49 (1972).

РАСЧЕТ КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОН-ГРУПП В КРИСТОБАЛИТНОЙ И ТРИДИМИТНОЙ СТРУКТУРАХ SiO_2

Г. Г. ГРИГОРЯН и А. В. МУШЕГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 III 1978

Методом атом—атом потенциалов рассчитаны потенциальные карты внутреннего вращения поверхностных гидроксильных групп тридимитной и кристобалитной структур SiO_2 . Показано, что внутреннее вращение поверхностных гидроксильных групп кристобалитной структуры заторможено. Для устойчивой конформации тридимитной структуры рассчитаны валентные углы SiOH , равные $112,9^\circ$, которые находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Рис. 2, библи. ссылок 12.

В последние годы наблюдается большой интерес к исследованию поверхностных гидроксильных групп SiO_2 , Al_2O_3 , цеолитов и других сорбентов, которые широко применяются как носители катализаторов и как катализаторы крекинга, гидратации, гидрогенизации. Разностороннее исследование поверхностных гидроксильных групп во многом будет способствовать также исследованию структуры и каталитических свойств иммобилизованных ферментов, в которых вышеуказанные сорбенты применяются как подложки катализаторов. Интерес к исследованию структуры поверхностных гидроксильных групп возрастает, потому что каталитическая активность SiO_2 , Al_2O_3 и т. д. в основном зависит от характера распределения протонных и апротонных кислотных центров.

Исследованию поверхностных и объемных гидроксильных групп посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные работы [1—12]. Теоретические работы Лыгина охватывают область изучения электронных ячеек (кластеров) силикатных систем и систем силикат—лиганд [1—4]. В работах Михейкина и Абронина применен квантовохимический метод расчета CNDO/BW, основанный на компенсации валентности граничных атомов при введении в систему одновалентных псевдоатомов. Были вычислены характер и Н-Д замещение поверхностных гидроксильных групп силикагеля [5, 6].

Для исследования конформации поверхностных ОН-групп SiO_2 Перри [7, 8] впервые получил колебательно-вращательные спектры. На основе Р и R ветвей образовавшейся вращательной структуры рассчитаны спектральные характеристики и найдены значения угла SiOH , равного

113°; такое значение получено и для SiOD. Как указывается в работе, появление ветвей можно рассматривать в качестве указания на заторможенное квантовое вращение или крутильные колебания свободных гидроксильных групп поверхности.

Несмотря на ценность указанных работ все квантовохимические расчеты внутреннего вращения поверхностных OH-групп в основном проведены на кластерной модели ввиду ограниченности квантовохимических расчетных методов. Задача во многом усложняется при расчете системы адсорбат—лиганд.

В настоящей статье нами делается попытка с использованием простого метода атом—атом потенциала вычислить характер внутреннего вращения, а также параметры SiOH-группы в кристобалитной и тридимитной структурах SiO₂ с целью дальнейшего распространения метода на адсорбированные молекулы и нахождения теоретического подхода к вопросам упаковки больших молекул на поверхности носителей.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В основе конформационного анализа в методе атом—атом потенциалов лежит расчет энергии напряжения, которая представляется как сумма энергий взаимодействий валентно не связанных атомов.

$$U_{ij} = f(r_{ij}), \quad U_{\text{нев}} = \sum_j \sum_{j < i} U_{ij}$$

Энергия напряжения складывается из следующих составляющих:

$$U_{\text{напр}} = U_{\text{нев}} + U_{\text{угл}}$$

где $U_{\text{нев}}$ — энергия невалентного взаимодействия, $U_{\text{угл}}$ — энергия деформации угла.

Для расчета $U_{\text{нев}}$ была выбрана функция 6-ехр.

$$U_{\text{нев}} = a/r^6 - b \exp(-cr)$$

Взаимодействие между атомами Н и О было определено по потенциалу Морзе

$$U_{\text{H...O}} = \varepsilon [1 - \exp[-\alpha(r - r_0)]]^2 - \varepsilon$$

со следующими параметрами:

$$\varepsilon = 5 \text{ ккал/моль}, \quad \alpha = 5 \text{ \AA}^{-1}, \quad r_0 = 1,75 \text{ \AA}$$

Для расчета углового потенциала ($U_{\text{угл}}$) использована формула

$$U_{\text{угл}} = 0,5k(\alpha - \alpha_0)^2$$

где k — деформационная угловая силовая постоянная.

Кристаллическая структура кремнезема состоит из элементарных единиц SiO₄⁴⁻, образующих кристобалитную и тридимитную решетки,

размеры которых достигают несколько сотен Å [9]. Всю поверхность кремнезема можно рассматривать как совокупность кристаллитных и тридимитных структур, на которых свободные валентности атомов Si компенсируются гидроксильными группами, обуславливающими активность кремнезема.

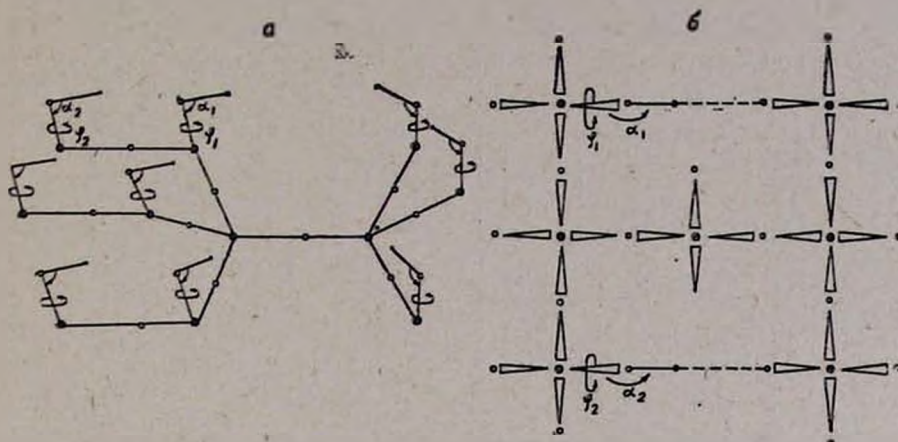


Рис. 1. Расчетные модели α -тридимит, β -кристобалит: ● — Si, ○ — O, --- — H.

Для расчета конформации поверхностных гидроксильных групп взяты кластерные модели (рис. 1 а, б). Выбор данных кластерных моделей характеризуется тем, что в кластер «входят» гидроксильные группы (расстояние между ними меньше 5 Å) и участок поверхности, включающий ближайшее окружение рассматриваемых OH-групп. Значения валентных углов и длин связей для кристобалита и тридимита взяты из работ [4, 5, 9]:

$$r_{\text{Si-O}} = 1,62 \text{ Å}, \quad \angle \text{SiOSi} = 180^\circ, \quad \angle \text{OSiO} = 109,47^\circ.$$

Параметры a, b, c для взаимодействия атомов $\text{Si} \cdots \text{Si}$ вычислялись по универсальному уравнению Китайгородского [10] с использованием значения $r_{\text{Si} \cdots \text{Si}}^0 = 2,1 \text{ Å}$ [11]. Для остальных взаимодействий a, b, c параметры вычислялись по комбинационным правилам [10]. Силовая постоянная для деформации угла SiOH принята $k = 65 \text{ ккал/град}^2 \cdot \text{моль}$, а $\alpha_0 = 105^\circ$.

Для решения поставленной задачи проводилась следующая процедура: торсионные углы (φ_1 и φ_2), начало которых соответствует „транс“ положению связи H—O по отношению к связи Si—O, вращались шагом в 30° от 0° до 360° . При каждом фиксированном значении φ_1 и φ_2 минимизировались валентные углы α_1 и α_2 (рис. 1 а, б). Полученные потенциальные карты приведены на рис. 2 а, б.

Как показывают расчетные данные, потенциальная энергия внутреннего вращения поверхностных гидроксильных групп тридимита характеризуется неглубоким минимумом $E = 1,28 \text{ ккал/моль}$ при $\varphi_1 = 180^\circ$ и $\varphi_2 = 60^\circ$. В точке минимума минимизируемые валентные углы SiOH

принимают значения $\alpha_1 = \alpha_2 = 112,98^\circ$. Барьер внутреннего вращения $\Delta E = 0,38$ ккал/моль и значения для углов SiOH находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными Перри [8], полученными по колебательно-вращательным спектрам, а также с данными [12], полученными по методу изучения диэлектрических потерь. Частичная заторможенность вращения поверхностных гидроксильных групп свидетельствует о существовании взаимодействия между водородом гидроксиль-

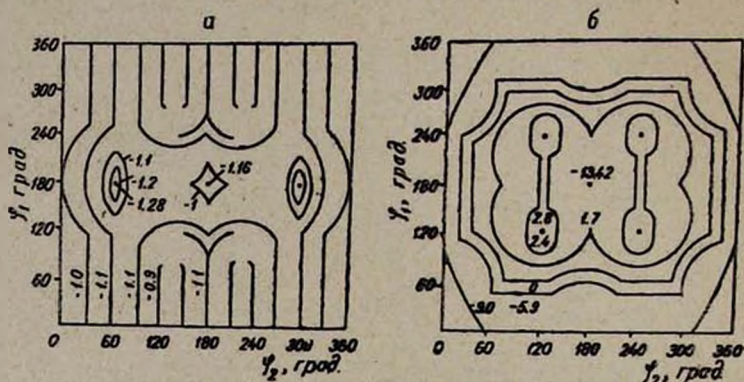


Рис. 2. Потенциальная карта внутреннего вращения поверхностных групп α -тридимит, β -кристобалит.

ной группы и кислородом SiO₄-группы. Расчет объемных гидроксильных групп кристобалита привел к получению более глубокого минимума (рис. 2 б) $E = -13,42$ ккал/моль при $\varphi_1 = \varphi_2 = 180^\circ$. В точке минимума значение угла SiOH равно $116,3^\circ$. Барьер внутреннего вращения равен $\Delta E = 16,02$ ккал/моль. Полученное высокое значение барьера внутреннего вращения свидетельствует о том, что при объемных гидроксильных группах оно заторможено. Последнее находится в хорошем согласии с данными [8, 12].

SiO₂-ի ՏՐԻԴԻՄԻՏԱՅԻՆ ԵՎ ԿՐԻՍՏՈՔԱԼԻՏԱՅԻՆ ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ՀԻԴՐՕՔՍԻԼ ԽՄԲԵՐԻ ԿՈՆՅՈՐՄԱՅԻՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՇՎԱՐԿ

Գ. Գ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ

Ատոմ-ատոմ պոտենցիալների մեթոդով հաշվված է SiO₂-ի տրիդիմիտային և կրիստոքալիտային ստրուկտուրաների մակերեսային հիդրոքսիլ խմբերի ներքին պոուլյոնների պոտենցիալ քարտեզները, ջույց է տրված, որ կրիստոքալիտային ստրուկտուրաների մակերեսային հիդրոքսիլ խմբերի ներքին պոուլյոնը արգելված է: Տրիդիմիտային ստրուկտուրայի կայուն կոնֆորմացիայի համար հաշվված են SiOH վալենտական անկյունները, որոնք հավասար են $112,9^\circ$:

CALCULATION OF THE CONFORMATIONAL PROPERTIES OF
SURFACE OH-GROUPS IN THE CRYSTOBALITE AND TRIDYMITE
STRUCTURES OF SILICON DIOXIDE

G. G. GRIGORIAN and A. V. MUSHEGHIAN

Potential maps of the internal rotation of surface OH-groups in tridymite and cristobalite structures of silicon dioxide have been calculated by the atom-atom potential method. It has been shown that the internal rotation of surface OH-groups in cristobalite structures is hindered. The SiON valence angles for the stable conformation of tridymite have been evaluated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Р. В. Стародубцева, В. М. Хасанова, ЖФХ, 49, 401 (1975).
2. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Е. А. Рябенко, Т. И. Титова, Б. З. Шалумова, В. С. Шимичев, Т. С. Ющенко, Колл. ж., 38, 347 (1976).
3. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, В. П. Смоликов, ЖФХ, 49, 1026 (1975).
4. В. И. Лыгин, В. В. Смоликов, А. Г. Чернов, ЖФХ, 50 498 (1976).
5. I. D. Mikhelkin, I. A. Abronin, J. Mol. Catalis, 1, 326 (1978).
6. Н. Д. Михейкин, И. А. Абронин, Г. М. Жидомиров, В. Б. Казанский, Кин. и кат., 18, 1580 (1977).
7. B. Pery, J. Phys. Chem., 70, 2937 (1966).
8. B. Pery, J. Phys. Chem., 79, 1271 (1975).
9. В. П. Прянишников, Система кремнезема, Изд. лит. по строит., Л., 1971.
10. В. Г. Даиевский, Конформации орг. молекул, Изд. «Химия», М., 1974.
11. A. Bondi, J. Rhys. Chem., 68, 441 (1964).
12. S. Kondo, т. Mukoya, Bull. Chem. Soc. J., 42, 1165 (1969).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.112.93:541.11

РЕФРАКЦИЯ КАРКАСА И СТРУКТУРА БЕСЩЕЛОЧНЫХ
 БОРОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

В. Г. ДЖАВАДЯН и К. А. КОСТАНЫАН

Поступило 10 III 1978

Проведен анализ зависимости рефракции каркаса от состава борогерманатных стекол с щелочноземельными окислами, на основе которого сделан вывод о структурных превращениях, происходящих в этих стеклах.

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

Изучение стекол системы $RO-B_2O_3-GeO_2$ (где $RO=CaO, SrO, BaO$) дало возможность обнаружить своеобразный ход изменения плотности, коэффициента линейного термического расширения, показателя преломления, электропроводности в зависимости от состава, который выражался в виде экстремумов на кривых свойство—состав при содержании $RO=25-30$ мол. %. Такой ход кривых нами был объяснен с позиции изменения строения полиэдров стеклообразного каркаса, в частности, изменения координационного числа атомов бора и германия в зависимости от содержания RO [1—3].

В настоящей работе с целью анализа структурных превращений в борогерманатных системах, включающих такие ионогенные окислы как CaO, SrO, BaO , нами был использован метод расчета рефракции каркаса стекла [4]. Выбор данного метода расчета мотивировался тем, что в отличие от других известных вариантов разделения рефракции на составляющие для целей структурной интерпретации [5—7] он не ограничен большой погрешностью.

Используя экспериментальный материал работ [1, 2], выполнен расчет средней атомной рефракции (R_a) стекол системы $RO-B_2O_3-GeO_2$ (где $RO=CaO, SrO, BaO$) для D—линии Na (табл. 1 и 2).

Атомная рефракция была представлена в виде суммы двух аддитивных составляющих—рефракций атомов каркаса и катионов с близкой к ионному типу связью с кислородом. Рефракция каркаса (R_k) в данном случае представляла собой рефракцию атомов кислорода всех видов и атомов бора и германия. Расчет рефракции стекла (R_s) производился по следующему выражению:

$$R_x = (R_a - R_j x_j) \cdot \frac{1}{1 - x_j}$$

где R_a — атомная рефракция, рассчитанная по Лоренц-Лорентцу ($R_a = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_a}{d}$); R_j — табличная рефракция модификатора для $\text{Ca}^{++} = 1,39$, $\text{Sr}^{++} = 2,56$, $\text{Ba}^{++} = 4,67$ [8], x_j — атомная доля катиона.

Таблица 1
Рефракция стекол системы $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$
($\text{RO}=\text{BaO}$, SrO)

Состав (по синтезу), мол. %			Атомная рефракция стекла R_a , $\text{см}^3/\text{моль}$	Рефракция каркаса R_k , $\text{см}^3/\text{моль}$
* GeO_2	B_2O_3	BaO		
70	30	—	2,835	2,835
60	30	10	2,824	2,769
50	30	20	2,861	2,748
40	30	30	2,988	2,820
30	30	40	3,121	2,918
20	30	50	3,356	3,104
50	27,5	22,5	2,922	2,796
50	25	25	3,006	2,867
50	20	30	3,118	2,951
50	15	35	3,340	3,161
50	10	41	3,548	3,361
—	70	30	2,476	2,302
10	60	30	2,546	2,370
20	50	30	2,664	2,487
30	40	30	2,797	2,622
35	35	30	2,861	2,687
GeO_2	B_2O_3	SrO	R_a , $\text{см}^3/\text{моль}$	R_k , $\text{см}^3/\text{моль}$
50	30	20	2,709	2,718
45	30	25	2,734	2,748
40	30	30	2,758	2,778
35	30	35	2,754	2,778
30	30	40	2,784	2,815
25	30	45	2,839	2,885
20	30	50	2,891	2,955

* Стекла, изученные в [1].

** Стекла, изученные в [2].

Известно, что главная роль в преобразовании строения полиэдров стеклообразного каркаса при изменении состава принадлежит кислороду ионогенного окисла [9]. Поэтому нами рассчитана доля введенного с ионогенными окислами кислорода (y) от общего числа атомов каркаса и построена зависимость (R_k) от этой доли. Эта доля рассчитывалась по составу стекла следующим образом:

$$y = \frac{x_j}{1 - x_j}$$



Таблица 2

Рефракция стекол системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$,
изученных в [2]

Состав (по синтезу), мол. %			Атомная рефракция стекла R_k , $\text{см}^3/\text{моль}$	Рефракция каркаса $R_{\text{к}}$, $\text{см}^3/\text{моль}$
CaO	B_2O_3	GeO_2		
—	20	80	2,981	2,981
20	20	60	2,827	2,923
30	20	50	2,769	2,917
40	20	40	2,722	2,927
45	20	35	2,724	2,965
20	30	50	2,666	2,745
25	30	45	2,620	2,720
30	30	40	2,623	2,745
35	30	35	2,592	2,738
40	30	30	2,561	2,727
45	30	25	2,568	2,764
—	40	60	2,787	2,787
20	40	40	2,564	2,633
30	40	30	2,435	2,533
35	40	25	2,406	2,521
40	40	20	2,388	2,521
45	40	15	2,379	2,532
—	50	50	2,709	2,709
20	50	30	2,468	2,528
30	50	20	2,325	2,407
40	50	10	2,261	2,371
45	50	5	2,255	2,381
30	70	—	2,177	2,238
30	60	10	2,244	2,315
30	35	35	2,523	2,632

На рис. 1 представлены зависимости (R_k) от (y) для стекол системы $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$, в которых GeO_2 заменялся на RO при постоянном содержании $\text{B}_2\text{O}_3 = 30$ мол. % (кр. 1—3), а B_2O_3 — на BaO

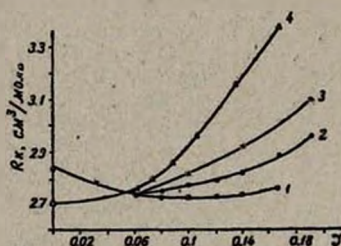


Рис. 1. Зависимость R_k от y в тройных борогерманатных системах:

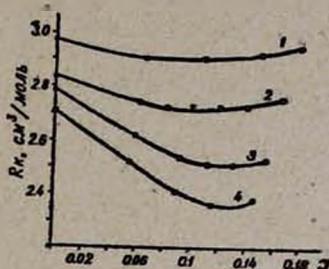
- 1 — $x\text{CaO} \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (70-x)\text{GeO}_2$;
- 2 — $x\text{SrO} \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (70-x)\text{GeO}_2$;
- 3 — $x\text{BaO} \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (70-x)\text{GeO}_2$;
- 4 — $x\text{BaO} \cdot 50\text{GeO}_2 \cdot (50-x)\text{B}_2\text{O}_3$.

при $\text{GeO}_2 = 50$ мол. % (кр. 4). Как видно из рисунка, эти зависимости имеют линейный характер. Для кр. 1—3 наблюдается уменьшение R_k до $y \leq 0,08$, что соответствует $M_k \leq 25$ мол. % (M_k — мольная доля ионогенных окислов) и рост R_k при $y > 0,08$. Кривая 4 отличается более резким наклоном участка роста R_k при $y > 0,08$.

Такая зависимость R_K от y указывает на протекание во всей области составов в основном двух процессов. Уменьшение R_K до $y \leq 0,08$ (кр. 1, 2, 3) и слабое ее изменение (кр. 4) исключают процесс разрыва мостиков В—О—В и Ge—О—Ge, поскольку рефракция мостикового кислорода (R_0) меньше рефракции немостикового кислорода (R_0^-). Тем самым можно заключить, что в этой области составов идет накопление тетраэдров бора $[\text{BO}_4]^{-1}$ и октаэдров германия $[\text{GeO}_6]^{-2}$, т. е. появляются дополнительные мостики В—О—В и Ge—О—Ge. Увеличение R_K при $y > 0,08$ можно связать с процессом разрыва мостиков и образованием немостикового кислорода.

Рис. 2. Зависимость R_K от y в кальциевоборогерманатных системах следующих составов:

- 1 — $x\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{GeO}_2$;
- 2 — $x\text{CaO} \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (70-x)\text{GeO}_2$;
- 3 — $x\text{CaO} \cdot 40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{GeO}_2$;
- 4 — $x\text{CaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{GeO}_2$.



Отсутствие сложной зависимости R_K от y во всей области составов наводит на мысль, что в данном случае исключается распад тетраэдров бора, а возможно, и октаэдров германия соответственно в ионизированные треугольники $\text{BO}_3(\text{O})^{-1}$ и дважды ионизированные тетраэдры $\text{GeO}_4(\text{O})^{-2}$. Уменьшение крутизны кривых R_K от y в бариевых, стронциевых и кальциевых системах связано с увеличением отклонения степени ионности связи $\text{Me}^{++} \cdots \text{O}^{--}$ от 100%, растущим в ряду $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$. Относительно большая крутизна кр. 4 по сравнению с кр. 1 связана с тем, что в первом случае каркас стекла обедняется B_2O_3 , рефракция которой меньше рефракции GeO_2 , и это в свою очередь дает дополнительный вклад в увеличении R_K .

На рис. 2 представлены зависимости R_K от y борогерманатных стекол, содержащих CaO и разные количества B_2O_3 . Как видим, спад R_K в зависимости от y растет с увеличением содержания B_2O_3 в каркасе стекла. Вероятная причина такого явления может заключаться в том, что с увеличением в каркасе стекла B_2O_3 уменьшается доля шестикоординированного германия при введении ионогенного окисла.

Известно, что по мере накопления в каркасе стекла заряженных группировок $[\text{BO}_4]^{-1}$ и $[\text{GeO}_6]^{-2}$ увеличивается взаимное отталкивание между ними. Естественно предположить, что более эффективное отталкивание будет происходить между октаэдрами $[\text{GeO}_6]^{-2}$ вследствие наличия на нем двойного заряда. В связи с этим ослабление спада R_K с уменьшением содержания B_2O_3 , по-видимому, определяется возрастанием роли взаимного отталкивания между заряженными полиэдрами при увеличении доли шестикоординированного германия в каркасе стекла.

Это явление проиллюстрировано на рис. 3, где представлена зависимость R_k от содержания стеклообразного окисла при постоянном содержании RO (BaO , CaO) = 30 мол. %. В этих системах содержание ионогенного окисла постоянно, изменяется лишь состав каркаса. Из рисунка видно, что зависимость R_k от содержания стеклообразного окисла распадается на два участка, разделенные изгибом при $\text{GeO}_2 = 35$ мол. % или соотношении $\text{GeO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 1$. Видно также, что участок, расположенный в области, относительно богатой GeO_2 ($\text{GeO}_2 > 35$

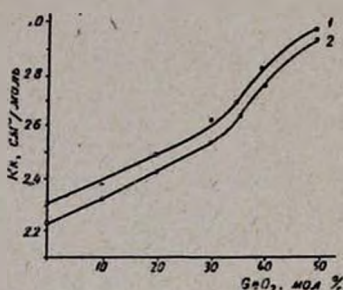


Рис. 3. Зависимость R_k от содержания GeO_2 при постоянной концентрации модификатора в тройных борогерманатных системах:

- 1 — $30\text{BaO} \cdot x\text{GeO}_2 \cdot (70-x)\text{B}_2\text{O}_3$.
2 — $30\text{CaO} \cdot x\text{GeO}_2 \cdot (70-x)\text{B}_2\text{O}_3$.

мол. %), отличается большим углом наклона в отличие от участка, расположенного в области, где $\text{GeO}_2 < 35$ мол. %. Такой ход кривой указывает на то, что во всей области состава происходит изменение структуры каркаса стекла, а при $\text{GeO}_2 \geq 35$ мол. %, вероятно, увеличивается скорость накопления октаэдров германия, что и приводит к повышению угла наклона кривой R_k от содержания GeO_2 .

ՈՉ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԲՈՐՈԳԵՐՄԱՆԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿՄԱԽՔԻ ՌԵՖՐԱԿՑԻԱՆ ԵՎ ԿԱՌՈՒՅՑՆԸ

Վ. Գ. ԶԱՎԱԴՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Վերլուծված է $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ ($\text{RO}-\text{CaO}$, SrO , BaO) համակարգի ապակիների կմախքի ռեֆրակցիայի կախումը բաղադրությունից, որից ելնելով ենթադրված է, որ ապակիներում RO -ի բաղադրության ավելացումը մինչև 25 մոլ. % բերում է բորի և գերմանիումի կոորդինացիոն թվերի ամրամանը, իսկ հետագա ավելացումը՝ $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ և $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ թթվածնային կամրջակների ճեղքմանը:

THE REFRACTION AND STRUCTURE OF NONALKALINE BOROGERMANATE GLASS FRAMEWORK

V. G. JAVADIAN and K. A. KOSTANIAN

The refraction dependence of $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ (where RO stands for CaO, SrO and BaO) glass system framework upon composition has been investigated. It was assumed that an increase in the RO concen-

tration in these glasses up to 25 mol. % brings to an increase in the coordination numbers of boron and germanium atoms, while a further increase leads to the cleavage of oxygen bridges in B—O—B and Ge—O—Ge.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Джавадян, К. А. Костанян, Физ. и хим. стекла, 3, 73 (1977).
2. К. А. Костанян, В. Г. Джавадян, Физ. и хим. стекла, 3, 529 (1977).
3. В. Г. Джавадян, Тез. док. IV Всес. совещ. «Электрические свойства и строение стеклообразных систем», Ереван, 1977, стр. 64.
4. А. М. Ефимов, Е. К. Мазурина, Физ. и хим. стекла, 3, 37 (1977).
5. К. С. Евстропьев, ЖФХ, 20, 457 (1946).
6. К. С. Евстропьев, ЖФХ, 20, 605 (1946).
7. K. H. San, H. W. Safford, A. Silverman, J. Amer. Ceram. Soc., 23, 343 (1940).
8. С. С. Бацаков, ЖСХ, 8, 376 (1967).
9. В. В. Тарасов, Новые вопросы физики стекла, Госстройиздат, М., 1959.

ИОНООБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКОГО СИЛИКАГЕЛЯ ПО ИОНАМ Na и K

К. С. АБАДЖЯН, Ш. С. ХАЧКАВАНКЦЯН, Н. Р. ВАСИЛЯН и А. Е. ШАМАМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 VI 1977

Изучен ионообмен катионов Na и K в щелочной среде на аморфном силикагеле, имеющем удельную поверхность 428 м²/г по криптону.

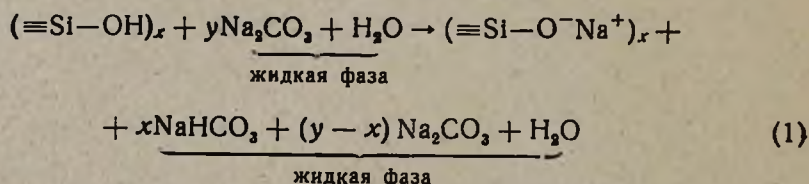
Показано, что в результате замещения водородов гидроксильных групп силикагеля катионами Na и K из раствора Na₂CO₃ или K₂CO₃ изменяются молярные соотношения $\frac{CO_2}{R_2O}$.

Установлено, что ионообменная емкость силикагеля, осажденного из раствора девятиводного метасиликата натрия путем карбонизации углекислым газом, по ионам Na составляет 0,63 мг-экв Na/г SiO₂.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 6.

Для определения ионообменной емкости силикагеля по катионам Na и K получен силикагель по способу [1], имеющий удельную поверхность по криптону 428 м²/г [2].

Свежеприготовленный силикагель с влажностью 32,4% и чистотой по иону Na 7·10⁻⁴% в количестве 20 г перемешивался с растворами Na₂CO₃ и K₂CO₃ разной концентрации при соотношении Ж/Т=3. Суспензия взбалтывалась в герметично закрытом полиэтиленовом сосуде в термостате при 50° в течение 8—10 мин. (достаточная продолжительность для достижения равновесия по реакции (1)).



После опыта суспензия фильтровалась. В фильтрате определялись Na₂O (или K₂O при добавлении K₂CO₃) и молярные соотношения $\frac{CO_2}{R_2O}$.

Обозначая молярное соотношение $\frac{CO_2}{R_2O}$ в жидкой фазе суспензии в начальный момент реакции — K₀, а после равновесия — K (независимо от объема жидкости), получим

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{R}_2\text{O}} = K_0 = 1$$

поскольку

$$\text{CO}_2 = \text{R}_2\text{O} = y \quad \text{и} \quad K = \frac{\text{CO}_2'}{\text{R}_2\text{O}'}$$

Принимая, что в ионообменном осадке ($\equiv \text{Si}-\text{ONa}$) физическая адсорбция CO_2 (в слабом растворе R_2CO_3) равна нулю, т. е.

$$\text{CO}_2' = \text{CO}_2 = y \quad \text{и} \quad \text{R}_2\text{O}' = y - \frac{x}{2}$$

получим

$$K = \frac{y}{y - \frac{x}{2}} \quad (2)$$

где K — мольное соотношение $\frac{\text{CO}_2'}{\text{R}_2\text{O}}$ в фильтрате; x — количество R_2HCO_3 , образующегося в суспензии после равновесия, z -эка (x эквивалентно ионообменному количеству Na и K); y — количество R_2CO_3 , добавляемого в суспензию, моли.

По формуле (2) при $y = x$, $K = 2$, т. е. при добавлении количеств Na или K , эквивалентных гидроксильным группам силикагеля, мольное соотношение $\frac{\text{CO}_2'}{\text{R}_2\text{O}}$ в фильтрате должно равняться 2 (и при $y < x$), при остальных же условиях, т. е. $y > x$, K принимает значение

$$1 < K < 2.$$

Для определения величины x , преобразуя формулу (2), получаем

$$y = \frac{x \cdot K}{2(K - 1)} \quad (2)$$

Согласно уравнению (3), зависимость y от $\frac{K}{2(K - 1)}$ должна иметь вид прямой линии с наклоном x , т. к. ионообменная емкость — постоянная величина.

В табл. 1 приведены результаты опытов ионообмена Na и K на силикагеле.

Как видно из табл. 1, при добавлении к силикагелю (13,5 г) Na_2CO_3 (K_2CO_3) до $8,84 \cdot 10^{-3}$ молей K остается постоянным и соотношение $\frac{K}{2(K - 1)}$ равно 1.

При добавлении Na_2CO_3 (K_2CO_3) в количестве больше гидроксильных групп силикагеля опытные данные не совмещаются с прямой

линией ($\lg \alpha = x$ рис. 1), что указывает на наличие адсорбции Na_2CO_3 (K_2CO_3) на осадке ($\equiv \text{Si}-\text{ONa}$)_x.

Таблица 1

Концентрация Na_2CO_3 (K_2CO_3) в суспензии, моль/л	Количество Na_2O (K_2O) в суспензии $y \cdot 10^3$, моли	Мольные соотношения $\frac{\text{CO}_2}{\text{R}_2\text{O}}$ в фильтрате		Значения $\frac{K}{2(K-1)}$ для фильтрата	
		$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$
0,36	12,24	1,81	1,81	1,12	1,12
0,34	11,56	1,87	1,91	1,075	1,05
0,32	10,88	1,90	1,92	1,05	1,04
0,30	10,20	1,91	1,93	1,05	1,04
0,28	9,52	1,93	1,95	1,04	1,02
0,26	8,84	2,00	2,00	1,00	1,00
0,24	8,16	2,00	2,00	1,00	1,00
0,20	6,80	2,00	2,60	1,00	1,00

Если принять в качестве эквивалентного количества к гидроксильным группам силикагеля предельное значение $x = 8,84 \cdot 10^{-3}$ г-экв (при $\frac{K}{2(K-1)} = 1$), то ионообменная емкость силикагеля (X_m) по Na или K будет определяться по формуле (4)

$$X_m = \frac{X}{m} \quad (4)$$

где X_m — ионообменная емкость силикагеля, г-экв Na^+ или $\text{K}^+ / 2 \cdot \text{SiO}_2$,
 m — вес сухого кремнезема, г.

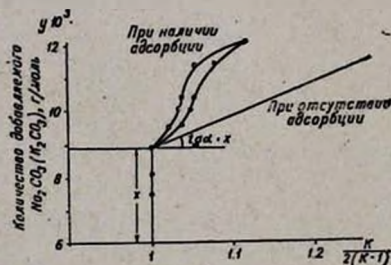
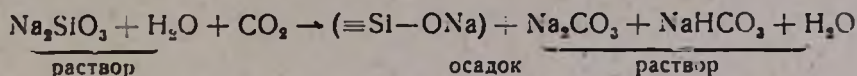


Рис. 1. Зависимость количества добавляемого Na_2CO_3 и K_2CO_3 от $\frac{K}{2(K-1)}$

○ — ионообмен K^+ на силикагеле, ● — ионообмен Na^+ на силикагеле.

Подставляя значения $X = 8,84 \cdot 10^{-3}$ г-экв и $m = 13,5$ г в формулу (4), получаем ионообменную емкость силикагеля по Na и K, равную $0,65 \cdot 10^{-3}$ г-экв Na или $\text{K} / 2 \cdot \text{SiO}_2$.

Для определения ионообменной емкости силикагеля, образующегося при карбонизации раствора девятиводного метасиликата натрия [3] по реакции



свежеполученный осадок, полученный на Опытном заводе ИОНХ, подвергался взмучиванию водой при соотношении $V/JK = 2,2$ и 50° .

При концентрации раствора девятиводного метасиликата натрия 2,1 г-моль/л, температуре $55-60^\circ$ и степени карбонизации 110—115% осаждается гелеобразный продукт—полимер ортокремниевой кислоты, водороды гидроксильных групп которого замещаются ионами Na в процессе осаждения по реакции (1). Полимер натриевого силикагеля отделяется от раствора Na_2CO_3 фильтрацией. Получается влажный осадок, в маточнике которого содержится Na_2CO_3 .

В табл. 2 приведены результаты опытов.

Таблица 2

Число последовательных промывок	Состав осадка, %		Влага, %	Концентрация соды в маточнике, %		Состав осадка в пересчете на сухое вещество, %	
	Na_2CO_3	Na^+		опытная	расчетная	Na_2CO_3	Na^+
исх.	11,20	0,810	45,5	19,75	19,75	20,50	1,48
1	5,75	0,825	44,5	11,42	6,16	10,70	1,47
2	3,42	0,830	44,0	7,21	1,93	6,10	1,47
3	3,07	0,855	42,0	6,80	0,61	5,30	1,49
4	2,95	0,835	40,5	6,80	0,19	4,95	1,42
5	2,82	0,840	41,0	6,45	0,06	4,79	1,43
6	2,70	0,860	41,5	6,10	0,019	4,61	1,46

Состав влажного осадка определяется ацидиметрическим способом [4].

В табл. 2 не приведено стопроцентное содержание SiO_2 в осадке ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}^+ + \text{влага}$).

Для определения Na^+ и Na_2CO_3 во влажном осадке навеска в количестве 1,5—2,5 г перемешивалась с 50 мл дистиллированной воды. Суспензия нагревалась до 80° , а после отстаивания титровалась 0,1 н соляной кислотой в присутствии фенолфталеина и метилового оранжевого.

Как видно из табл. 2, концентрация соды в маточнике осадка не соответствует расчетной концентрации соды при последовательной промывке, что указывает на наличие адсорбции Na_2CO_3 на поверхности осадка ($\equiv\text{Si}-\text{ONa}$) [5].

Ионообменная емкость силикагеля по Na^+ постоянная (рис. 2) и составляет $\sim 1,45\%$, что эквивалентно $0,63 \cdot 10^{-3}$ г-экв $\text{Na}/\text{г} \cdot \text{SiO}_2$.

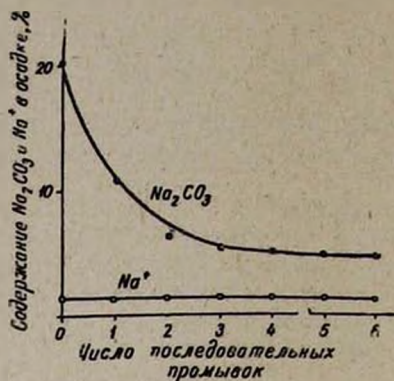


Рис. 2. Зависимость содержания Na_2CO_3 и Na^+ в осадке от числа последовательных промывок.

Уменьшение концентрации соды при последовательной промывке рассчитывается по формуле [6]

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + d} \quad (6)$$

где C_0 — концентрация соды в маточнике на предыдущей стадии, %; C_1 — концентрация соды в маточнике после фильтрации, %; d — отношение количества воды, подаваемой на взмучивание, к количеству воды в осадке, $d = 2,2$.

ՍԻՆՏԵՏԻԿ ՍԻԼԻԿԱԶՈՂԻ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ԸՍՏ Na , K ԻՈՆՆԵՐԻ

Կ. Ս. ԱՔԱԶՅԱՆ, Շ. Ս. ԿԱԶԿԱՎԱՆԹՅԱՆ, Ն. Բ. ՎԱՍԻԼՅԱՆ Լ Ա. Ե. ՇԱՄԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հիմնային միջավայրում ամորֆ սիլիկահողի (տեսակարար մակերեսը 428 մ²/գ ըստ կրիպտոնի) իոնափոխանակման ունակությունը ըստ Na և K կատիոնների:

Ցույց է տրված, որ սիլիկահողի հիդրօքսիլ խմբերի ջրածնի տեղակալումը Na , K կատիոններով Na_2CO_3 , կամ K_2CO_3 աղերի լուծույթներից բերում է $\frac{\text{CO}_2}{\text{R}_2\text{O}}$ մոլյար հարաբերության փոփոխության:

Ցույց է տրված նաև, որ իննը բյուրեղաչուր պարունակող նատրիումի մեթասիլիկատի լուծույթի կարբոնիզացումից ստացված սիլիկահողի իոնափոխանակման ունակությունը ըստ Na իոնի կազմում է $0,63 \frac{\text{մգ/իոն Na}}{\text{գ} \cdot \text{SiO}_2}$:

ION EXCHANGE CAPACITY OF SYNTHETIC SILICA GEL
ACCORDING TO SODIUM AND POTASSIUM IONSK. S. ABAJIAN, Sh. S. KHACHKAVANKTSIAN, N. R. VASSILIAN
and A. Ye. SHAMAMIAN

The ion exchange capacities of sodium and potassium cations in an alkaline medium on amorphous silica gel with a specific surface of $428 \text{ m}^2/\text{g}$. with respect to krypton have been studied. It has been shown that hydrogen substitution of hydroxyl groups in silica gel by sodium and potassium cations from sodium and potassium carbonates brings to a change in the $\text{CO}_2/\text{R}_2\text{O}$ molar ratio. The ion exchange capacity of silica gel obtained by carbonization from sodium metasilicate solutions containing nine molecular of water by sodium ions was found to be $0.630 \text{ mg Na}^+/\text{g} \cdot \text{SiO}_2$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, К. С. Абаджян, В. О. Микаелян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 1069 (1971).
2. Э. Б. Оганесян, К. С. Абаджян, К. Б. Оганесян, Р. А. Абрамян, Ш. С. Хачкаванкцян, Арм. хим. ж., 29, 1019 (1976).
3. М. Г. Манвелян, К. С. Абаджян, А. М. Оганян, Ш. С. Хачкаванкцян, Авт. свид. № 381603, 1973.
4. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин, Количественный анализ, Л., 1955.
5. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 27, 458 (1974).
6. В. А. Жужиков, Фильтрование, Изд. «Химия», М., 1971.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.63+547.435+543.42

ИЗУЧЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ КОНФИГУРАЦИИ
 ДИАСТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 3-МЕТИЛ-4N-ДИАЛКИЛ-
 АМИНО-2-БУТАНОЛОВ

А. П. ЕНГОЯН, Н. Л. ЛУКЬЯНЕНКО, Л. В. ХАЖАКЯН, С. А. МИНАСЯН,
 В. М. НАЗАРЯН и Э. А. МАРКАРЯН

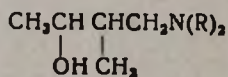
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1978

Изучена относительная конфигурация ряда аминоспиртов. На основании данных ПМР и ИК спектроскопии показано, что эритро-форма имеет исключительно *транс*-конфигурацию, а treo-форма находится в виде смеси двух *гош*-изомеров тВ и тС со значительным преобладанием тВ.

Рис. 2, библи. ссылок 2.

Выявление связи между физиологической активностью органических соединений и геометрией их молекул является одним из актуальных вопросов биологии и медицины. В связи с этим весьма важным представляется изучение строения как новых биологически активных соединений, так и существующих лекарственных препаратов [1], молекулы которых имеют два асимметричных атома углерода и, следовательно, могут находиться в различных пространственных формах. Для выявления основных факторов, влияющих на пространственное строение молекул таких соединений, нами предпринято изучение относительной конфигурации диастереоизомерных 3-метил-4N-диалкиламино-2-бутанолов (I и II), являющихся исходными продуктами в синтезе соответствующих физиологически активных аминокэфиров. Ранее был описан направленный синтез этих аминоспиртов и их хроматографическое разделение на диастереоизомеры [2].



I. R=CH₃ II. R=C₂H₅

В спектре ПМР выделенного при хроматографировании первого изомера соединения I (Ia) метиновый протон 2Н проявляется при 3,4 м. д. в виде мультиплета, обусловленного взаимодействием с 1-метильной

группой и протоном 3Н. Расшифровка этого мультиплета с применением метода двойного резонанса (облучение проводилось на частоте 1СН₃ группы) приводит к следующим значениям констант спин-спинового

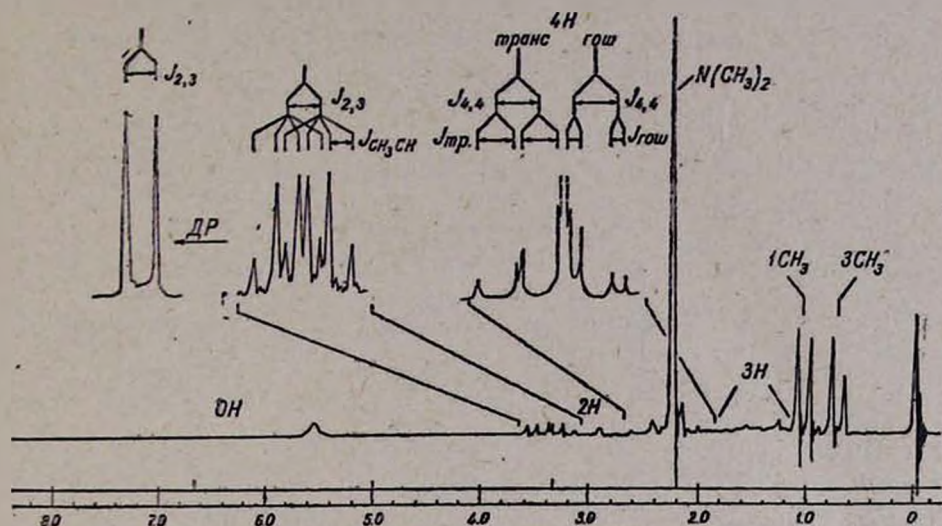
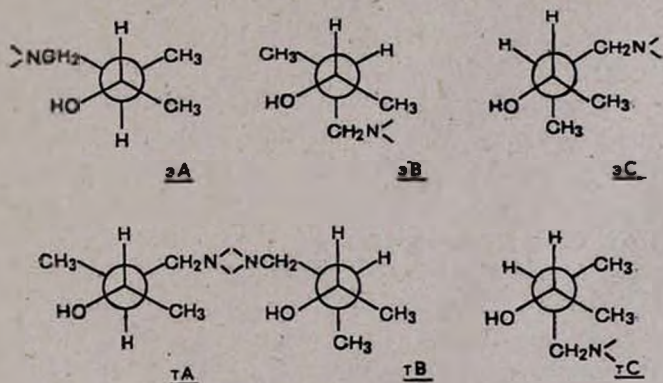


Рис. 1. Спектр ПМР соединения Ia, снятый в CCl₄.

взаимодействия (КССВ): $J_{1,2} = 6,0$ гц и $J_{2,3} = 8,2$ гц (рис. 1). Величина $J_{2,3} = 8,2$ гц указывает на *транс*-расположение этих протонов, что возможно только при реализации структур эА и тА.

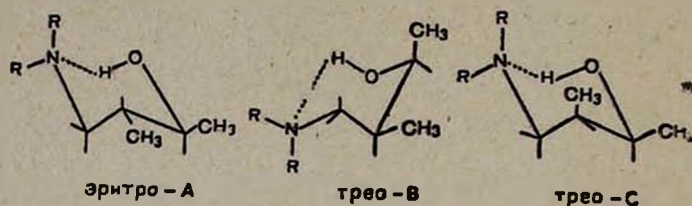


Резонансные поглощения протонов 4-метиловой группы наблюдаются в области 2,1—2,4 м. д., причем характер расщепления этих сигналов соответствует АВ-части спиновой системы АВХ (рис. 1). Из анализа этой системы следует, что геминальная КССВ $J_{4,4} = 12,2$ гц, а вицинальные КССВ с протоном 3Н равны 10,6 и 3,4 гц, что согласуется соответственно с *транс*- и *гош*-расположением протонов 4-метиленовой группы по отношению к 3Н.

Наблюдаемая магнитная неэквивалентность протонов 4-СН₂ группы возможна лишь в случае заторможенного вращения вокруг связи.

C_3-C_4 . Причиной этого может быть стабилизация одного из возможных поворотных изомеров за счет образования внутримолекулярной водородной связи.

Действительно, в ИК спектрах соединения Ia наблюдается одна полоса поглощения группы OH при 3220 см^{-1} , положение которой не изменяется при разбавлении от 0.6 до 0.025 молярной концентрации. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в молекулах этого соединения имеет место образование внутримолекулярной водородной связи типа $OH \cdots N$. Такая связь может осуществиться лишь в молекулах эритро-А изомера (эА) с образованием шестичленного цикла.



Аналогичные спектральные измерения были проведены также и в случае соединения IIa. Параметры ПМР и ИК спектров IIa практически не отличаются от соответствующих величин в спектрах соединения Ia. Единственное затруднение в интерпретации спектров ПМР заключалось в наложении сигналов метиленовых протонов N-этильных групп и одного из протонов $4-CH_2$ группы, имеющего *гош*-ориентацию по отношению к 3H. При этом протоны CH_2 группы N-этилов проявляли магнитную неэквивалентность, что более усложняло наблюдаемую картину. Эти затруднения удалось преодолеть при применении сдвигающего реактива $Eu(DPM)_3$. В растворы соединений Ia и IIa в одинаковом соотношении с аминспиртами добавлялся $Eu(DPM)_3$ и далее проводилось сравнение спектров ПМР соединений Ia и IIa. Поскольку в присутствии сдвигающего реактива неэквивалентность протонов 4-метиленовой группы и CH_2 групп N-этилов сохраняется, можно предполагать, что в процессе комплексообразования внутримолекулярная водородная связь не разрывается, и молекулы аминспиртов Ia и IIa сохраняют свои конфигурации. Полученные спектральные параметры Ia и IIa практически совпадают, что указывает на одинаковое строение этих соединений.

Таким образом, из приведенных данных можно заключить, что IIa так же, как и Ia находится в форме эритро-А (схема). Стабильность этой формы по сравнению с эВ и эС обусловлена как наименьшим числом *гош*-взаимодействий заместителей при C_2 , C_3 и C_4 углеродных атомах, так и образованием прочной внутримолекулярной водородной связи.

В спектрах ПМР выделенных при хроматографировании вторых компонентов (Iб и IIб), которые, очевидно, являются трео-формами аминспиртов, мультиплет протона 2H наблюдается при 3.67 м. д. (рис. 2). При проведении двойного резонанса с облучением на частоте 1-метильной группы этот мультиплет превращается в два дублета с КССВ 3,3 и 3,8 гц. Такая картина указывает на наличие в растворе смеси двух кон-

формеров, в молекулах которых протоны 2Н и 3Н имеют *гош*-расположение по отношению друг к другу.

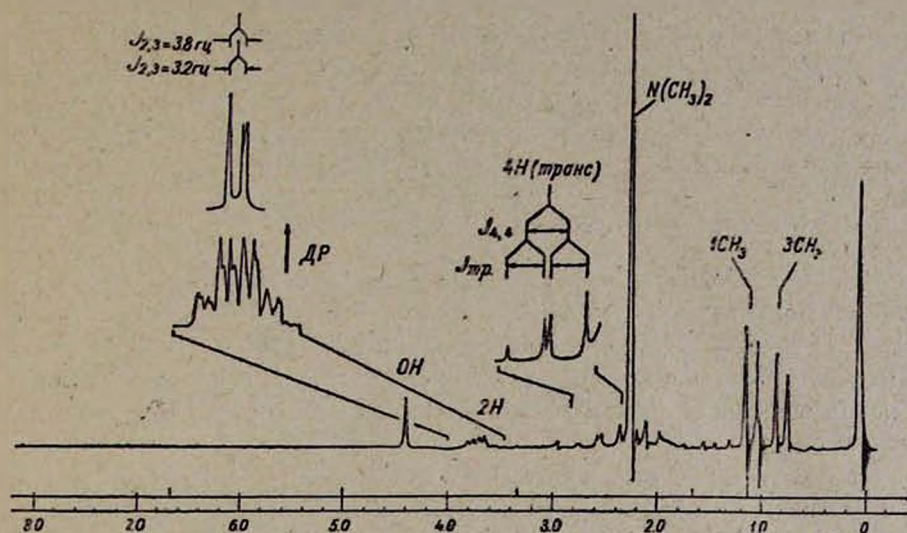


Рис. 2. Спектр ПМР соединения 16, снятый в CCl_4 .

В ПМР спектрах соединений 16 и 116 один из протонов 4-метиленовой группы проявляется при 2,4 м. д. в виде мультиплета, расшифровка которого, кроме геминальной константы $J_{\text{гем}} = 12,4$ гц, дает значение вицинальной КССВ $J_{3,4} = 10,6$ гц (рис. 3), указывающей на *транс*-ориентацию этого протона по отношению к 3Н. Сигнал другого протона 4-метиленовой группы, хотя и не поддается расшифровке из-за его наложения с сигналами 3Н и магнитно неэквивалентных протонов метиленовой группы N-этила, однако должен иметь характерные для *гош*-протона КССВ. Вместе с тем, поскольку интегральная интенсивность сигнала *транс*-3Н протона несколько меньше единицы, можно допустить наличие небольшого количества такого изомера, в котором оба протона 4-метиленовой группы расположены *гош* по отношению к 3Н.

В ИК спектрах соединений 16 и 116 наблюдаются одна малоинтенсивная полоса поглощения свободной группы ОН при 3620 и интенсивная полоса при 3270—3300 с плечом при 3400—3420 см^{-1} , относящаяся к связанным группам ОН. При разбавлении полоса свободной ОН группы сохраняется, а интенсивность плеча при 3400—3420 см^{-1} понижается. Эти данные говорят о том, что в молекулах аминоспиртов 16 и 116 имеет место образование прочных внутримолекулярных водородных связей, а в небольшой части молекул этих соединений такая связь отсутствует.

На основании приведенных данных можно сказать, что *трео*-форма исследуемых аминоспиртов является смесью двух *гош*-изомеров (тВ и тС), стабилизированных внутримолекулярной водородной связью (рис. 2), причем в тВ протоны 4-метиленовой группы расположены *транс* и *гош* по отношению к 3Н, а в тС оба этих протона имеют *гош*-ориен-

тацию. Поскольку в тВ число гош-взаимодействий заместителей связи C_3-C_4 меньше, чем в тС, форма трео-В является преобладающей. Уменьшение концентрации приводит к переходу формы тС в тВ.

Как уже указывалось, по данным ИК спектров, в растворах соединений Iб и IIб присутствует небольшое количество трео-формы, в молекулах которой внутримолекулярная водородная связь отсутствует. Однако поскольку количество этой формы крайне мало, определение ее конфигурации с помощью спектроскопии ПМР оказалось невозможным.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре T-60 фирмы «Varian», при этом использовались 0,5 М концентрации образцов в растворе CCl_4 или $CDCl_3$. При добавках сдвигающего реактива исследуемое вещество и $Eu(DPM)_3$ брались в соотношении 10 : 1, 5 : 1 и 3 : 1. В качестве стандарта использовался тетраметилсилан. Точность определения КССВ составляет $\pm 0,2$ гц.

ИК спектры снимались на спектрофотометре UR-20 в области 2800—3700 cm^{-1} с призмой из LiF. Концентрации исследуемых образцов составляли 0,6; 0,3; 0,15; 0,075 и 0,025 М.

ԴԻԱՍՏԵՐԵՆՈՅՈՄԵՐ 3-ՄԵԹԻԼ-4N-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈ-2-ԲՈՒՏԱՆՈԼՆԵՐԻ ՀԱՐԱՐԵՐԱԿԱՆ ԿՈՆՖԻԳՈՒՐԱՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Յ. ԵՆԳՅԱՆ, Ն. Լ. ԼՈՒԿՅԱՆԵՆԿՈ, Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԻՆԱՍՅԱՆ,
Վ. Մ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք ամինաալիտոնների հարաբերական կոնֆիգուրացիան, ԿՄՐ և ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ էրիտրո-ձևը ունի բացառապես տրանս-կոնֆիգուրացիա, իսկ տրեո-ձևը բաղկացած է երկու գոշ-իզոմերների խառնուրդից (տԵ և տԸ) տԵ-ի զգալի առավելությամբ:

INVESTIGATION OF THE RELATIVE CONFIGURATIONS OF 3-METHYL-4N-DIALKYLAMINO-2-BUTANOLS

A. P. YENGOYAN, N. L. LOUKIANENKO, L. V. KHAZHAKIAN,
S. A. MINASSIAN, V. M. NAZARIAN and E. A. MARKARIAN

The relative configurations of some aminoalcohols have been studied. According to PMR and IR data the erythro-form was shown to have exceptionally a *trans*-configuration while the threo-form represented a mixture of the two *gauche*-isomers (tB and tC) with tB predominating significantly.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Машковский, Лекарственные средства, том I, М., 1967.
2. Э. А. Маркарян, С. А. Минасян, В. М. Назарян, С. В. Восканян, Арм. хим. ж., 31, 847 (1978).

УДК 542.921+547.33.34+547.435

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХІ. ПОВЕДЕНИЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕЩЕННУЮ КАРБАЛКОКСИМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ, В РЕАКЦИЯХ СТИВЕНСОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ И β -ОТЩЕПЛЕНИЯ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

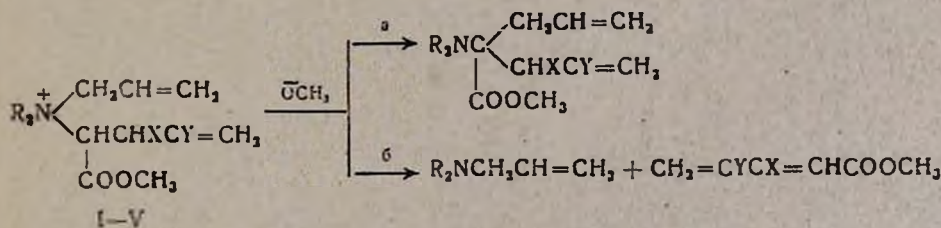
Поступило 5 VII 1978

Показано, что соли аммония, содержащие наряду с β,γ -непредельной группой способную к β -отщеплению 1-карбалкокси-3-бутенильную группу, под действием алкоголята натрия в эфирной среде в основном подвергаются стивенсоровской перегруппировке с образованием аминоэфиров с разветвленной структурой. На примере соли I установлено, что в спиртовой среде в основном имеет место реакция отщепления.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Согласно литературным данным, аммониевые соли, содержащие группы, способные к β -отщеплению, под действием щелочных агентов в основном подвергаются гофмановскому расщеплению с образованием олефина и третичного амина. Реакция направляется в сторону перегруппировки лишь в том случае, когда β -отщепление затруднено [1].

Настоящая работа посвящена изучению поведения аммониевых солей I—VI в условиях стивенсоровской перегруппировки (табл.).



	I	II	III	IV	V
R ₃	(CH ₃) ₃	(CH ₃) ₃	(CH ₃) ₃	(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₃
X	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	H
Y	H	CH ₃	H	H	H

Предполагалось, что менее полярные и апротонные растворители должны способствовать направлению а. Поэтому взаимодействие солей I—VI с алкогольтом было проведено в эфире, а в случае соли I для сравнения также и в спирте.

Таблица

Результаты перегруппировки солей I—VI под действием эфирной суспензии метилата натрия

Исходная соль, №	Продукты перегруппировки $(CH_3)_2N-C \begin{cases} CH_2CH=CH_2 \\ CHX-CY-CH_2 \\ COOCH_3 \end{cases}$			Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹
	X	Y	№				C	H	N	C	H	N	
I	H	II	Ia	74**	83—85/3	1,4660	66,73	10,02	7,32	66,96	9,72	7,10	920, 1645, 1735, 3085
II	H	CH ₃	IIa	70	73—74/4	1,4688	67,89	9,86	6,54	68,19	10,03	6,62	920, 1645, 1730, 3090
III	CH ₃	H	IIIa	62	88—89/3	1,4740	68,28	10,26	6,75	68,19	10,03	6,62	920, 1650, 1735, 3090
IV	C ₆ H ₅	H	IVa	59	132—135/1	1,5320	74,99	8,99	5,33	74,68	8,49	5,12	925, 1005, 1650, 1735, 3090
V*	$\begin{array}{c} H \\ \\ CH_3 \\ \\ C=C=CH_2 \\ \\ (CH_3)_2NC \\ \\ COOCH_3 \end{array}$		Va*	45	145—146/3	1,4850	71,03	9,89	5,72	70,83	9,78	5,90	920, 1645, 1735, 3085
VI	$\begin{array}{c} H \\ \\ CH_3 \\ \\ C=C=CH_2 \\ \\ (CH_3)_2NC \\ \\ COOCH_3 \end{array}$		VIa	61	79—81/7	1,4910	68,77	8,93	6,49	68,85	9,16	6,69	920, 1645, 1735, 1970, 3090

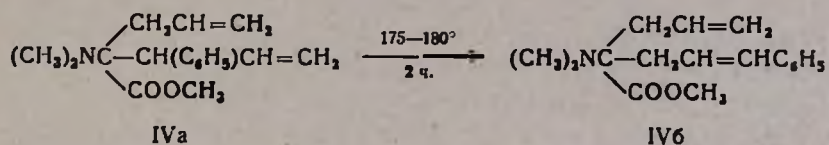
* У азота пентаметилсеновая группа.

** Выход в спиртовой среде 16%.

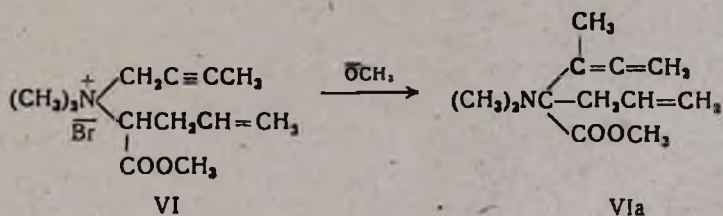
Как видно из данных таблицы, под действием эфирной суспензии метилата натрия главным направлением реакции является стивенсовская перегруппировка (путь *a*), приводящая к образованию труднодоступных аминоэфиров с разветвленной структурой с хорошими выходами. Продуктов расщепления получается лишь 8—16%.

Из таблицы видно также, что на выход продукта перегруппировки заметное влияние оказывает природа алкильных групп у азота (соли I и V).

Следует отметить, что при перегонке аминоэфир IVa частично подвергается термической изомеризации с образованием соединения IVб. Выделить IVa в практически чистом виде удастся при очень быстрой перегонке небольшими порциями на предварительно нагретой масляной бане. Для получения чистого IVб продукт перегруппировки IVa предварительно нагревается 2 часа при 175—180°, затем перегоняется.

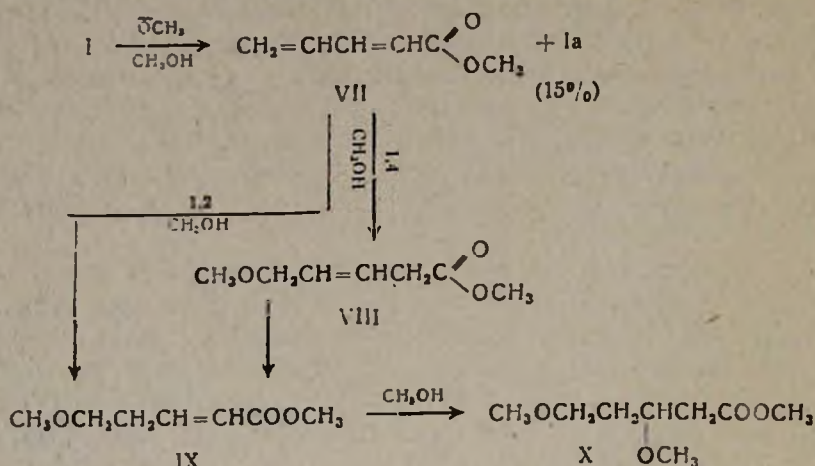


Перегруппировка соли VI, содержащей в качестве мигрирующей 2-бутилильной группы, сопровождается изомеризацией этой группы с образованием аминоэфира VIa с алленовой группировкой.



Строение продуктов перегруппировки (Ia—VIa) доказано методами ИК и ПМР спектроскопии, а чистота проверена ГЖХ.

Как и следовало ожидать, при переходе от эфирной среды к спиртовой выход продуктов расщепления резко увеличивается, а перегруппировки падает. Так, на примере соли I показано, что при проведении реакции в метаноле (28—30°) получается всего лишь 16% продукта стивенсовской перегруппировки. Наряду с этим получается сложная смесь неаминных продуктов расщепления—метиловый эфир 2,4-пентадиеновой кислоты VII и продукты присоединения метилового спирта к последнему, которым, согласно данным ГЖХ, ПМР, ИКС и элементного анализа, приписываются структуры VIII—X.



В ИК спектре смеси соединений VIII—X имеются ярко выраженное поглощение в области 1660 и слабо выраженное в области 1635 см^{-1} , характерные двойным связям соединений VIII и IX, соответственно. Эти данные указывают на то, что содержание эфира IX в смеси невелико.

В спектре ПМР смеси вышеуказанных соединений (VIII—X) интегральная интенсивность сигналов от протонов у двойной связи получается гораздо меньше, чем это соответствует ненасыщенным эфирам VIII и IX.

Исходя из данных ПМР спектроскопии и элементного анализа можно сделать вывод, что в смеси продуктов присоединения основную часть составляет продукт X. Последний может образоваться как непосредственно из продукта 1,2-присоединения (IX), так и из продукта 1,4-присоединения (VIII) через IX. Не исключается, что оба продукта IX и X образуются из VIII, т. к. эфиры с β,γ -кратной связью под действием основных агентов легко изомеризуются в α,β -ненасыщенные аналоги [2].

Строение соединений VIII—X подтверждено также результатами расщепления иодистого триметил(1-карбометокси)-3-бутениламмония (XI) под действием метилата натрия. При этом получают те же неаминные продукты расщепления, что и в случае соли I.

Показано, что VIII—X образуются* и при взаимодействии метилового эфира 2,4-пентадиеновой кислоты (VII) с метилатом натрия в условиях перегруппировки.

Экспериментальная часть

Для снятия спектров использовались ИК спектрометры UR-20 и UR-10, ПМР спектрометр «Perkin-Elmer R-12B» (ПМР, 60 мгц). Химические сдвиги приведены в миллионных долях от внешнего эталона ТМС. ГЖХ соединений проводилась на приборе «Хром-31» с катаромет-

* Показано качественно по ГЖХ.

ром (колонка—алиэзон 5%, твин 10% на целите, скорость Не 60—80 мл/мин, $l = 1,2$ м, $d = 6$ мм).

Общее описание. К 0,03—0,05 моля соли в 30—40 мл эфира добавлялось двойное мольное количество метилата натрия*. Реакционная колба время от времени встряхивалась и охлаждалась водой. После окончания экзотермической реакции смесь нагревалась 15—20 мин. при 30—35°, затем добавлялась вода. Верхний эфирный слой отделялся, нижний экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные вытяжки высушивались над сульфатом магния. Перегонкой выделялись продукты реакции (табл.).

Продукты расщепления—диалкилаллил- и диметил(2-бутенил)амины, идентифицировались по ГЖХ сравнением с известными образцами (8—16%). Образование соответствующих неаминных продуктов установлено на примере солей I, V и VI, приводящих к метиловому эфиру 2,4-пентадиеновой кислоты (3—5% в смеси по ГЖХ).

Перегруппировка бромистого диметилаллил(1-карбметокси-4-фенил-3-бутенил)аммония (IV). а). Опыт проведен аналогично общему описанию. Продукт перегруппировки, полученный из 3 г (0,008 моля) соли IV и 0,016 моля метилата натрия, быстро перегонялся на предварительно нагретой масляной бане (160°). Получено 1,3 г (59,5%) 3-фенил-4-диметиламино-4-карбметокси-1,6-гептадиена (IVa), т. кип. 132—135°/1 мм; n_D^{20} 1,5320 (табл.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,1—2,7 м (CH_2), 2,32 с [$\text{N}(\text{CH}_2)_2$], ~3,4—3,7 м (CH), 3,49 с (OCH_3), ~4,7—5,5 м (4H, $\text{CH}_2=$), ~5,6—6,7 м (2H, $\text{CH}=$), ~7,1—7,3 м (C_6H_5).

б) Опыт проведен аналогично общему описанию с той лишь разницей, что после отгонки эфира остаток нагревался 2 часа при 175—180°, затем перегонялся. Из 15 г (0,042 моля) соли IV и 0,085 моля метилата натрия получено 5,4 г (47%) 1-фенил-4-диметиламино-4-карбметокси-1,6-гептадиена (IVб), т. кип. 153—155°/1 мм, n_D^{20} 1,5370. Найдено %: С 75,02; Н 8,82; N 5,41. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 74,68; Н 8,49; N 5,12. ИК спектр, ν , см^{-1} : 925, 1005, 1600, 1640, 1650, 1735, 3040, 3070, 3090. Спектр ПМР, δ , м. д.: ~2,2—3,8 м (4H, CH_2), 2,50 с [$\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 7,71 с (OCH_3), ~4,8—5,5 м ($\text{CH}_2=$); 5,4—6,5 м (3H, $\text{CH}=$ и $\text{CH}=\text{CH}$), ~7,2—7,5 м (C_6H_5).

Взаимодействие бромистого диметилаллил(1-карбметокси-3-бутенил)аммония(I) с метилатом натрия в метиловом спирте. К 10,6 г (0,038 моля) соли I добавлялось 0,08 моля метилата натрия в 15 мл метанола. После окончания экзотермической реакции смесь в течение часа оставлялась при комнатной температуре, затем добавлялись эфир и вода по 100 и 10 мл, соответственно. Эфирный экстракт подкислялся, отделялся верхний слой и высушивался над сульфатом магния. Перегонкой из колбы с дефлегматором (20 см) получено: 1) 1,5 г (35,2%) метилового эфира 2,4-пентадиеновой кислоты (VII), т. кип. 76—77°/64 мм, n_D^{20} 1,4820. Найдено %: С 64,42; Н 7,34. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$. Вычислено %: С 64,28;

* Для начала реакции иногда добавляются 2—3 капли метанола.

Н 7,14. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1603, 1645, 1730 [3]. Спектр ПМР, δ , м. д.: 3,23с (3Н, OCH_3), 4,9—7,0 м (5Н, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). 2) 0,9 г смеси метиловых эфиров 5-метокси-3-пентеновой (VIII), 5-метокси-2-пентеновой (IX) и 3,5-диметоксипентановой (X) кислот, перегнавшейся при 90—93°/14 мм. Найдено %: С 56,24; Н 8,13. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$. Вычислено %: С 58,33; Н 8,33 (для VIII и IX). $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено %: С 54,54; Н 9,09 (для X). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 (дизамещенная двойная связь), 1635 (сопр. дизамещенная двойная связь), 1725—1735 (сложноэфирная группировка). В спектре ПМР интегральная интенсивность протонов у двойной связи $\delta_{\text{CH}=\text{CH}}$ 5,5—7,0 м. д.) в соединениях VIII и IX при сравнении с протонами метоксигруппы (в карбметоксиметильной группировке) соответствует 0,7 протона вместо двух.

Реакционный остаток обрабатывался ненасыщенным раствором гидроокиси калия (0—5°) и экстрагировался эфиром. Перегонкой получено 1,2 г (15%) Ia, т. кип. 88—90°/5 мм, n_D^{20} 1,4662 (табл.).

В эфирном отгоне титрованием обнаружено 0,0224 моля (58,9%) диметилаллиламина (идентифицирован по ГЖХ сравнением с известным образцом).

Взаимодействие иодистого триметил(1-карбметокси-3-бутенил)аммония (XI) с метилатом натрия. Смесь 9 г (0,03 моля) соли XI и 0,045 моля полутвердого* метилата натрия в 20 мл эфира нагревалась в течение 3 час. при 33—35° в колбе с обратным холодильником, соединенным с поглотителем, содержащим титрованный раствор соляной кислоты. По окончании нагревания к смеси добавлялось 5 мл воды. Смесь хорошо встряхивалась, эфирный слой отделялся, высушивался над сульфатом магния и перегонялся. Получено 1,8 г (53%) метилового эфира 2,4-пентадиеновой кислоты (VII), т. кип. 76—77°/65 мм, n_D^{20} 1,4810 и 0,8 г смеси эфиров VIII—X, перегнавшейся при 88—92°/14 мм. Найдено %: С 56,64; Н 8,38. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$. Вычислено %: С 58,33; Н 8,33 (для VIII и IX). Вычислено %: С 54,54; Н 9,09 (для X). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600, 1635, 1725—1735.

Соединения VII—X по ГЖХ, идентифицировались сравнением с образцами, полученными из предыдущего опыта.

Согласно данным ГЖХ до перегонки процентное соотношение продуктов VII—X* в смеси составляет 75 : 7 : 18, соответственно.

В результате реакции по титрации установлено образование 0,0227 моля (75,6%) триметиламина, т. пл. пикрата 215°.

Ниже приводятся спектры ПМР (δ , м. д.) соединений Ia, IIIa, VIa (табл.). Ia: 1,95 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], ~2,0—2,3 м (4Н, CH_2), 3,03 с (OCH_3), ~4,5—5,0 м (4Н, $\text{CH}_2=$), ~5,1—5,9 м (2Н, $\text{CH}=\text{}$). IIIa: 0,93 и 1,03 два д (CH_2C , $J \approx 2\text{Hz}$), 2,22 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], ~2,75 м (CH), 3,54 и 3,60 два с (OCH_3), ~4,8 м (4Н, $\text{CH}_2=$), 5,8 м (2Н, $\text{CH}=\text{}$). VIa: 5,1—7,7 м ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 2,1—2,6 м (CH_2), 2,26 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3,50 с (OCH_3), ~4,5—4,7 м ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$), ~4,7—5,2 м ($\text{CH}_2=$), 5,5—5,2 м ($\text{CH}=\text{}$).

* Метанол отогнан не полностью.

** На хроматограмме VIII и IX не разделяются.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXL. ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ԿԱՐԲԱԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ԵՎ β -ՊԵՏՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐՈՒՄ

Ս. Տ. ԳՈՉԱՐՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ β , γ -չհագեցած խմբի հետ մեկտեղ β -պոկման ընդունակ 1-կարբալօքսի-3-բուտենիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը նատրիումի մեթիլատի աղդեցությամբ եթերային միջավայրում հիմնականում ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման՝ առաջացնելով ճյուղավորված կառուցվածքով ամինոէթերներ, 1 աղի օրինակի վրա հաստատվել է, որ սպիրտային միջավայրում հիմնականում տեղի ունի պոկման ռեակցիա:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXL. BEHAVIOUR OF AMMONIUM SALTS CONTAINING SUBSTITUTED
CARBALKOXYMETHYL GROUPS IN THE STEVENS REARRANGEMENT
AND β -ELIMINATION REACTIONS

S. T. KOCHARIAN, V. V. GRIGORIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that ammonium salts, containing a β , γ -unsaturated group together with a 1-carbalkoxy-3-butenyl group capable of β -elimination, undergo mainly a Stevens rearrangement with the formation of branched aminoethers under the action of ethereal sodium methoxide. It has been established that primarily an elimination reaction occurs in an alcoholic medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. C. Jones, Ch. R. Hauser, J. Org. Chem., 27, 806 (1962).
2. Химия алкенов, под ред. С. Патай, ИЛ, Л., 1969, стр. 234.
3. A. Adlerova, Coli. Czech., 25, 226 (1969).

УДК 547.413.2+547.33.+547.315.1

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

III. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ
ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1978

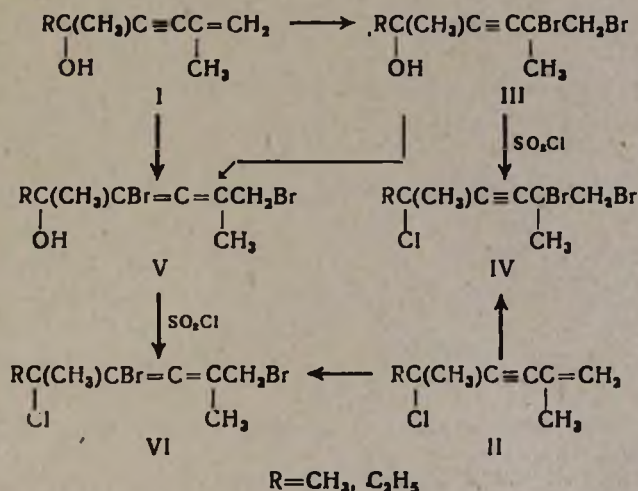
Реакционная способность бромвинилпропаргильных хлоридов VIII сильно падает под влиянием электроположительного метильного заместителя при винильной группировке несмотря на наличие в молекуле противоположно направленного мезомерного эффекта брома.

Табл. 2, библиограф. ссылки 13.

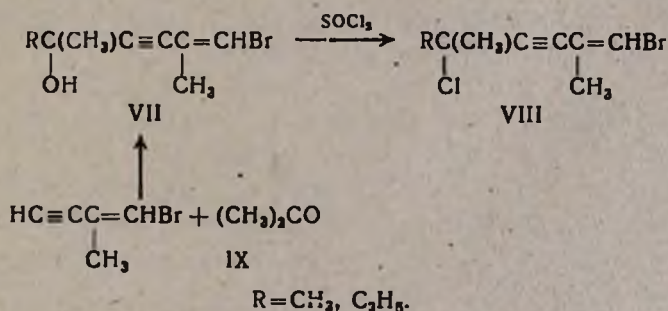
Всестороннее изучение нуклеофильного замещения галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах дало возможность предсказать направление замещения в зависимости от влияния различных заместителей как у α -углеродного атома, так и у не связанной непосредственно с реакционным центром винильной группировки. Так, электроположительные метильные группы в зависимости от их местонахождения и количества либо способствуют (при α -углероде и конечном углеродном атоме винильной группы), либо препятствуют (при двух заместителях у конечного углеродного атома или обоих углеродов винильной группы) протеканию аномального замещения. Более того, в последних случаях несмотря на большое расстояние между заместителями и реакционным центром предотвращается и нормальное замещение. Аналогично ведет себя и одна метильная группа при α -углеродном атоме винильной группировки, между тем отрицательный галоген в этом положении не только облегчает замещение, но и направляет целиком реакцию в сторону кумуленообразования. Наблюдаемые явления были объяснены внутримолекулярным полярным влиянием заместителей, передающимся посредством индукции или конъюгации вдоль ненасыщенной цепи [1—7].

В продолжение этих работ представляло определенный интерес проследить в реакциях с амином поведение таких ениновых галогенидов, у которых одна из метильных групп при винильной группировке заменена на электроотрицательный галоген. В качестве объекта исследований были выбраны бромизопропенилацетиленовые хлориды VIII. Рассмотрение литературных данных [8, 9] показало, что одним из удобных путей синтеза соединений VIII является метод, основанный на взаимодей-

ствии изопропенилацетиленовых спиртов I и галогенидов II, в результате бромирования которых образуется смесь дибромацетиленов III, IV и дибромалленов V, VI приблизительно в соотношении (1,5—2):1, по данным ГЖХ. Для отнесения хроматографических пиков смесь продуктов III, V была изомеризована в присутствии галогенидов меди в алленовый дибромид V.

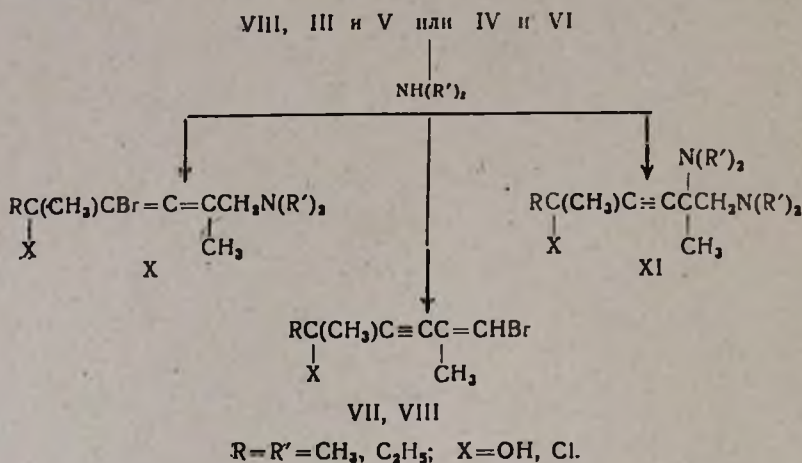


Далее оказалось, что в присутствии спиртовой щелочи дегидробромируются только ацетиленовые бромиды III и IV с образованием бромизопропенилацетиленовых соединений VII и VIII. Последние были синтезированы также конденсацией бромизопропенилацетилена IX [10] с ацетоном по реакции Фаворского с последующим замещением гидроксила на хлор.



Исследования показали, что изопропенилацетиленовые хлориды VIII не взаимодействуют с аминами ни при комнатной температуре, ни при нагревании до 50—60°. Реакция не протекает также при применении медных солей, которые являются хорошими катализаторами замещения галогена аминами в алленовых и пропаргильных галогенидах [11—13]. Дибромацетиленовые спирты III и хлориды IV при взаимодействии с аминами подвергаются дегидробромированию с образованием бромизопропенилацетиленовых спиртов VII и галогенидов VIII. В аналогичных ус-

ловиях дибромалленовые спирты V ($X=OH$) и хлориды VI ($X=Cl$) с аминами образуют смесь алленовых аминов X и ацетиленовых диаминов XI ($R=R'=CH_3, C_2H_5$). Для отнесения хроматографических пиков (ГЖХ) мы исходили из сопоставления данных ИК спектров и элементного анализа.



Таким образом, появление электроотрицательного галогена у конечного углеродного атома винильной группировки в изопропенилпропаргильных хлоридах не приводит к существенному изменению реакционной способности пропаргильного галогена с аминами.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «ИКС-14А» и «UR-10» в кювете толщиной 0,03 мм. Хроматографические исследования проведены на приборе «Хром-4» с катарометром, колонкой с хезосорбтом Aw (0,250—0,360) с 15% апиезона L и 6,5% твина, скорость газа-носителя (гелия) 40—60 мл/мин. Спектры ПМР написаны на спектрометре «Perkin—Elmer R-12B» (60 мц) с ГМФС в качестве внешнего эталона.

Бромирование диалкилизопропенилэтинилкарбинолов. а) К смеси 37,2 г (0,3 моля) диметилизопропенилэтинилкарбинола I ($R=CH_3$) и 100 мл сухого хлороформа при энергичном перемешивании в течение 45 мин. при $-25 \div -30^\circ$ по каплям прибавлялось 30 г (0,1875 моля) брома в 30 мл сухого хлороформа.

Перемешивание продолжалось еще 1 час. После отгонки хлороформа и непрореагировавшего исходного карбинола, остаток перегнан в вакууме. Получено 50 г (93,8%) смеси дибромидов, состоящей, по данным ГЖХ, из 71% 2,5-диметил-2-окси-5,6-дибром-3-гексина III ($R=CH_3$), 29% 2,5-диметил-2-окси-3,6-дибром-3,4-гексадиена V ($R=CH_3$); т. кип. смеси $95-100^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5360. Найдено %: С 33,39; Н 4,31; Вг 56,00. $C_8H_{12}OBr_2$. Вычислено %: С 33,45; Н 4,23; Вг 56,33. ИК спектр, cm^{-1} : 2230 ($C\equiv C$), 1970 ($C=C=C$), 3300—3500 (ОН). б) Аналогично из 41,4 г

(0,3 моля) метилэтилизопропенилэтинилкарбинола I ($R=C_2H_5$) в 130 мл хлороформа и 30 г (0,1875 моля) брома получено 36,4 г (84%) смеси дибромидов: состав по ГЖХ: 66% 3,6-диметил-3-окси-6,7-дибром-4-гептина III ($R=C_2H_5$), 34% 3,6-диметил-3-окси-4,7-дибром-4,5-гептадиена V ($R=C_2H_5$); т. кип. смеси 103—108°/1 мм, n_D^{20} 1,5390. Найдено %: C 36,12; H 4,56; Br 53,20. $C_9H_{14}OBr_2$. Вычислено %: C 36,24; H 4,70; Br 53,68. ИК спектр, cm^{-1} : 2220 ($C\equiv C$), 1965 ($C=C=C$), 3350—3500 (ОН).

Бромирование диалкилизопропенилэтинилхлоридов. а) К смеси 46,6 г (0,327 моля) диметилизопропенилэтинилхлорметана II ($R=CH_3$) и 150 мл сухого хлороформа в аналогичных условиях прибавлялось 26,16 г (0,1635 моля) брома. После удаления хлороформа и непрореагировавшего исходного хлорида получено 41,25 г (83%) смеси ацетиленовых и алленовых дибромидов; состав по ГЖХ: 60% 2,5-диметил-2-хлор-5,6-дибром-3-гексина IV ($R=CH_3$), 40% 2,5-диметил-2-хлор-3,6-дибром-3,4-гексадиена VI ($R=CH_3$), т. кип. смеси 65—70°/1 мм, n_D^{20} 1,5318. Найдено %: C 31,21; H 3,44; Br 52,51. $C_8H_{11}ClBr_2$. Вычислено %: C 31,07; H 3,63; Br 52,89. ИК спектр, cm^{-1} : 2240 ($C\equiv O$), 1964 ($C=C=C$). б) Из 42 г (0,2556 моля) метилэтилизопропенилэтинилхлорметана II ($R=C_2H_5$), 100 мл сухого хлороформа и 24 г (0,15 моля) брома получено 38 г (80%) смеси дибромидов, состоящей, по ГЖХ, из 66% 3,6-диметил-3-хлор-6,7-дибром-4-гептина IV ($R=C_2H_5$), 34% 3,6-диметил-3-хлор-4,7-дибром-4,5-гептадиена VI ($R=C_2H_5$); т. кип. смеси 83—88°/1 мм, n_D^{20} 1,5242. Найдено %: C 33,85; H 4,07; Br 50,35. $C_9H_{13}ClBr_2$. Вычислено %: C 34,12; H 4,12; Br 50,55. ИК спектр, cm^{-1} : 2250 ($C\equiv C$), 1970 ($C=C=C$).

Дегидробромирование смеси бромидов III, V и IV, VI. К смеси 50 мл абс. метилового спирта и 7,5 г едкого кали при энергичном перемешивании в течение получаса при комнатной температуре по каплям прибавлялось 0,1 моля смеси дибромидов III, V, а также IV, VI. Перемешивание продолжалось еще 2 часа. Затем после удаления метанола прибавлялось 50 мл воды и смесь экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт высушивался над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений (чистые по ГЖХ) приведены в табл. 1. Высшая фракция представляет собой смесь исходных алленовых дибромидов с бромизопропенилацетиленовыми соединениями (по ГЖХ).

2,5-Диметил-2-окси-6-бром-4-гексен-3-ин. К эфирному раствору 3-метил-1-бромвинилэтинилмагнийбромида, полученного из 2,24 г (0,1 моля) магния, 10,9 г (0,1 моля) бромистого этила и 12 г (0,083 моля) 3-метилбромвинилацетилена [10], при -10° добавлено 7,5 г (0,126 моля) ацетона. После перемешивания при комнатной температуре реакционная смесь оставлена на ночь, затем разложена насыщенным раствором хлористого аммония при -10° . Продукт экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 7,8 г (46,5%) 2,5-диметил-2-окси-6-бром-5-гексен-3-ина VII

($R=CH_3$) с т. кип. $74-76^\circ/2$ мм. n_D^{20} 1,5110, d_4^{20} 1,2935. Найдено %: С 47,15; Н 5,34; Вг 39,26. $C_8H_{11}OBr$. Вычислено %: С 47,29; Н 5,42; Вг 39,40. ИК спектр, cm^{-1} : 2214 ($C\equiv C$), 3072 ($C=CHBr$), 3300—3400 (ОН), 1600 ($C=C$ сопр.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,3 с ($(CH_3)_2C$); 1,8—2,0 д ($C\equiv CCH_3$ *цис*- и *транс*-), $J=1,5$ гц; 6,25 и 6,45 кв ($C=CH$ *цис*- и *транс*-), $J=1,5$ гц.

Таблица 1

Бромизопропенлацетиленовые соединения VII и VIII

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %		Вг, %	
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
VII	CH_3	69	75—76/1	1,5130	1,2961	47,10	47,29	5,37	5,42	39,09	39,40
VIII	CH_3	65	87—89/11	1,5090	1,2642	43,11	43,34	4,46	4,51	36,23	36,11
VIII	C_2H_5	71	75—77/2	1,5075	1,2664	45,42	45,86	4,95	5,09	34,28	33,98

* Рассчитан на смесь дибромидов III, V и IV, VI.

Таблица 2

Аллиловые амины X, ацетиленовые диамины XI, бромизопропенлацетиленовые соединения VII и VIII

R	R'	X	Кол-во смеси исходн. ди- бром., г*	Кол-во получ. аминов, г	Выход, %				Т. кип., °C/мм (смесь аминов)	Содержа- ние аминов в смеси, % (по ГЖХ)		ИК смеси аминов, cm^{-1}
					X**	XI**	VII***	VIII***		X	XI	
CH_3	CH_3	ОН	7,1	3,3	64	19	68	—	93—95/3	78	22	1970, 2250 3350—3450
CH_3	C_2H_5	ОН	12,0	3,7	49	45	73	—	78—88/2	53	47	1971, 2240 3300—3350
CH_3	C_2H_5	Cl	15,0	4,5	52	25	—	61	83—87/2	68	32	1980, 2230
C_2H_5	C_2H_5	Cl	9,5	1,5	30	18	—	92	95—100/2	63	37	1960, 2220

* Состав см. в экспериментальной части.

** Рассчитаны на содержание в смеси аллиловых дибромидов.

*** Рассчитаны на содержание в смеси ацетиленовых дибромидов, физико-химические константы приведены в табл. 1.

2,5-Диметил-2-хлор-6-бром-5-гексен-3-ин. К смеси 13 г (0,064 моля) 2,5-диметил-2-окси-6-бром-5-гексен-3-ина VII ($R=CH_3$) и 1 г пиридина при комнатной температуре в течение часа по каплям прибавлялось 8 г (0,067 моля) хлористого тионила. Перемешивание продолжалось при комнатной температуре 3 часа и еще полчаса при $60-70^\circ$. Затем реакционная смесь была вылита на лед, экстрагирована эфиром, высушена

над сернистым магнием. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 7,5 г (53%) 2,5-диметил-2-хлор-6-бром-5-гексен-3-ина VIII ($R=CH_3$), т. кип. $86-88^\circ/12$ мм, n_D^{20} 1,5090, d_4^{20} 1,2628. Найдено %: С 43,20; Н 4,50; Cl 16,03. $C_8H_{10}ClBr$. Вычислено %: С 43,34; Н 4,51; Cl 15,95. ИК спектр, cm^{-1} : 2230 ($C\equiv C$), 3089 ($C=CHBr$); 1595 ($C=C$ сопряж.).

Изомеризация 2,5-диметил-2-окси-5,6-дибром-3-гексина в 2,5-диметил-2-окси-3,6-дибром-3,4-гексадиен. Смесь 28,4 г (0,1 моля) 2,5-диметил-2-окси-5,6-дибром-3-гексина III ($R=CH_3$) (71%)*, 2,5-диметил-2-окси-3,6-дибром-3,4-гексадиена V ($R=CH_3$) (29%)*, 0,1 г порошкообразной меди, 3 г монобромида меди, 3 г аммоний бромида, 1 мл бромистоводородной кислоты и 5 мл воды перемешивалась при комнатной температуре 3 часа. Затем смесь экстрагировалась эфиром и была высушена над сульфатом магния. После удаления эфира получено 24 г 2,5-диметил-2-окси-3,6-дибром-3,4-гексадиена V ($R=CH_3$) (чистота по ГЖХ 95%) с т. кип. $106-109/3$ мм, n_D^{20} 1,5610, d_4^{20} 1,6219. Найдено %: С 29,86; Н 3,8; Br 57,25. $C_8H_{12}OBr_2$. Вычислено %: С 30,28; Н 4,22; Br 56,34. ИК спектр, cm^{-1} : 1970 ($C=C=C$), 3350—3500 (ОН). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,38 с [CCH_3] $_2C=$; 1,92 с ($CH_3C=C$); 3,95 с (CH_2).

Взаимодействие VIII, смеси III, V, и IV, VI с вторичными аминами. Смесь 0,02—0,03 моля неопределенных галогенидов, 10 мл эфира и 0,08—0,15 моля диалкиламина в запаянной ампуле при комнатной температуре оставлена на 6 дней. После соответствующей обработки из аминной фракции выделена смесь ацетиленовых и алленовых аминов (табл. 2), а из нейтральной фракции—бромизопропенилпропаргильные соединения VII и VIII, физико-химические константы которых приведены в табл. 1.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LI. ՎԱՆԻԳՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ԱՌԱՆՁԱՀԱՅԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Գ. Գ. ԿՈՒԴՈՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ իզոպրոպենիլպրոպարգիլային հալոգենիդներում վինիլ խմբի ծալրի ածխածնի ատոմի մոտ էլենկտրաբացասական հալոգենի առկայությունը չի բերում ամինների հետ պրոպարգիլային հալոգենի ռեակցիոնունակության փոփոխության:

* Соотношение по ГЖХ.

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LII. ABOUT THE SPECIFICITIES OF SUBSTITUTION REACTIONS
IN VINYLPROPARGYLIC COMPOUNDS

G. G. KHUDOYAN, M. G. VOSKANIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown that no change in the reactivity of propargyl halides occurred on reacting with amines when an electronegative halogen atom was present at the terminal carbon atom in the vinyl group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963), 17, 505 (1964).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 865 (1966).
3. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 20, 819 (1967).
4. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 1967 (1967).
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Э. А. Арутюнян, Э. А. Абегян, Арм. хим. ж., 22, 998 (1969).
6. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
7. Ш. О. Баданян, С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 232 (1971).
8. А. А. Петров, Усп. хим., 39, 1049 (1960).
9. С. А. Вартамян, Усп. хим., 31, 1137 (1962).
10. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, ДАН СССР, 89, 873 (1968).
11. Н. М. Морляк, А. Г. Мурадян, Л. О. Есаян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 10, 1122 (1974); А. Г. Мурадян, Н. М. Морляк, С. М. Габриелян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 75 (1975); Н. М. Морляк, А. Г. Мурадян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 633 (1975).
12. G. F. Hennlon, S. Hanzel, J. Am. Chem. Soc., 82, 4908 (1960).
13. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбандян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 156, 430 (1976); Ш. О. Баданян, Ж. А. Чобанян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 28, 467 (1975).

НОВЫЙ СИНТЕЗ 3-МЕТИЛ-4N-ДИМЕТИЛ- И 3-МЕТИЛ-4N-ДИ- ЭТИЛАМИНО-2-БУТАНОЛОВ И ИХ РАЗДЕЛЕНИЕ НА ДИАСТЕРЕОИЗОМЕРЫ

Э. А. МАРҚАРЯН, С. А. МИНАСЯН, В. М. НАЗАРЯН и С. В. ВОСКАНЯН

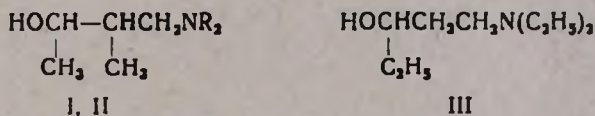
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР Ереван

Поступило 9 XI 1977

Осуществлен синтез отдельных компонентов исходного аминоспирта некоторых физиологически активных веществ—3-метил-4N-диэтиламино-2-бутанола (II) и 1N-диэтиламино-3-пентанола (III), а также диметильный аналог II (I). Препаративным хроматографированием I и II разделены на диастереоизомеры.

Библ. ссылок 6.

Ранее было показано, что 3-метил-4N-диэтиламино-2-бутанол, используемый для синтеза физиологически активных веществ [1], является смесью изомеров I и III [2].



I. R=CH₃; II. R=C₂H₅.

Нами осуществлен синтез аминоспиртов I—III в отдельности с последующим препаративным разделением диастереоизомеров I и II для изучения их конформации, что представляет большой интерес для изучения зависимости биологической активности от геометрии молекулы.

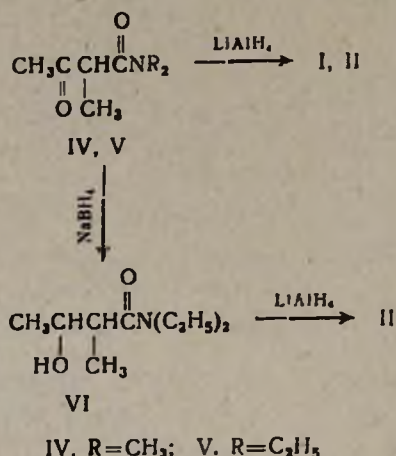
При хроматографировании смеси аминоспиртов II и III на тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе А были выявлены три пятна с R_f 0,7; R_f 0,56 и R_f 0,36.

Синтезировав аминоспирт III восстановлением 1N-диэтиламино-3-пентанона [5] амальгамой натрия, мы установили, что он идентичен компоненту с R_f = 0,36.

Другой компонент—3-метил-4N-диэтиламино-2-бутанол (II), являющийся исходным продуктом активного начала ганглерона [2], и его N-диметильный аналог нами получены восстановлением алюмогидридом лития (АГЛ) амидов метилацетоксусной кислоты IV и V [6].

Метильный аналог I синтезирован специально для облегчения в дальнейшем дифференциации отдельных сигналов ПМР.

Осуществлено также ступенчатое гидрирование V: боргидридом натрия восстановлена кетонная группа с выделением амида оксимасляной кислоты (VI), который затем восстановлен АГЛ до аминоспирта II.



Восстановление амидов АГЛ одинаково успешно протекает как в эфирном, так и в бензольном растворах. На ТСХ для I в системе А R_f , 0,43; R_f , 0,27, в системе Б R_f , 0,32; R_f , 0,21. Для II в системе А R_f , 0,7; R_f , 0,56, в системе Б R_f , 0,47; R_f , 0,33.

Препаративное разделение диастереоизомеров осуществлено на колонке с окисью алюминия с использованием тех же систем А и Б.

При разделении в системе А в ИК спектрах изомеров Iб (R_f , 0,27) и IIб (R_f , 0,56) обнаруживается поглощение карбонильной группы, что обусловлено образованием диацетонового спирта на колонке. Чистые диастереоизомеры удастся получить элюированием системой Б.

В ИК спектре до разделения обнаружены поглощения гидроксильной группы с максимумами в областях 3250 и 3430 см^{-1} . ИК спектры разделенных диастереоизомеров, помимо идентичности поглощений в других областях, выявляют также существенные различия. В ИК спектре IIб преобладает поглощение с максимумом в области 3250, а у другого изомера IIа—в области 3430 см^{-1} .

В масс-спектрах IIа и IIб максимальными являются пики молекулярных ионов, что говорит о значительной устойчивости молекул под действием электронного удара. В то же время в интенсивностях пиков отдельных фрагментов наблюдаются различия, что согласуется с [4].

Экспериментальная часть

ИК спектры регистрированы на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле. Масс-спектры сняты на приборе MX-1303. Для хроматографии на колонке (30×1,5 см) и в тонком слое использовали окись алюминия II степени активности. Элюирование осуществляли в системах А (бензол—ацетон, 4 : 1) и Б (бензол—тетрагидрофуран, 4 : 1).

1 N-Диэтиламино-3-пентанол (III). К 15 г (0,095 моля) 1 N-диэтиламино-3-пентанона приливают 100 мл 50% уксусной кислоты и при перемешивании добавляют 600 г 2% амальгамы натрия. По окончании реакции содержимое колбы переносят в делительную воронку, насыщают раствор едким кали, экстрагируют нагревшуюся смесь бензолом. Бензольные вытяжки сушат над безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель, продукт перегоняют в вакууме. Получено 11,8 г (77,6%) III, т. кип. 137—9°/50—60 мм, n_D^{20} 1,4370. ТСХ, система А, R_f 0,36. Найдено %: С 67,70; Н 13,18; N 8,70. $C_9H_{21}NO$. Вычислено %: С 67,87; Н 13,29; N 8,79.

N-Диметиламид метилацетоуксусной кислоты (IV). В стеклянную трубку или металлический автоклав помещают смесь 20 г (0,139 моля) метилацетоуксусного эфира и 24,75 г (0,55 моля) сжиженного при —15° диметиламина. Трубку запаивают и нагревают на масляной бане в течение 8—10 час. при 150—160°. По охлаждении осадок отфильтровывают, промывают абс. эфиром и фильтрат перегоняют в вакууме. Получено 7,6 г (38,3%) IV, т. кип. 82—84°/1 мм, n_D^{20} 1,4712. ТСХ, система А, R_f 0,43. Найдено %: С 58,47; Н 9,25; N 9,71. $C_7H_{13}NO_2$. Вычислено %: С 58,72; Н 9,15; N 9,77.

N-Диэтиламид метилацетоуксусной кислоты (V). Аналогично из 20 г (0,139 моля) метилацетоуксусного эфира и 40,6 г (0,55 моля) диэтиламина получено 19 г (80%) V, т. кип. 92—93°/1 мм, n_D^{20} 1,4552. ТСХ, система А, R_f 0,55. Найдено %: С 63,33; Н 10,19; N 8,50. $C_9H_{17}NO_2$. Вычислено %: С 63,13; Н 10,00; N 8,18.

N-Диэтиламид 2-метил-3-оксимасляной кислоты (VI). К 1,13 г (0,03 моля) боргидрида натрия в 30 мл воды прикапывают 10 г (0,05 моля) N-диэтиламида метилацетоуксусной кислоты в 30 мл абс. метанола. После прибавления всего амида смесь перемешивают в течение часа, избыток боргидрида натрия разлагают конц. серной кислотой (1,2 мл), добавляют 120 мл воды, нейтрализуют конц. раствором гидроокиси натрия и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат над безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и перегоняют в вакууме. Получено 6,9 г (68,3%) VI, т. кип. 92—94°/2—3 мм, n_D^{20} 1,4575. ТСХ, система А, R_f 0,5. Найдено %: С 62,60; Н 11,30; N 8,39. $C_9H_{19}NO_2$. Вычислено %: С 62,39; Н 11,05; N 8,08.

3-Метил-4N-диметиламино-2-бутанол (I). К 4,0 г (0,105 моля) АГЛ в 150 мл абс. эфира или абс. бензола при перемешивании медленно прикапывают раствор 4,3 г (0,03 моля) N-диметиламида метилацетоуксусной кислоты. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 6 час. Образовавшийся комплекс разлагают при 2—5° 40% раствором гидроокиси натрия, отфильтровывают, осадок промывают эфиром и фильтрат сушат над безводным сернокислым натрием. Получено 2,5 г (63,4%) I, т. кип. 78—80°/40 мм, n_D^{17} 1,4365. ТСХ, система Б, R_f 0,35; R_f 0,20.

При препаративном разделении на колонке (30×1,5 см) в системе Б из 0,3 г I получено 0,1 г Ia (R_f 0,35) и 0,16 г Ib (R_f 0,20).

Армянский химический журнал, XXXI, 11—4

3-Метил-4-N-диэтиламино-2-бутанол (II). а) Аналогично из 4,8 г (0,028 моля) N-диэтиламида метилацетоуксусной кислоты и 4,0 г (0,105 моля) АГЛ получено 3,8 г (85,2%) II. т. кип. 112—113°/40 мм, n_D^{20} 1,4390, d_4^{20} 0,8513. ТСХ, система А, R_f 0,7; R_f 0,56; система Б, R_f 0,47; R_f 0,33. Найдено %: С 68,10; Н 13,32; N 8,91. $C_9H_{21}NO$. Вычислено %: С 67,87; Н 13,29; N 8,79.

При препаративном разделении на колонке (30×1,5 см) в системе Б из 0,3 г II получено 0,11 г IIa (R_f 0,47) и 0,18 г IIб (R_f 0,33).

б) Аналогичным способом из 10 г (0,058 моля) N-диэтиламида 2-метил-3-оксимасляной кислоты (VI) и 3 г (0,079 моля) АГЛ получено 5,5 г (60,3%) II. ТСХ, система А, R_f 0,7; R_f 0,56; система Б, R_f 0,47 R_f 0,33.

3-ՄԵԹԻԼ-4-N-ԴԻՄԵԹԻԼ- ԵՎ 3-ՄԵԹԻԼ-4-N-ԴԻԵԹԻԼԱՄԻՆՈ-2-
ԲՈՒՏԱՆՈԼՆԵՐԻ ՆՈՐ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ
ԴԻԱՍՏԵՐԵՈԻԶՈՄԵՐՆԵՐԻ

Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Վ. Մ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ Լ Ս. Վ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

Մեթիլացետոքսիաթթվի ամիդների վերականգնումից ստացված են 3-մեթիլ-4-N-դիմեթիլ- և 3-մեթիլ-4-N-դիէթիլամինո-2-բուտանոլները: Ցույց է տրված, որ այս դեպքում ստացվում են մաքուր ամինոսպիրտներ: Իրականացված է նաև նրանց բաժանումը դիաստերեոիզոմերների:

A NEW SYNTHESIS OF 3-METHYL-4-N-DIMETHYLAMINO-2-BUTANOL, 3-METHYL-4-N-DIETHYLAMINO-2-BUTANOL AND THEIR SEPARATION INTO DIASTEREOMERS

E. A. MARKARIAN, S. A. MINASSIAN, V. M. NAZARIAN
and S. V. VOSKANIAN

The title compounds have been obtained by the reduction of methyl-acetoacetamides. It has been shown by chromatographical analysis that in this case pure aminoalcohols were obtained.

Further their separation into diastereoisomers has been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ганглерион и опыт его клинического применения, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1959.
2. Э. А. Маркарян, М. Т. Григорян, Р. А. Алексанян, Э. М. Оганесян, Арм. хим. ж., 25, 268 (1972).
3. О. Л. Мнджоян, Г. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 743 (1969).
4. Ц. Е. Агаджян, Р. Т. Григорян, Е. Б. Григорян, Арм. хим. ж., 24, 213 (1971).
5. М. Akhtar, В. С. Weedon, J. Chem. Soc., 1959, 4058.
6. Э. А. Маркарян, М. Т. Григорян, В. М. Назарян, Авт. свид. СССР № 522175, Бюлл. изобр. № 27 (1976).

УДК: 54.291+632.938

ХИМИЯ ПЕСТИЦИДОВ

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕННИТРИЛОВ С *смм*-ТРИАЗИНИЛДИТИОКАРБАЗИНАМИ

В. В. ДОВЛЯТЯН и Р. А. ГЕВОРКЯН

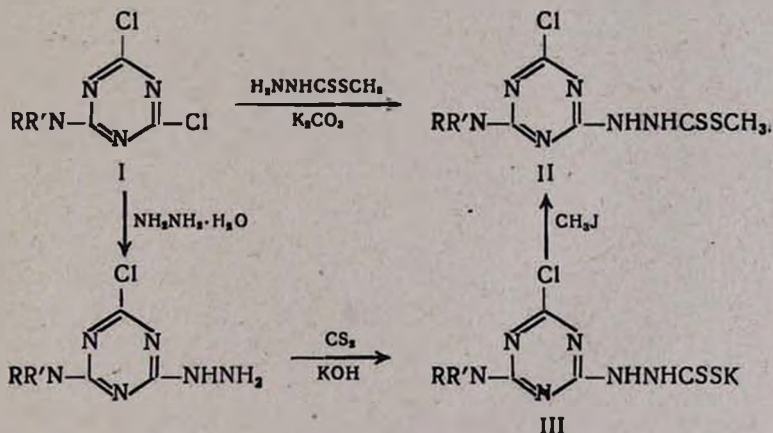
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 5 X 1977

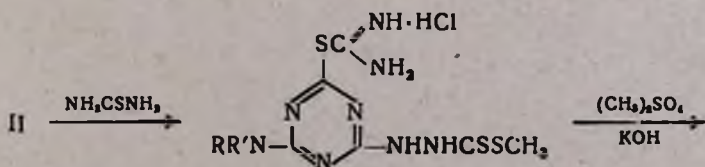
Описан синтез S-метил-N-*смм*-триазинилдитиокарбазинатов и изучено их взаимодействие с йодцианом и хлорацетонитрилом. Показано, что при этом образуются тиадизолил- и тиадизинил-*смм*-триазины.

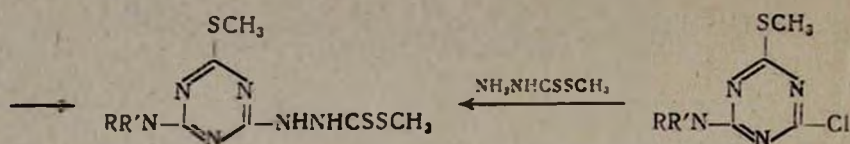
Табл. 3, библи. ссылок 3.

Легкость, с которой ацетил-N-калийгидразино-*смм*-триазины под действием галогеннитрилов образуют оксадизолил- или оксадизинил-*смм*-триазины [1, 2], дала возможность изучить эту реакцию на примере S-метил-N-калий-*смм*-триазинилдитиокарбазинатов, полученных по следующей схеме:



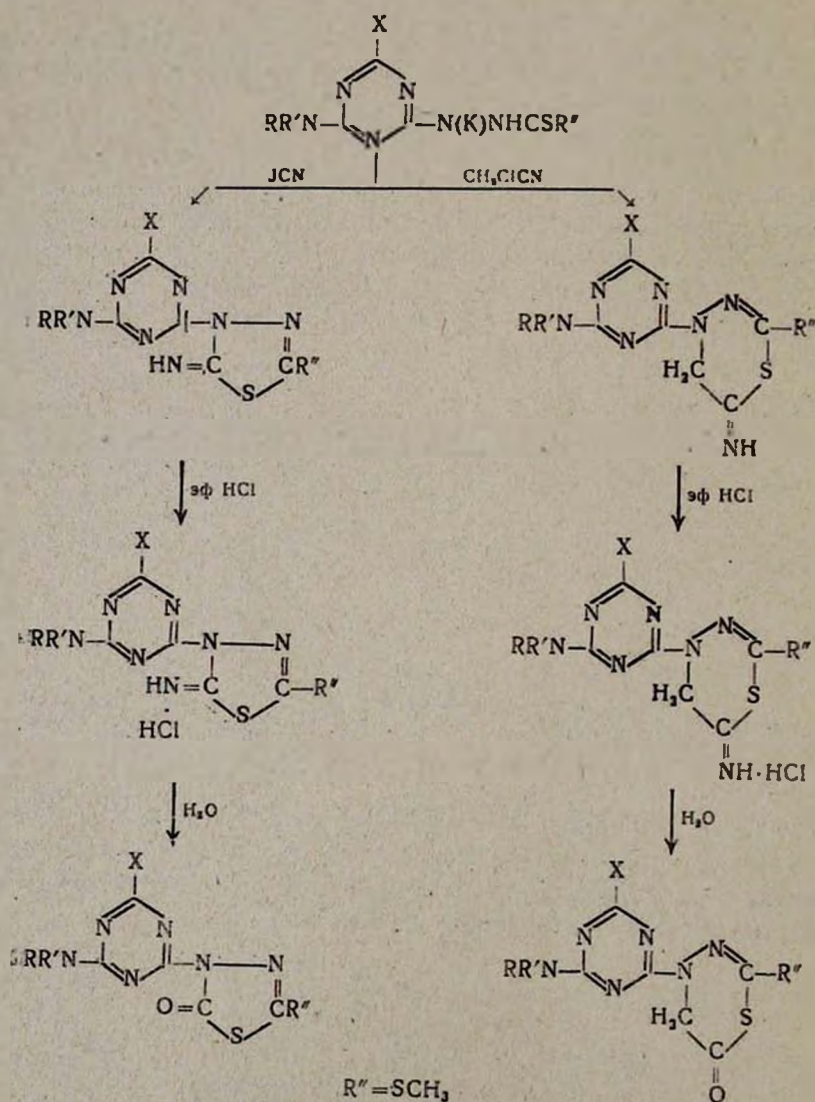
Учитывая, что замена атома хлора в *смм*-триазинах на метилтио-группу зачастую приводит к усилению избирательности их гербицидного действия, представлялось интересным получить 2-метилтиопроизводные в качестве исходных дитиокарбазинатов.





Было установлено, что полученные таким образом S-метил-N-[2-хлор(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-6] дитиокарбазинаты в виде калиевых солей с йодцианом и хлорацетонитрилом образуют не ациклические S-циан- и S-цианметилпроизводные, соответственно, а продукты их внутримолекулярной циклизации.

Наличие экзоциклической аминогруппы в синтезированных соединениях подтверждено получением гидрохлоридов и превращением последних в воде в соответствующие оксопроизводные.



Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты в вазелиновом масле на UR-10. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности: проявитель—2% $\text{AgNO}_3 + 0,4\%$ бромфеноловый синий, просматривалась в УФ системе (ацетон-гексан, 4:1).

Метилловые эфиры β -[2-хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазилил-4]дитиокарбазиновых кислот. А. К смеси 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина, 0,005 моля углекислого калия в 4 мл воды и 7 мл диоксана при 0° прикапывают 0,01 моля метилового эфира дитиокарбазиновой кислоты в 10—15 мл диоксана. Смесь перемешивают полчаса при 0°, 3 часа при комнатной температуре, затем оставляют на ночь. Приливают 100 мл воды, выделившийся осадок отсасывают и перекристаллизовывают из смеси спирт-вода (1:2).

Б. К 0,01 моля калиевых солей β -[2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-триазилил-6]дитиокарбазиновых кислот [3] в 25 мл ацетона при 0° прикапывают 0,011 моля йодистого метила. Смесь перемешивают 1 час при комнатной температуре, затем при 30—40° до полного растворения осадка (3—5 часа). Приливают 25—30 мл воды. Выпавший осадок отсасывают и перекристаллизовывают из 50% этанола.

Метилловые эфиры β -[2-метилтио-6-алкиламино-симм-триазилил-4]-дитиокарбазиновой кислоты. А. К 0,01 моля 2-метилтио-4-хлор-6-алкиламино-симм-триазина в 10 мл диоксана прибавляют 0,005 моля углекислого калия в 4 мл воды. При перемешивании порциями прибавляют 0,01 моля метилового эфира дитиокарбазиновой кислоты. Смесь нагревают при 65—76° 5 час. После охлаждения приливают 20 мл воды и осадок отсасывают.

Б. 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины растворяют в 10 мл абс. ацетона и добавляют 0,01 моля метилового эфира β -[2-хлор-6-алкил(диалкил)-амино-симм-триазилил-4]дитиокарбазиновой кислоты. Смесь нагревают на водяной бане 3 часа, перегоняют ацетон и добавляют 1,2 г (0,02 моля) 2% водного раствора едкого кали. При перемешивании нагревают на водяной бане 2 часа. Охлаждают до комнатной температуры и прикапывают 2,6 г (0,02 моля) диметилсульфата. Смесь кипятят 2 часа и по охлаждении приливают 50 мл воды. Образовавшиеся кристаллы отсасывают (табл. 1).

2-Хлор(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-метилтио- $\Delta^{4,5}$ -1',3'-тиадиазолил-3']-симм-триазин. В колбу с мешалкой, охлаждаемую смесью льда с водой, приливают 10—15 мл ацетона, 0,11 моля едкого кали и 0,01 моля метилового эфира β -[2-хлор(метилтио)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазилил-4]дитиокарбазиновой кислоты. Смесь перемешивают 1 час, отгоняют ацетон, приливают 10—15 мл воды и при 0—5° добавляют 0,01 моля йодциана. Выделившийся осадок отсасывают, промывают водой. ИК спектр, см^{-1} : 1670 ($\text{C}=\text{N}$ экз.), 1580 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.), 1609 ($\text{C}=\text{N}$ пят. цикла) (табл. 2).

Таблица 1

S-Метил-N-сим-м-триазинилдитиокарбазинат

R	R'	X	Т. разл., °C	Выход, %	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
						N	Cl	S	N	Cl	S
H	CH ₃	Cl	103—105	70	0,94	32,00	13,05	23,92	31,70	13,42	24,10
CH ₃	CH ₃	Cl	135—137	70	0,85	30,10	13,20	23,50	29,90	12,70	22,90
H	C ₂ H ₅	Cl	120—122	86	0,97	30,00	13,00	23,45	29,90	12,70	22,90
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	121—123	90	0,97	28,80	11,50	21,80	28,32	11,80	21,58
H	изо-C ₃ H ₇	Cl	133—134	69	0,47	27,40	11,32	21,87	27,60	12,13	21,81
H	C ₂ H ₅	SCH ₃	78—80	75	0,45	28,40	—	33,33	28,90	—	33,10
H	изо-C ₃ H ₇	SCH ₃	101—102	60	0,52	28,00	—	32,00	27,60	—	31,60
CH ₃	CH ₃	SCH ₃	144—145	80	0,72	29,20	—	33,10	29,00	—	32,60

Таблица 2

2-Хлор(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-метилтио-
Δ^{4,5}-1',3',4'-тиадиазолил-3']-сим-м-триазин

R	R'	X	Т. разл., °C	Выход, %	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
						N	Cl	S	N	Cl	S
H	CH ₃	Cl	195—196	83	0,87	34,00	11,70	21,00	33,80	12,20	22,10
CH ₃	CH ₃	Cl	85—87	80	0,92	32,00	12,00	19,80	32,30	12,09	21,08
H	C ₂ H ₅	Cl	149—151	70	0,76	32,50	12,12	21,50	32,30	12,09	21,08
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	175—176	70	0,90	30,00	10,90	18,64	29,30	10,60	19,10
H	изо-C ₃ H ₇	Cl	166—168	70	0,71	31,00	11,70	19,80	30,80	11,10	20,10
H	C ₂ H ₅	SCH ₃	128—130	65	0,95	31,50	—	31,00	31,10	—	30,50

Таблица 3

2-Хлор(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-6'-метилтио-
Δ^{5,6}-1',4',5'-тиадиазинил-4']-сим-м-триазин

R	R'	X	Выход, %	Т. разл., °C	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
						N	Cl	S	N	Cl	S
H	CH ₃	Cl	70	168—170	0,95	32,40	12,00	22,22	32,29	11,70	21,80
CH ₃	CH ₃	Cl	72	157—158	0,90	31,30	11,33	20,40	30,90	11,20	20,20
H	C ₂ H ₅	Cl	70	123—125	0,93	30,92	11,03	20,58	31,10	11,20	20,20
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	80	114—116	0,85	30,30	10,95	18,80	30,10	10,24	18,50
H	изо-C ₃ H ₇	Cl	75	99—101	0,95	29,00	10,94	18,03	29,50	10,70	19,10
H	C ₂ H ₅	SCH ₃	85	69—70	0,90	30,00	—	29,00	29,80	—	29,50
H	изо-C ₃ H ₇	SCH ₃	80	88—90	0,92	28,85	—	28,35	28,50	—	28,00

2-Хлор(метилтио)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-6'-метилтио- $\Delta^{4,5}$ -1',4',5'-тиадиазинил-4']-симм-триазин. Получают аналогично предыдущему, только взамен йодциана добавляют 0,01 моля хлорацетонитрила. Осадок отфильтровывают. ИК спектр, см^{-1} : 1670 ($\text{C}=\text{N}$ экз.), 1580 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.), 1609 ($\text{C}=\text{N}$ шест. цикл) (табл. 3).

Гидрохлориды тиадиазолил- и тиадиазинил-симм-триазинов. 0,01 моля вышеуказанных тиадиазолов и тиадиазинов растворяют в 20 мл ацетона и добавляют эфирный раствор хлористого водорода, затем отфильтровывают выпавшие кристаллы. Промывают абс. эфиром.

Гидролиз гидрохлоридов тиадиазолил- и тиадиазинил-симм-триазинов. 0,001 моля гидрохлорида 2-хлор-4-изопропиламино-6-[2'-имино-5'-метилтио- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-тиадиазолил-3']-симм-триазина растворяют в 6 мл воды и оставляют при комнатной температуре 5—6 час. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой. Получают 2-хлор-4-изопропиламино-6-[2'-оксо-5'-метилтио- $\Delta^{4,5}$ -1',3',4'-тиадиазолил-3']-симм-триазин с т. разл. 270—272°. Найдено %: N 25,8; Cl 16,85. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{S}_2\text{N}_6\text{ClO}$. Вычислено %: N 25,4; Cl 17,3. ИК спектр, см^{-1} : 1620 ($\text{C}=\text{O}$).

2-Хлор-4-диметиламино-6-[2'-оксо-6'-метилтио- $\Delta^{5,8}$ -1',4',5'-тиадиазинил-4']-симм-триазин получен аналогично. Т. разл. 290—292°. Найдено %: N 27,00; Cl 10,75. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}$. Вычислено %: N 26,3; Cl 11,1.

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

ՀԱՆՈՐԳԵՆՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆ ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆԻԼԴԻԹԻՈԿԱՐԲԱԶԻՆԱՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ և Ռ. Ա. ԳԵՎՈՐԳԻԱՆ

Նկարագրված է S-մեթիլ-N-սիմ-տրիազինիլդիթիոկարբազինատների սինթեզը և ուսումնասիրված է նրանց փոխազդեցությունը յոդցիանի և քլորապրոպիոնիտրիլի հետ:

Ցույց է տրված, որ առաջանում են տիադիազոլիլ-և տիադիազինիլ-սիմ-տրիազիններ:

SYNTHESIS OF PESTICIDES

REACTIONS OF HALONITRILES WITH ESTERS OF s-TRIAZINYLDITHIOCARBAZIC ACID

V. V. DOVLATIAN and R. A. GUEVORKIAN

Synthesis of the S-methyl ester of N-s-triazinyldithiocarbazic acid and its interaction with iodine cyanide and chloracetonitrile has been described. It has been shown that thiodiazolyl and thiodiazinyl-s-triazines are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Р. А. Геворкян, Авт. свид. 521276, Бюлл. изобр. № 26, 1976 г.
2. В. В. Довлатян, Р. А. Геворкян, Авт. свид. 526143, Бюлл. изобр. № 16, 1977 г.
3. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 24, 174 (1971).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

LXI. 3-АЛКИЛ-11-МЕТОКСИ-12С-МЕТИЛ-1,2,3,4,6,7,8,12С-ОКТАГИДРОИНДОЛО(3,2-а)ХИНОЛИЗИНЫ

Р. К. ШАХАТУНИ, Ф. Р. ШИРОЯН и Д. З. ПАРТЕВ

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

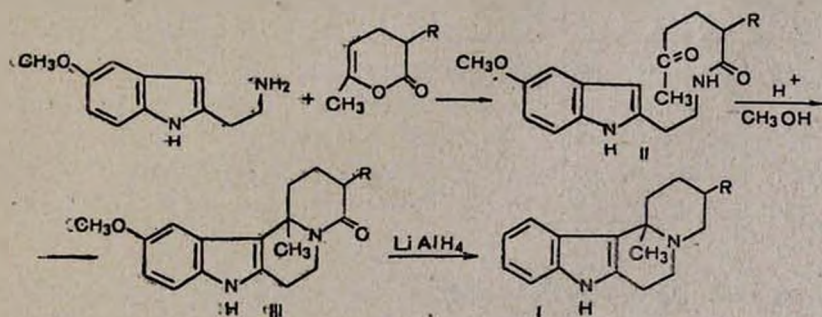
Поступило 17 I 1978

С целью изучения биологических свойств синтезирован ряд тетрациклических оснований октагидроиндоло(3,2-а)хинолизинового строения.

Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

В литературе имеются данные относительно биологических свойств различных производных тетрагидро-γ-карболинов [1, 2], в то время как их тетрациклические аналоги—октагидроиндоло(3,2-а)хинолизины, мало известны, а их биологические свойства почти не изучены.

Это обстоятельство побудило нас синтезировать замещенные в положении 3 12с-метил-11-метокси-1,2,3,4,6,7,8,12с-октагидроиндоло(3,2а)-хинолизины общей формулы I.



Исходными веществами служили 5-метоксиизотриптамин [3] и 2-оксо-3-алкил-6-метил-2,3-дигидропираны [4, 5].

Изотриптамиды (II), а также лактамы (III) получались по известной прописи [6]. Последние восстанавливались в конечные основания алюмогидридом лития в тетрагидрофуране.

Строение изотриптамидов, лактамов и оснований подтверждалось аналитическими и спектральными данными.

Изучено влияние гидрохлоридов полученных оснований на температуру и поведение бслых мышей и крыс. Препараты вызывают пони-

жение температуры, угнетение двигательной активности, а также слабый экзофтальм, повышение тактильной чувствительности и возбуждение.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрографе «UR-10», ПМР спектры—на радиоспектрометре «Т-60» (рабочая частота 60 мГц, б—шкала), ТСХ проводилась на Al_2O_3 II степени активности.

5-Метоксиизотриптамиды α -алкил- γ -ацетилмасляных кислот (II). Раствор 3,5 г (0,018 моля) 5-метоксиизотриптамина, 0,018 моля эноллактона в 100 мл сухого бензола кипятился в течение часа. После удаления около половины бензола выделялось маслообразное вещество, которое кристаллизовывалось растиранием в эфире. Из бензольного раствора путем разбавления 5-кратным количеством петролейного эфира выделялась другая часть продукта конденсации, которая также кристаллизовывалась растиранием в эфире. Цветная реакция Эрлиха положительная. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1705 (C=O кетон), 11655 (C=O амидн.), 1030 (CH_3O), 3280 (NH); ПМР спектр ($CDCl_3$, TMC), δ , м. д.: 3,8 (3H, CH_3O), 8,1 (1H, NH), 2(3H, CH_3CO), 6,2 (β -протон индольного ядра). Выходы и константы изотриптамидов (II) приведены в табл. I.

Таблица I

5-Метоксиизотриптамиды α -алкил- γ -ацетилмасляных кислот (II)

R =	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R_f	
			C	H	N	C	H	N	хлороформ + ацетон + спирт, 10:1:0,25	бензол + спирт, 10:1
H	72	140—142	68,08	6,91	8,96	67,55	7,28	9,24	0,32	0,57
CH_3	77	112—114	68,37	7,04	8,78	68,35	7,59	8,86	0,37	0,58
C_2H_5	49	124—127	69,17	7,55	8,31	69,09	7,88	8,48	0,40	0,57
C_3H_7	46	104—106	69,86	8,09	7,97	69,77	8,14	8,14	0,47	0,56
C_4H_9	53	80—83	70,12	8,70	7,65	70,39	8,38	7,82	0,52	0,61

3-Алкил-11-метокси-12с-метил-4-оксо-1,2,3,4,6,7,8,12с-октагидроиндоло(3,2-а)хинолизины (III). Раствор 0,015 моля изотриптамида (II) в 220 мл метанола, содержащего 4 мл конц. соляной кислоты, кипятился 4 часа, после чего отгонялось больше половины растворителя и остаток сливался в ледяную воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, промывались водой и высушивались. Цветная реакция Эрлиха отрицательная. В ПМР спектре отсутствует сигнал β -водородного атома индольного ядра. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=O амидн.), 1030 (CH_3O), 3290 (NH). ПМР спектр ($CDCl_3$, TMC), δ , м. д.: 1,8(3H, CH_3C), 3,9(3H, CH_3O), 8 (1H, NH). Выходы и константы лактамов III сведены в табл. 2.

Таблица 2

3-Алкил-11-метокси-12с-метил-1,2,3,4,6,7,8,12с-октагидро-индоло(3,2-а)хинолизины (III)

R=	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f	
			C	H	N	C	H	N	хлороформ+ацетон+спирт, 10:1:0,25	бензол+спирт, 10:1
H	63	187	71,83	7,04	9,86	71,73	6,66	10,03	0,45	0,61
CH ₃	90	208—210	72,30	7,62	9,77	72,48	7,38	9,39	0,39	0,61
C ₂ H ₅	31	198—200	73,40	7,56	8,74	73,08	7,69	8,97	0,44	0,60
C ₃ H ₇	81	142—145	73,98	8,02	8,24	73,62	7,98	8,59	0,50	0,62
C ₄ H ₉	94	161—162	73,95	8,12	8,30	74,12	8,24	8,24	0,59	0,64

3-Алкил-11-метокси-12с-метил-1,2,3,4,6,7,8,12с-октагидроиндоло-(3,2-а)-хинолизины (I). К раствору 2,1 г (0,056 моля) алюмогидрида лития в 80 мл сухого эфира прибавлялось 0,009 моля тетрациклического лактама (III) в 100 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь кипятилась 16—20 час., затем разлагалась прибавлением 10% раствора едкого натра. Эфирно-тетрагидрофурановый раствор высушивался над едким кали, затем большая часть растворителей отгонялась и с помощью эфирного раствора хлористого водорода осаждался гидрохлорид основания. Свободное основание получалось обработкой водного раствора гидрохлорида щелочью и очищалось пропусканием его эфирного раствора через колонку с окисью алюминия. При ТСХ для всех соединений за исключением основания с R=H обнаружены два пятна разной интенсивности со значением R_f, отличными от R_f исходного лактама, что свидетельствует о наличии диастереомерных рацематов. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1030 (CH₃O), 3400 (NH); ПМР спектр (CDCl₃, ИМС), δ , м. д.: 3,8 (3H, CH₃O), 7,8 (1H, NH), 1,4 (3H, CH₃C). Выходы и константы оснований и их гидрохлоридов сведены в табл. 3.

ԻՆԴՈԼԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

LXI. 3-ԱԿԻԼ-11-ՄԵԹՔԵՄԻ-12Շ-ՄԵԹԻԼ-1,2,3,4,6,7,8,12Շ-ՕԿՏԱԶԻԴՐՈՒՆԴՈԼ(3,2-ա)ՔԻՆՈԼԻՉԻՆՆԵՐ

Հ. Կ. ՇԱՀԵԱԹՈՒՆԻ, Ֆ. Ռ. ՇԻՐՈՅԱՆ և Դ. Զ. ՊԱՐԹԵՎ

Կենսաբանական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են մի շարք օկտահիդրոինդոլ(3,2-ա)քինոլիզիններ, որոնք տեղակալված են 3 դիրքում և արոմատիկ օղակում պարունակում են մեթօքսի խումբ:

Таблица 3

3-Алкил-11-метокси-12с-метил-1,2,3,4,6,7,8,12с-октагидрондола(3,2-а)линолизинны (I)

R=	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			Гидрохлорид			R _I	
			C	H	N	C	H	N	Т. пл., °C	Cl, %		хлороформ + +ацетон+спирт, 10:1:0,25	бензол + +спирт 10:1
										найде- но	вычис- лено		
II	74	223—224	75,02	7,69	10,90	75,56	8,15	10,37	255—260	11,15	11,58	0,16	0,35
CH ₃	71	143—145	76,20	8,05	9,67	76,06	8,45	9,86	194—196	11,28	11,07	0,14/0,25	0,31/0,39
C ₂ H ₅	75	116—118	76,09	8,32	9,64	76,51	8,72	9,40	200—203	10,30	10,61	0,1/0,22	0,37/0,51
C ₃ H ₇	77	83—85	76,50	9,01	8,67	76,92	8,97	8,97	195—197	10,56	10,19	0,18/0,31	0,45/0,53
C ₄ H ₉	56	70—74	77,19	9,35	8,20	77,30	8,20	8,59	185—187	10,01	9,79	0,27/0,4	0,53/0,55

INDOLE DERIVATIVES

LXI. 3-ALKYL-11-METHOXY-12c-METHYL-1,2,3,4,6,7,8,12c-OCTAHYDRO-INDOLO(3,2-a)QUINOLIZINES

H. K. SHAHATUNY, F. R. SHIROYAN and D. Z. PARTEV

The title compounds have been synthesized with the purpose of studying their biological properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

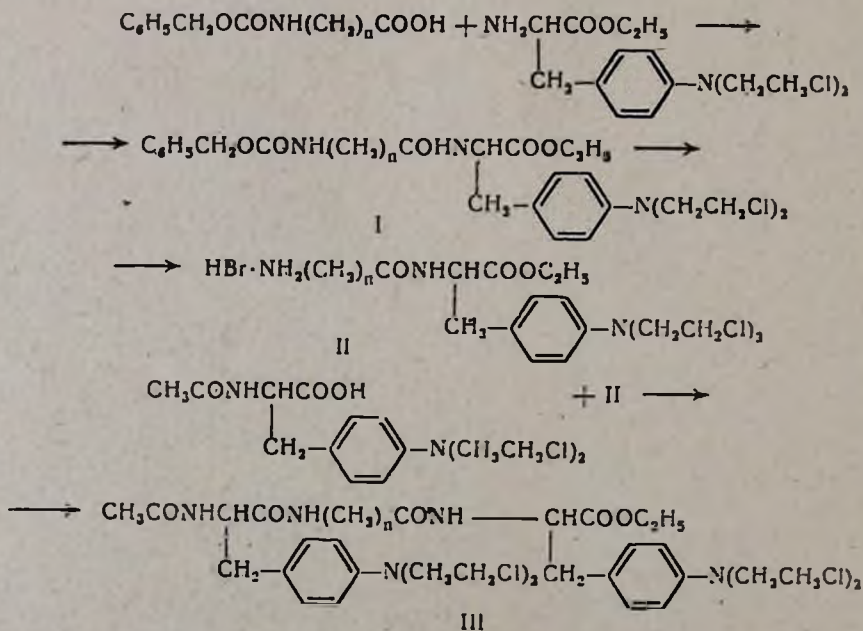
1. Д. А. Харкевич, Фарм. и токс., 20, 6 (1957).
2. Д. А. Харкевич, Клин. мед., 35, 45 (1957).
3. Bhai, Siddappa, J. Chem. Soc. (c), 1971, 178.
4. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. Н. Экмеджян, Изв. АН Арм. ССР, 12, 291 (1957).
5. Ф. Р. Широян, Л. В. Хажакян, А. Р. Мкртчян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 20, 64 (1967).
6. E. Winterfeldt, Chem. Ber., 97, 2463 (1964).

Ц. Е. АГАДЖАНЫН, А. Д. АРУТЮНЯН, Р. А. МОВСЕСЯН, А. А. ЧАЧОЯН и
Р. Е. МУРАДЯН

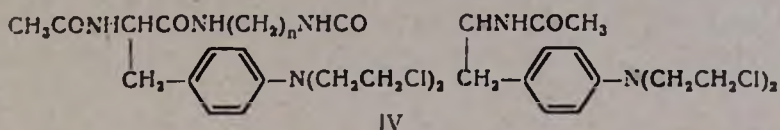
Поступило 18 IV 1978

Табл. 2. библ. ссылок 3.

В продолжение исследований [1, 2] по установлению связи между строением и противоопухолевой активностью в ряду олигопептидов, содержащих бис(β-хлорэтил)аминогруппу, в настоящем сообщении нами приводится синтез трипептидов, содержащих на N- и C-концах остатки сарколизина на различном расстоянии друг от друга. Синтез осуществлен по схеме



Синтезированы также некоторые аналоги вышеуказанных трипептидов конденсацией алкилендиаминна с двумя молями ацетилсарколизина



т. е. аналоги, в которых изменено направление одной из амидных связей.

Конденсацию во всех случаях проводили методом смешанных ангидридов с помощью метилового эфира хлоругольной кислоты. Карбобензоксигруппу удаляли действием насыщенного раствора сухого НВг в ледяной уксусной кислоте. Чистоту синтезированных веществ проверяли тонкослойной хроматографией. ИК спектры подтверждают их строение.

Противоопухолевую активность трипептидов, их аналогов (табл. 2) и сарколизина (взятого нами в качестве контроля) определяли на саркоме 45, карциносаркоме Уокера 256 крыс и саркоме 180 мышей по методике [3]. Для получения сравнимых результатов испытуемые вещества изучали в одинаковых режимах, т. е. крыс лечили с использованием дозы 2,5, а мышей—1,5 мг/кг. Трипептиды (III) на всех трех штаммах оказались неактивными. Из производных алкилендиаминна (II) аналог с $n=2$ на саркомах 45 и 180 проявил умеренную активность, а с $n=3$ —неактивен. Последний на карциносаркоме Уокера 256 проявил высшую, чем аналог с $n=2$, но равную с сарколизином противоопухолевую активность (96% торможения роста опухоли).

Экспериментальная часть

ТСХ проверяли на окиси алюминия в системе бензол—спирт, 15:1 (А) или *n*-пропанол—вода, 7:3 (Б), на силуфол в системе *n*-пропанол—вода, 7:3 (В). Проявление—парами йода.

Гидробромид этилового эфира N-аминоацилсарколизина (II). К раствору 0,01 моля карбобензоксиаминокислоты в 20 мл ДМФА прибавляют эквимольное количество триэтиламина в 5 мл ДМФА, охлаждают до -2° и при перемешивании прибавляют раствор эквимольного количества метилового эфира хлоругольной кислоты в 5 мл ДМФА. После получасового перемешивания при той же температуре прибавляют раствор смеси эквимольных количеств гидрохлорида этилового эфира сарколизина и триэтиламина в 25 мл ДМФА. Перемешивают 2 часа при -2° и оставляют при комнатной температуре до утра, фильтруют, растворитель упаривают в вакууме. Остаток растворяют в хлороформе, хлороформный раствор промывают водой, 10% раствором соды, водой и сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток сушат в вакууме над пятиокисью фосфора. Получают I в виде хроматографически чистых, некристаллизующихся густых масел (приведены *n*, вы-

ход, $R_f(A)$ —2. 53, 0.61; 3.70, 0.82; 5.54, 0.54). К I прибавляют насыщенный раствор НВг в ледяной уксусной кислоте (10 мл на 1 г вещества) и оставляют при комнатной температуре 1 час. К полученному раствору приливают 200 мл абс. эфира, через 3 часа фильтруют выпавший осадок, промывают его несколько раз абс. эфиром и сушат в вакууме над КОН (табл. 1).

Таблица 1

Гидробромиды этиловых эфиров N-аминоацетилсарколизина (II)

п	Выход, %	Т. пл., °C	R_f (Б)	Найдено Вг ⁺ , %	Вычислено Вг ⁺ , %
2	73	120—121	0,36	17,01	16,49
3	70	124—125	0,31	16,60	16,03
5	65	130—131	0,30	15,39	15,18

Этиловый эфир N-ацетилсарколизиламиноацетилсарколизина (III). К раствору 0,01 моля N-ацетилсарколизина в 20 мл ДМФА прибавляют эквимольное количество триэтиламина в 5 мл ДМФА, охлаждают до 0° и при перемешивании добавляют эквимольное количество метилового эфира хлоругольной кислоты в 5 мл ДМФА. Продолжая охлаждение и перемешивание через полчаса прибавляют эквимольные количества II и триэтиламина в 25 мл ДМФА и оставляют до следующего дня при комнатной температуре. После фильтрования растворитель удаляют в вакууме, остаток растворяют в хлороформе. Хлороформный раствор промывают водой, 10% раствором соды, водой и сушат над сульфатом натрия. После удаления хлороформа остаток сушат в вакууме над пятиокисью фосфора, перекристаллизовывают из этанола (табл. 2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3440, 3350 (NH амидн.), 1730 (СО сл. эф.), 1660 (Со амидн.), 1610 (C=C аром.), 1525 (N-амидн.).

Таблица 2

Трипептиды и их аналоги

Соединение	п	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %				Вычислено, %			
					С	Н	N	Cl	С	Н	N	Cl
III	2	80	50—52	0,71 (A)	54,47	6,00	9,57	19,38	54,62	6,14	9,56	19,37
	3	75	85—87	0,68 (A)	54,50	6,02	9,41	18,66	54,61	6,28	9,37	19,00
	5	60	90—91	0,64 (A)	54,95	7,06	9,43	18,10	55,74	6,58	9,20	18,64
IV	2	80	70—71	0,92 (B)	53,79	6,21	12,10	19,71	53,48	6,13	11,69	19,77
	3	50	105—106	0,90 (B)	54,73	6,83	11,20	18,73	54,09	6,27	11,34	19,39

Алкилендиамид N-ацетилсарколизина (IV). К охлажденному до -2° раствору смеси 0,01 моля N-ацетилсарколизина и 0,01 моля триэтиламина

на в 30 мл хлороформа при перемешивании прибавляют 0,01 моля метилового эфира хлоругольной кислоты в 5 мл ДМФА. Через полчаса добавляют 0,005 моля диамина и 0,01 моля триэтиламина в 20 мл хлороформа. Продолжают перемешивание при той же температуре еще 2 часа и оставляют при комнатной температуре до утра. После фильтрования большую часть растворителя упаривают в вакууме, остаток выливают в воду. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой, 10% раствором соды, водой, сушат над пятиокисью фосфора, перекристаллизовывают из этанола (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400 (NH амидн.), 1660 (CO амидн.), 1610 (C=C аром.), 1520 (H амидн.).

ԱՄԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐ ԵՎ ՊԵՊՏԻԴՆԵՐ

XIV. 2 ՄՈԼԵԿՈՒԼ ՍԱՐԿՈԼԻՋԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊԵՊՏԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՆԱԼՈԳՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱՌԻՐՈՒՑՔԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՅԱՆ, Ա. Դ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ռ. Ա. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ,
Ա. Ա. ԶԱԶՈՅԱՆ և Ռ. Ե. ՄՈՒՐԱԴԻԱՆ

Հակառուցքային ակտիվության ուսումնասիրության նպատակով սինթեզված են տրիպեպտիդներ, որոնք N-և C-ծայրերում պարունակում են սարկոլիզինի մնացորդներ, տարբեր հեռավորությամբ, ինչպես նաև անոլոգ միացություններ՝ ստացված դիամինների և 2 մոլեկուլ ացետիլսարկոլիզինի լիոնազդեցությամբ:

AMINO ACIDS AND PEPTIDES

XIV. SYNTHESIS AND ANTITUMOUR ACTIVITY OF TRIPEPTIDES AND THEIR ANALOGUES HAVING TWO SARCOLYSINE MOLECULES

Ts. Ye. AGHAJANIAN, A. D. HAROUTYUNIAN, R. A. MOVSESSIAN,
A. A. CHACHOYAN and R. Ye. MURADIAN

A number of tripeptides, bearing sarcolysine residues at their N- and C-terminals at various distances between them, have been synthesized.

Similarly, analogous compounds were prepared by the interaction of diamines and two molecules of acetylsarcolysine.

The antitumour activity of the synthesized compounds has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Շ. Ե. Աղաճյան, Ա. Դ. Արություն, Բ. Դ. Գարիբճյան, Ա. Ա. Կաչոյան, Արմ. քիմ. ժ., 29, 879 (1976).
2. Շ. Ե. Աղաճյան, Ա. Դ. Արություն, Բ. Դ. Գարիբճյան, Ա. Ա. Կաչոյան, Արմ. քիմ. ժ., 30, 776 (1977).
3. В. А. Чернов, Методы экспериментальной химиотерапии, М., 1971, стр. 357.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК. 547.37+547.594

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ МАЛОНОВОГО И АЦЕТОУКСУСНОГО
ЭФИРОВ И АЦЕТИЛАЦЕТОНА С ОКИСЬЮ МЕЗИТИЛА
В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕКИСЛОГО КАЛИЯ

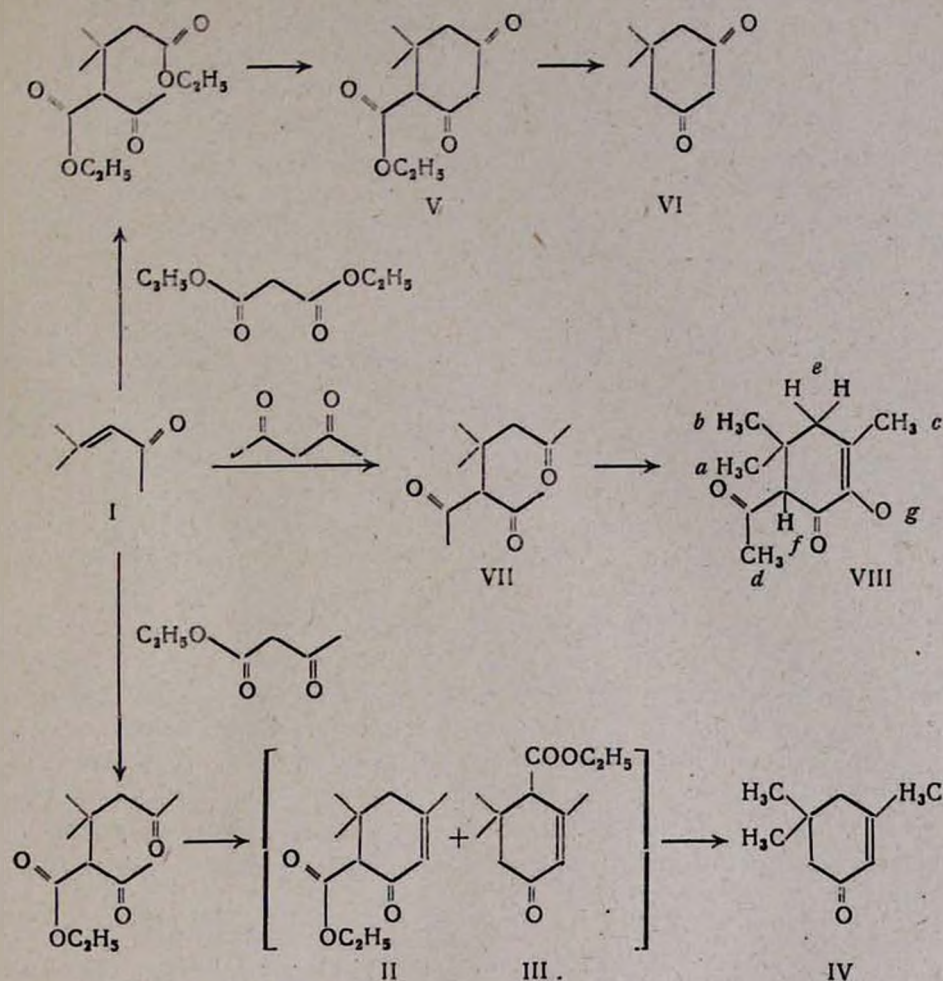
Н. М. МОРЛЯН, Д. С. ХАЧАТРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский завод химических реактивов

Поступило 6 V 1978

Реакции нуклеофильного присоединения к активированным кратным связям, приводящие к образованию новой углерод-углеродной связи, имеют весьма важное препаративное значение [1—6]. Среди огромного разнообразия продуктов, получаемых по этим реакциям, определенный интерес представляют циклические кетоны—димедон, изофорон и ацетилциклогексенон, широко используемые не только в лабораторных синтезах, но и при построении молекул физиологически активных соединений, в том числе стероидов [7, 8]. Однако имеющиеся в литературе сведения показывают, что известные методы синтеза указанных соединений не обеспечивают удовлетворительных выходов [9—14]. Несомненно, любые попытки найти доступные методы их синтеза представляют определенный интерес. В связи с этим нами исследована реакция циклоконденсации окиси мезитила с некоторыми C-H кислотами.

Оказалось, что для нуклеофильного присоединения к активированным кратным связям псевдокислот, содержащих подвижный метиленовый компонент ($P^{K_a} < 20$), обязательно применение сильных оснований [1, 3], а достаточно внесения в реакционную смесь каталитического количества углекислого калия. Так, окись мезитила в указанных условиях гладко реагирует как с ацетоуксусным, так и с малоновым эфирами с образованием промежуточных 1,5-дикарбонильных соединений, подвергающихся в момент образования внутримолекулярной сложнотэфирной конденсации в изофорон IV и димедон VI, соответственно. При этом не только повышаются выходы дикетонов и сильно сокращается продолжительность реакции, но и предотвращаются побочные процессы. Интересно, что при желании можно выделить и эфиры циклических кетокислот II, III и V.



В аналогичных условиях к окиси мезитила присоединяется и ацетилацетон, получаемый же при этом трикетон **VII** посредством внутримолекулярной альдольной конденсации превращается в 6-ацетил-3,5,5-триметил-2-циклогексенон **VIII**.

Строение синтезированных соединений подтверждено сравнением с известными образцами, а также с помощью ИК и ПМР спектров.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20, спектры ПМР—на приборе «Perkin-Elmer» с рабочей частотой 60 мгц, без растворителя, внутренний эталон—ТМС. температура 34°. Во всех опытах применялись свежеперегнанные исходные соединения и безводный углекислый калий. Индивидуальность продуктов контролировалась ГЖХ на приборе «Хром-3» с катарометром. подвижная фаза—хроматон с 5% SE-30 (длина колонки 2 м), газ-носитель—гелий (10 л/час), температура колонки 140—180°

Изофорон. Смесь 67,5 г (0,5 моля) ацетоуксусного эфира и 50 г (0,5 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г углекислого калия кипятилась на масляной бане 3 часа. Затем добавлялось 100 мл воды, смесь кипятилась еще час и перегонкой (при 85—87°) удалялся тройной азеотроп—вода, окись мезитила и ацетоуксусный эфир. К оставшейся в колбе массе добавлялось 150 мл воды, верхний маслянистый слой отделялся, высушивался над сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Получено 45 г (65,0%) изофорона IV, т. кип. 68—70°/3 мм, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 0,9290 [9].

Карбэтоксизофорон. Смесь 67,5 г (0,5 моля) ацетоуксусного эфира и 50 г (0,5 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г углекислого калия кипятилась на масляной бане 3 часа. Затем обрабатывалась 5% раствором соляной кислоты, экстрагировалась эфиром и высушивалась над сульфатом магния. Получено 21 г (30,5%) изофорона, т. кип. 68—70°/3 мм, n_D^{20} 1,4780, и 38 г (36%) смеси 3,5,5-триметил-6- и -4-карбэтоксид-2-циклогексенонов II, III (1:2 по ГЖХ), т. перегонки 128—130°/5 мм, n_D^{20} 1,4775, d_4^{20} 1,0161. По лит. данным, т. перегонки смеси 77—78°/0,2 мм, d_4^{20} 1,4771 [15].

Димедон. Смесь 80 г (0,5 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты и 51 г (0,52 моля) окиси мезитила в присутствии 18 г углекислого калия нагревалась при 125—130° 5 час. К реакционной смеси добавлялось 63 г едкого кали в 300 мл воды и 300 мл этилового спирта. Смесь кипятилась еще 4 часа. Реакционная масса в горячем виде нейтрализовалась разбавленной (1:2) соляной кислотой. После отгонки спирта остаток кипятился в присутствии 10 г активированного угля и образовавшиеся кристаллы отделялись фильтрованием. Получено 55,3 г (79%) димедона, т. пл. 148—149° [11—13].

4-Карбэтоксидимедон. Смесь 80 г (0,5 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты и 51 г (0,52 моля) окиси мезитила в присутствии 18 г углекислого калия нагревалась 5 час. при 125—130°. После отделения углекислого калия и отгонки исходных веществ оставшееся красное густое масло кристаллизовалось осаждением из бензольного раствора петролейным эфиром. Получено 100 г (94,4%) 4-карбэтоксидимедона с т. пл. 74,5—76° [10—13].

6-Ацетил-3,5,5-триметил-2-циклогексенон. Смесь 50 г (0,5 моля) ацетилацетона и 50 г (0,5 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г углекислого калия нагревалась при 130—135° 6 час. После обработки 5% раствором соляной кислоты до кислой реакции смесь экстрагировалась эфиром, высушивалась над сернокислым магнием и после отгонки эфира перегонялась в вакууме. Получено 36 г (40%) 6-ацетил-3,5,5-триметил-2-циклогексенона, т. кип. 88—89°/2 мм, n_D^{20} 1,4950, d_4^{20} 1,0057 [14]. ИК спектр, cm^{-1} : 1717 (карбонильн. группа в ацетиле), 1670 (карбонильн. группа в цикле), 1640 (кратная связь в цикле). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,90 с (3H, CH_3 —C, а), 1,0 с (3H, CH_3 —C, б), 1,80 с (3H, CH_3 —C, с), 2,0 с (3H, CH_3CO —, d), 2,15 с (2H, $-CH_2-$, е), 3,34 (1H, $COCHCO$, f), 5,7 с (1H, $=CH$, g).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. A. Bergmann, D. Ginsburg, R. Papo, J. Org. Reaction, 10, 179 (1959).
2. A. T. Nielsen, W. J. Houllhan, Org. Reaction, 16, 329 (1968).
3. J. W. Ralls, Chem. Rev., 50, 329 (1959).
4. R. Hause, Modern Synthetic Reactions, W. A. Benjamin, I, N.-Y., 1965.
5. С. Патай, Ц. Раппопорт, Химия алкенов, Изд. «Химия», 1960, стр. 260.
6. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. хим., 37, 1089 (1967).
7. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, М., 1969.
8. Н. Н. Мельников, Химия и технология пестицидов, Изд. «Химия», М., 1974.
9. E. Knoevenagel, G. Fisher, Ann., 297, 185 (1897).
10. D. Vorlander, Ann., 294, 253 (1897).
11. D. Vorlander, Ber., 32, 245 (1899).
12. H. Stobbe, Ber., 34, 1955 (1901).
13. W. Steiner, Helv. Chem. Acta, 35, 1752 (1952).
14. J. Schreiber, F. Meiser, Ber., 48, 261 (1915).
15. J. D. Surmatis, A. Walser, J. Gibas, R. Thomen, J. Org. Chem., 35, 1053 (1970).

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный медицинский институт

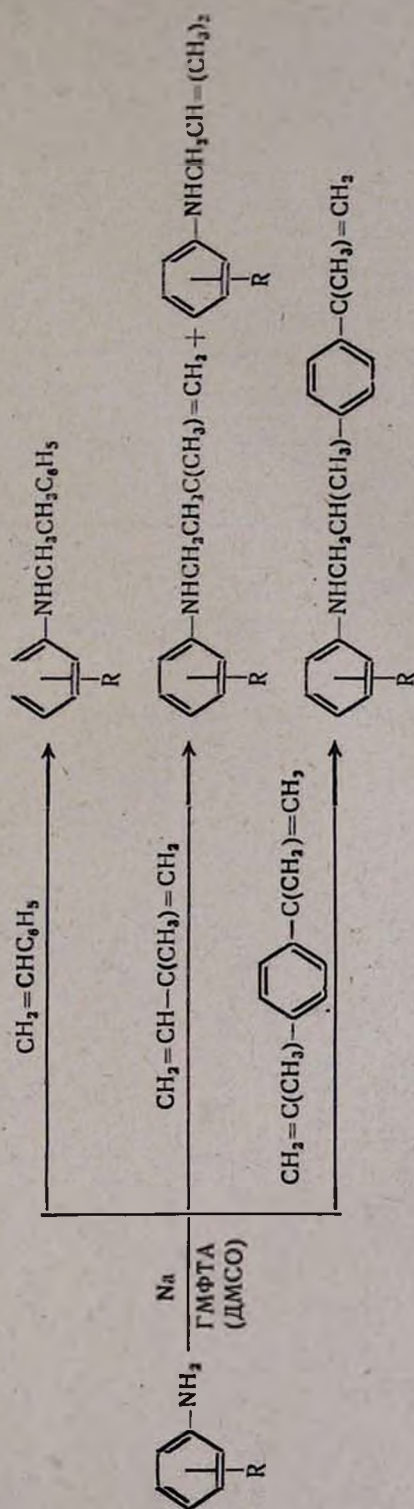
Поступило 20 IV 1978

Катализируемое натрием N-алкилирование первичных и вторичных алифатических аминов стиролом, бутадиеном и их производными протекает гладко [1—3]. Аналогичная реакция в случае алифатоароматических вторичных аминов не происходит даже в жестких условиях. В случае же ароматических первичных аминов N-алкилирование стиролом удается осуществить лишь при 120—140°, причем выходы арил(β-фенил-этил)аминов низкие [4]. Учитывая влияние апротонных диполярных растворителей на алкилирование сильных СН- и NH-кислот [5,6], можно было ожидать, что применение этих растворителей позволит осуществить алкилирование ароматических аминов в более мягких условиях и, что очень важно, получить продукты алкилирования с высокими выходами.

С этой целью нами изучено катализируемое натрием алкилирование анилина, *n*-анизидина, *o*- и *p*-толуидина эквимольным количеством стирола в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) и диметилсульфоксиде (ДМСО). Как видно из данных таблицы, действительно, при этом выходы продуктов алкилирования значительно повышаются, причём ГМФТА оказывает большее влияние на реакцию, чем ДМСО. Так, при проведении реакции без растворителя (при 130°) выход алкилированного продукта составляет 28, а в ДМСО и ГМФТА (при 85°)—57 и 92%, соответственно. Более того, применение ГМФТА позволило на примере *n*-анизидина впервые осуществить алкилирование ароматических аминов менее электрофильным агентом—изопреном. Данные ИК спектроскопии продукта реакции (ν , см^{-1} : 880, 1647 ($-\text{C}=\text{CH}_2$) и 1670 ($-\text{CH}=\text{C}<$)

указывают на то, что в процессе имеют место как 1,4-, так и 1,2-присоединения. Интересно отметить, что попытки осуществить дальнейшее алкилирование полученных вторичных аминов стиролом не увенчались успехом.

Применение в этой реакции каталитических количеств макроциклического полиэфира—добензо(18)крауна-6, обладающего способностью образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов [7], позволило увеличить выход алкилированных продуктов на 12%.



R = H, o-CH₃, n-CH₃, n-CH₃O.

Таблица

Алкилирование ароматических аминов непредельными соединениями

Амины	Непредельное соединение	Растворитель	Температура взаимодействия, °С	Время взаимодействия, час	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Найдено, %			Вычислено, %		
									найдеио	вычислено	С	Н	N	С	Н	N
Анилин	Стирол	—	130	3	28 ^{а)}											
		ДМСО	85	2	57 ^{б)}											
		ГМФТА	85	2	92 ^{б)}											
<i>n</i> -Толуидин	Стирол	—	115—130	5	37 ^{а)}											
		ГМФТА	85	2	88 ^{б)}											
<i>o</i> -Толуидин	Стирол	—	125—140	6	39 ^{а)}											
		ГМФТА	85	2	89 ^{б)}											
N-β-фенил-этиланилин	Стирол	ГМФТА	85	5	—											
<i>n</i> -Анизидин	Изопрен	—			—											
		ДМСО	35	5	21	114—115/2	1,5499	1,0173	59,79	59,16	75,29	8,81	7,51	75,18	8,90	7,34
		ГМФТА			34											
		ГМФТА			46 ^{в)}											
Анилин	<i>n</i> -ДИБ	—	85	5	—											
		ГМФТА	85	3	38											
		ГМФТА	85	5	44	162—163/1	1,6011	1,0366	82,95	82,89	85,95	8,30	5,74	86,05	8,37	5,58
		ГМФТА	120	3	39											
		ГМФТА	85	3	13 ^{г)}											
<i>n</i> -Анизидин	<i>n</i> -ДИБ	ДМСО	85	3	16											
		ГМФТА	85	5	49	186—187/1 ^{а)}	—	—	—	—	81,91	8,30	4,89	81,14	8,19	4,98
<i>n</i> -Анизидин	<i>n</i> -ДИБ	ДМСО			29											
		ГМФТА	85	5	39	183—184/1 ^{а)}	—	—	—	—	80,91	8,24	4,99	81,14	8,19	4,98

а) Данные работы [4]. б) Продукт реакции идентифицировали с помощью ГЖХ с известным образцом, полученным по [4].

в) Опыт с полиэфиром дибензо-(18)-краун-6. г) Опыт с трет-бутилатом калия. д) Вязкое вещество.

Изучено также взаимодействие анилина и *п*-анизидина с *м*- и *п*-диизопропенилбензолами (ДИБ). Показано, что при этом образуются продукты моноалкилирования, причем применение менее основного катализатора—трет-бутилата калия, снижает выход продукта реакции.

Из данных таблицы следует, что *м*- ДИБ уступает по электрофильности своему *п*-изомеру [8].

Экспериментальная часть

Смесь 0,1 моля амина, 0,1 моля неперделного соединения, 0,1 г натрия или 0,2 г трет-бутилата калия, 0,1 г неозона «Д» в 10 мл растворителя перемешивали 2—5 час. при 35—120° (табл.). Перегонкой в вакууме выделены продукты реакции.

Индивидуальность полученных продуктов доказана при помощи ГЖХ, которую проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40—50 мл/мин, неподвижная фаза ПДЭГС 10% на хроматоне Н. размер колонки 2000×3 мм, температура 180—280°). ИК спектроскопию проводили на приборе ИКС-22.

Дибензо-[18]-краун-6 получили по [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 18, 161 (1965).
2. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 6, 446 (1970).
3. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).
4. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Е. А. Сарумян, Арм. хим. ж., 27, 229 (1974).
5. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Ш. А. Маркарян, А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 680 (1977).
6. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. Г. Матинян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 458 (1976).
7. А. Л. Курц, С. М. Сакембаева, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, ДАН СССР, 210, 144 (1973).
8. Л. В. Асратян, Э. А. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 26, 551 (1975).
9. C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89, 7017 (1957).

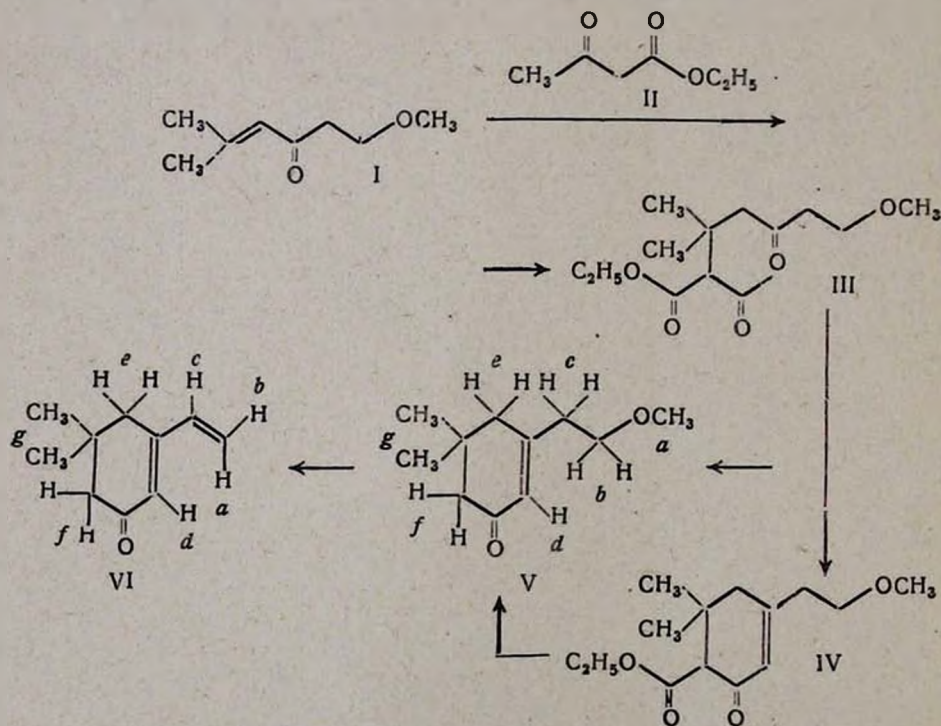
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.38+547.594

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ β' -АЛКОКСИ-
 ЭТИЛКЕТОНОВ С АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

Известно, что дивинилкетоны в присутствии оснований конденсируются с соединениями, содержащими подвижный водород, по терминальной винильной группе с образованием производных алкенкарбоновых кислот [1]. Аналогичным образом алкилируются и α,β -непредельные β' -алкоксикетоны: реакция опять-таки протекает по потенциальной винильной группе [2].

Нами обнаружено, что β,β -диметилвинил- β' -метоксипропилкетон (I) в присутствии углекислого калия циклоалкилируется ацетоуксусным эфиром с образованием производного циклогексенона (V). Строение полученного продукта доказано ПМР и ИК спектрами, а также превращением его в 5,5-диметил-3-винил-2-циклогексенон (VI) путем нагревания в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты и сравнением последнего (по ГЖХ) с известным образцом [3].



5,5-Диметил-3-(2'-метоксиэтил)-2-циклогексен-1-он (V). Смесь 35,5 г (0,25 моля) I [4], 32,5 г (0,25 моля) ацетоуксусного эфира и 2 г сухого углекислого калия нагревалась при 130° в течение 3 час. Затем смесь обработана 5% раствором соляной кислоты, экстрагирована эфиром, высушена над сернистым магнием. Получено 15 г (33%) V, т. кип. 102°/3 мм, d_4^{20} 0,9724, n_D^{20} 0,4890, M_{RD} 54,01, выч. 52,51. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=O), 1630 (-CH=C), 1120 (C-O-CH₃). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,00 с [6H, (CH₃)₂C, g], 2,10 с (2H, CH₂, e), 2,23 с (2H, CH₂, f), 2,40 т (2H, CH₂, c), 3,25 с (3H, OCH₃, a), 3,50 т (2H, CH₂, b), 5,75 с (1H, =CH, d). Найдено %: C 72,92; H 10,01. C₁₁H₁₈O₂. Вычислено %: C 72,53; H 9,90.

5,5-Диметил-3-винил-2-циклогексен-1-он (VI). 10 г V нагревалось в присутствии 0,01 г *n*-толуолсульфокислоты при 100° в течение часа под уменьшенным давлением (40—50 мм рт. ст.). Получено 5 г (60%) VI, т. кип. 81—82°/3 мм, d_4^{20} 0,9800, n_D^{20} 1,5230, M_{RD} 46,75, выч. 45,58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=O), 3100, 1595, 990, 910 (-C=CH₂), 1630 (-CH=C в цикле). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,06 с [6H, (CH₃)₂C, g], 2,16 с (2H, CH₂, e), 2,31 с (2H, CH₂, f), 5,39 д (1H, =CH₂, a), 5,79 (1H, =CH₂, b), 5,83 с (1H, =CH, d), 6,50 кв (1H, =CH, c). Найдено %: C 79,78; H 9,88. C₁₀H₁₄O. Вычислено %: C 80,00; H 9,33. По лит. данным, т. кип. 83°/4 мм, n_D^{20} 1,5220 [3].

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, спектры ПМР (в CDCl₃)—на спектрометре «Perkin-Elmer», внутренний эталон ТМС. Индивидуальность продуктов контролировалась ГЖХ на приборе «Цвет-104» с катарометром, подвижная фаза—хроматон с 15% апиезона (длина колонки 2 м). Расход газа-носителя (гелий) 10 л/час, температура колонки 140—170°.

Аналогичным образом с ацетоуксусным эфиром реагируют и другие α,β -непредельные кетоны.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 201.
2. С. А. Варганян, Ш. Л. Шахбатьян, Изв. АН АрмССР, ОХН, 14, 43 (1961).
3. H. J. Loth, E. Langer, Archiv. Pharm., 301, 707 (1968).
4. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 453.

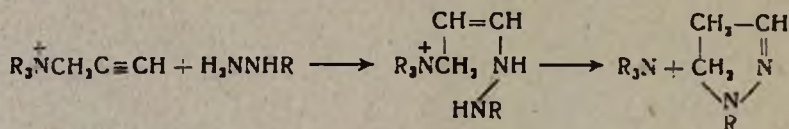
Н. М. МОРЛЯН,
Д. С. ХАЧАТРЯН,
Ш. О. БАДАНЯН

Поступило 18 X 1978

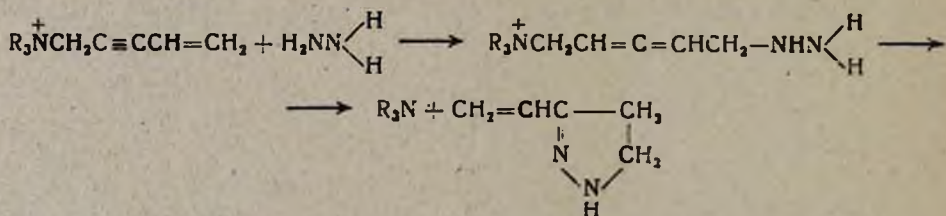
УДК 247.333'4+247.388+547.772

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛИНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРАЗИНА С СОЛЯМИ ТРИАЛКИЛПРОПАРГИЛ- И 3-ВИНИЛПРОПАРГИЛ- АММОНИЯ

В работе Опитца [1] отмечается легкость отщепления пропаргильной группы при взаимодействии бромпропаргилата изобутирилпиперидина с 2,4-динитрофенилгидразином. Однако в статье ничего не сказано о судьбе отщепившейся группы. На основании наших исследований по взаимодействию солей триалкил(3-винилпропаргил)аммония с аммиаками [2], приводящему к образованию продукта присоединения, можно было предположить, что первоначально образовавшийся продукт присоединения 2,4-динитрофенилгидразина к пропаргильной группе подвергается дальнейшим превращениям, приводящим к отщеплению третичного амина с образованием пиразолина согласно схеме



В случае аналогичной реакции гидразина с триалкил(3-винилпропаргил)аммонием следовало ожидать образования винилпиразолина



Экспериментальная проверка оправдала наши ожидания*. Реакция солей триалкил(3-винилпропаргил)аммония с гидразингидратом происходит очень бурно с саморазогреванием и приводит к отщеплению третичного амина (50—60%) и образованию винилпиразолина (20—25%). Менее энергично происходит реакция в случае триалкилпропаргиламмониевых солей. Выходы триалкиламина опять высокие (60—65%), а основного продукта—пиразолина, очень низки. Изучение этих реакций продолжается. Состав и строение продуктов реакции доказаны данными

* Эта реакция нами осуществлена еще в 1972 г. (годовой отчет института за 1972 г.).

элементного анализа, ИКС, а также соответствии их физико-химических характеристик с литературными.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Oplitz. *Ann.*, 650, 122 (1961).
2. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, О. А. Ахинян, *ЖОрХ*, 9, 678 (1973).

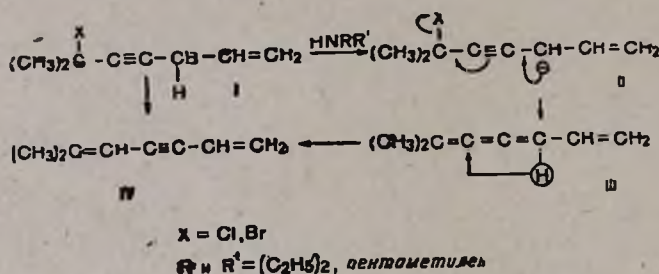
А. Т. БАБАЯН,
С. Т. КОЧАРЯН,
С. М. ОГАНДЖАНИЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 X 1978

АМБИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АЛЛИЛПРОПАРГИЛЬНЫЕ ГАЛОГЕНИДЫ В РЕАКЦИИ С АМИНАМИ

Нами обнаружено, что направление реакции аллилпропаргильных галогенидов I с вторичными аминами кардинально зависит от реагента. Так, если конкуренция между альтернативными реакционными центрами различной природы (SP^3 -гибридизованный углерод, связанный с галогеном, и аллильный водород) при атаке диметиламина решается в пользу нуклеофильного замещения с образованием аминов алленового строения [1], то диэтиламин и пиперидин избирательно ориентируются на аллильный водород, приводя к продукту 1,4-дегидрогалогенирования—винилбутатриену III.



Строение III доказано данными УФ, ИК, ПМР спектров и изомеризацией в диенин IV. Последний синтезирован также непосредственно из диметилаллилпропаргилкарбинилхлорида I дегидрогалогенированием при помощи едкого кали. Чистота синтезированных соединений определена по ГЖХ. Прибор ЛХМ-8МД, I модели, колонка 2м×3мм, насадка 5% SE-30 на хроматоне N-AW (0,20—0,25). Газ-носитель—гелий (60 мл/мин).

6-Метил-1,3,4,5-гептатетраен. 9,05 г (0,05 моля) бромиды I перемешивали с 12,7 г (0,15 моля) пиперидина и смесь выдерживали при 0—5° 2 дня, после чего образовавшуюся кристаллическую массу тщательно промыли эфиром. Эфирный экстракт промыли разбавленной соляной кислотой, водой, высушили над хлористым кальцием и перегнали. Получено 3,44 г (87,0%) III, т. кип. 39—40°/12 мм, n_D^{20} 1,5485. ИК спектр, см^{-1} : 1655, 2060, 2860, 2920, 2940, 2995 (>C=C=C=CH) [2—4], 910, 960, 990, 1600, 3020, 3100 (CH=CH_2). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,91 м (6H), 5—6,5 м (4H). Прибор „Perkin-Elmer R-12B“, 60 Мгц, внешний эталон TMS.

В аналогичных условиях из I ($\text{X}=\text{Cl}$) получен III с выходом 51,10%.

6-Метил-1,5-гептадиен-3-ин. а) 1,59 г (0,015 моля) II прилили к 0,3 г трет-бутилата калия в 10 мл диметилсульфоксида, после чего смесь стояла при комнатной температуре в течение 24 час. Получили 0,8 г (50,31%) IV, т. кип. 34—35°/13 мм, n_D^{20} 1,5175, d_4^{20} 0,8063. Найдено %: С 89,75; Н 9,60. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,43. ИК спектр, cm^{-1} : 2190 ($C\equiv C$), 915, 960, 980, 1610, 1645, 3010, 3040, 3100 ($>C=CH$, $CH=CH_2$). УФ спектр, $m\mu$: 205 (ϵ 7600), 268 (ϵ 7000). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,7 м (3H), 1,8 (3H), 5,1—6,1 м (4H).

б) 5 г (0,035 моля) хлорида, 1,7 г едкого кали и 20 мл ДМФА нагревали 10 час. при 60—65°. После обычной обработки выделено 2,0 г (53,76%) диена IV, т. кип. 36—37°/13 мм, n_D^{20} 1,5175.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. С. Кинойян, С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Арм. хим. ж., 24, 871 (1971).
2. W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. N. Lanke, J. Am. Chem. Soc., 74, 569 (1952); 76, 1929 (1954).
3. P. P. Montijn, R. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 86, 129 (1967).
4. В. Т. Алексанян, А. В. Мушегян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, 19, 650 (1966).

Ш. О. БАДАНЯН,
Ф. С. КИНОЯН,
Г. Р. МХИТАРЯН,
А. П. ХРИМЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 X 1978

ХРОНИКА

АРЦРУН АБРАМОВИЧ АБРАМЯН

Скоропостижно скончался видный специалист в области аналитической химии, член КПСС с 1945 г., заведующий лабораторией органического анализа ИОХ АН Арм. ССР, доктор химических наук, профессор Арцрун Абрамович Абрамян.



А. А. Абрамян родился в 1909 г. в Турции в селе Арджеш в семье рабочего. Окончив в 1927 г. Ереванскую среднюю школу им. Х. Абовяна, он поступил на химико-технологический факультет Ереванского политехнического института, по окончании которого получил специальность инженера-технолога. Трудовую деятельность начал на Ереванском заводе «Хромпик».

В 1943 г. А. А. Абрамян защитил кандидатскую диссертацию, а в 1971—докторскую. В 1974 г. ему было присуждено звание профессора. Более 30 лет А. А. Абрамян занимался научно-педагогической деятельностью в сельскохозяйственном, политехническом и медицинском институтах, а также в Ереванском государственном университете. В 1941—1958 гг. он руководил кафедрой общей химии в Ереванском сельскохозяйственном институте. С 1958 г. до конца своей жизни работал в Институте органической химии АН Арм. ССР заведующим лабораторией

органического анализа. Здесь А. А. Абрамяном была проведена большая плодотворная научно-исследовательская работа. Им впервые было предложено использование в органическом микро- и полумикроанализе эффективного окислителя—перманганата калия и продуктов его термического распада, и разработаны методики отдельного и совместного определения углерода, водорода, азота, галогенов, серы и других элементов в органических соединениях. Весьма важным в области органического анализа явилась разработка новой методики определения галогенов с использованием в качестве поглотителя галогенов и их соединений—сурьмы и висмута. Интересна и оригинальна методика определения углерода и водорода с мгновенным сжиганием навески вещества в атмосфере кислорода. Многие из разработанных методик нашли применение в аналитических лабораториях Еревана и других городов Советского Союза, а также за рубежом.

А. А. Абрамян является автором свыше 80 научных статей. Им написано несколько монографий. Особое внимание заслуживает монография «Совместное количественное микроопределение элементов в органических соединениях». А. А. Абрамян поддерживал тесные научные связи с учеными как Советского Союза, так и зарубежных стран.

Большой вклад внес А. А. Абрамян в дело подготовки научных кадров. Под его руководством защищены 4 кандидатские диссертации и 2 подготовлены к защите. За плодотворную научно-педагогическую работу он был награжден медалями и орденами СССР.

У А. А. Абрамяна был большой навык общественной работы. Он был бессменным председателем месткома Института органической химии АН Арм. ССР, одновременно выполняя обязанности заместителя председателя объединенного комитета профсоюза АН Арм. ССР.

А. А. Абрамян воплощал образ ученого, успешно сочетающего плодотворную научно-педагогическую работу с активной общественной деятельностью. Память об А. А. Абрамяне как видном ученом-педагоге, чутком руководителе, душевном товарище навсегда останется в наших сердцах.