

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год
на русском языке

Խ Մ Ր Ա Չ Բ Ա Վ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Չ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Բառայան, Մ. Հ. Իննիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանգիկյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,
Ո. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (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, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

ԸՅԳԵՆՑՈՒՐ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՊ

Ղուկասյան Ք. Տ., Մխիթարյան Ռ. Գ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Կալուսի պերուսիֆազա-
դիմեթիլամինոէթանոլ ուսկիցիայի հարուցման և զարգացման տարրական
ակտերի հաստատունները 240

Գրիգորյան Ա. Կ., Վարդանյան Ե. Ցա. — Կոստոյի հեղրոպերոքսիդի քայքայման
կինետիկան գիմեթիլֆորմամիդում երկարժեք կորալտի և արիէթանոլ-
ամինի ներկայութեամբ 254

Վարդանյան Վ. Ս., Շեստակով Գ. Կ., Տյամկից Օ. Ն. — Պղնձի քլորիդի կոմպլեքս-
ների ջրային լուծույթում 1,5-հեքսագիեն-3-ինի և 1,3-հեքսագիեն-5-ինի
ստացման կինետիկական օրինաչափությունները, I. 1,5-հեքսագիեն-3-ինի
և 1,3-հեքսագիեն-5-ինի ստացման արագութեան կախիմությունը ացե-
տիլենի և զինիլացետիլենի պարբիալ ճնշումից 259

Վարդանյան Վ. Ս., Շեստակով Գ. Կ., Տյամկից Օ. Ն. — Պղնձի քլորիդի կոմպլեքս-
ների ջրային լուծույթում 1,5-հեքսագիեն-3-ինի և 1,3-հեքսագիեն-5-ինի
ստացման կինետիկական օրինաչափությունները, II. 1,5-հեքսագիեն-3-
ինի ստացման արագութեան կախիմությունը կատալիտիկ լուծույթում
քլորալթրամին պարունակությունից, պղնձի և քլորիդի իոնների ալիմիդ-
ությունից 264

Սարգսյան Ա. Ե., Բինոյան Յ. Ս., Դանիելյան Վ. Լ., Փոշոյան Ա. Ժ. — ԻնՍ մե-
թոդով գիմեթիլմիլիէթիլենիկարբոնիլի լուծույթում ջրածնային կապի
ուսումնասիրությունը 271

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՊ

Մալխասյան Ա. Յ., Զանցուլյան Ժ. Լ., Պետրոսյան Ռ. Ա., Օրդուխանյան Կ. Ա.,
Բաղդասարյան Է. Ի. — N-(2'-Ցենիլէթիլ)նաֆտիլամինների սինթեզը և
անաիօքսիդիչ հաստատությունները 276

Գյուլյանազարյան Ա. Խ., Սանգիյան Տ. Ա., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտություններ
ամիններէ և ամոնիումային միացություններէ ընդազվառում: CXLIII.
β,γ-2հազեցած խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի հիմնային
ճեղքումը 283

Թարգոսյան Ա. Մ., Լուկիմյան Մ. Ժ., Իճեկիյան Մ. Լ. — Երբորդային ֆոսֆինների
փոխազդեցութեանը ալիօքսիացետիլենների հետ 288

Մինոսյան Ս. Ա., Առաքելյան Ե. Ա., Մարտյան Է. Ա., Մարգարյան Է. Ա. — Ցե-
նոլաթթուների ածանցյալներ: XXX. ալ-Օքսիբենզոյական թթուների ամի-
նաէթերների սինթեզ և ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունը 294

Ավետիսյան Ա. Ա., Նազարյան Ռ. Գ., Գազարյան Լ. Ս., Դանգոյան Մ. Տ. — Ուսում-
նասիրություններ չհազեցած լակտոնների ընդազվառում: XLIV. Ացիլո-
ինների, երբորդային α-կետոպիրանների և ալիֆատիկ թթուների էս-
թերների կոնդենսմամբ ազդակալման Դ-լակտոնների սինթեզ 299

Ավետիսյան Ա. Ս., Ավագյան Լ. Մ., Պոզոսյան Ա. Վ., Մարգարյան Է. Ա. — Իզո-
քինոլինի ածանցյալներ: XV. Որոշ N-արիլուլիլ(կամ ալիլ)–6,7-դի-
մեթոքսի-4,4-դիէթիլ-1,2,3,4-տետրաբիզբոլոքսինիլների սինթեզ 304

Գաբրիելյան Գ. Ե., Պապոյան Լ. Լ. — Ինզուլի ածանցյալներ: LX. Յուրանի օդա-
կով ինզուլային միացությունների սինթեզ 309

ԿԱՐՑ ԽԱՂՈՐԳՈՒՄՆԵՐ

Սաֆրոնովա Ջ. Վ., Սիմոնյան Լ. Ա., Ղամբարյան Փ. Պ. — Հեքսաֆտորացետանի
ացիլմիլիները որպէս հեղրիչ իոնի ալցիտարներ 315

Մարյան Ն. Մ., Աբաղյան Է. Լ., Բաղդանյան Շ. Լ. — Մոմերի երկբլորիդի միացումը
դիէթիլիլ կետոններին 318

Ավանեսուի Գ. Ա., Թաղևոսյան Գ. Ց. — 11-Մեթիլ-5,6-դիհիդրո-ՅՅ, 11Յ-պիպերի- դիլ-ՅՅ11, 11Յ11-բենզ(ա)հաբբադոլի սինթեզը	322
Հակոբյան Ց. Ռ., Պարոնիկյան Ե. Գ., Չանգույան ժ. Լ., Լուսաոյան Ա. Ց. — Կրատն-հախերերի հախույթների ազդեցութունը նատրիումի կատա- լիզոզ, ախիլների ստիբոլով ալիլիման վրա	325
Վարյանյան Ս. Ա., Բարսամյան Ս. Պ., Արարատյան Ե. Ա., Թովմասյան Թ. Ա. — սլ-Իրիինիլ բենզոլի ախառուսը իզոմեր դիվերիլ և էթիլդիինիլ բենզոլներ խառնուրդից	326

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр,

Общая и физическая химия

<i>Гукасян Т. Т., Мхитарян Р. П., Бейлерян Н. М.</i> — Константы элементар- ных актов инициирования и роста реакции персульфат калия—димет- тиламиноэтанол	249
<i>Григорян С. К., Варданян Е. Я.</i> — Кинетика распада гидроперекиси кумола в присутствии двухвалентного кобальта и триэтаполамина в диметил- формамиде	254
<i>Вартанян В. С., Шестаков Г. К., Темкин О. Н.</i> — Кинетические законо- мерности образования гексадиен-1,5-ина-3 и гексадиен-1,3-ина-5 в вод- ном растворе хлоридных комплексов меди (I). I. Зависимость скорости образования гексадиен-1,5-ина-3 и гексадиен-1,3-ина-5 от парциаль- ного давления ацетилена и винилацетиленна	259
<i>Вартанян В. С., Шестаков Г. К., Темкин О. Н.</i> — Кинетические законо- мерности образования гексадиен-1,5-ина-3 и гексадиен-1,3-ина-5 в вод- ном растворе хлоридных комплексов меди (I). II. Зависимость скорости образования гексадиен-1,5-ина-3 от стационарной концентрации хлори- стого подорода и активностей ионов Cu^{+} и Cl^{-} в каталитическом растворе	264
<i>Сардарян А. Е., Киноян Ф. С., Даниелян В. А., Пошотян А. Ж.</i> — ИК спектральное изучение подородной связи в растворах диметилвинил- этинилкарбинола	271

Органическая химия

<i>Малхасян А. Ц. Джанджулян Ж. Л., Петросян Р. А., Ордуханян К. А., Багдасарян Э. И.</i> — Синтез и антиокислительные свойства N-(2'-фе- нилэтил)нафтиламина	276
<i>Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Бабян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХLIII. Щелочное расщепление аммониевых солей, содержащих β,γ -непределную группу	282
<i>Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие третичных фосфинов с алкоксинацетиленами	288
<i>Минасян С. А., Аракелян Е. А., Мрашян Э. А., Маркрян Э. А.</i> — Произ- водные фенолоксилот. ХХХ. Синтез и фармакологическое изучение аминозэфиров <i>p</i> -оксипбензойной кислоты	294
<i>Аветисян А. А., Назарян Р. Г., Гапоян А. С., Данян М. Т.</i> — Исследова- ния в области ненасыщенных лактонов. ХLIV. Синтез замещенных γ -лактонов конденсацией вторичных и третичных α -кетоспиртов с али- фатическими кислотами	299
<i>Аветисян А. С., Авакян О. М., Погосян А. В., Маркрян Э. А.</i> — Произ- водные изохинолина. XV. Синтез некоторых N-арилалкил (или алкил)- 6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов	304
<i>Габриелян Г. Е., Папаян Г. Л.</i> — Производные индола. LX. Синтез индоль- ных соединений с фурановым циклом	309

Краткие сообщения

<i>Сафронова Э. В., Симонян Л. А., Гамбарян И. П.</i> — Фторсодержащие имины. II. Ацилимины гексафторацетона как акцепторы гидрид-иона	315
<i>Морьян Н. М., Абагян Э. Л., Баданян Ш. О.</i> — Присоединение двухлористой серы к диэтилкетонам	318
<i>Аванесова Д. А., Татевосян Г. Т.</i> — Синтез 11-метил-5,6-дигидро-6а,11а-пиперидил-6аН,11аН-бенз(а)карбазола	322
<i>Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г., Джанджулян Ж. Л., Малхасян А. Ц.</i> — Влияние добавок краун-эфиров на катализируемое натрием алкилирование анилина стиролом	324
<i>Варданян С. А., Барсамян С. П., Араратян Е. А., Товмасян Д. А.</i> — Выделение <i>n</i> -дивинилбензола из изомерных дивинил- и этилвинилбензолов	326

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Ghookassian T. T., Mkhitarian R. P., Beylerian N. M.</i> — The Rate Constants of the Elementary Acts of the Initiation and Growing for the Potassium Persulphate-dimethylaminoethanol Reaction	249
<i>Grtgorian S. K., Vardanian E. Ya.</i> — Kinetics of Cumene Hydroperoxide Decomposition in Dimethylformamide in the Presence of Triethanolamine and Co^{2+}	254
<i>Vartanian V. S., Shestakov G. K., Tyomkin O. N.</i> — Kinetic Regularities of Hexadiene-1,3-diene-3 and Hexadiene-1,3-diene-5 Formation in an Aqueous Solution of Cuprous Chloride Complexes I. The Dependence of Hexadien-1,5-diene-3 and Hexadien-1,3-diene-5 Formation Rate on the Partial Pressure of Acetylene and Vinylacetylene	259
<i>Vartanian V. S., Shestakov G. K., Tyomkin O. N.</i> — Kinetic Regularities of Hexadiene-1,5-diene-3 and Hexadiene-1,3-diene-5 Formation in an Aqueous Solution of Cuprous Chloride Complexes. II. The Dependence of Hexadien-1,5-diene-3 Formation Rate on the Stationary Concentration of Hydrogen Chloride and Cu^{+} and Cl^{-} Ions Activities in Catalytic Solution	264
<i>Sardarian A. E., Klnoyan F. S., Daniellian V. H., Poshotian A. Zh.</i> — Hydrogen Bond Investigation by IR-Spectroscopy in Dimethylvinylethylnylcarbinol Solutions	271

Organic Chemistry

<i>Malkhasian A. Ts., Janjulyan Zh. L., Petrossian R. A., Ordukhanian K. A., Baghdassarlian E. I.</i> — Synthesis and Antioxidative Properties of <i>N</i> -(2'-Phenylethyl) Naphthylamines	276
<i>Gyulnazarian A. Ch., Sahakian T. A., Babayan A. T.</i> — Investigation in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXLIII. Alkaline Cleavage of Ammonium Salts Containing β,γ -Unsaturated Groups	282
<i>Torgomian A. M., Hovakimian M. Zh., Injikian M. H.</i> — Interaction of Tertiary Phosphines with Alkoxyacetylenes	288
<i>Minassian S. A., Arakelian E. A., Marashian E. A., Markarian E. A.</i> — Phenolic Acids Derivatives. XXX. Some Amineesters of <i>p</i> -Hydroxybenzoic Acid	294

<i>Avetissian A. A., Nazarian R. O., Gapoyan H. S., Danghian M. T.</i> — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. XLIV. Synthesis of γ -Lactones by Condensation of Acyloins, Tertiary α -Ketoalcohols and Esters of Aliphatic Acids	299
<i>Avetissian A. S., Avakian H. M., Poghosian A. V., Murkarian E. A.</i> — Isoquinoline Derivatives. XV. Synthesis of Several N-Arylalkyl(or alkyl)-6,7-dimethoxy-4,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines	304
<i>Gabrielian G. Ye., Papayan H. L.</i> — Indole Derivatives. LX. Synthesis of Indole Compounds with a Furan Ring	309

Short Communications

<i>Safronova Z. V., Simonian L. A., Ghambarian N. P.</i> — Acylimines of Hexafluoroacetone as hydride ion Acceptors	315
<i>Morlian N. M., Abaghian E. L., Badanian Sh. H.</i> — Addition of the Sulfurochloride to the Diethynyl Ketons	318
<i>Avanesova D. A., Tatevosian G. T.</i> — Synthesis of 11-Methyl-5,6-dihydro-6a,11a-piperidyl-6aH-benz(a)carbazole	322
<i>Ilakopian T. R., Paronikyan E. G., Janjullian Zh. L., Malkhasian A. Ts.</i> — The Effect of Additions of Crown-Esters on the Sodium-Catalyzed Alkylation of Aniline with Styrene	324
<i>Vartanian S. A., Barsamian S. P., Araratian E. A., Toumasian D. A.</i> — Isolation of <i>p</i> -Divinylbenzene from a Mixture of Isometric Divinyl and Ethylvinylbenzenes	326

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+531.1

КОНСТАНТЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ИНИЦИИРОВАНИЯ
 И РОСТА РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТ
 КАЛИЯ—ДИМЕТИЛАМИНОЭТАНОЛ

Т. Т. ГУКАСЯН, Р. П. МХИТАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1978

Изучены кинетика и механизм реакции персульфат калия—диметиламиноэтанол в водном растворе, в инертной среде. Установлено, что реакция радикально-цепная. Методом ингибирования показано, что скорость инициирования выражается уравнением

$$W_{\text{ин.}} = K_{\text{ин.}} \cdot [P]_0 \cdot [A]_0, \quad \text{где } K_{\text{ин.}} = 5,6 \cdot 10^6 \exp^{-10360/RT} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Определена также константа скорости акта роста и ее температурная зависимость

$$K_p = 6,7 \cdot 10^8 \exp^{-7000/RT} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Системы персульфат—третичные амины являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации [1]. В присутствии R_3N энергия активации гомолиза персульфата калия уменьшается примерно на 15 ккал/моль. Это позволяет вести полимеризацию при низких температурах. На кинетику распада персульфата калия большое влияние оказывает строение молекулы аминоспирта [2]. Природа промежуточно образующихся частиц рассмотрена в работах [1, 3]. В работе [4] показано, что персульфатом с большей вероятностью окисляется этильная группа, а не оксиэтильная. С этой точки зрения интересно было изучить окисление диметиламиноэтанола персульфатом калия с целью выяснения механизма данной реакции.

Экспериментальная часть и обсуждение

Персульфат калия очищался по методике, описанной в [4]. Опыты проводились в бидистилляте, в интервале 15—30°, в бескислородной среде.

Скорость реакции определялась иодометрически, по убыли концентрации непрореагировавшего персульфата.

Суммарная скорость реакции персульфат калия—диметиламиноэтанол выражается уравнением

$$W = K_{эф.} [P_0 - x]^2 [A_0 - 2x],$$

где $K_{эф.} = 1,05 \cdot 10^{10} \exp(-E/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $[P_0 - x]$ и $[A_0 - x]$ — текущие концентрации персульфата и аминспирта, соответственно.

Стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил ($\text{RNO}\cdot$), кислород и винилацетат сильно замедляют эту реакцию, что указывает на ее радикально-цепной характер (рис. 1).

Для определения констант элементарных актов инициирования ($K_{ин.}$) и роста (K_p) пользовались методом Плюснина и Чиркова [5]. Скорость инициирования при различных температурах определялась по формуле (рис. 2)

$$W_{ин.} = f \frac{(\text{RNO}\cdot)}{\tau}$$

где f — стехиометрический коэффициент ингибирования, который для $\text{RNO}\cdot$ равен единице; τ — индукционный период, мин.

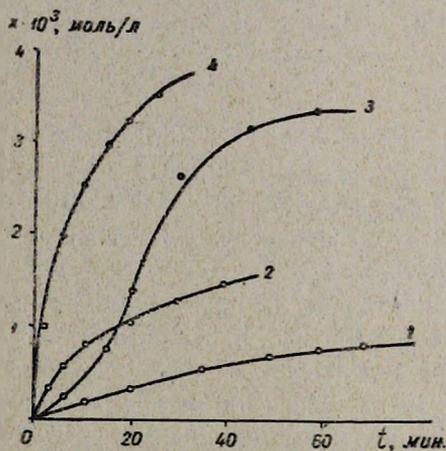


Рис. 1. Влияние кислорода (1), винилацетата (2), $\text{RNO}\cdot$ (3) на скорость реакции (4) персульфат калия—диметиламиноэтанол.

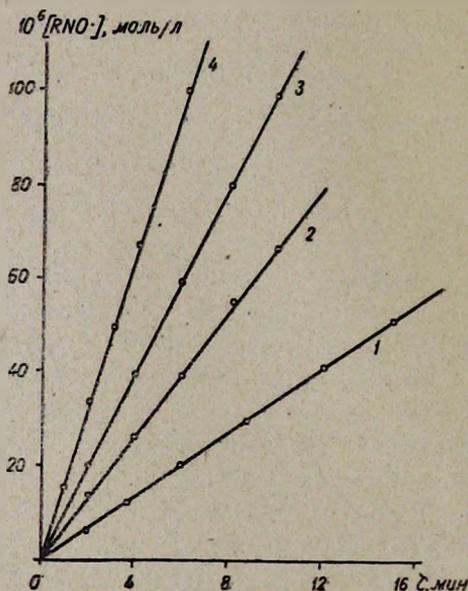
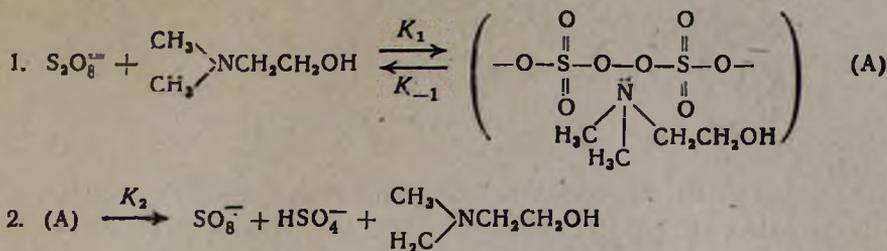


Рис. 2. Определение скорости инициирования реакции при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 15, 2 — 20, 3 — 25, 4 — 30.

Было установлено, что скорость инициирования реакции зависит от концентрации персульфата калия и аминспирта в первой степени и описывается уравнением

$$W_{ин.} = K_{ин.} [P]_0 [A]_0$$

Вероятный механизм иницирования можно представить схемой



Из этой схемы следует, что константа скорости иницирования имеет следующий вид:

$$K_{\text{ин.}} = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 + K_2}$$

С помощью вышеуказанного метода [5] нами рассчитана стационарная концентрация аминспиртовых радикалов по формуле

$$W_{\text{ин.}} = W_{\text{обр.}} = \frac{[A^*]_{\text{ст.}}}{\tau_2 - \tau_1}$$

откуда

$$[A^*]_{\text{ст.}} = (\tau_2 - \tau_1) \cdot W_{\text{ин.}}$$

где τ_1 —продолжительность торможения реакции, τ_2 —индукционный период реакции, рассчитанный для текущей концентрации данного момента.

Зная $[A^*]_{\text{ст.}}$, легко рассчитать константу скорости роста (K_p)

$$W_p^0 = K_p \cdot [P]_0 \cdot [A^*]_{\text{ст.}}$$

откуда

$$K_p = \frac{W_p^0}{[P]_0 \cdot [A^*]_{\text{ст.}}}$$

Значения кинетических параметров реакции персульфат калия—диметиламиноэтанол при различных температурах приведены в таблице.

Таблица

Кинетические параметры	T, °K		
	288	293	298
$K_{\text{эф.}} \cdot 10^{-3}$	1,94	2,50	3,32
$W_{\text{ин.}} \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	3,43	6,40	10,00
$K_{\text{ин.}} \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	7,00	12,00	20,00
$K_p \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	3,10	4,20	6,20

Полученные данные хорошо удовлетворяют уравнению Аррениуса

$$\left. \begin{aligned} K_{ин.} &= 5,6 \cdot 10^8 \exp(-10350/RT) \\ K_p &= 6,7 \cdot 10^8 \exp(-7000/RT) \end{aligned} \right| K_{эф.} = 1,05 \cdot 10^{10} \exp(-9000/RT)$$

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈԷԹԱՆՈԼ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԵՎ ՋԱՐԳԱՑՄԱՆ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԸ

Ք. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ռ. Պ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է կալիումի պերսուլֆատ-դիմեթիլամինոէթանոլ ռեակցիայի կինետիկան և մեխանիզմը ջրային լուծույթում և ցույց է տրվել, որ այն ռադիկալային-շղթայական բնույթի է: Ինհիբիցման եղանակով որոշվել է ռեակցիայի հարուցման արագությունը:

$$W_{i.e.} = K_{i.e.} (P)_0 (A)_{00}$$

որտեղ

$$K_{i.e.} = 5,6 \cdot 10^8 e^{-10350/RT} \text{ մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպ}^{-1},$$

ինչպես նաև զարգացման ակտի հաստատունը և ջերմաստիճանային կախվածությունը:

$$K_g = 6,7 \cdot 10^8 \exp^{-7000/RT} \text{ մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպ}^{-1}:$$

THE RATE CONSTANTS OF THE ELEMENTARY ACTS OF THE INITIATION AND GROWING FOR THE POTASSIUM PERSULPHATE-DIMETHYLAMINOETHANOL REACTION

T. T. GHOKASSIAN, R. P. MKHITARIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics and mechanism of the reaction of potassium persulphate-dimethylaminoethanol in an aqueous solution has been investigated. It has been established that this reaction proceeds by a radical-chain mechanism. The initiation rate is expressed by the equation.

$$W_{in} = K_{in} [P]_0 [A]_0$$

where

$$K_{in} = 5,6 \cdot 10^8 e^{-10350/RT} \text{ m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

The growing act constant and its temperature dependence has been determined by $K_g = 6,7 \cdot 10^8 \exp^{-7000/RT} \text{ m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Г. Гукасян, Р. М. Асатрян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 277 (1968).
2. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 1977.
3. Б. М. Согомоян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
4. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, К. А. Касахян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 1968.
5. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Теоретическая и экспериментальная химия, 2, 777 (1966).

КИНЕТИКА РАСПАДА ПИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА
В ПРИСУТСТВИИ ДВУХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА
И ТРИЭТАНОЛАМИНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

С. К. ГРИГОРЯН и Е. Я. ВАРДАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 IX 1977

Установлено, что в среде ДМФА в присутствии Co^{2+} ГПК разлагается каталитически по радикально-цепному механизму. Скорость реакции выражается уравнениями

$$W_{\text{возд.}}^0 = K_{\text{возд.}} (\text{Co}^{2+})^{0.4} (P_0)$$

и

$$W_{\text{N}_2}^0 = K_{\text{N}_2} (\text{Co}^{2+})^{0.7} (P_0).$$

Температурная зависимость эффективных констант скоростей выражается уравнениями

$$K_{\text{возд.}} = 6,9 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{26500}{RT}\right) \text{ мин}^{-1}$$

и

$$K_{\text{N}_2} = 1,2 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{17800}{RT}\right) \text{ мин}^{-1}.$$

При совместном присутствии Co^{2+} и ТЭоЛА скорость распада ГПК увеличивается в несколько раз, хотя при этом триэтаноламин не расходуется. Температурная зависимость реакции каталитического распада, катализированной комплексом ($\text{Co}^{2+}-\text{A}$), выражается уравнением

$$K_{\text{комп.}} = 2,0 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{17500}{RT}\right) \text{ мин}^{-1}.$$

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 5.

Из ранних работ [1—3] известно, что в среде диметилформаида (ДМФА) двухвалентный ион меди (Cu^{2+}) оказывает каталитическое влияние на распад гидроперекиси кумола (ГПК), протекающий по радикально-цепному механизму как на воздухе, так и в атмосфере азота.

В настоящем сообщении приводятся результаты кинетических исследований распада ГПК в ДМФА в присутствии Co^{2+} (в форме CoCl_2), в отсутствие и в присутствии триэтаноламинна (ТЭоЛА) на воздухе и в атмосфере азота.

Распад ГПК в присутствии Co^{2+} . Исследование проводилось на воздухе и в атмосфере азота (N_2) в интервале $65-80^\circ$ при исходных концентрациях $[\text{ГПК}]_0 = 0,0145-0,045$, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,5 \cdot 10^{-3}-7 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

До 80° в ДМФА ГПК термически не разлагается, однако в присутствии Co^{2+} разложение ее начинается с 50° .

Изучение действия устойчивого иминоксильного радикала—2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил ($\text{RNO}\cdot$), и кислорода показало, что распад ГПК в присутствии Co^{2+} радикально-цепной. В присутствии воды реакция в ДМФА практически не протекает (рис. 1) В водной же среде ГПК в присутствии только Cu^{2+} или Co^{2+} , а также других катионов не разлагается [4, 5].

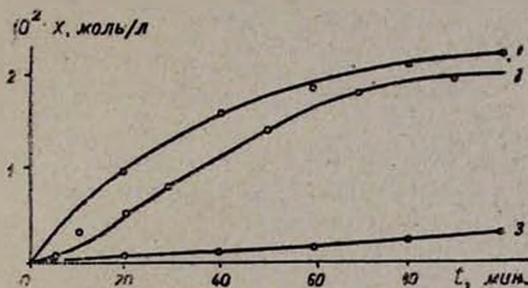


Рис. 1. Влияние воды и $\text{RNO}\cdot$ на реакцию ГПК + Co^{2+} . $[\text{ГПК}]_0 = 0,03$ моль/л, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $t = 75^\circ$, 1 — в воздухе, 2 — устойчивый радикал $[\text{RNO}\cdot]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3 — $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 10^{-3}$ моль/л.

По-видимому, аквакомплексы, получившиеся в водной среде, кинетически неактивны. Так как стабильные иминоксильные радикалы являются специфическими для неспаренных электронов у атома углерода, то их замедляющее действие можно объяснить образованием ди-

метилформамидных радикалов типа $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\overset{\text{O}}{\text{C}}\cdot$.

Ввиду сложности действия Co^{2+} кинетическая обработка данных производилась сравнением начальных скоростей. Скорость каталитического распада ГПК выражается уравнениями

$$W_{\text{возд.}}^0 = K_{\text{возд.}} (\text{Co}^{2+})^{0,4} (P_0) \quad (1)$$

$$W_{\text{N}_2}^0 = K_{\text{N}_2} (\text{Co}^{2+})^{0,7} (P_0) \quad (2)$$

Определена также температурная зависимость эффективной константы скорости.

$$K_{\text{возд.}} = 6,9 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{26500}{RT}\right) \text{ мин}^{-1} \quad (3)$$

$$K_{\text{N}_2} = 1,2 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{17800}{RT}\right) \text{ мин}^{-1} \quad (4)$$

Кинетика распада ГПК при совместном присутствии Co^{2+} и ТЭоЛА.
Кинетические исследования распада ГПК, катализированного катионом Co^{2+} в присутствии ТЭоЛА в среде ДМФА в атмосфере азота были проведены в интервале $55-70^\circ$ при варьировании исходных концентраций ГПК от 0,02 до 0,05, ТЭоЛА—от 0,04 до 0,24 и Co^{2+} —от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

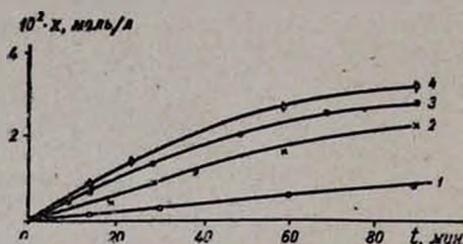


Рис. 2. Сравнительные расходы ГПК и ТЭоЛА. $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭоЛА}]_0 = 0,04$ моль/л, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $t = 70^\circ$. 1 — расход ТЭоЛА в реакции ГПК + ТЭоЛА + Co^{2+} , 2 — ГПК в реакции ГПК + Co^{2+} , 3 — ГПК в реакции ГПК + Cu^{2+} , 4 — ГПК в реакции ГПК + ТЭоЛА + Co^{2+} .

Как видно из рис. 2, расходом ТЭоЛА по сравнению с расходом ГПК можно пренебречь. Кроме того, методом тонкослойной хроматографии установлено, что при завершении реакции, т. е. после полного расхода ГПК ТЭоЛА не только не превращается в другой аминспирт, но и почти количественно остается неизменным. Из рис. 2 видно, что в присутствии ТЭоЛА ГПК расходуется примерно в 2 раза больше, чем в его отсутствие. Учитывая эти обстоятельства, можно заключить, что перерасход ГПК в присутствии ТЭоЛА обусловлен каталитическим действием комплекса Co^{2+} с ТЭоЛА. Необходимо отметить, что до 70° в присутствии только ТЭоЛА ГПК практически не расходуется. Подобное явление наблюдалось также при ранних исследованиях по распаду ГПК в ДМФА в присутствии Cu^{2+} как в присутствии, так и в отсутствие ТЭоЛА [1, 2]. Скорость расхода ГПК в присутствии Cu^{2+} больше, чем в присутствии Co^{2+} (рис. 2).

Распад ГПК в исследуемых средах носит радикально-цепной характер, т. к. кислород, винилацетат, а также стабильный иминоксильный радикал $\text{RNO}\cdot$ оказывают ингибирующее влияние (рис. 3).

На рис. 3 иллюстрировано также влияние исходной избыточной концентрации ТЭоЛА на скорость расхода ГПК (кр. 1), которая несколько уменьшается в присутствии $\text{RNO}\cdot$ (кр. 2).

Порядки реакции по компонентам, а также эффективные константы скоростей при различных концентрациях Co^{2+} и различных температурах определялись на основании начальных скоростей. Для суммарной реакции получается

$$W_{\text{сумм}}^0 = K_{\text{эфф.}}(P_0), \quad (5)$$

где

$$K_{\text{эфф.}} = K(\text{Co}^{2+})^{0,5}(A_0).$$

Из уравнения (5) можно определить $K_{\text{эфф.}}$.

$$K_{\text{эфф.}} = \frac{W_{\text{сумм}}^0}{(P_0)} \quad (6)$$

Данные начальных скоростей приведены в таблице.

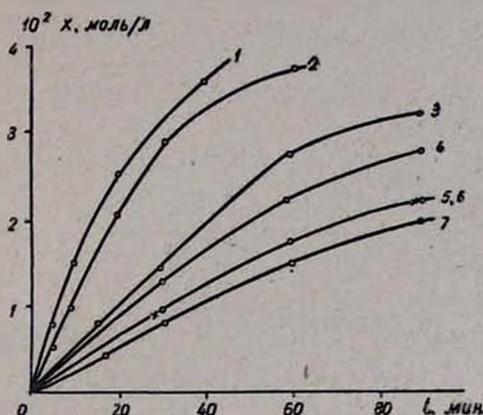


Рис. 3. Влияние различных факторов на кинетику распада ГПК в атмосфере азота в присутствии Co^{2+} при $t=70^\circ$, $[\text{ГПК}]_0=0,04$ моль/л, $[\text{Co}^{2+}]_0=10^{-3}$ моль/л. 1 — $[\text{ТЭолаА}]_0=0,16$, 2 — $[\text{ТЭолаА}]_0=0,16$, $[\text{РНО}\cdot]_0=10^{-3}$, 3 — $[\text{ТЭолаА}]_0=0,04$, 4 — $[\text{ТЭолаА}]_0=0,04$, $[\text{ВА}]_0=0,1$, 5 — $[\text{ТЭолаА}]_0=0,04$, $[\text{РНО}\cdot]_0=10^{-4}$ (х), 6 — в воздухе, $[\text{ТЭолаА}]_0=0,04$ (о), 7 — $[\text{ТЭолаА}]_0=0,04$, $[\text{РНО}\cdot]_0=10^{-3}$ моль/л.

Таблица

Зависимость начальных скоростей от концентрации Co^{2+} при $t=70^\circ$, $[\text{ГПК}]_0=0,04$ моль/л, $[\text{ТЭолаА}]_0=0,16$ моль/л

$[\text{Co}^{2+}]_0 \cdot 10^3$, моль/л	Для реакции ГПК + А + Co^{2+}	Для реакции ГПК + Co^{2+}	Для реакции ГПК + $(\text{CoA})_{\text{комплекс}}^2$
	$10^5 \cdot W_1^0$, моль/л·мин	$10^5 \cdot W_2^0$, моль/л·мин	$10^5 \cdot W_{\text{комплекс}}^0 =$ $= W_1^0 - W_2^0$
0,05	26,6	8,3	18,3
0,1	50,5	12,5	38,0
0,5	94,0	19,0	75,0
1,0	150,0	33,0	117,0

Температурная зависимость каталитического распада ГПК под воздействием катионов Co^{2+} в присутствии ТЭолаА выражается уравнением

$$K_{\text{эфф.}} = 2,6 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{21000}{RT}\right) \text{ мин}^{-1} \quad (7)$$

Температурная зависимость реакции каталитического распада ГПК, катализированного только активным комплексом ($\text{Co}^{2+} - \text{A}$), выражается уравнением

$$K_{\text{компл.}} = 2,0 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{17500}{RT}\right) \text{ мин}^{-1}. \quad (8)$$

ԿՈՒՄՈՒԼԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ
ԴԻՄԵԹԻԼՅՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ ԵՐԿԱՐԺԵՔ ԿՈՐԱԼՏԻ
ԵՎ ՏՐԻԷԹԱՆՈՒԱՄԻՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Ե. ՅԱ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Հաստատված է, որ դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում Co^{2+} -ի ներկայությամբ ԿՀՊ-ը քայքայվում է կատալիտիկորեն, որն ունի ռադիկալային-շղթայական բնույթ: Այդ ռեակցիայի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W_{\text{Co}^{2+}}^0 = K_{\text{Co}^{2+}} (\text{Co}^{2+})^{0,4} (P_0) \quad \text{և} \quad W_{\text{N}_3}^0 = K_{\text{N}_3} (\text{Co}^{2+})^{0,7} (P_0)$$

Տրիէթանոլամինի և Co^{2+} -ի համատեղ ազդեցությունը մեծացնում է ԿՀ-ի քայքայման արագությունը: Որոշված է Co^{2+} -ՏէօլԱ կոմպլեքսով կատալիզված ռեակցիայի շերմաստիճանային կախվածությունը՝

$$K_{\text{կոմպլ.}} = 2,0 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{17500}{RT}} \text{ րոպե}^{-1},$$

KINETICS OF CUMENE HYDROPEROXIDE DECOMPOSITION IN DIMETHYLFORMAMIDE IN THE PRESENCE OF TRIETHANOLAMINE AND Co^{2+}

S. K. GRIGORIAN and E. Ya. VARDANIAN

It has been shown that the cumene hydroperoxide decomposition (CHP) in DMF is catalized by Co^{2+} . When Co^{2+} and triethanolamine were present in the reaction medium an increase in the over-all CHP decomposition rate was observed, without any amine consumption. These reactions have been shown to be of radical-chain in their nature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 70 (1973).
2. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, 1, 48 (1974).
3. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 76 (1976).
4. С. К. Григорян, Р. П. Мхитарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 28, 10 (1975).
5. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 29, 664 (1976).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАДИЕН-1,5-ИНА-3 И ГЕКСАДИЕН-1,3-ИНА-5 В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (I)

1. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАДИЕН-1,5-ИНА-3 И ГЕКСАДИЕН-1,3-ИНА-5 ОТ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

В. С. ВАРТАНЯН, Г. К. ШЕСТАКОВ и О. Н. ТЕМКИН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван,
 Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 31 V 1978

Изучена зависимость образования гексадиен-1,5-ина-3 и гексадиен-1,3-ина-5 в растворе хлоридных комплексов Cu(I) от парциального давления ацетилен и винилацетилен в безградиентном реакторе.

Получены уравнения, описывающие зависимость скорости образования гексадиен-1,5-ина-3 (ДВА) от $P_{\text{C}_2\text{H}_2}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ при постоянных значениях стационарной концентрации соляной кислоты и активности ионов Cu^+ и Cl^- .

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 6.

В процессе каталитической димеризации ацетилен в концентрированных растворах хлоридных комплексов меди (I) наряду с целевым продуктом—винилацетиленом, получают гексадиен-1,5-ин-3 (ДВА), ацетальдегид, винилхлорид, хлоропрен, гексадиен-1,3-ин-5 (АДВ), тетрамеры ацетилен [2—5].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования зависимости скорости образования ДВА и АДВ от парциального давления ацетилен и винилацетилен при постоянных значениях других параметров.

Скорость образования ДВА и АДВ является функцией ряда параметров:

$$W = F(P_{\text{C}_2\text{H}_2}, P_{\text{C}_2\text{H}_4}, C_{\text{HCl}}, a_{\text{Cu}^+}, a_{\text{Cl}^-}, t) \quad (1)$$

где W — скорость образования ДВА и АДВ; $P_{\text{C}_2\text{H}_2}$ — парциальное давление ацетилен над каталитическим раствором; $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ — парциальное давление винилацетилен над каталитическим раствором; C_{HCl} — стационарная концентрация соляной кислоты в каталитическом растворе; a_{Cu^+} , a_{Cl^-} — активность ионов меди и хлора, соответственно; t — температура каталитического раствора.

Экспериментальная часть

Исследование проведено на установке (рис.), состоящей из проточного реактора с принудительной циркуляцией каталитического раствора и контрольно-измерительных приборов. Реактор этого типа работает как реактор идеального смешения [6]. Истинная скорость реакции рассчитана по формуле

$$W = \frac{V \cdot C}{v \cdot 22,4 \cdot 100} \quad (2)$$

где W —скорость образования ДВА или АДВ, моль/л катализатора в час; V —скорость выходящего из реактора газа при нормальных условиях, л/час; C —содержание ДВА или АДВ в отходящем газе, об. %; v —объем каталитического раствора, л.

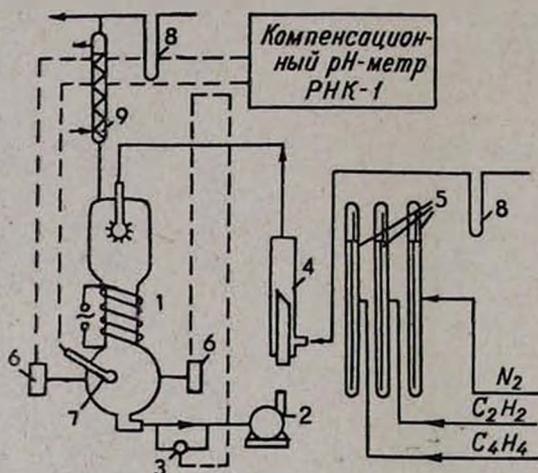


Рис. Схема установки: 1 — реактор; 2 — центробежный насос; 3 — ячейка для медного электрода; 4 — инжектор; 5 — реометры; 6 — электроды сравнения; 7 — стеклянный электрод; 8 — ртутные манометры; 9 — холодильник.

Состав газа над каталитическим раствором определен на хроматографе ЛХМ-8 с использованием детектора по теплопроводности, скорость газа-носителя—гелия, 60 мл/мин, твердая фаза—20% оксидипропионитрила, 4% вазелинового масла, температура 50°.

Парциальные давления ацетилена и винилацетилена варьировались изменением соотношения $N_2 : C_2H_2 : C_4H_4$ в исходном газе.

Результаты и их обсуждение

Результаты опытов по влиянию парциальных давлений ацетилена и винилацетилена на скорость образования ДВА и АДВ приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Влияние парциального давления ацетилена на скорость образования гексадиен-1,5-ина-3 и гексадиен-1,3-ина-5 ($\text{CuCl} - 6,66 \text{ моль/л } \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Cl} - 8,84 \text{ моль/л } \text{H}_2\text{O}$; $t = 80^\circ\text{C}$)

C_{HCl} (стационар- ная) m	V_{r} (исх), л/л·час (средний)	$W_{\text{ДВА}} \times 10^3$, моль/л·час	$W_{\text{АДВ}} \times 10^3$, моль/л·час	$P_{\text{C}_6\text{H}_6}$, мм рт. ст.	$P_{\text{C}_6\text{H}_6}$, мм рт. ст.
0,41	72,7	1,24	—	97	1,8
0,41	72,7	2,05	—	132	3,5
0,41	72,7	3,93	1,84	189	6,9
0,41	72,7	5,95	2,65	234	10,9
0,41	72,7	5,54	2,44	234	11,0
0,41	72,7	7,45	3,54	287	14,2
0,41	72,7	10,60	4,50	330	20,3
0,26	72,7	2,02	—	91	2,1
0,26	72,7	3,72	—	137	5,4
0,26	72,7	5,81	1,36	189	9,4
0,26	72,7	8,42	1,88	234	16,5
0,26	72,7	8,81	1,95	238	16,4
0,26	72,7	11,82	2,56	282	20,4
0,26	72,7	15,61	3,32	330	29,4
0,15	72,7	3,94	—	77	5,6
0,15	72,7	6,92	—	133	9,7
0,15	72,7	9,38	1,10	172	14,7
0,15	72,7	12,90	1,41	217	17,9
0,15	72,7	22,51	2,40	316	35,8
0,15	72,7	17,80	1,93	273	26,3

Таблица 2

Влияние парциального давления винилацетилена на скорость образования гексадиен-1,5-ина-3 и гексадиен-1,3-ина-5 ($\text{CuCl} - 6,66 \text{ моль/л } \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Cl} - 8,9 \text{ моль/л } \text{H}_2\text{O}$; $t = 80^\circ\text{C}$)

C_{HCl} моль/л H_2O (стационарная)	V_{r} (исх), л/л·час (средн.)	$W_{\text{ДВА}} \times 10^3$, моль/л·час	$W_{\text{АДВ}} \times 10^3$, моль/л·час	$P_{\text{C}_6\text{H}_6}$, мм рт. ст.
0,41	68,0	6,1	1,21	8,7
0,41	68,0	10,2	1,54	17,4
0,41	68,0	17,1	1,67	26,4
0,41	68,0	26,0	1,78	34,2
0,41	68,0	38,0	1,82	42,6
0,26	68,0	7,1	—	9,3
0,26	68,0	12,1	—	20,0
0,26	68,0	19,4	—	27,2
0,26	68,0	30,0	1,06	36,6
0,26	68,0	43,0	1,18	43,3
0,15	68,0	7,9	—	9,4
0,15	68,0	13,9	—	18,0
0,15	68,0	21,4	—	28,8
0,15	68,0	32,0	—	37,6

Экспериментальные данные табл. 1 достаточно удовлетворительно описываются уравнениями

$$W_{\text{ДВА}} = K_I P_{\text{C}_2\text{H}_2}^{0,1} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0,9} \quad (3)$$

$$W_{\text{АДВ}} = K_{II} P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0,2} \quad (4)$$

Значения K_I и K_{II} зависят от стационарной концентрации хлористого водорода в каталитическом растворе. При увеличении концентрации хлористого водорода значение K_I уменьшается, а K_{II} — растет. При содержаниях хлористого водорода 0,15, 0,26, 0,41 *m* значения K_I составляют $5,32 \cdot 10^{-4}$; $4,5 \cdot 10^{-4}$; $4,05 \cdot 10^{-4}$, а значения K_{II} — $3,6 \cdot 10^{-6}$; $4,9 \cdot 10^{-6}$; $6,8 \cdot 10^{-6}$, соответственно. Так как в этой серии опытов при изменении парциального давления ацетиленов меняется и парциальное давление винилацетилена, то в уравнениях (3) и (4) W зависит и от $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$.

Данные табл. 2 показывают, что скорости описываются уравнениями

$$W_{\text{ДВА}} = 4,1 \cdot 10^{-4} P_{\text{C}_2\text{H}_2}^{1,2} \quad (5)$$

$$W_{\text{АДВ}} = 8,5 \cdot 10^{-4} P_{\text{C}_2\text{H}_2}^{0,2} \quad (6)$$

Значения наблюдаемых порядков реакций по ацетилену и винилацетилену в уравнениях (3), (4), (5), (6) получены по методу наименьших квадратов на ЭВМ «Наири-2». Полученные результаты использованы для вывода математических моделей процессов димеризации и тримеризации ацетиленов при расчете реакторов.

**ԳՂՆՁԻ ՔՆՈՐԻԴԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ
1,5-ԶԵՔՍԱԴԻԵՆ-3-ԻՆԻ ԵՎ 1,3-ԶԵՔՍԱԴԻԵՆ-5-ԻՆԻ ՍՍԱՑՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՍՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

1. 1,5-ԶԵՔՍԱԴԻԵՆ-3-ԻՆԻ և 1,3-ԶԵՔՍԱԴԻԵՆ-5-ԻՆԻ ՍՍԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ
ԿԱՆՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՊԱՐՑԻԱԿ ՃՆՇՈՒՄԻՑ

Վ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Գ. Կ. ՇԵՍՏԱԿՈՎ և Օ. Ն. ՏՅՈՄԿԻՆ

Ուսումնասիրվել են 1,5-հեքսադիեն-3-ինի և 1,3-հեքսադիեն-5-ինի առաջացման օրինաչափությունների կախվածությունը ացետիլենի և վինիլացետիլենի պարցիալ ճնշումից: Հաշվված են վերը նշված միացությունների արագությունների կարգերը ըստ ացետիլենի և վինիլացետիլենի:

KINETIC REGULARITIES OF HEXADIENE-1,5-DIENE-3 AND
HEXADIENE-1,3-DIENE-5 FORMATION IN AN AQUEOUS SOLUTION
CUPROUS CHLORIDE COMPLEXESI. THE DEPENDENCE OF HEXADIENE-1,5-DIENE-3 AND HEXADIENE-1,3-DIENE-5
FORMATION RATE ON THE PARTIAL PRESSURE OF ACETYLENE
AND VINYLACETYLENE

V. S. VARTANIAN, G. K. SHESTAKOV and O. N. TYOMKIN

The dependence of hexadiene-1,5-diene-3 and hexadiene-1,3-diene-5 formation rate in a cuprous chloride complex solution upon acetylene and vinylacetylene partial pressures in a nongradient reactor has been studied.

Formation rate orders of these compounds in the case of acetylene and vinylacetylene have been evaluated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, М., 1947.
2. А. Л. Клебанский, И. М. Долгопольский, Л. Г. Цюрих, Изв. АН СССР, 2, 189 (1935).
3. Р. М. Флид, Н. Ф. Алексеева, Г. П. Хмелевская, Н. А. Гайдай, Кин. и кат., 3, 689 (1963).
4. Т. Iochida, Т. Tachikawa, J. Soc. Org. Synthetic Chem. Japan, 11, 268 (1953) [С. А., 48, 12674 (1954)].
5. Брит пат. 654792 (1951); [С. А., 46, 2094 (1952)].
6. Г. Ф. Тихонов, Г. К. Шестаков, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кин. и кат., 7, 914 (1966).

УДК 665.666.24: [546.13'11 + (546.56 + 546.13)54—128]

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ГЕКСАДИЕН-1,5-ИНА-3 И ГЕКСАДИЕН-1,3-ИНА-5
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ МЕДИ

II. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАДИЕН-1,5-ИНА-3
ОТ СТАЦИОНАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА
И АКТИВНОСТЕЙ ИОНОВ Cu^+ И Cl^- В КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

В. С. ВАРТАНЯН, Г. К. ШЕСТАКОВ и О. Н. ТЕМКИН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 31 V 1978

Изучена зависимость скорости образования гексадиен-1,5-ина-3 в растворе хлоридных комплексов $\text{Cu}(I)$ от стационарной концентрации хлористого водорода и стационарных активностей ионов Cu^+ и Cl^- . Получено уравнение, описывающее зависимость скорости образования гексадиен-1,5-ина-3 от парциальных давлений ацетилен, винилацетилен, стационарной концентрации хлористого водорода и суммарной концентрации CuCl .

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 7.

В предыдущем сообщении [1] были приведены результаты исследования влияния парциальных давлений ацетилен и винилацетилен на скорость образования ДВА и АДВ, были определены наблюдаемые порядки скоростей образования этих продуктов по ацетилену и винилацетилену.

В настоящей работе приводятся результаты исследования зависимости скорости образования ДВА от стационарной концентрации хлористого водорода и стационарных активностей ионов Cu^+ и Cl^- . Определен состав исходного купрокомплекса, участвующего в процессе тримеризации ацетилен.

Экспериментальная часть

Исследование проведено на установке, описанной в [1]. Для определения стационарной концентрации хлористого водорода в каталитическом растворе была сделана калибровка, определяющая зависимость рН раствора от концентрации хлористого водорода, вводимого в раствор хлористого аммония (рис. 1). Как видно из рисунка, в исследованном интервале концентраций хлористого водорода наблюдается ли-

нейная зависимость между pH и C_{HCl} . Специальными опытами было установлено, что калибровка не зависит от концентрации однохлористой меди ($CuCl$).

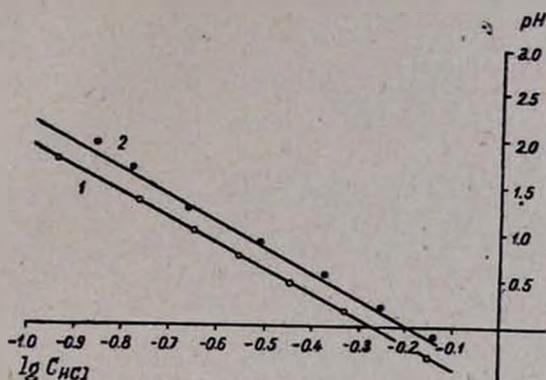


Рис. 1. Зависимость pH от $lg C_{HCl}$: 1 — $C_{NH_4Cl+HCl} = 9,2 \text{ моль/л } H_2O$;
2 — $C_{NH_4Cl+HCl} = 12 \text{ моль/л } H_2O$.

Известно [2], что при концентрации $CuCl$ от 0 до 12 моль/л H_2O , при суммарной концентрации хлористого аммония и хлористого водорода 12 моль/л H_2O ионная сила раствора практически не меняется. Исходя из этого можно считать, что концентрация кислоты, определяемая по калибровочному графику, прямо пропорциональна ее активности ($a_{H_3O^+}$). Поэтому в дальнейших исследованиях она использовалась для анализа экспериментальных данных. Активности ионов Cu и Cl в условиях образования ДВА определены потенциометрическим методом, при помощи медного [3] и хлорсеребряного [4] электродов.

При изучении состава и устойчивости хлоридных комплексов одновалентной меди [5] и влияния $CuCl$ на функцию кислотности HCl в растворе $CuCl-NH_4Cl-HCl-H_2O$ [6] было установлено, что поддержание постоянной и высокой концентрации иона аммония (катион фона) является достаточным условием для постоянства коэффициентов активности купрокомплексов и ионов хлора. В связи с этим все опыты по определению зависимости скоростей образования ДВА от a_{Cu^+} , C_{Cl^-} проводили при $[NH_4^+] = 12 \text{ моль/л } H_2O$.

Результаты и их обсуждение

Результаты серии опытов по влиянию стационарной концентрации хлористого водорода на скорость образования ДВА приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что зависимость скорости образования ДВА от стационарной концентрации хлористого водорода описывается уравнением

$$W_{ДВА} = 4,27 \cdot 10^{-4} \cdot C_{HCl}^{-0,89} \quad (1)$$

Совместной обработкой экспериментальных данных, приведенных в предыдущем сообщении [1] и в табл. 1, получено уравнение, достаточно удовлетворительно описывающее зависимость скорости реакции от $P_{C_2H_2}$, $P_{C_2H_4}$ и C_{HCl}

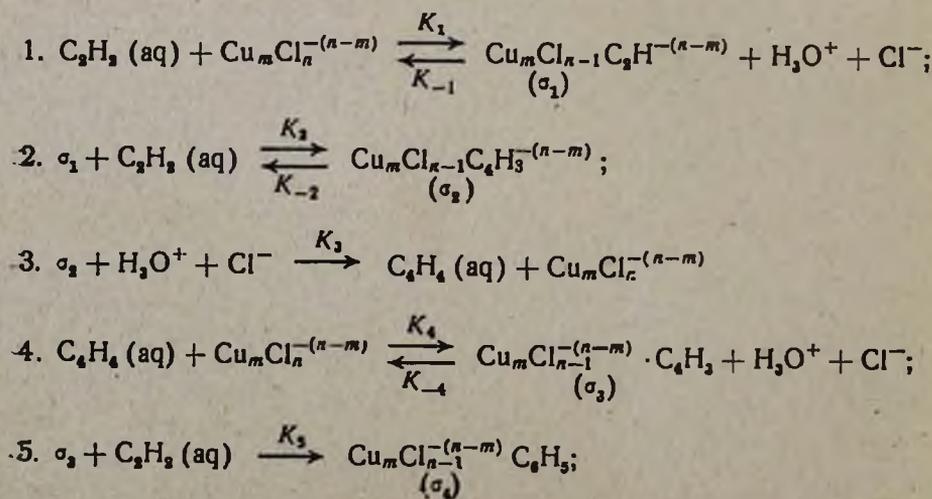
$$W_{\text{ДВА}} = \frac{K'_2 P_{C_2H_2} \cdot P_{C_2H_4}}{K'_1 P_{C_2H_2} + K'_2 C_{HCl}} \quad (2)$$

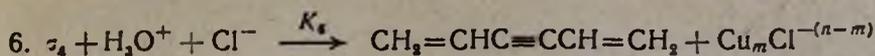
Таблица 1

Влияние стационарной концентрации хлористого водорода на скорость образования гексадиен-1,5-ина-3, $[CuCl] = 6,66$ моль/л H_2O , $[NH_4Cl + HCl] = 9,2$ моль/л H_2O , $t = 80^\circ C$, $V_{\text{газ (исх)}} = 71,7$ л/л·час (средн.)

C_{HCl} , моль/л H_2O	pH (каталит. раств.)	$P_{C_2H_2}$, мм рт. ст.	$W_{\text{ДВА}} \cdot 10^3$, моль/л·час
0,105	1,92	316	26,1
0,152	1,49	320	23,0
0,182	1,27	331	18,8
0,218	1,06	322	17,5
0,256	0,87	335	15,2
0,300	0,68	325	13,2
0,348	0,51	334	12,3
0,406	0,33	334	10,1
0,456	0,19	345	8,4
0,525	0,03	346	6,7

Аналогичное кинетическое уравнение можно вывести, используя условие стационарности и приняв следующую схему предполагаемого механизма образования гексадиен-1,5-ина-3.





При этом после ряда преобразований кинетического уравнения получено

$$W_{\text{ДВА}} = \frac{K_n P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_2} + K_2 a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{Cl}^-}} \quad (3)$$

где

$$K_n = K_{\text{эфф.}} \cdot a_{\text{Cu}^+}^m \cdot a_{\text{Cl}^-}^{n-m}; \quad (4)$$

$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, a_{Cl^-} — величины, пропорциональные C_{HCl} .

Для определения значений m и n , т. е. состава исходного купрокомплекса, исследована зависимость скорости образования ДВА от концентрации CuCl (табл. 2). Из полученных данных видно, что при увеличении концентрации CuCl одновременно с увеличением скорости реакции повышаются концентрация HCl , активность иона меди и понижаются активность иона хлора и парциальное давление ацетилена над каталитическим раствором (за счет увеличения степени превращения и упругости паров воды). Из этого, очевидно, следует, что зависимость скорости реакции от CuCl не может характеризовать действительный порядок по однохлористой меди, т. к. для определения порядка реакции по концентрации соли металла-катализатора рассматривают наблюдаемую константу скорости как функцию стационарной (а не общей) концентрации того комплекса, который является активным в процессе. Таким образом, необходимо рассчитывать значение наблюдаемой константы скорости K_n по уравнению (3), поскольку в нем учтены изменения всех параметров ($P_{\text{C}_2\text{H}_2}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$, $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, a_{Cl^-}). Значения K_1 , K_2 были определены в сериях опытов.

$$W_{\text{ДВА}} = f_1(P_{\text{C}_2\text{H}_2}); \quad W_{\text{ДВА}} = f_2(P_{\text{C}_2\text{H}_4});$$

$$W_{\text{ДВА}} = f_3(C_{\text{HCl}}); \quad W_{\text{ДВА}} = f_4(C_{\text{CuCl}}).$$

При расчете K_n использованы средние значения этих констант. Логарифмируя уравнение (4), получим

$$\lg K_n - (n - m) \lg a_{\text{Cl}^-} = \lg K_{\text{эфф.}} + m \lg a_{\text{Cu}^+} + a_{\text{Cl}^-}$$

Откладывая на оси ординат значения $\lg K_n - (n - m) \lg a_{\text{Cl}^-}$ при значениях $n - m = 1, 2$, а на оси абсцисс — значения $\lg a_{\text{Cu}^+} + a_{\text{Cl}^-}$, определяем значения m (рис. 2). При $n - m = 1$ $m = 2,1$, а при $n - m = 2$ $m = 2,9$. Дробные значения m и n и данные о составе купрохлоридных комплексов [5, 7] указывают на возможность участия в стадиях процесса тримеризации ацетилена нескольких комплексов $\text{Cu}_m\text{Cl}_n^{-(n-m)}$. Был сделан расчет $K_{\text{эфф.}}$ для комплексов Cu_2Cl_3^- , $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$, Cu_2Cl_4^- и $\text{Cu}_3\text{Cl}_5^{2-}$ по формуле (4) (табл. 3).

Таблица 2

Влияние стационарных активностей ионов Cu^+ , Cl^- на скорость образования гексадиен-1,5-ина-3. $[\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}]_{\Sigma} = 12$ моль/л H_2O ; $t = 80^\circ\text{C}$

$[\text{CuCl}]$, моль/л H_2O	C_{HCl} (стац.), моль/л H_2O	P_{CuH_2} , мм рт. ст.	P_{CuH_4} , мм рт. ст.	a_{Cu^+}	a_{Cl^-}	$W_{\text{двa}} \cdot 10^3$, моль/л·час
6,66	0,14	377	13,9	17,1	3,45	9,5
6,66	0,25	378	11,2	17,1	3,45	7,1
6,66	0,46	375	9,4	17,1	3,45	4,7
6,66	0,77	377	7,3	17,1	3,45	3,6
8,28	0,13	356	27,8	31,3	2,90	21,0
8,28	0,24	350	22,2	31,3	2,90	14,5
8,28	0,46	361	19,0	31,3	2,90	11,7
8,28	0,55	366	15,8	31,3	2,90	7,6
10,00	0,24	334	47,0	46,7	2,45	26,2
10,00	0,44	346	40,8	46,7	2,45	20,2
10,00	0,63	350	33,7	46,7	2,45	15,5
11,00	0,24	313	50,8	60,2	2,20	30,2
11,00	0,45	331	41,6	60,2	2,20	21,8
11,00	0,69	341	32,1	60,2	2,20	16,4
4,85	0,19	431	2,6	6,2	4,60	1,5
5,65	0,25	428	5,3	9,8	3,90	2,9
6,46	0,29	418	11,0	15,5	3,50	4,1
7,27	0,29	411	17,7	20,9	3,30	7,2
8,09	0,30	401	25,6	25,7	3,10	10,4
8,90	0,31	397	34,6	33,8	2,80	15,4
9,70	0,32	390	37,8	43,6	2,52	19,5
10,50	0,33	374	51,4	55,6	2,30	24,7
11,30	0,34	367	59,6	69,1	2,15	29,0

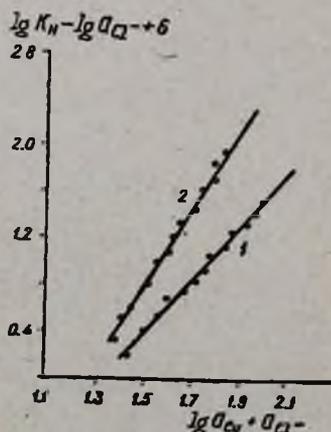


Рис. 2. Зависимость $K_n - (n-m) \lg a_{\text{Cl}^-}$ от $\lg a_{\text{Cu}^+} + a_{\text{Cl}^-}$: 1 — при $n-m=1$, 2 — при $n-m=2$.

Таблица 3

Комплексы	Кэфф., средняя, $\cdot 10^{-10}$	Среднеквадратичная относительная ошибка 100%
Cu_2Cl_3^-	186,00	3,11
$\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$	62,90	8,30
Cu_3Cl_4^-	1,87	6,19
$\text{Cu}_3\text{Cl}_5^{2-}$	0,66	0,64

Из кинетических данных следует, что в процессе образования ДВА участвуют многоядерные купрокомплексы (главным образом, $Cu_2Cl_2^{2-}$), образующие полуацетиленидные комплексы. По-видимому, комплексный полуацетиленид получается в результате образования и депротонирования π -комплекса.

ՊՂՆՁԻ ՔՂՈՐԻԴԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ, ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ
1,5-ՉԵՔՍԱԴԻԵՆ-3-ԻՆԻ ԵՎ 1,3-ՉԵՔՍԱԴԻԵՆ-5-ԻՆԻ ՍՍԱՑՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

II. 1,5-ՉԵՔՍԱԴԻԵՆ-3-ԻՆԻ ՍՍԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԿԱԵՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ՔՂՈՐԱԶՐԱԾՆԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԻՑ,
ՊՂՆՁԻ ԵՎ ՔՂՈՐԻ ԻՈՆՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԵՑ

Վ. Ս. ՎԱՐԿԱՆՅԱՆ, Գ. Կ. ՇԵՍՏԱԿՈՎ և Օ. Ն. ՅՅՈՄԿԻՆ

Ուսումնասիրվել են 1,5-հեքսադիեն-3-ինի ստացման օրինաչափությունները՝ կախված կատալիտիկ լուծույթում քլորաջրածնի պարունակությունից, պղնձի և քլորի իոնների ակտիվություններից: Ստացված է նրա ստացման արագության, ացետիլենի, վինիլացետիլենի պարջյալ ճնշումների, քլորաջրածնի պարունակության կախվածությունը արտահայտող կինետիկական հավասարում: Հաշվված է 1,5-հեքսադիեն-3-ինի առաջացման արագության կարգը, այդ պրոցեսը ակտիվացնող կոմպլեքսի բաղադրությունը և առաջարկված է նրա գոյացման մեխանիզմը:

KINETIC REGULARITIES OF HEXADIENE-1,5-DIENE-3 AND
HEXADIENE-1,3-DIENE-5 FORMATION IN AN AQUEOUS SOLUTION
OF CUPROUS CHLORIDE COMPLEXES

II. THE DEPENDENCE OF HEXADIENE-1,5-DIENE-3 FORMATION RATE ON THE
STATIONARY CONCENTRATION OF HYDROGEN CHLORIDE AND
 Cu^+ AND Cl^- IONS ACTIVITIES IN CATALYTIC SOLUTION

V. S. VARTANIAN, G. K. SHESTAKOV and O. N. TYOMKIN

The relationship between the formation rate of hexadiene-1,5-diene-3 in a cuprous chloride complex solution and the concentration constant of hydrogen chloride and the activity constant of cuprous and chlorine ions have been studied.

Kinetic equations indicating the dependence of hexadiene-1,5-diene-3 formation rate upon the partial pressures of acetylene, vinylacetylene and the concentration constant of hydrogen chloride have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. С. Вартамян, Г. К. Шестаков, О. Н. Тёмкин, Арм. хим. ж., 31, 259 (1979).
2. J. Papp, W. Waradzin, Chemichy prumysl, 8, roc. 12/47, 391 (1972).

3. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Э. Д. Герман, Т. А. Онищенко, Кнв. и кат., 2, 205 (1961).
4. Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, В. И. Новшиц, М. М. Шульц, Сб. практических работ по физической химии ЛГУ, Л., вып. 1, 1951.
5. Т. Т. Сухова, Н. Я. Борщ, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, ЖНХ, 14, 694 (1969).
6. Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кнв. и кат., 8, 520 (1967).
7. Т. Г. Сухова, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Т. К. Каляя, ЖНХ, 13, 2073, 1968.

ИК СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

А. Е. САРДАРЯН, Ф. С. КИНОЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и А. Ж. ПОШОТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1978

Изучением интенсивности поглощения ассоциированных ОН групп диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК) в разных растворителях—метаноле, 1,4-диоксане, тетрагидрофуране, а также в присутствии добавок мочевины в ДМВЭК как акцепторов водородной связи установлено образование ассоциатов ДМВЭК с диоксаном (ДО), тетрагидрофураном (ТГФ) и мочевиной.

Для количественной оценки энергии ВС в вышеуказанных системах выведено уравнение, позволяющее определить разницу между энергией активации ВС ДМВЭК—ДМВЭК ($E_{мм}$) и ДМВЭК—растворитель ($E_{мр}$), в частности, в смеси ДМВЭК-ТГФ. Получены отрицательные значения определяемой величины $E_{мм}-E_{мр}$, что указывает на несколько большую энергию ВС ассоциации ДМВЭК с ТГФ, достаточную для разрыва ВС в ассоциатах ДМВЭК и образования новых ассоциатов ДМВЭК с ТГФ.

Рис. 2, библиографические ссылки 4.

Ранее было показано, что водородная связь (ВС) между гидроксильными группами ДМВЭК и других диалкилвинилэтинилкарбинолов оказывает сильное влияние на кинетику их радикальной полимеризации в массе, а также на энергетические параметры этого процесса [1].

Было также установлено, что ВС лежит в основе меж- и внутримолекулярной ассоциации макромолекулярных клубков поли-ДМВЭК в метанольных растворах, а также своеобразного гидродинамического и оптического поведения последних в присутствии добавок низкомолекулярных акцепторов водородной связи [2].

С целью более детального изучения влияния среды на кинетику радикальной полимеризации ДМВЭК в разных растворителях мы сочли необходимым не только качественное, но и количественное изучение возможности образования ВС между мономером и растворителями—акцепторами ВС. Задача состояла в обнаружении новых полос поглощения в области валентных колебаний $\nu_{ОН}$, относимых к новым ассоциатам мономер-растворитель, образующихся при конкуренции за ВС между ассоциатами ДМВЭК и соответствующими растворителями.

Широкая полоса поглощения $\nu_{ОН}$ ассоциатов ДМВЭК имеет максимум в области 3450—3480 $см^{-1}$. В разбавленных растворах ДМВЭК в четыреххлористом углероде указанные ассоциаты частично диссоциируют с появлением изолированной полосы $\nu_{ОН}$ свободных групп ОН

при 3620 см^{-1} . По интенсивности этой полосы была определена энергия активации ВС в димерах ДМВЭК [3], составлявшая $4,6 \text{ ккал/моль}$.

Нами была исследована область поглощения $\nu_{\text{ОН}}$ растворов ДМВЭК в метаноле, тетрагидрофуране и 1,4-диоксане (соответственно с одним или двумя эфирными центрами), а также в присутствии добавок мочевины в ДМВЭК.

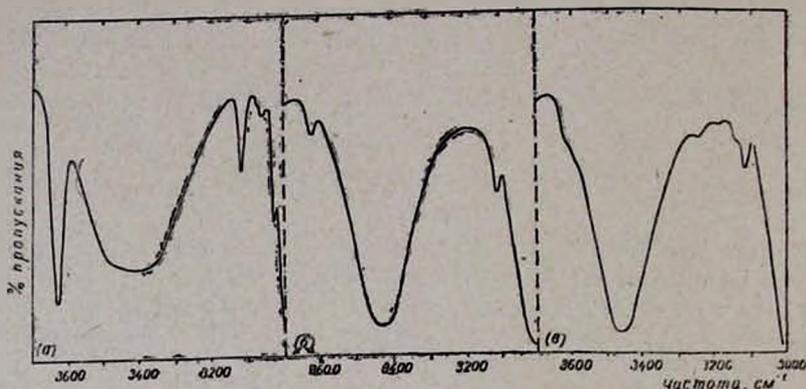


Рис. 1. ИК спектры ДМВЭК в CCl_4 (а) с добавлением ТГФ (б) и ДО (в) в соотношении 1:1.

На рис. 1 приведены спектры ДМВЭК при малой его концентрации ($0,5 \text{ моль/л}$) в CCl_4 и с добавлением ТГФ и ДО при отношении 1:1 к раствору карбинола (по объему). Как видно, полоса $\nu_{\text{ОН}}$ поглощения свободной ОН группы при 3620 см^{-1} полностью исчезает при добавлении ДО, тогда как она сохраняется при малой интенсивности в случае ТГФ, хотя и мольное содержание ДО в добавке меньше, чем в случае второго разбавителя. Это объясняется, по-видимому, тем, что связывание ОН групп с молекулами ТГФ осуществляется одним эфирным центром, а с ДО—двумя. Примером подобного поведения одно- и двухцентровых акцепторов ВС (ТГФ и ДО) является влияние этих растворителей на скорость алкилирования фенола третбутилхлоридом [5].

Таким образом, приведенные результаты позволяют качественно подтвердить образование ассоциатов ДМВЭК с ДО, ТГФ и мочевиной. Конкурентоспособность же метанола с ассоциатами ДМВЭК трудно определить исходя из наличия обширных идентичных кластеров ВС в обоих спиртах.

Далее была предпринята попытка количественной оценки энергии ВС ДМВЭК в ТГФ в широком интервале концентраций карбинола из зависимости $\ln S = f(1/T)$, где S —интегральная площадь полосы поглощения связанной ОН группы ДМВЭК. Как видно из рис. 2, наклон зависимости D/d от C при малых концентрациях карбинола меняется, что указывает на появление увеличивающегося взаимодействия (ВС) между карбинолом и ТГФ. Соответственно при изменении концентрации ДМВЭК от $0,1$ до $0,025 \text{ моль/л}$ полученные энергии активации ВС ме-

няются от 1,22 до 5,01 ккал/моль. Последняя величина удовлетворительно совпадает с нижеприведенной энергией активации, что указывает на доминирование ВС между карбинолом и ТГФ при очень малых концентрациях ДМВЭК.

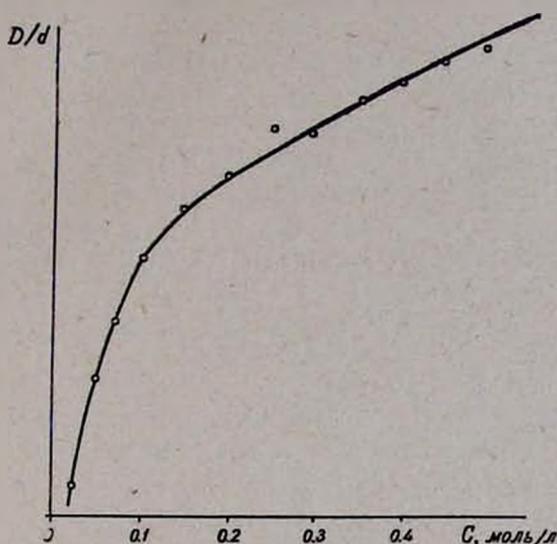


Рис. 2. Кривая зависимости D/d от концентрации ДМВЭК в ТГФ, где D — оптическая плотность, d — толщина поглощающего слоя, C — концентрация.

Было выведено уравнение, позволяющее определить не прямо энергию активации ВС ДМВЭК-ТГФ ($E_{\text{мр}}$), а разницу этой величины и энергии активации ВС ДМВЭК-ДМВЭК ($E_{\text{мм}}$). Численное значение $E_{\text{мр}}$ определялось с использованием значения $E_{\text{мм}}$, найденного в работе [3]. При условии эквимольного состава ассоциатов ДМВЭК (м) — ТГФ (р) и неравновесной ассоциации оптическая плотность (площадь полосы поглощения) этих ассоциатов и ассоциатов ДМВЭК будет составлять соответственно

$$D_{\text{мр}} = \varepsilon_{\text{мр}} C_{\text{р}} d \quad (1)$$

$$D_{\text{мм}} = \varepsilon_{\text{мм}} / C_{\text{м}} - C_{\text{р}} / d \quad (2)$$

где $\varepsilon_{\text{мр}}$ и $\varepsilon_{\text{мм}}$ — мольные коэффициенты поглощения, $C_{\text{м}}$ и $C_{\text{р}}$ — концентрации мономера и растворителя, моль/л, d — толщина поглощенного слоя, см.

Суммарная площадь поглощения, определяемая экспериментально по базисной линии, составит

$$\frac{D_{\text{общ}}}{d} = \frac{D_{\text{мм}} + D_{\text{мр}}}{d} = C_{\text{м}} \varepsilon_{\text{мм}} + C_{\text{р}} (\varepsilon_{\text{мр}} - \varepsilon_{\text{мм}}) \quad (3)$$

Значения $\epsilon_{\text{мм}}$ и $\epsilon_{\text{мр}} - \epsilon_{\text{мм}}$ могут быть найдены совместным решением двух уравнений (3), составленных для $D_{\text{обш.}}$ при двух парах значений $C_{\text{м}}$ и $C_{\text{р}}$ (в изотермических условиях).

Далее из уравнения температурной зависимости оптических плотностей $D_{\text{мм}}$ и $D_{\text{мр}}$ ($D_i = D_{i_0} e^{E_i/RT}$) в логарифмической форме следует:

$$\ln \frac{D_{\text{мм}}}{D_{\text{мр}}} = \ln D_{\text{мм}_0} - \ln D_{\text{мр}_0} + \frac{1}{RT} (E_{\text{мм}} - E_{\text{мр}}),$$

или

$$\ln \left(\frac{D_{\text{обш}}}{D_{\text{мр}}} - 1 \right) = \ln \frac{D_{\text{мм}_0}}{D_{\text{мр}_0}} + \frac{1}{RT} (E_{\text{мм}} - E_{\text{мр}}) \quad (4)$$

Таким образом, из наклона прямой в координатах $\ln \left(\frac{D_{\text{обш}}}{D_{\text{мр}}} - 1 \right) - \frac{1}{T} E_{\text{мм}} - E_{\text{мр}}$ может быть определена в ккал/моль ($D_{\text{мм}_0}$ и $D_{\text{мр}_0}$ — предэкспоненциальные множители).

Экспериментально были исследованы две пары растворов при концентрациях $C_{\text{м}_1} = 1,5$, $C_{\text{р}_1} = 10,05$ моль/л (а) и $C_{\text{м}_2} = 5,72$, $C_{\text{р}_2} = 3,62$ моль/л (б). В другой серии исследовалась пара (а) с парой $C_{\text{м}_1} = 0,25$, $C_{\text{р}_1} = 11,95$ моль/л (в). Температурная зависимость в каждой паре исследовалась при 303 и 333°К. Рассчитанные мольные коэффициенты поглощения составляли $\epsilon_{\text{мм}} = 214^{\pm 4}$ и $\epsilon_{\text{мр}} = 256^{\pm 3}$ л/моль·см. Значения $E_{\text{мм}} - E_{\text{мр}}$, определенные из температурной зависимости (4), составляли в парах (а), (б) и (в) соответственно $-0,386$, $-0,260$ и $-0,001$ ккал/моль. Среднее значение $E_{\text{мм}} - E_{\text{мр}} = -0,215$ ккал/моль.

Таким образом, отрицательное значение определяемой величины указывает на несколько большую энергию ВС ДМВЭК с ТГФ, достаточную для разрыва ВС в ассоциатах ДМВЭК и образования новых ассоциатов последнего с ТГФ. С учетом абсолютной величины $E_{\text{мм}} = 4,6$ ккал/моль [3] и полученного значения $E_{\text{мм}} - E_{\text{мр}}$, $E_{\text{мр}} = 4,815$ ккал/моль.

Экспериментальная часть

Промышленный диметилвинилэтинилкарбинол (ДМВЭК) очищали двойной перегонкой в вакууме, т. кип. 52°/10 мм, n_D^{20} 1,4750. Растворители тщательно подвергали сушке, по возможности освобождая, от воды по [4].

Измерения проводились на двухлучевом инфракрасном приборе UR-20 при разных температурах растворов мономера в различных растворителях. Использовались специальные кюветы толщиной слоя $d = 0,428$ мм с нагревательным кожухом. Полосы поглощения изучались в области 3100—3700 см⁻¹.

ԻԿՍ ՄԵԹՈԴՈՎ ԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ
 ԼՈՒՌՈՒՅԹՈՒՄ ԶՐԱԾՆԱՑԻՆ ԿԱՊԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ե. ՍԱՐԴԱՐՅԱՆ, Յ. Ս. ԲԻՆՈՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ և Ա. Ժ. ՓՈՇՈՏՅԱՆ

ԻԿ սպեկտրալ եղանակով տարբեր լուծույթներում ուսումնասիրվել է դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլում ջրածնային կապի կախվածությունը ջերմաստիճանից և լուծիչից (մեթանոլ, 1,4-դիօքսան, տետրահիդրոֆուրան) և նրա էներգիայի քանակական գնահատման համար դուրս է բերված հավասարում, որը հնարավորություն է տալիս որոշել ջրածնային կապի ակտիվացման էներգիայի տարբերությունը՝ մոնոմեր-մոնոմեր և մոնոմեր-լուծիչի միջև: Վերջինիս բացասական արժեքը հանգեցնում է այն եզրակացության, որ մոնոմեր-լուծիչ ջրածնային կապի ակտիվացման էներգիան բավական է տետրահիդրոֆուրանում մոնոմեր-մոնոմեր դիմերների ջրածնային կապը քանդելու և նոր՝ մոնոմեր-լուծիչ կապ գոյացնելու համար:

HYDROGEN BOND INVESTIGATION BY IR SPECTROSCOPY
 IN DIMETHYLVINYLETHYNYLCARBINOL SOLUTIONS

A. E. SARDARIAN, F. S. KINOYAN, V. H. DANIELIAN and A. Zh. POSHOTIAN

The hydrogen bond (H-bond) of dimethylvinylethynylcarbinol has been investigated by the method of IR spectroscopy in connection with its dependence upon temperature and solvent (methanol, dioxane, THF), as well as in the presence of a H-bond acceptor, such as urea. An equation for the quantitative evaluation of the H-bond in the above-mentioned systems has been deduced which permits to determine the difference in H-bond activation energies between monomer-monomer (m-m) and monomer-solvent (m-s). From the negative value of this difference it can be concluded that the m-s H-bond activation energy in the case of THF is sufficient for the breaking of m-m H-bond and formation of a new m-s bond.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Н. М. Мормян, Ф. С. Киноян, *Высокомолекулярное соед.*, 7, 1159 (1965).
2. В. Г. Бархударян, А. Е. Сардарян, В. А. Даниелян, С. Г. Мацоян, *Арм. хим. ж.*, 26, 424 (1973).
3. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Т. Г. Карапетян, *Арм. хим. ж.*, 21, 753 (1968).
4. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тулс, *Органические растворители*, ИЛ, М., 1958.
5. Н. Hart, F. A. Gassis, J. J. Bordeaux, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1639 (1954).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.654.1+541.64

СИНТЕЗ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
N-(2'-ФЕНИЛЭТИЛ)НАФТИЛАМИНОВА. Ц. МАЛХАСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН, Р. А. ПЕТРОСЯН,
К. А. ОРДУХАНИЯН и Э. И. БАГДАСАРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 18 X 1978

Изучено катализируемое натрием алкилирование 1- и 2-нафтиламинов стиролом. Показано, что применение апротонных диполярных растворителей—гексаметилфосфортриамид и диметилсульфоксида, увеличивает выходы продуктов алкилирования.

Методом ИК спектроскопии исследованы свето- и термостабилизирующие свойства синтезированных продуктов при старении полихлоропрена.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 4.

Недавно на примере анилина, *o*- и *p*-толуидинов было показано, что применение апротонных диполярных растворителей в катализируемом натрием алкилировании ароматических первичных аминов стиролом позволяет резко увеличить выходы продуктов реакции [1]. Осуществление указанной реакции с 1- и 2-нафтиламинами привело бы к синтезу N-(2'-фенилэтил)-1-нафтиламина (I) и N-(2'-фенилэтил)-2-нафтиламина (II), которые по аналогии с изомерными N-фенилнафтиламинами могли обладать антиокислительными свойствами. При этом выяснение природы стабилизирующего действия N-(2'-фенилэтил)нафтиламинов должно проводиться при необходимом учете особенностей их молекулярных структур, которые в зависимости от условий могут способствовать резкому ускорению (или торможению) химических превращений полимеров.

Результаты и их обсуждение

Как видно из данных табл. 1, алкилирование 2-нафтиламина стиролом при 85° не происходит, а при 120° выход II составляет лишь 7%. Интересно отметить, что в отличие от данных [1] в этом случае ДМСО оказывает большее влияние на реакцию, чем ГМФТА. Аналогичная картина наблюдается также при алкилировании 1-нафтиламина.

Для экспериментальной оценки стабилизирующей активности синтезированных добавок использовали величину периода индукции (τ)—

время, за которое оптическая плотность карбонильных групп достигает значения 0,1 (вдвое больше относительной ошибки эксперимента).

Таблица 1
Катализируемое натрием алкилирование 1- и 2-нафтиламинов эквивалентным количеством стирола (продолжительность взаимодействия 5 час.)

Амин	Растворитель	Температура реакции, °С	Выход продукта алкилирования, %
2-Нафтиламин	—	85	—
	—	120	7
	ГМТА	85	36
	ГМФТА	120	52
1-Нафтиламин	ДМСО	85	50
	ГМФТА	85	46
	ДМСО	85	55

На рис. 1 представлены кинетические кривые роста карбонильных групп в структуре облученного полихлоропрена (ПХП) в присутствии добавок I и II. Для сравнения там же приводятся результаты испытания светостойкости ПХП без стабилизатора (кр. 1) и содержащего 2 вес. % аминного антиоксиданта неозона Д (кр. 4). Последний относится к числу окрашивающих стабилизаторов и применяется для практической стабилизации хлоропеновых каучуков. Из хода кинетических кривых следует, что при равных концентрациях (2 вес. %) и идентичных условиях внешнего воздействия величина индукционного периода окисления для добавок синтезированных продуктов увеличивается при переходе от I к II и составляет 40 и 50 мин., соответственно.

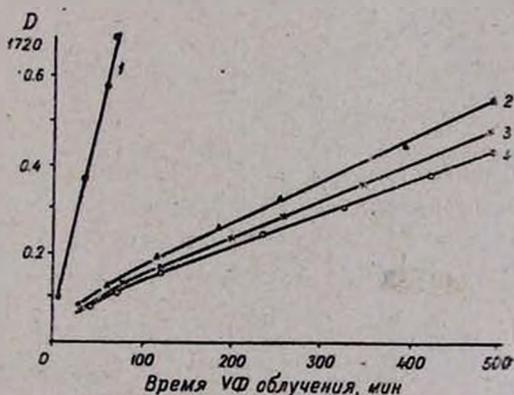
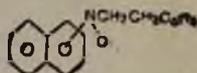


Рис. 1. Кинетика роста карбонильных (1720 см^{-1}) групп при УФ облучении ПХП без стабилизатора (1) и содержащего 2% I (2), II (3), неозона Д (4).

Термостабилизирующие свойства I и II при воздействии на ПХП высокой температуры (100°) изменяются аналогично светостабилизирующим (рис. 2). Полученные результаты свидетельствуют о том, что,

как и в случае УФ облучения, по своему защитному действию наиболее близок к неозону Д II. При этом наклон кинетических кривых на рис. 1 и 2 показывает, что окислительные превращения полимера после завершения периода индукции значительно заторможены по сравнению с неингибированным старением полимера, при котором процесс деструкции носит преимущественно автокаталитический характер (кр. 1 и 2). По-видимому, ингибированные при помощи I и II процессы старения после окончания периода индукции протекают при активном участии продуктов непосредственного превращения самих стабилизирующих добавок. Таковыми, в частности, могут по аналогии с большинством амин-

ных антиоксидантов [2] являться радикалы типа



способные замедлять деструкцию полимера.

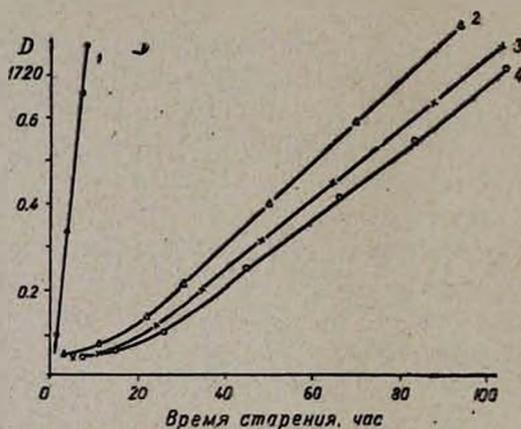


Рис. 2. Кинетика роста карбонильных (1720 см^{-1}) групп при термостарении (при 100°) ПХП без стабилизатора (1) и содержащего 2% I (2), II (3), неозона Д (4).

Обычно для сравнительной характеристики антиокислительной активности различных стабилизаторов, взятых в определенной концентрации, весьма удобным параметром является так называемый «коэффициент стабилизации» ($K_{\text{ст}}$) [3], определяемый по формуле

$$K_{\text{ст}} = \frac{\Delta\tau}{C},$$

где $\Delta\tau$ —приращение величины периода индукции (в час.) по сравнению с неингибированным процессом, C —концентрация введенной добавки (в вес. %).

Значения $K_{\text{ст}}$ для исследованных стабилизаторов представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что как при УФ облучении, так и при термостарении стабилизация ПХП добавкой II сопровождается ростом коэффициента стабилизации. При этом каучук обладает стабильностью, близкой к ПХП, стабилизированному неозоном Д.

Таблица 2

Стабилизатор	Коэффициент стабилизации	
	УФ облучение	термостарение при 100°
2% I	0,31	9
2% II	0,39	11
2% неозона Д	0,46	12

Интересно было также выяснить влияние I и II на комплекс физико-механических показателей резиновых смесей, изготовленных на основе каучуков, стабилизированных указанными соединениями. В табл. 3, в частности, приводятся результаты подобных исследований при термостарении (100°) резиновых смесей, где одновременно сведены аналогичные показатели для вулканизатов, содержащих в качестве стабилизатора неозон Д и не содержащего стабилизатора.

Таблица 3

Данные физико-механических показателей резиновых смесей до и после старения

Исследуемый образец	Физ.-мех. показатели				Скорчинг по Муни при 120°, ед	Старение при 100°			
	время вулканиз., при 143°, мин	разрывная прочность, кгс/см ²	относит. удл., %	остаточн. удл., %		Физ.-мех. показатели			
						время старения, сутки	разрывная прочность, кгс/см ²	относит. удл., %	остаточн. удл., %
ПХП без стабилиз.	20	270	870	12	42	1	292	822	8
	30	247	870	12		2	255	763	8
	45	250	850	12		4	183	728	8
ПХП + 2% неозона Д	20	270	1000	12	40	1	290	840	8
	30	272	920	12		2	320	820	8
	45	290	910	12		4	200	750	8
ПХП + 2% I	20	263	830	12	38	1	240	840	8
	30	250	845	12		2	200	780	8
	45	260	830	12		4	155	650	8
ПХП + 2% II	20	270	860	12	39	1	280	850	8
	30	250	855	12		2	235	820	8
	45	230	830	12		4	175	720	8

Таким образом, проведенные исследования показали, что по своим свето- и термостабилизирующим свойствам, а также физико-механическим характеристикам наиболее близок к неозону Д N-(2'-фенилэтил)-

2-нафтиламин (II), успешно применяемый для стабилизации хлоропреновых каучуков.

Экспериментальная часть

Смесь 0,1 моля нафтиламина, 0,1 моля стирола, 0,1 г натрия, 0,1 г ингибитора полимеризации—неозона Д, в 10 мл растворителя перемешивали 5 час. при 85—120° (табл. 1). Перегонкой в вакууме выделены продукты реакции.

I, т. кип. 189—190°/1 мм, т. пл. 65—66°, найдено %: С 87,09, Н 6,72, N 5,91; C₁₈H₁₇N, вычислено %: С 87,45, Н 6,88, N 5,67. ИК спектр: ν_{NH} 3350, δ_{NH} 1580. ПМР спектр: мультиплеты с центром при 2,2 м. д. (СН₂) и 7,4 м. д. (ароматич. протоны).

II, т. кип. 202—204°/1 мм, вязкая жидкость, найдено %: С 87,91, Н 6,82, N 5,83; C₁₈H₁₇N, вычислено %: С 87,45, Н 6,88, N 5,67. ИК спектр: ν_{NH} 3355, δ_{NH} 1580. ПМР спектр: мультиплеты с центром 2,1 м. д. (СН₂) и 7,2 м. д. (ароматич. протоны).

Индивидуальность I и II доказана при помощи ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД, неподвижная фаза—апиезон L 10% на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, скорость—60 мл/мин, размеры стальных колонок—2000×3 мм, температура—280°.

Для исследования антиокислительных свойств I и II использован ПХП, синтезированный эмульсионной полимеризацией хлоропрена в атмосфере воздуха при 40° и выделенный при глубине конверсии 98%. Добавки I и II в количестве 2 вес. % вводили в 3% раствор ПХП в четыреххлористом углероде непосредственно перед изготовлением полимерных пленок ($d=25$ мк) на ртутной поверхности [4, 5]. УФ облучение закристаллизованных пленок проводили в специальной установке полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК (мощность излучения 1,3 Вт/см²), а термостарение—в термошкафу при 100° ($\pm 2^\circ$) в среде воздуха.

Структурные превращения полимера, связанные с окислением, регистрировались на инфракрасном двухлучевом спектрофотометре «Nulger H-800» с призмой из NaCl в области 3500—700 см⁻¹. Процессы старения наблюдали по возникновению и последующему росту карбонильных (при 1720 см⁻¹) и карбоксильных (при 1780 см⁻¹) полос поглощений. Поведение карбоксильных полос идентично карбонильным, поэтому мы не останавливаемся на их рассмотрении.

Резиновые смеси в рецепте стандартного состава для нанрита II изготавливали на лабораторных вальцах по 15 мин. режиму. Антиокислительные действия добавок (2,0 вес. %) в резиновых смесях оценивали по сопротивлению вулканизатов тепловому старению.

**N-(2'-Ֆենիլէթիլ)ՆԱՖՏԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ԱՆՏԻՕՔՍԻԴԻԶ ԶԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Ժ. Լ. ԶԱՆԶՈՒԼՅԱՆ, Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,
Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԽԱՆԻԱՆ և Է. Ի. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է նատրիումով կատալիզվող նաֆտիլամինների ալկիլումը ստիրոլով: Ցույց է տրվել, որ ապրոտոնային դիպոլյար լուծիչների կիրառումը (հեքսամեթիլֆոսֆորտրիամիդ և դիմեթիլսուլֆօքսիդ) մեծացնում է ալկիլման արգասիքների ելքը: Ի՛նչ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրվել են պոլիբլոբոկների ծերացման պրոցեսում սինթեզված արգասիքների լուսա- և ջերմակայունացնող հատկությունները:

**SYNTHESIS AND ANTIOXIDATIVE PROPERTIES OF
N-(2'-PHENYLETHYL)NAPHTHYLAMINES**

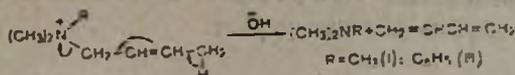
A. Ts. MALKHASSIAN, Zh. L. JANJULIAN, R. A. PETROSSIAN,
K. A. ORDUKHANIAN and E. I. BAGHDASSARIAN

The sodium-catalyzed alkylation of 1 and 2-naphthylamines with styrene has been studied. The use of aprotic dipolar solvents (hexamethylphosphorotriamide and dimethyl sulphoxide) has been shown to increase the yields of the alkylation products.

Light and thermal stabilizing properties of the obtained products in the aging of polychloroprene have been studied by IR spectroscopy.

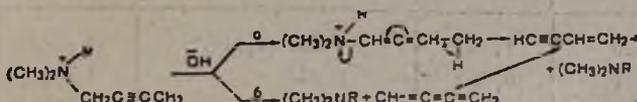
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 31, 670 (1978).
2. Сб. «Старение и стабилизация полимеров», под ред. М. Б. Неймана, Изд. «Наука», М., 1964, стр. 104.
3. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 83.
4. Р. А. Петросян, К. А. Ордуханян, В. Х. Кадырова, Н. А. Мукменева, Р. В. Багдасарян, П. А. Кирпичников, ЖПХ, 27, 389 (1974).
5. Р. А. Петросян, Р. В. Багдасарян, К. А. Ордуханян, Арм. хим. ж., 27, 389 (1974).



При $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ протонная подвижность $\delta\text{-H}$, естественно, выше, чем при $\text{R} = \text{CH}_3$.

Образование винилацетилен при расщеплении солей, содержащих 2-бутинилльную группу, включает в себя прототропную изомеризацию, которая может предшествовать отщеплению или протекать вслед за отщеплением (пути а и б, соответственно).



Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу схемы (а) [2, 3]. На основании приведенных в табл. 1 результатов расщепления солей I—IV, конечно, трудно судить о том, какая из стадий расщепления солей, содержащих 2-бутинилльную группу, является лимитирующей. Однако сравнение влияния изучаемых факторов на скорость расщепления солей I и III, в случае которых имеет место непосредственное 1,4-отщепление, и солей II и IV дает некоторое основание предполагать, что стадия изомеризации 2-бутинилльной группы в 1,2-бутадиенильную не является лимитирующей.

Таблица 1

Щелочное расщепление солей I—IV под действием 4-кратного мольного количества 3 н водного и спиртового растворов едкого кали

Исходная соль $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R} \end{matrix}$ при $\text{R} =$	Т. реакции, °С	Продол- житель- ность, час	% расщепления			
			в водной среде		в спиртовой среде	
			при $\text{R}' =$		при $\text{R}' =$	
			CH_3	C_6H_5	CH_3	C_6H_5
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$	60	3	3,0	3,7	12,7	71,8
	60	5	3,0	4,3	17,9	91,6
	80	1	17,0	25,4	37,7	77,5
	80	3	28,3	48,8	58,5	96,8
	кнп. водн. баня	1	44,5	68,0	69,7	100,0
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	60	0,33				62,6
	60	0,66				80,5
	60	1	17,9	24,0	42,4	90,9
	60	2	26,0	40,2	59,3	97,0

В случае бисаммониевых солей V и VI, как видно из данных табл. 2 и 3, замена водной щелочи на спиртовую почти не сказывается на скорости расщепления. Объясняется это, по-видимому, высокой протонной подвижностью $\alpha\text{-H}$, участвующего в отщеплении первой молекулы тре-

тичного амина, вследствие чего различие в основности водного и спиртового растворов особой роли не играет.

Таблица 2

Щелочное расщепление соли V под действием 4-кратного мольного количества 3 M водного и спиртового растворов едкого кали

Т. реак- ции, °С	Продол- житель- ность, час	Выходы продуктов расщепления, моли на моль исходной соли			
		в водном растворе		в спиртовом растворе	
		амин	винилацетилен	амин	винилаце- тилен
40	20	1,640	0,361 (0,416)*		
60	1	0,750	0,143	0,760	0,145
60	5	1,276	0,292	1,378	0,230
60	8	1,754	0,320	1,930	0,286
80	1	1,184	0,166	1,295	0,268
80	3	1,791	0,237	1,944	0,264
80	5	1,975	0,276 + 11,2% кро- тонового и 4,6% уксу- сного альдегида		

* Определен объемным методом. Во всех остальных случаях определение весовое.

Таблица 3

Щелочное расщепление соли VI под действием 4-кратного мольного количества 3 M водного и спиртового растворов едкого кали

Т. реак- ции, °С	Продол- житель- ность, час	Продукты расщепления, моли на моль исходной соли					
		в водном растворе			в спиртовом растворе		
		амин	альдегид	винил- ацетилен	амин	альдегид	винил- ацетилен
60	3	1,516	0,208	0,123	1,565*	0,427	0,097
60	5	1,665**	0,376	0,273	1,779	0,565	0,147
80	3	1,955	0,520	0,289	1,986	0,610	0,224

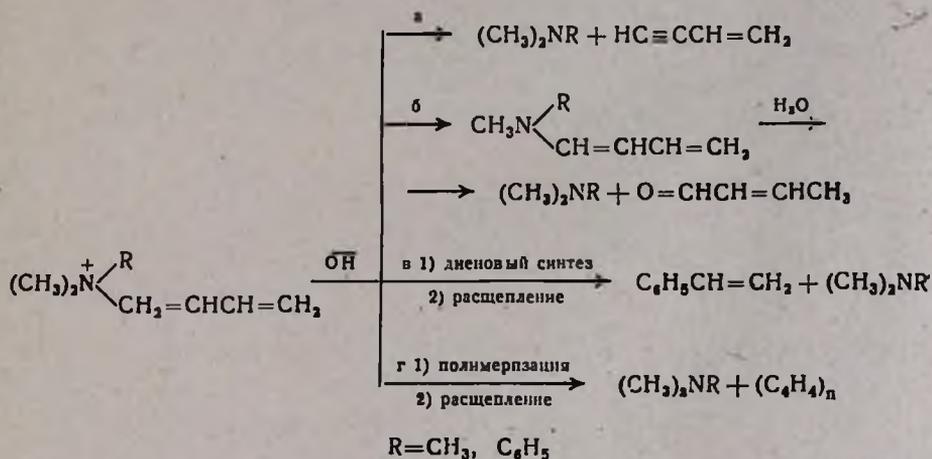
* Согласно ГЖХ, 46%, метиланилина, ** 38%, метиланилина.

Однако температурные условия реакции, как и природа групп, входящих в аммониевый комплекс, заметно влияют на ход дальнейших превращений образовавшейся промежуточной моноаммониевой соли.

Относительно влияния условий на ход термического расщепления гидроокиси 1,4- бис-(триметиламмоний)-2-бутена имеются литературные данные. Впервые эту реакцию осуществил Вильштетер еще в 1913 г. [4] в вакууме и получил винилацетилен с 29% выходом и много смолы. Позднее Слободин при расщеплении этой же гидроокиси при атмосферном давлении получил лишь следы винилацетилена [5]. Далее одним из нас совместно с сотрудниками было осуществлено водно-щелочное рас-

щепление соли V при атмосферном давлении и 110—125° [6]. При этом в качестве неаминных продуктов были получены стирол (10—20%), небольшие количества кротонового и ацетальдегидов, следы винилацетилена и смола. Результаты расщепления соли V под действием водного и спиртового растворов едкого кали в применяемых нами условиях приведены в табл. 2. В продуктах реакции нет и следов стирола, наряду с указанными в таблице соединениями образуется ~40—50% полимерного углеводорода.

На основании литературных и наших данных [4—8] по щелочному расщеплению 1,4-диаммониевых солей, содержащих общую 2,3-непредельную группу, дальнейшие превращения промежуточно образовавшейся диенаммониевой соли можно представить схемой, включающей следующие направления:



Согласно направлению (а), имеет место β-отщепление с образованием винилацетилена. Этому направлению благоприятствует низкая температура реакции (табл. 2). Направление (б), приводящее к образованию 1,3-диенамина и продуктов его гидролиза—карбонильного соединения и вторичного амина, становится заметным при наличии в аммониевом комплексе фенильной группы, облегчающей нуклеофильное замещение у одной из метильных групп. Направлению (в), приводящему к образованию стирола через стадию диенового синтеза [6], способствует высокая температура. При R = CH₃ основным направлением является (г) [8], приводящее к образованию полимерного соединения с элементарным составом, близким к элементному составу винилацетилена.

Экспериментальная часть

Общее описание щелочного расщепления аммониевых солей I—V. В колбу Вюрца, соединенную с нисходящим холодильником, приемником, системой поглотителей с титрованной соляной кислотой и охлажденным до—70° змеевиковым приемником или газгольдером, вносились

равные объемы 1,5 н спиртового или водного раствора соли и 6 н едкого кали. После указанной в табл. 1—3 температурной обработки реакционная смесь в случае солей III, IV, VI разбавлялась водой и экстрагировалась эфиром. Если в приемнике имелся отгон, то он добавлялся к эфирному экстракту, титрованием которого определялось количество амина. В случае солей I, II, V растворитель вместе с образовавшимся амином отгонялся в вакууме. Обратным титрованием содержимого поглотителей определялось количество амина.

Винилацетилен определялся по весу конденсата в змеевике или по объему и идентифицировался раствором Илосвая. Карбонильные соединения определялись количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразона из эфирного экстракта реакционной смеси и солянокислого раствора. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона кротонового альдегида 186°, ацетальдегида 145°. Не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

В случае соли VI метилфениламино-1,3-бутадиен нами не выделен. После подкисления эфирного экстракта идентифицированы кротоновый альдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона, N-метиланилин—хроматографически.

ГЖХ проводилась на хроматографе «Хром—31», колонка—10% твин—40+5% апиэзон-L на целите-545, $t=150^\circ$, $l=1,2$ м, $d=6$ мм, скорость He 60—80 мл/мин.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXLIII. β, γ -ՉՉԱԳԵՑԱԾ ԿՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԳԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃՆՂՔՈՒՄԸ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լուծիչի (ջուր, սպիրտ) և ազոտի մոտ գտնվող ֆենիլ մեթիլֆենիլ-2-բուտեն (VI)- և 1,4-բիս-(տրիմեթիլ)-2-բուտեն (V)-ամոնիում բրոմիդների, 1-դիմեթիլֆենիլ-2-բուտեն (III)-, 2-բուտին (IV)-, 1,4-բիս-(դիմեթիլֆենիլ)-2-բուտեն (VI)- և 1,4-բիս(տրիմեթիլ)-2-բուտեն (V)ամոնիում բրոմիդների հիմնային ճեղքման վրա:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXLIII. ALKALINE CLEAVAGE OF AMMONIUM SALTS CONTAINING
 β, γ -UNSATURATED GROUPS

A. Ch. GYULNAZARIAN, T. A. SAHAKIAN and A. T. BABAYAN

The influence of the solvent (water, alcohol) and of the phenyl group at the nitrogen atom upon the alkaline cleavage of 1-trimethyl-2-

buten (I)-, 2-butyn (II) ammonium bromides, 1-dimethyl (phenyl-2-buten (III)-, 2-butyn (IV)-, 1,4-bis(dimethylphenyl)-2-buten (VI)-, and 1,4-bis(trimethyl)-2-buten (V)-ammonium bromides has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Бабалян, Т. А. Саакян, А. Х. Гюльназарян, Т. А. Азизян, Арм. хим. ж., 30, 569 (1977).
2. М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 560 (1965).
3. Т. А. Саакян, А. Х. Гюльназарян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 398 (1976).
4. R. Willstätter, T. Wirth, Ber., 46, 538 (1913).
5. Я. М. Слободин, ЖОХ, 27, 2473 (1957).
6. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, М. Ж. Овакимян, ЖОрХ, 2, 1992 (1966).
7. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).
8. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 510 (1977).

УДК 541.124+547.314+661.165.23.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ
С АЛКОКСИАЦЕТИЛЕНАМИ

А. М. ТОРГОМЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 II 1979

Найдено, что при взаимодействии третичных фосфинов с алкоксиацетиленами образуются аддукты, реагирующие как биполярные соединения с отрицательным зарядом на β -углеродном атоме. Осуществлены некоторые реакции полученных аддуктов с электрофильными реагентами.

Библ. ссылок 4.

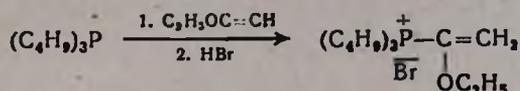
Известно, что третичные амины [1] и фосфины [2] в водном растворе в присутствии и в отсутствие галоидоводородных кислот реагируют с активированными непредельными соединениями, в том числе с замещенными ацетиленами, с образованием продуктов присоединения. Петровым с сотр. [3] исследовано взаимодействие алкоксиацетиленов с триэтилфосфитом. В результате реакции получены замещенные винилфосфонаты.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия алкоксиацетиленов с третичными фосфинами.

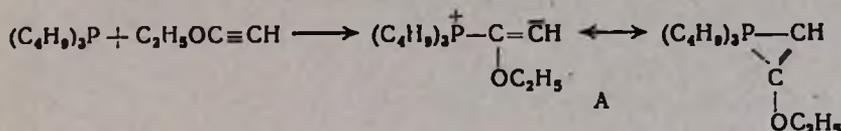
Установлено, что трибутилфосфин уже при комнатной температуре в присутствии бромистоводородной кислоты с саморазогреванием реагирует с этокси- и бутоксиацетиленами, приводя к образованию смесей бромистых солей трибутил-1-этоксивинил- или 1-бутоксивинилфосфония и гидробромида трибутилфосфина. С образованием аналогичных смесей, но менее энергично, протекает реакция с трифенилфосфином. Все попытки направить реакцию в сторону получения чистых алкоксивинилфосфониевых солей не увенчались успехом.

Дальнейшие исследования показали, что третичные фосфины могут реагировать с алкоксиацетиленами и непосредственно. Реакция сопровождается саморазогреванием и окрашиванием реакционной смеси, приводя к образованию соединений, не содержащих, по данным ИК спектров, тройной связи и содержащих интенсивные полосы поглощения в областях 1590 , 1610 и 3130 см^{-1} . Полученные вещества довольно устойчивы, сохраняются в течение нескольких дней в токе аргона. При добавлении бромистоводородной кислоты к эфирному раствору соединения, полученного из трибутилфосфина и этоксиацетилена, окрашивание

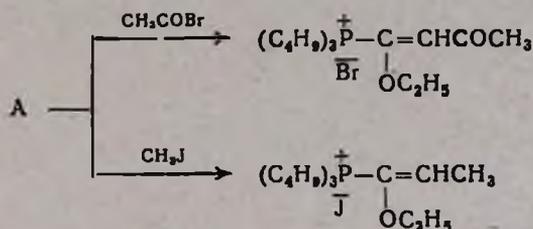
полностью исчезает и количественно образуется бромистый трибутил-1-этоксивинилфосфоний.



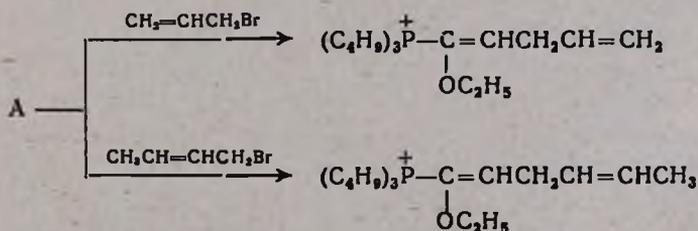
На основании полученных данных можно полагать, что полученный аддукт (А) является либо бетайном с отрицательным зарядом на β-углеродном атоме, либо его стабилизированной формой, возможно, незаряженным трехчленным гетероциклом.



Осуществлены и некоторые другие реакции аддукта, полученного из трибутилфосфина, с электрофильными реагентами. Показано, что он гладко реагирует с бромистым ацетилом и йодистым метилом с образованием продуктов замещения с высокими выходами.



Чистота полученных соединений установлена на основании данных ТСХ, строение—элементного анализа и ИК спектра, а в случае соли I—сравнением со специально синтезированным образцом. Аддукт А легко реагирует и с аллильными галогенидами—бромистым аллилом и кротилом, с образованием продуктов нормального нуклеофильного замещения.



При переходе к бромистому пропаргилу получается смесь фосфониевых солей с моно- и дизамещенными ацетиленовыми группами. Последняя получается, по всей вероятности, в результате прототропной изомеризации промежуточно образовавшегося соединения с алленовой группировкой.

блюдалось саморазогревание реакционной смеси до 70—80° и окрашивание. После охлаждения до комнатной температуры снят ИК спектр полученного аддукта. В нем имеются интенсивные полосы поглощения в областях 1590, 1615 и 3130 см^{-1} и полностью отсутствуют полосы поглощения, характерные для ацетиленовой группировки.

Бромистый трибутил-1-этоксивинилфосфоний. К аддукту А, полученному из 2 г (0,01 моля) трибутилфосфина и 0,7 г (0,01 моля) этоксиацетилена, прикапывалось 2 мл 40% водного раствора бромистоводородной кислоты. Реакционная смесь подвергалась обработке, аналогичной предыдущей. Получено 3,4 г (96,3%) бромистого трибутил-1-этоксивинилфосфония [4]. Найдено %: С 53,68; Н 9,81; Р 8,31; Вг 22,26. $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{POBr}$. Вычислено %: С 54,39; Н 9,63; Р 8,78; Вг 22,66. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группировки фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), незамещенной винильной группы (920, 980 и 3075 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки (1100—1200 см^{-1}).

Бромистый трибутил(1-этокси-1-бутенон-3)илфосфоний. Аддукт, полученный из 1,8 г (0,0089 моля) трибутилфосфина и 0,62 г (0,0089 моля) этоксиацетилена, разбавлялся 3 мл абс. эфира, к нему прикапывался раствор 1,9 г (0,0089 моля) бромистого ацетила в 2 мл абс. эфира. Образовавшийся осадок декантировался, тщательно промывался эфиром и сушился в вакууме. Получено 3,3 г (93,8%) бромистого трибутил(1-этокси-1-бутенон-3)илфосфония. Найдено %: С 53,60; Н 8,23; Р 7,07; Вг 19,32. $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{PO}_2\text{Br}$. Вычислено %: С 54,68; Н 9,11; Р 7,84; Вг 20,25. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), карбонильной группы (1710 см^{-1}) и С—О—С эфирной группировки (1100—1230 см^{-1}).

Йодистый трибутил(1-этокси-1-пропенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта А (1,25 г (0,0062 моля) трибутилфосфина, 0,43 г (0,0062 моля) этоксиацетилена) и 0,9 г (0,0062 моля) йодистого метила получено 2,4 г (93,7%) йодистого трибутил(1-этокси-1-пропенил)фосфония. Найдено %: Р 7,48. $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{POI}$. Вычислено %: Р 7,48. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки (1100—1230 см^{-1}).

Бромистый трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта А (2 г (0,01 моля) трибутилфосфина, 0,7 г (0,01 моля) этоксиацетилена) и 1,2 г (0,01 моля) бромистого аллила получено 3,5 г (89,7%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония. Найдено %: С 57,15; Н 10,00; Р 6,80; Вг 19,47. $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{POBr}$. Вычислено %: С 58,01; Н 9,66; Р 7,88; Вг 20,35. В ИК спектре найдены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), двойной связи (1640 см^{-1}), незамещенной винильной группы (930, 980 и 3080 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки (1100—1230 см^{-1}).

Бромистый трибутил(1-этоксидиенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта А (2 г (0,01 моля) трибутилфосфина, 0,7 г (0,01 моля) этоксиацетилен) и 1,35 г (0,01 моля) 1-бром-2-бутена получено 3,6 г (88,4%) бромистого трибутил(1-этоксидиенил)фосфония. Найдено %: С 58,88; Н 10,00; Р 6,80; Вг 19,50. $C_{20}H_{40}POBr$. Вычислено %: С 58,96; Н 9,82; Р 7,61; Вг 19,65. В ИК спектре найдены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), замещенной двойной связи (1655 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки ($1100\text{—}1200\text{ см}^{-1}$).

Взаимодействие аддукта А с бромистым пропаргилом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта (2 г (0,01 моля) трибутилфосфина, 0,7 г (0,01 моля) этоксиацетилен) и 1,2 г (0,01 моля) бромистого пропаргила получено 3,5 г (89,51%) смеси бромистого трибутил(1-этоксидиенил)фосфония и бромистого трибутил(1-этоксидиенил)фосфония. Найдено %: С 59,60; Н 10,00; Р 8,00; Вг 21,05. $C_{19}H_{36}POBr$. Вычислено %: С 58,31; Н 9,20; Р 7,92; Вг 20,46. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), моно- и дизамещенных ацетиленовых групп ($2115, 2220\text{ см}^{-1}$) и эфирной группировки ($1100\text{—}1230\text{ см}^{-1}$).

Хлористый трибутил(1-этоксидиенил)фосфоний. Из аддукта А (1 г (0,005 моля) трибутилфосфина, 0,35 г (0,005 моля) этоксиацетилен) и 0,6 г (0,005 моля) хлористого бензила получено 1,6 г (80%) хлористого трибутил(1-этоксидиенил)фосфония. Найдено %: С 68,76; Н 9,51; Р 7,11; Cl 8,10. $C_{23}H_{40}POCl$. Вычислено %: С 69,25; Н 10,03; Р 7,77; Cl 8,90. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для бензольного кольца (1590 см^{-1}), α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}) и С—О—С эфирной группировки ($1100\text{—}1230\text{ см}^{-1}$).

**ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱԿՈՔՍԻԱՑԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Ա. Մ. ԹԱՐԳՈՄՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ երրորդային ֆոսֆինները ակտիվացնում են 1-էթօքսի-2-բրօմօբուտենի և 1-էթօքսի-2-քլօրօբուտենի հետ փոխազդելիս առաջացնում են արգասիքներ, որոնք մի շարք էլեկտրոֆիլների հետ ռեակցիայի մեջ են մտնում իբրև β -ածխածնի ատոմի վրա բացասական լիցք կրող երկբևեռ միացություններ:

INTERACTION OF TERTIARY PHOSPHINES WITH
ALKOXYACETYLENES

A. M. TORGOMIAN, M. Zh. HOVAKIMIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that adducts are formed which further react as bipolar compounds, in which the negative charge is located on the β -carbon atom, when tertiary phosphines interact with alkoxyacetylenes. A few reactions of the obtained adducts have been realized with electrophilic reagents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. F. Arens, J. G. Bouman, Miss D. H. Koerts, Rec. trav. chim., 74, 1040 (1955).
2. H. Hoffmann, Chem. Ber., 94, 1331 (1961).
3. М. Л. Петров, В. Г. Салищев А. А. Петров, ЖОХ, 44, 2107 (1974).
4. А. М. Торгомян, Р. А. Хачатрян, М. Ж. Овакян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 596 (1974).

ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛОКИСЛОТ

XXX. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АМИНОЭФИРОВ
n-ОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

С. А. МИНАСЯН, Е. А. АРАКЕЛЯН, Э. А. МАРАШЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 18 I 1979.

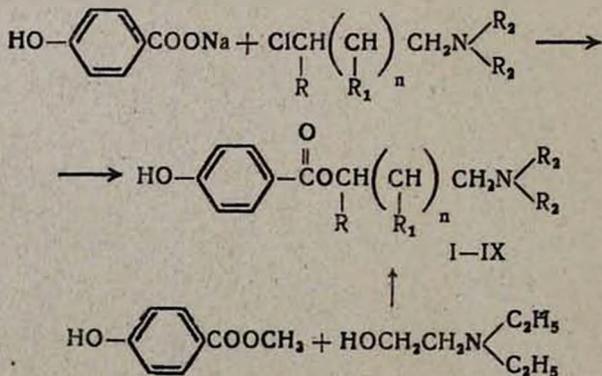
Взаимодействием натриевой соли *n*-оксисбензойной кислоты с диалкиламминоалкил-хлоридами получены аминоэфиры *n*-оксисбензойной кислоты. Изучена их коронарорасширяющая активность.

Табл. 1, библиографических ссылок 6.

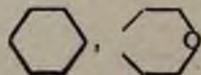
В продолжение исследований производных фенолоксилов, действующих на сердечно-сосудистую систему, нами предпринят синтез аминоэфиров *n*-оксисбензойной кислоты.

Аминоэфиры фенолоксилов [1, 2] из-за сложности синтеза и очень низких выходов конечных продуктов сравнительно мало изучены.

Разработанный нами метод синтеза отличается простотой и дает возможность получать аминоэфиры *n*-оксисбензойной кислоты с хорошими выходами. Сущность этого метода заключается в конденсации диалкиламинохлоридов с натриевой солью *n*-оксисбензойной кислоты в среде диметилформамида при 100—120°. Натриевая соль получается медленным добавлением эквимольного количества спиртового раствора этилата натрия к эфирному раствору *n*-оксисбензойной кислоты при 10—15°.



$n=0, 1$; R, R₁=H или CH₃; R₂=(CH₃)₂, (C₂H₅)₂,



На примере диэтиламиноэтилового эфира *p*-оксибензойной кислоты было показано, что этот аминоэфир можно получить и переэтерификацией метилового эфира *p*-оксибензойной кислоты диэтиламиноэтанолом. Физико-химические константы аминоэфира, полученного обоими способами, оказались идентичными и совпали с литературными [1, 2].

Диалкиламиноалкилхлориды синтезированы по известной в литературе методике [4] из соответствующих аминокспиртов. 3-Метил-4-*N*-диэтиламино-2-бутанол получен по методу [5], исключающему образование структурного изомера этого аминокспирта [6].

Индивидуальность аминоэфиров проверена ТСХ. Для IX обнаружить диастереоизомеры не удалось.

Масс-спектрометрическое изучение синтезированных аминоэфиров показало, что основные пики во всех спектрах обусловлены аммониевыми

ионами $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_2}{\text{N}^+}}$ [m/e 86 при $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$; m/e 98 при $(\text{R}_2)_2=$

$-(\text{CH}_2)_3-$; m/e 100 при $(\text{R}_2)_2=-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$], которые образуются при разрыве $\alpha\text{-C}-\text{C}$ связи по отношению к азоту. Во всех спектрах прослеживается также довольно интенсивный пик $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\overset{\text{O}^+}{\text{O}}$ иона с m/e 121. Пики молекулярных ионов составляют 30—50% от интенсивности максимального пика, что говорит о сравнительно с аминоэфирами другого класса [7] высокой устойчивости молекул под действием электронного удара.

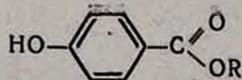
В ИК спектрах I—IX наблюдается очень широкая полоса поглощения (3050—3600 cm^{-1}) фенольного гидроксила с небольшим плечом около 3400—3440 cm^{-1} , карбонильная же группа обнаруживает интенсивное поглощение с максимумом в области 1710—1720 cm^{-1} .

Изучалось действие синтезированных аминоэфиров на коронарное кровообращение у наркотизированных уретаном с хлоралозой кошек [8]. Исследования показали, что цитраты IV, VII в дозе 0,1 мг/кг веса животного при внутривенном введении увеличивают отток крови из коронарного синуса на 28%, а в дозе 1 мг/кг —на 33%. Со стороны артериального давления прессорного и депрессорного действия не наблюдалось. Остальные представители этого ряда в дозах 0,1 и 1 мг/кг веса не оказывают коронарорасширяющего действия.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, масс-спектры—на приборе MX-1303. ТСХ проводилась на силуфолу UV-254 в системе бутанол—уксусная кислота—вода, 5 : 2 : 3. Проявление парами йода.

Натриевая соль p-оксибензойной кислоты. К 13,8 г (0,1 моля) *p*-оксибензойной кислоты, растворенной в 200 мл абс. эфира, при 10—15° и интенсивном перемешивании медленно прикапывают раствор, приго-



Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °С (т. кип., °С/мм)	R _f	А н а л и з, %						Т. пл. солей, °С	
					С		Н		N		гидро- хлорид	цитрат
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		
I	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	50	136—137	0,54	63,50	63,10	7,47	7,22	6,60	6,69	146—148*	65—67
II	CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	50	82—83 (170—175/0,3)	0,56	65,64	65,78	8,22	8,07	5,90	5,90	179—181**	137—138
III	CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	75	108—110	0,50	66,58	66,90	8,55	8,42	5,82	5,57	133—135	—
IV	CH ₂ CH ₂ N 	56	165—167	0,51	67,37	67,44	7,86	7,52	5,36	5,61	198—199	78—79
V	CH ₂ CH ₂ N 	48	135—137	0,58	62,43	62,13	6,66	6,82	5,91	5,57	190—191	83—85
VI	CH ₂ CH ₂ CH ₂ N 	51	153—155	0,57	68,61	68,41	8,22	8,04	5,08	5,32	188—190	50—51
VII	CH ₂ CH ₂ CH ₂ N 	40	163—165	0,52	63,58	63,38	7,00	7,22	5,32	5,28	204—205	64—65
VIII	CHCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	54	(177—179/1)	0,55	68,34	68,08	8,53	8,73	5,32	5,24	53—56	54—56
IX	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	68	(190—192/1)	0,53	69,49	69,78	9,08	9,07	5,27	5,01	149—151	—

* Т. пл. 140—142°С [2]. ** Т. пл. 183°С [1].

товленный из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия в 50 мл абс. этилового спирта. После добавления алкоголя реакцию смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2—3 час. Затем образовавшуюся натриевую соль отфильтровывают, промывают на фильтре абс. эфиром 3×20 мл и сушат. Выход 14,6 г (91,2%). Найдено %: Na 14,11. $C_7H_5O_3Na$. Вычислено %: Na 14,36.

Аминоэфиры п-оксибензойной кислоты (I—IX). К 0,03 моля натривой соли п-оксибензойной кислоты, растворенной в 50 мл диметилформамида, прибавляют 0,033 моля соответствующего аминоалкилхлорида и перемешивают 4—5 час. при 100—120°. Затем отфильтровывают образовавшийся хлорид натрия. Из фильтрата в вакууме водоструйного насоса отгоняют диметилформамид. К остатку добавляют 100 мл холодной воды. Образовавшиеся кристаллы перекристаллизовывают из ацетона или спирта. Некристаллические аминоэфиры экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме (табл.).

Диэтиламиноэтиловый эфир п-оксибензойной кислоты II. В колбе, соединенной с нисходящим холодильником, смешивают 7,60 г (0,05 моля) метилового эфира п-оксибензойной кислоты с 23,4 г (0,2 моля) диэтиламиноэтанола и в вакууме 50—60 мм нагревают при 100—120°. В течение часа отгоняется почти весь образовавшийся метиловый спирт. Нагревание продолжают еще 3 часа, затем избыток диэтиламиноэтанола отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме. Выход 2,4 г (20,2%), т. кип. 130—135°/0,3 мм, R_f 0,56. Найдено %: C 66,07; H 8,24; N 5,63. $C_{13}H_{19}NO_3$. Вычислено %: C 65,78; H 8,07; N 5,90.

ՅԵՆՈՒԱԲՔՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXX. պ-ՕՔՍԻԲԵՆՉՈՅԱԿԱՆ ԲՔՈՒՆԵՐԻ ԱՄԻՆԱԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՅԱՐԿԱԿՈՂՈՂԻՎԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Ա. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Ե. Ա. ԱՌԱԲԵԼՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԱՇՅԱՆ Լ Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

պ-Օքսիբենզոյական թթվի նատրիումական աղի և դիալկիլամինոալկիլ-քլորիդների փոխազդեցութիւնը սինթեզով եւ պ-օքսիբենզոյական թթվի ամինաէսթերներ: Ուսումնասիրված է վերջիններիս ազդեցությունը սիրտ-անոթային համակարգի վրա:

PHENOLIC ACIDS DERIVATIVES

XXX. SOME AMINOESTERS OF *p*-HYDROXYBENZOIC ACID

S. A. MINASSIAN, E. A. ARAKELIAN, E. A. MARASHIAN
and E. A. MARKARIAN

Several aminoesters of hydroxybenzoic acid have been prepared by the interaction of the sodium salts of *p*-hydroxybenzoic acid with various dialkylaminoalkyl chlorides with the purpose of studying their influence upon the cardio-vascular system.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Rohmann, B. Scheurle, Arch. Pharm., 274, 110 (1936).
2. H. Vanderhaeghe, J. Pharm. and Pharmacol., 6, 55 (1954).
3. Англ. пат., 487, 824, 1938; [С. А., 33, p 173³].
4. Francisco Giral, Maria Luisa Cascajares. Ciencia (Мех.), 5, 105 (1944); [С. А., 41, 4891 (1947)].
5. Э. А. Маркарян, М. Т. Григорян, В. М. Назарян, Авт. свид. СССР № 522175, Бюлл. изобр. № 27 (1976).
6. Э. А. Маркарян, М. Т. Григорян, Р. А. Александян, Э. М. Оганесян, Арм. хим. ж., 24, 213 (1972).
7. Р. Т. Григорян, В. Т. Заикин, К. А. Татевосян, Р. А. Куроян, Арм. хим. ж., 30, 788 (1977).
8. А. В. Каверина, Фармакол. и токсикол., 21, 38 (1958).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XLIV. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ γ -ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ
 ВТОРИЧНЫХ И ТРЕТИЧНЫХ α -КЕТОСПИРТОВ
 С АЛИФАТИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Р. Г. НАЗАРЯН, А. С. ГАПОЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 XI 1978

Изучено взаимодействие ацилоинов и третичных α -кетоспиртов с эфирами и хлорангидридами алифатических кислот в присутствии основных агентов.

Показано, что полученные кетоэфиры в присутствии поташа и этилата натрия циклизуются с образованием соответствующих $\alpha, \beta, \gamma, \gamma$ -тетраалкил- и α, β, γ -триалкил- $\Delta^{\alpha, \beta}$ -бутенолидов с выходами 50—70%.

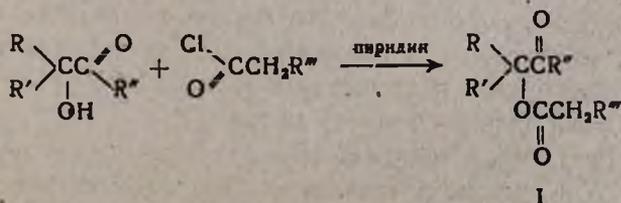
Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

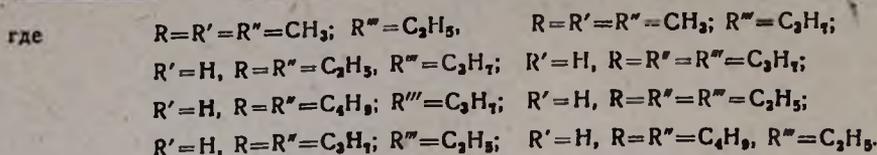
Ранее был разработан простой и удобный метод синтеза ненасыщенных γ -лактонов с функциональными заместителями в положении 3 — конденсацией α -кетоспиртов со сложными эфирами, содержащими активные метиленовые группы [1—5].

Установлено [2], что процессу лактонизации предшествует реакция переэтерификации с образованием промежуточных кетоэфиров, легко подвергающихся внутримолекулярной циклической конденсации.

В настоящей работе нами изучена реакция ацилоинов и третичных α -кетоспиртов с эфирами и хлорангидридами алифатических кислот и циклизация полученных кетоэфиров в присутствии различных основных катализаторов. Поскольку при этом гладко образуются соответствующие сложные эфиры, надо полагать, что в принятых условиях они будут циклизироваться в ненасыщенные лактоны.

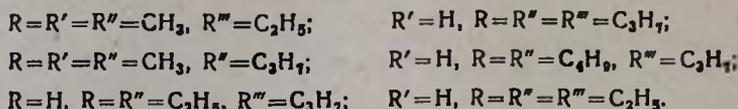
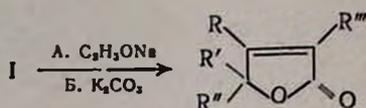
Показано, что взаимодействие ацилоинов и третичных α -кетоспиртов с хлорангидридами алифатических кислот в присутствии пиридина при 50° в течение 1 часа приводит к ожидаемым промежуточным кетоэфирам с хорошими выходами.





Строение полученных кетоэфиров установлено данными ИК спектроскопии.

Показано, что промежуточные кетоэфиры под действием щелочных катализаторов—этилата натрия и поташа, легко циклизуются в $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -тетраалкил- и α,β,γ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды с выходами 50—70% (табл. 1).



Начиная с капроновой кислоты указанная циклизация не протекает. Кетоэфиры в условиях реакции легче подвергаются гидролизу с образованием исходных кетоспиртов и алифатических кислот, чем циклизации.

В присутствии слабых оснований и кислых катализаторов циклизация вовсе не протекает. Некоторые из этих лактонов были синтезированы ранее путем конденсации α -кетоспиртов с алкилзамещенными малоновыми [6] и ацетоуксусными [7] эфирами в присутствии поташа. Константы веществ полностью совпали.

Экспериментальная часть

Исходные вещества получены по известным методикам [8, 9]. Чистота полученных продуктов контролировалась методом ТСХ на окиси алюминия, растворитель эфир-гексан, 7:3.

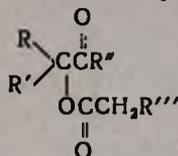
Конденсация ацилоинов и третичных α -кетоспиртов с хлорангидридами алифатических кислот. К смеси 0,1 моля хлорангидрида кислоты, 0,1 моля ацилоина или третичного α -кетоспирта при перемешивании по каплям добавляют раствор 7 мл пиридина и 7 мл бензола и нагревают при 50° в течение 1 часа. Затем фильтруют, удаляют растворители, остаток перегоняют в вакууме. Выходы, физико-химические константы и данные анализа полученных промежуточных кетоэфиров приведены в табл. 1. Найдены полосы поглощения в области 1745—1750 cm^{-1} , характерные для С=О группы сложного эфира.

Конденсация диметилацетилкарбинола с этиловым эфиром масляной кислоты. А. К раствору этилата натрия из 1 г натрия и 50 мл абс. этанола добавляют 0,1 моля диметилацетилкарбинола и 0,1 моля эти-

лового эфира масляной кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 13—15 час. Спирт отгоняют, остаток подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1), экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,1 г (13,6%) α -этил- β,γ,γ -триметил- $\Delta^{2,3}$ -бутенолида (табл. 2).

Таблица 1

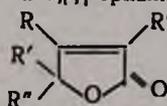
Сложные эфиры ацилоина и диметилацетилкарбинола и алифатических кислот



R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
							С	Н	С	Н
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	70,2	47—48/1	1,4270	62,65	9,09	62,79	9,30
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	59,6	75—76/1,5	1,4280	64,25	9,55	64,51	9,67
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	51,6	90—91/1,5	1,4340	65,75	9,95	66,00	10,00
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	56,5	98—100/1,5	1,4390	66,35	9,67	66,66	10,00
C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	59,0	102—103/1,5	1,4380	68,25	10,50	68,41	10,52
C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	50,0	124—126/1,5	1,4420	70,24	10,50	70,31	10,93
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	46,0	67—69/1	1,4340	64,15	9,65	64,51	9,73
C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	54,6	97—100/1,5	1,4360	66,90	10,20	67,28	10,26
C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	53,7	104—106/1,5	1,4380	69,30	10,50	69,42	10,74

Таблица

$\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -Тетраалкил- и α,β,γ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды



R	R'	R''	R'''	Выход, %		Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
				метод А	метод Б			С	Н	С	Н
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	13,6	18,1	79,5—80,5/1	1,4600	70,10	10,00	70,10	9,69
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	70,2	47,0	79,5—80,5/1	1,4600	70,10	10,00	70,10	9,69
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	49,0	44,4	83—84/1	1,4620	71,10	9,50	71,42	9,52
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	64,4	54,5	87—88/1	1,4640	72,30	9,60	72,52	9,89
C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	58,7	50,2	112—113/1,5	1,4590	74,10	10,20	74,29	10,48
C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	54,3	45,4	119—122/1,5	1,4570	75,30	10,50	75,63	10,92
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	55,0	50,6	89—90/1,5	1,4670	71,20	9,50	71,42	9,52

Б. Смесь 0,1 моля этилового эфира масляной кислоты, 0,1 моля диметилацетилкарбинола и 0,1 моля безводного поташа нагревают при 200—220° 10—15 час. Затем смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,8 г (18,1%) α -этил- β,γ,γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида с т. кип. 97,8°/2 мм, n_D^{20} 1,4640 (табл. 2). ИК спектры, cm^{-1} : 1750—1760 (C=O для пятичл. лакт. кольца), 1680—1688 (C=C).

Внутримолекулярная циклизация кетозэфиров. А. К раствору 0,2 г натрия в 5 мл абс. этанола добавляют 0,02 моля соответствующего кетозэфира. Реакционную массу нагревают на кипящей водяной бане 10—15 час., отгоняют спирт, остаток подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы α -алкил- β,γ,γ -триметил- и α,β,γ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов по этому методу приведены в табл. 2.

Б. Смесь 0,1 моля кетозэфира, 0,1 моля поташа перемешивают 10—15 час. при 200—210°. После обработки реакционной массы получают α -алкил- β,γ,γ -триметил и α,β,γ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды (табл. 2).

ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XLIV. ԱՅԻՈՒՆՆԵՐԻ, ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ α -ԿԵՏՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ԱԼԻՖԱՏԻԿ ԲԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍՄԱՍԻ ՏԵՂԱԿԱՎԱՍԾ γ -ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵՑ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Բ. Գ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ, Հ. Ս. ԳԱՊՈՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ացիլոինների և երրորդային α -կետոսպիրտների փոխազդեցությունը ալիֆատիկ բթունների էսթերների և քլորանհիդրիդների հետ: Ցույց է տրված, որ ռեակցիան ընթանում է միջանկյալ կետոէսթերների առաջացմամբ: Վերջիններս հեշտությամբ ցիկլացվում են ինչպես նատրիումի էթիլատի, այնպես էլ պոտաշի ներկայությամբ, առաջացնելով համապատասխան $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -տետրաալկիլ և α,β,γ -տրիալկիլ- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -բուտենոլիդներ 50—70% ելքով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

XLIV. SYNTHESIS OF γ -LACTONES BY CONDENSATION OF ACYLOINS, TERTIARY α -KETOALCOHOLS AND ESTERS OF ALIPHATIC ACIDS

A. A. AVETISSIAN, R. G. NAZARIAN, H. S. GAPOYAN
and M. T. DANGHIAN

The interaction of acyloins and tertiary α -ketoalcohols with esters of aliphatic acids and acid chlorides and the cyclization of the interme-

diate ketoesters in the presence of basic agents have been investigated. It has been shown that ketoesters easily cyclized in the presence of sodium ethoxide or potassium carbonate forming the corresponding $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetraalkyl and α,β,γ -trialkyl- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolides in 50—70% yields.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
2. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 7, 964 (1971).
4. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
5. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, Г. Е. Татевосян, ЖОрХ, 8, 876 (1972).
6. А. А. Аветисян, Р. Г. Назарян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 31 506 (1978).
7. А. А. Аветисян, Р. Г. Назарян, М. Т. Дангян Арм. хим. ж., 31, 665 (1978).
8. Н. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 195.
9. Органические реакции, том 4, стр. 215.

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

XV. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ N-АРИЛАЛКИЛ(ИЛИ АЛКИЛ)-6,7-ДИМЕТОКСИ-4,4-ДИЭТИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ

А. С. АВЕТИСЯН, О. М. АВАҚЯН, А. В. ПОГОСЯН и Э. А. МАРҚАРЯН

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

Поступило 18 I 1979

Взаимодействием 6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (II), полученного конденсацией 2-(3,4-диметоксифенил)-2-этилбутиламина (I) с формалином по Пяктэ-Шпенглеру, с хлорангидридами арилалкил(или арил)карбоновых кислот получены амиды IV—VII. Последние восстановлены алюмогидридом лития до аминов VIII—XI. Двумя различными способами получен 6,7-диметокси-4,4-диэтил-2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (III). Изучена симпатолитическая и адrenoблокирующая активность полученных соединений.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

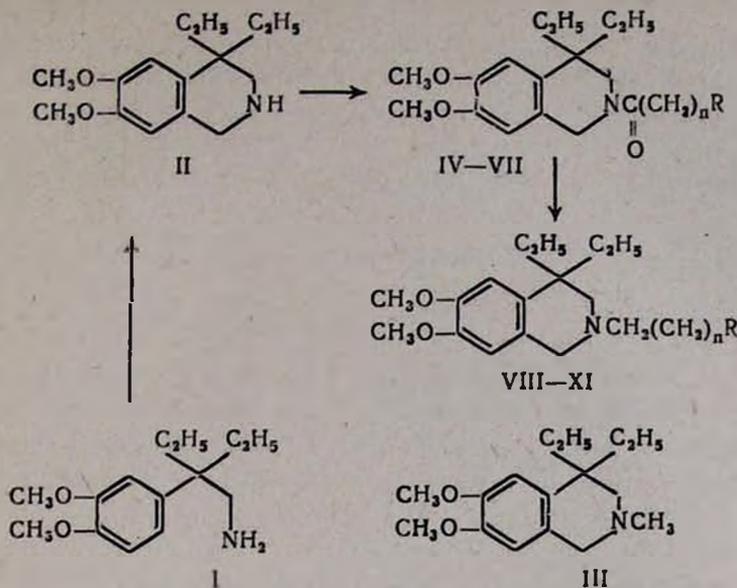
В ранее опубликованных работах в области изохинолиновых систем было показано, что 2,4,6,7-замещенные изохинолины с диметильными, спироциклопентильным и спироциклогексильным заместителями в четвертом положении представляют определенный интерес с фармакологической точки зрения [1—3]. В связи с этим было интересно проследить за биологической активностью новых, практически не изученных производных изохинолина, имеющих два этильных заместителя в четвертом положении [4].

Синтез осуществлен по схеме (см. на стр. 305).

Исходным продуктом служил 6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (II), полученный конденсацией 2-(3,4-диметоксифенил)-2-этилбутиламина (I) [5] с формалином по Пяктэ-Шпенглеру.

В ИК спектре II имеется интенсивная полоса поглощения вторичного амина в области 3300 см^{-1} . ПМР спектр показал наличие двух ароматических протонов в виде синглетов при 6,43 и 6,72 м. д., а также характерные химические сдвиги протонов остальных функциональных групп. В масс-спектре этого же соединения максимальным является пик молекулярного иона 249 (M^+).

Далее II конденсировался с хлорангидридами замещенных ароматических кислот с получением амидов IV—VII. В ИК спектре последних имеется интенсивная полоса поглощения, характерная для >C=O группы в области $1630\text{—}1635 \text{ см}^{-1}$.



IV, VIII, $n=0$, $R=C_6H_2(OCH_3)_3$;

V, IX, $n=1$, $R=C_6H_2(OCH_3)_3$;

VI, X, $n=1$, $R=(C_6H_5)_2CH$;

VII, XI, $n=1$, $R=o-OH(C_6H_4)C_6H_5$.

Амиды IV—VII в дальнейшем восстановлены АГЛ в эфирном растворе до соответствующих аминов VIII—XI, которые охарактеризованы в виде гидрохлоридов, т. к. маслообразные основания при перегонке разлагаются.

Синтез же N-метильного производного III осуществлен двумя путями: взаимодействием II с параформальдегидом и муравьиной кислотой [6], а также с йодистым метилом. Проведенные опыты показали, что первый способ предпочтительнее, т. к. обеспечивает более высокий выход. В ИК спектре полученного соединения отсутствовала полоса поглощения, характерная для NH группы.

Чистота и индивидуальность всех полученных соединений контролировалась ТСХ и БХ.

Действие полученных веществ на симпатические нервные волокна и адренорецепторы изучали в опытах на изолированном семявыводящем протоке крысы [7]. О симпатолитической и адреноблокирующей активности судили по уменьшению сокращений органа в процентах к контролю, вызванному трансмуральным электрическим раздражением и адреналином в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ г/мл. Действие каждого препарата проверялось в опытах на четырех протоках в конечной концентрации 0,05 мкмоль/мл. В качестве контроля служили известные симпатолитики—орнид и октатенсин.

Гидрохлориды III, VIII—XI (табл.) проявляют умеренное и кратковременное блокирующее действие на симпатические нервные волокна (40—70%, 10—60 мин.). Исключение составляет гидрохлорид 6,7-диметокси-4,4-диэтил-2-(3,3-дифенилпропил) - 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина

(X), который по симпатолитической активности превосходит орнид и равен октатенсину. Однако следует отметить, что в противоположность последним X обладает не адреномиметическим, а адренолитическим действием, которое к тому же не так сильно выражено: через 10 мин. 30% ($-9,1 \div 81,1$), через 60 мин. 54% ($-21,3 \div 86,7$).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на спектрометре «Varian 60A» с внутренним эталоном ТМС в растворе CDCl_3 , масс-спектр—на спектрометре MX-1303. ТСХ проведена на закрепленном слое окиси алюминия II степени активности, подвижная фаза бензол—ацетон (1 : 1), БХ проведена на бумаге марки «С», подвижная фаза бутанол—уксусная кислота—вода (4 : 1 : 5).

6,7-Диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (II). Получили по [8] конденсацией 23,7 г (0,1 моля) амина I с 12,8 мл 20% формалина. Выход 16,1 г (64,6%), т. пл. 48—51° (из эфира). Найдено %: С 72,01; Н 9,53; N 5,83. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 72,29; Н 9,23; N 5,62. Т. пл. гидрохлорида 184—185° (из спирта). БХ, R_f 0,55. Масс-спектр: 249 (M^+), 234 ($M^+ - \text{CH}_3$), 220 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 192 ($M^+ - \text{HCN} - \text{CH}_2\text{O}$). ПМР спектр, м. д.: 6,43 (аром. 1H) с, 6,72 (аром. 1H) с, 2,41 (NH) с,

0,81—1,39 ($\text{CH}_2 - \overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$, 6H) м, 1,4—2 ($-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$, 4H) м.

N-Арил(или арилалкил)карбонил-6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины (IV—VII, табл.). Получили конденсацией эквивалентных количеств амина II с хлорангидридами ароматических кислот в присутствии пиридина в бензольном растворе по [1]. Полученные амиды перекристаллизовали из смеси ацетон—эфир (1 : 2). ТСХ, R_f 0,78 ÷ 0,74.

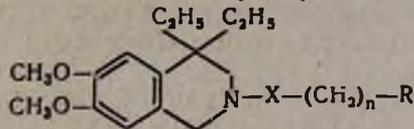
Гидрохлориды N-аралкил(или арил)-6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (VIII—XI, табл.). Раствор 0,01 моля амида IV—VII в 20 мл тетрагидрофурана прибавляли к раствору 1,17 г (0,03 моля) АГЛ в 50 мл абс. эфира. Реакционную смесь кипятили 12 час., затем прикапали 5 мл 10% раствора гидроокиси натрия при охлаждении ледяной водой и высушили над серноокислым натрием. Растворитель отогнали, остаток растворили в 50 мл абс. эфира и действием эфирного раствора хлористого водорода получили гидрохлорид, который перекристаллизовали из смеси спирт—эфир (5 : 1). БХ, R_f 0,47 ÷ 0,58. ИК спектр, см^{-1} : 1590, 1525 (C=C аром).

Гидрохлорид 6,7-диметокси-4,4-диэтил-2-метил-1,1,2,4-тетрагидроизохинолина (III, табл.). А. Смесь 1,2 г (0,04 моля) параформальдегида, 5 г (0,1 моля) муравьиной кислоты нагревали на водяной бане до 80° и при этой температуре при эффективном перемешивании добавляли 2,49 г (0,01 моля) основания II, смесь перемешивали еще 10 мин., охлаждали, подщелачивали 10% раствором карбоната натрия до ще-

лочной реакции по лакмусу, экстрагировали бензолом (2×30 мл). Бензольные вытяжки промывали водой и высушили над сернокислым натрием. Растворитель отогнали, остаток растворили в абс. эфире и получили гидрохлорид, который перекристаллизовывали из абс. спирта, т. пл. 209—210°.

Таблица

Амиды IV—VII и гидрохлориды III—XI



Соединение	X	n	R	Выход, %	Т. пл., °C	N, %		Cl, %	
						найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
IV	C=O	0	3,4,5-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₃	92,4	85—86	3,24	3,16	—	—
V	C=O	1	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	92,2	144—145	3,44 ^a	3,27	—	—
VI	C=O	1	(C ₆ H ₅) ₂ CH	95,1	55—56	2,67	3,06	—	—
VII	C=O	1	o-OH(C ₆ H ₄)C ₆ H ₅	86,4	70—71 ^b	3,10	2,98	—	—
III	CH ₂	0	H	85,6	209—210	5,01 ^b	4,66	12,03	11,82
VIII	CH ₂	0	3,4,5-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₃	70,2	г	3,25	3,02	7,71	7,60
IX	CH ₂	1	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	65,4	181—182	3,31	3,11	8,19	7,89
X	CH ₂	1	(C ₆ H ₅) ₂ CH	95,2	86—87	3,33	2,91	7,38	7,38
XI	CH ₂	1	o-OH(C ₆ H ₄)C ₆ H ₅	75,4	124—125	2,86	2,84	7,30	7,14

а. Из петролейного эфира, б. Найдено %: С 70,00; Н 7,43. Вычислено %: С 70,25; Н 7,72, в. Найдено %: С 63,92; Н 8,21. Вычислено %: С 54,08; Н 8,40. г. Вещество маслообразно, пикрат имеет т. пл. 161—162°.

Б. Смесь 2,49 г (0,01 моля) основания II, 2,84 г (0,02 моля) йодистого метила в 100 мл абс. эфира оставили в темноте при комнатной температуре на 7 дней. Выпавшую в осадок соль растворили в 20 мл воды и подщелачивали при охлаждении 10% раствором гидроокиси натрия. Водный слой экстрагировали бензолом (2×30 мл) и экстракты высушили над сернокислым магнием. Растворитель отогнали, остаток растворили в абс. эфире и получили гидрохлорид. Т. пл. 209—210° (из спирта). БХ, R₁ 0,56.

ԻՋՈՔԻՆՈՒՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XV. ՈՐՈՇ N-ԱՐԻԱԿԻԼ(ԿԱՄ ԱԼԿԻԼ)-6,7-ԴԻՄԵԹՔՍՈՒ-4,4-ԴԻԷԹԻԼ-1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԶԻԲՈՒԶՈՔԻՆՈՒՆԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Զ. Մ. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ա. Վ. ԳՈՂՈՍՅԱՆ Լ Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Արիլալկիլ(կամ ալկիլ)կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդների և 6,7-դիմեթօքսի-4,4-դիէթիլ-1,2,3,4-տետրազիդրոիզոքինոլինի (II) փոխազդեցու-

Թյամբ ստացվել են IV—VII ամիդները: Վերջիններս լիթիումալյումինիում-հիդրիդով վերականգնվել են մինչև համապատասխան VIII—XI ամինների: Ուսումնասիրված են սինթեզված միացությունների սիմպատոլիտիկ և ադրենոլիտիկ հատկությունները:

ISOQUINOLINE DERIVATIVES

XV. SYNTHESIS OF SEVERAL N-ARYLALKYL(OR ALKYL)-6,7-DIMETHOXY-4,4-DIETHYL-1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINES

A. S. AVETISSIAN, H. M. AVAKIAN, A. V. POGHOSSIAN
and E. A. MARKARIAN

The amides IV—VII have been prepared by the interaction of aryl-alkyl(or alkyl)carboxylic acid chlorides with 6,7-dimethoxy-4,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (II). The latter compound was obtained condensing 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-ethylbutylamine (I) with formaline by the Pictet-Spengler method.

The synthesized amides have been reduced with lithium aluminum hydride to the amines VIII—XI.

6,7-Dimethoxy-4,4-diethyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (III) was obtained by two different methods.

The sympatholytic and adrenergic properties of the synthesized compounds have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, ХГС, 1972, 679.
2. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Арм. хим. ж., 27, 779 (1974).
3. J. Finkelstein, E. Chiang, A. Brossi, J. Med. Chem., 14, 584 (1971).
4. Пат. США № 3420818 (1967).
5. Пат. Франции, № 1343163 (1963); [С. А. 60, 14480 (1964)].
6. I. Knabe, I. Kubitz, Arch. Pharm., 298, 401 (1965).
7. О. М. Авакян, Биол. ж., Армении, 21, 6,8 (1968).
8. L. Helfer, Helv. chim. Acta, 27, 945 (1924).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

IX. СИНТЕЗ ИНДОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ФУРАНОВЫМ ЦИКЛОМ

Г. Е. ГАБРИЕЛЯН и Г. Л. ПАПАЯН

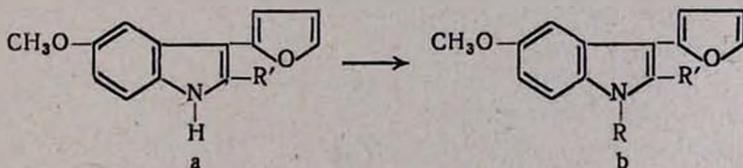
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 IV 1978

Получены замещенные по сложноэфирной и NH группам производные этилового эфира 5-метокси-3-(α -фурил)индол-2-карбоновой кислоты и ряд соединений по функциональным группам заместителей.

Табл. 1, библиографические ссылки 3.

В сообщении [1] нами было осуществлено замещение водорода пиррольного азота этилового эфира 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты бензильной группой с использованием в качестве катализатора сухого порошкообразного карбоната калия. В аналогичных условиях сложно построенные 3-замещенные производные не вступили в реакцию. Замещение водорода в этих соединениях было осуществлено нами с использованием амида натрия и гидроокиси калия.



I—XXI

На одном примере была показана также возможность введения более объемистой молекулы—хлорацетилтриптамида [2].

Экспериментальная часть

Этиловый эфир 1-карбоксиметил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (I). Бензольный раствор 5 г (0,017 моля) этилового эфира 3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (I) и 1 г (0,025 моля) амида натрия перемешивали 1 час, затем прибавляли бензольный раствор 1 г (0,01 моля) монохлоруксусной кислоты. Нагревали 12 час. Добавляли воду и экстрагировали бензолом. После отгонки раст-

ворителя остаток кристаллизовали петролейным эфиром. Выход 2 г (33,2%), т. пл. 222—225° (из ТГФ, абс. эфир-петр. эфир). Найдено %: С 63,03; Н 5,56; N 4,15. $C_{18}H_{17}NO_6$. Вычислено %: С 62,97; Н 4,95; N 4,08.

Этиловый эфир 1-хлорацетил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (II). Бензольный раствор 0,03 моля эфира и хлорангидрида монохлоруксусной кислоты в присутствии 0,04 моля амида натрия нагревали 18 час. при 70—80°. После удаления растворителя сырой продукт вводили в реакцию с диэтиламиноом.

Выход основания III 2 г (52,6%), т. пл. 129—130°. Найдено %: С 65,89; Н 7,16; N 6,68, $C_{22}H_{26}N_2O_5$. Вычислено %: С 66,33; Н 6,53; N 7,03.

Этиловый эфир 1-(β -цианэтил)-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (IV). Раствор 5 г (0,02 моля) эфира (I'), 2 г (0,03 моля) акрилонитрила и 0,11 г (0,005 моля) едкого кали в абс. бензоле перемешивали при комнатной температуре 14 час. После удаления растворителя остаток кристаллизовали петролейным эфиром. Т. пл. 219—220° (ТГФ-петролейный эфир). Выход 81,9%.

Этиловый эфир 1-[(индолил-3)этилкарбамоилметил]-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (V). Смесь 0,03 моля эфира и 0,03 моля хлорацетилтриптамида [2] в присутствии 0,04 моля амида натрия в сухом диоксане нагревали 14 час. После добавления воды, экстрагирования бензолом и отгонки растворителя вещество кристаллизовали растворением в сухом ТГФ и осаждением эфиром. Т. пл. 210—212°, выход 33—35%. Найдено %: С 68,85; Н 5,10 N 8,39. $C_{28}H_{27}N_3O_5$ Вычислено %: С 69,27 Н 5,56; N 8,66.

[(Индолил-3)этиламиноэтил]-2-оксиметил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол (VI). К эфирному раствору 0,07 моля АГЛ постепенно прибавляли 0,03 моля V в смеси сухого ТГФ и абс. бензола. Нагревали 14 час., разлагали водой. Эфирные экстракты высушили. После отгонки растворителей оставшееся масло кристаллизовали растворением в ТГФ и осаждением абс. эфиром. Т. пл. основания 131—133°, т. пл. оксалата 174—176°, выход 47,3%. Найдено %: С 67,32; Н 6,50; N 8,82; Cl 7,52. $C_{28}H_{28}N_3O_3Cl$. Вычислено %: С 67,02; Н 6,01; N 9,02; Cl 7,62.

В ИК спектре отсутствует область амидного карбоната, а в области 3200—3600 cm^{-1} имеется поглощение спиртовой гидроксильной группы.

1-(β -Карбоксиэтил)-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновая кислота (VII). Смесь 0,06 моля IV и 40% едкого натра нагревали 7 час. при 70—80°. Кислоту VII осадил действием соляной кислоты. Выход очищенной из 10% раствора едкого натра кислоты VII 41,6%. Т. пл. 278—280°. Найдено %: С 62,72; Н 5,32; N 5,03. $C_{17}H_{15}NO_6$. Вычислено %: С 62,00%; Н 4,55; N 4,25.

1-(γ -Аминопропил)-2-оксиметил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол (VIII). К эфирному раствору 0,01 моля АГЛ прикапывали раствор 0,006 моля IV в ТГФ. Нагревали 14 час. После разложения водой, экстракции эфиром и отгонки растворителя оставшееся масло закристаллизовали сме-

стью ТГФ-эфир. Выход VIII 45,6%, т. пл. основания 147—148°, т. пл. гидрхлорида 63—65°, гидрата 98—101°. R_f 0,50 (CHCl₃-спирт, 14 : 1) на окиси алюминия. ИК спектр: 3200—3500 см⁻¹ (спиртовый OH). Найдено %: N 8,84; Cl 9,91. C₁₇H₂₁N₂O₃Cl. Вычислено %: N 8,32; Cl 10,54. Найдено %: N 5,75; J 28,77. C₁₈H₂₃N₂O₃J. Вычислено %: N 6,33; J 28,73.

1-Бензил-2-оксиметил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол (IX). Раствор 0,01 моля этилового эфира 1-бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты [1] в сухом бензоле добавили к эфирному раствору 0,01 моля АГЛ. Нагревали 20 час., разлагали водой, кристаллизовали петролейным эфиром и эфиром. Выход 40,4%, т. пл. 129—131°. Найдено %: C 75,40; H 6,18; N 4,56. C₂₁H₁₉NO₃. Вычислено %: C 75,67; H 5,70; N 4,20.

2-Ацетоксиметил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол (X). Смесь 0,01 моля 2-оксиметил-3-(α -фурил)-5-метоксииндола [1] и 0,01 моля хлористого ацетила в абс. бензоле нагревали на водяной бане 14 час. После отгонки растворителя X кристаллизовали протиранием петролейным эфиром. Выход 45,4%, т. пл. 260—262° (бензол-петролейный эфир). Найдено %: C 68,05; H 5,60; N 4,61. C₁₅H₁₅NO₄. Вычислено %: C 67,36; H 5,26; N 4,91.

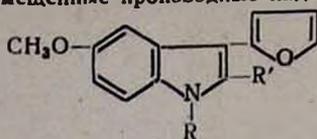
1-Бензил-2-ацетоксиметил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол (XI). Смесь 0,01 моля X и 0,01 моля хлористого бензила в присутствии 0,1 г амида натрия в 5 мл сухого бензола нагревали 14 час. Добавили воду и экстрагировали бензолом. После отгонки растворителя вещество закристаллизовали петролейным эфиром. Выход 50%, т. пл. 173—174°. Найдено %: C 74,02; H 6,06; N 3,47. C₂₃H₂₁NO₄. Вычислено %: C 73,60; H 5,60; N 3,73.

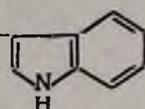
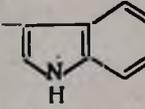
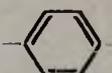
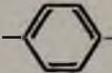
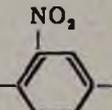
**n*-Толуолсульфогидразид-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XII)*. Смесь 0,01 моля гидразида 3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты [1] и 0,01 моля *n*-толуолсульфохлорида в сухом пиридине оставили при комнатной температуре на ночь. Затем смесь слили на ледяную воду. Осевшие кристаллы отфильтровали и высушили. Выход 48,3%, т. пл. 209—210° (ТГФ—вода).

**n*-Толуолсульфогидразид 1-бензил-3-(α -фурил)-3-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XIII)*. Аналогично с 57% выходом получено XIII, т. пл. 245—247° (пиридин, петролейный эфир). Найдено %: C 65,25; H 5,50; N 8,73; S 6,76. C₂₈H₂₅NO₅S. Вычислено %: C 65,24; H 4,85; N 8,15; S 6,21.

1-Бензил-2-формил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол (XIV). Смесь 0,01 моля XIII в этиленгликоле нагревали до 160° 5 мин., затем добавляли 0,01 моля безводного поташа и в течение 5 мин. поддерживали температуру в пределах 160°. После охлаждения смесь сливали на измельченный лед. Выделившийся осадок представляет не вошедший в реакцию сульфогидразид. При подкислении водного слоя выделяется *n*-толуолсульфокислота, которая отфильтровывается. Фильтрат экстрагировали бензолом, высушили. После отгонки растворителя остается маслообразная жидкость. Выход 45%. Найдено %: C 76,24; H 6,04; N 3,80. C₂₁H₁₇NO₃. Вычислено %: C 76,13; H 5,13; N 4,23.

Замещенные производные индола



№ соединения	R	R'
I	CH ₂ COOH	COOC ₂ H ₅
II	COCH ₂ Cl	.
III	COCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	.
IV	CH ₂ CH ₂ CN	.
V	CH ₂ CONHCH ₂ CH ₂ - 	.
VI	CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ - 	CH ₂ OH
VII	CH ₂ CH ₂ COOH	COOH
VIII	CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH ₂ OH
IX	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ OH
X	H	CH ₂ OCOCH ₃
XI	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ OCOCH ₃
XII	H	CONHNHSO ₂ -  -CH ₃
XIII	CH ₂ C ₆ H ₅	CONHNHSO ₂ -  -CH ₃
XIV	.	CHO
XV	.	CH=NNH- 
XVI	H	CH ₂ NHN=C(CH ₃) ₂
XVII	CH ₂ C ₆ H ₅	CONHN=C(CH ₃) ₂
XVIII	.	CH ₂ NHNH ₂
XIX	.	CONHN=CH- 
XX	.	COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ · H ₂ O
XXI	.	COOCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂

2,4-Динитрофенилгидразон 1-бензил-2-формил-3-(α -фурил)-5-метоксииндола (XV). Получен из 2,4-динитрофенилгидразона и XIV нагреванием в среде сухого диоксана. Т. пл. 183—189° (из ТГФ, эфир). Найдено %: N 13,85. $C_{27}H_{21}N_5O_6$. Вычислено %: N 13,65.

Изопропилгидразон гидразида 3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XVI). Смесь 0,02 моля гидразида 3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты [1], 50 мл сухого ацетона и 3 капли уксусной кислоты нагревали на водяной бане 14 час. После отгонки избытка ацетона вещество кристаллизовали добавлением абс. эфира. Выход 49,3% (из ТГФ, абс. эфир), т. пл. >330°. Найдено %: C 65,90; H 6,02; N 13,44. $C_{17}H_{17}N_3O_3$. Вычислено %: C 65,59; H 5,46; N 13,50.

Изопропилгидразон гидразида 1-бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XVII). Получили аналогично. Выход 45%, т. пл. 247—249° (из уксусной кислоты, абс. эфир). Найдено %: N 10,07. $C_{24}H_{23}N_3O_3$. Вычислено %: N 9,67.

1-Бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-метилгидразин (XVIII). К эфирному раствору 0,01 моля АГЛ прибавили 0,005 моля гидразида 1-бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (2') [1] в сухом ТГФ и нагревали 14 час. После разложения, экстракции, высушивания и отгонки растворителя остаток кристаллизовали добавлением петролейного эфира. Т. пл. 126—128° (ТГФ-петролейный эфир). Выход 41%, R_f 0,60 ($CHCl_3$: спирт, 9:1 на окиси алюминия). Гидрохлорид, т. пл. 243—245°. В ИК спектре отсутствует область амидного карбонила. Найдено %: C 72,79; H 6,08; N 11,93. $C_{21}H_{21}N_3O_3$. Вычислено %: C 72,62; H 6,05; N 12,10.

3-Пиридилформилгидразон гидразида 1-бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XIX). Смесь 0,01 моля гидразида (2') [1], 0,5 мл пиридил-3-альдегида и 2 капли уксусной кислоты в среде абс. бензола нагревали на водяной бане. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывали из смеси ацетон-абс. эфир. Выход 45,6%, т. пл. 247—251°. Т. пл. гидрохлорида 111—113°. Найдено %: C 70,87; H 4,56; N 9,89. $C_{27}H_{22}N_4O_3$. Вычислено %: C 70,89; H 4,59; N 10,00.

Гидрат β -диметиламиноэтилового эфира 1-бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XX). Смесь 0,01 моля 1-бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты и 0,01 моля β -диметиламиноэтанола в сухом толуоле нагревали 28 час. при 100—110°. После охлаждения XX кристаллизуется. Т. пл. 130—131° (диоксан-петролейный эфир). Выход 48%. Найдено %: C 69,20; H 6,20; N 6,85. $C_{25}H_{23}N_2O_5$. Вычислено %: C 68,80; H 6,42; N 6,42. Вещество растворимо в воде.

β -Диэтиламиноэтиловый эфир 1-бензил-3-(α -фурил)-5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XXI). Из 0,03 моля кислоты и 0,04 моля β -диэтиламиноэтанола по описанному выше способу с 66% выходом получен XXI. Т. пл. основания 158—160° (бензол-петролейный эфир), гидрохлорид 80—82° (неустойчив). Найдено %: C 72,41; H 6,99; N 5,61. $C_{27}H_{30}N_2O_4$. Вычислено %: C 72,64; H 6,72; N 6,27.

ԻՆԴՈՒԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

LX. ՖՈՒՐԱՆԻ ՕՂԱԿՈՎ ԻՆԴՈՒԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Ե. ԳԱՐՐԻԵԼՅԱՆ և Հ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ

Սինթեզվել են մի շարք 1-տեղակաված-3-(α -ֆուրիլ)-5-մեթօքսիինդոլ 2-կարբոնաթթվի էթիլէսթերներ և նրանց ածանցյալները: Ստացվել են համապատասխան ամինաէսթերները, սուլֆահիդրազիդները, հիդրազոնները, ֆորմիլ, նիտրիլ և թթվային խումբ պարունակող միացությունները:

INDOLE DERIVATIVES

LX. SYNTHESIS OF INDOLE COMPOUNDS WITH A FURAN RING

G. Ye. GABRIELIAN and H. L. PAPAYAN

A number of ethyl 1-substituted-3-(α -furyl)-5-methoxyindole-2-carboxylates and their derivatives have been synthesized.

The corresponding aminoesters, sulphohydrazides, hydrazones and compounds containing formyl, nitrile, and carboxylic groups have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Е. Габриелян, Г. Л. Папаян, Арм. хим. ж., 26, 768 (1973).
2. А. Л. Миджоян, Г. Л. Папаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 603 (1961).

3460. Спектр ПМР: 1,33 т (CH_2); 1,4 т (CH_2); 3,24 кв (CH_2); 4,34 кв (CH_2); 4,34 д ($\text{CH}=\text{}$); 6,1 м (NH); 6,7 д ($\text{NCH}=\text{}$). $J_{\text{CH}-\text{CH}} = 7,2 \text{ Гц}$; $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_2} = 7,2 \text{ Гц}$. Спектр ЯМР ^{19}F : $-3,4 \text{ с } [(\text{CH}_2)_2\text{C}]$.

Ацилимины I и V при длительном стоянии с диметилбензил- и диметилаллиламинами так же восстанавливаются до ацилиминов II и VI.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. З. В. Сафронова, Л. А. Симомян, Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979.
2. Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 722.
3. А. М. Платошкин, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 112.
4. Ю. А. Аронов, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1758.
5. Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, Л. А. Симомян, Р. Б. Минасян, И. Л. Кнунянц, ЖОХ, 37, 2476 (1967).
6. Е. П. Мочалина, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 926.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДВУХЛОРИСТОЙ СЕРЫ К ДИЭТИНИЛКЕТОНАМ

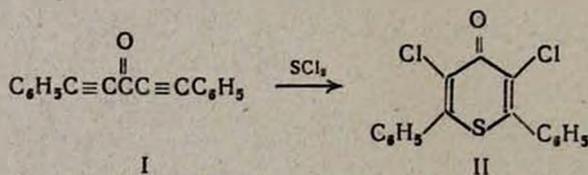
Н. М. МОРЛЯН, Э. Л. АБАГЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Ариянской СССР, Ереван
 Ереванский завод химических реактивов

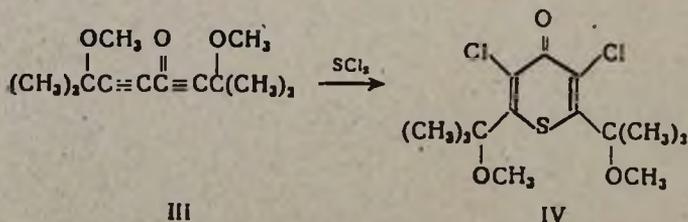
Поступило 30 V 1978

Реакции сульфенхлоридов с непредельными соединениями стали предметом интенсивного исследования. Это обусловлено не только тем, что серусодержащие органические электрофилы являются хорошими модельными соединениями для изучения механизма электрофильного присоединения, выявления природы промежуточных интермедиатов, расширения границы их применения в органическом синтезе, но и тем, что реакции на их основе приводят к практически ценным продуктам: инсектицидам, фунгицидам, бактерицидам и т. д. [1—7]. Несмотря на это, относительно присоединения двухцентровых электрофилов, генерируемых с разрывом сера-галоген связи, в литературе имеются скудные данные [8—11], что и побудило нас изучить взаимодействие двуххлористой серы с соединениями, содержащими активированные кратные связи.

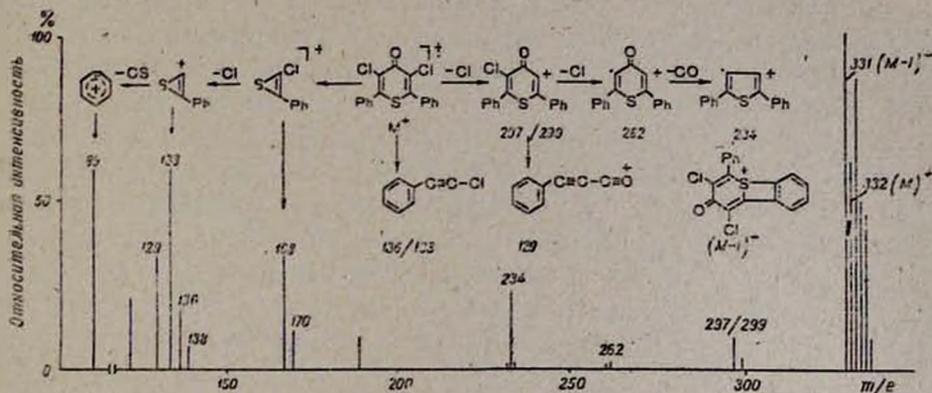
Оказалось, что двуххлористая сера в хлористом метиле хорошо присоединяется к 1,5-дифенил-2,4-пентадин-3-ону с образованием 3,5-дихлор-2,6-дифенилтиопирона-4.



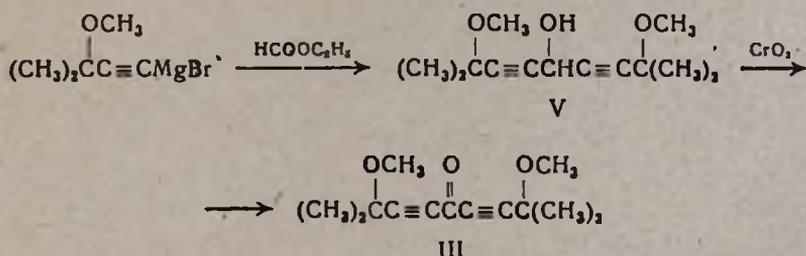
Аналогично протекает реакция двуххлористой серы с 2,8-диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-оном



Строение полученных соединений II и IV установлено на основании данных ИК и масс-спектров. Так, в ИК спектре соединения II обнаружены частоты, характерные для фенильной группы и сопряженной кратной связи при 1570, 1580 см^{-1} , а также сопряженного карбонила при 1660 см^{-1} . В масс-спектре II (рис.) присутствует интенсивный пик молекулярного иона, распад которого протекает достаточно селективно и приводит к образованию небольшого числа характеристических ионов, подтверждающих его строение. Соединение IV характеризовалось частотами сопряженной кратной связи при 1610 и карбонильной группы при 1660 см^{-1} .



Исходный кетон I получен по известной методике [12], а III — окислением неопределенного карбинола V хромовым ангидридом в уксусной кислоте по схеме



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, масс-спектр — на приборе МХ-1303 с прямым вводом вещества при 130° и энергии ионизации 30 эв.

3,5-Дихлор-2,6-дифенилтиопирон-4 (II). К раствору 3,7 г 1,5-дифенил-2,4-пентадин-3-она в 50 мл хлористого метилена при охлаждении (-10°) и перемешивании добавляли в течение 40 мин. раствор 1,7 г двухлористой серы в 20 мл хлористого метилена. Перемешивание продолжали при этой температуре 2 часа и при комнатной 3 часа. После этого отогнали растворитель, а остаток перекристаллизовали из хлоро-

форма. Получено 2,5 г (46,6%) 3,5-дихлор-2,6-дифенилтиопирона-4 с т. пл. 158—159°. Найдено %: S 9,58; Cl 21,40. $C_{17}H_{10}OSCl_2$. Вычислено %: S 9,61; Cl 21,32.

3,5-Дихлор-2,6-бис(диметилметоксиметил)тиопирон-4 (IV). Аналогично из 2,2 г 2,8-диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-она в 50 мл хлористого метилена и 1,0 г двухлористой серы в 20 мл хлористого метилена получено 1,6 г (49,2%) 3,5-дихлор-2,6-бис(диметилметоксиметил)тиопирона-4 с т. кип. 155°/3 мм, n_D^{20} 1,5350, d_4^{20} 1,2122. M_{R_D} 83,37, выч. 80,21. Найдено %: S 9,80; Cl 22,10. $C_{13}H_{18}OSCl_2$. Вычислено %: S 9,84; Cl 21,84.

2,8-Диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-ол (V). К раствору Гриньяра, полученному из 45 г метилового эфира диметилэтинилкарбинола [13], медленно при перемешивании прикапывали 17 г этилформиата так, чтобы раствор слегка кипел. После подачи этилформиата раствор кипятили 1 час. Затем продукт реакции гидролизovali 15% раствором соляной кислоты. Эфирный слой отделили, промыли водой до нейтральной реакции и высушили над сернокислым магнием. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовали из этанола. Получено 25 г (48,6%) 2,8-диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-ола с т. пл. 58,5—59,5°. Найдено %: C 69,52; H 8,80. Вычислено %: C 69,64; H 8,92. ИК спектр, cm^{-1} ; 2240 (тройная связь), 3360—3390 (гидроксильная группа).

2,8-Диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-он (III). К раствору 11,2 г 2,8-диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-ола в 15 мл уксусной кислоты при перемешивании и температуре, не превышающей 50°, прикапывали раствор 3,4 г хромового ангидрида в минимальном количестве воды (1,5 мл) и 5 мл уксусной кислоты. Перемешивание продолжали в течение 1 часа до установления комнатной температуры, затем реакционную массу вылили в 70 мл эфира, эфирный слой промыли водой до нейтральной реакции и высушили над хлористым кальцием. Растворитель отогнали, а остаток перегнали в вакууме. Получено 6,5 г (58,5%) 2,8-диметил-2,8-диметокси-3,6-нонадин-5-она с т. кип. 102—103°/1 мм, n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 0,9578. Найдено %: C 70,07; H 8,32. $C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 70,27; H 8,18. ИК спектр, cm^{-1} : 1650 (сопряженная карбонильная группа), 2225 (сопряженная тройная связь).

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Kharasch, Organic Sulfur Compounds., vol. 1, Pergamon Press, N. Y., 1961, p. 375.
2. W. H. Mueller, Angew. Chem., 81, 475 (1969); Angew. Chem., Internat. Ed., 8, 482 (1969).
3. E. Kuhle, Synthesis, 1970, 561; 1971, 563.
4. Сигэру Оае, Химия органических соединений серы, перевод с японского, изд. «Химия», М., 1975.
5. F. Freeman, Chem. Rev., 75, 439 (1975).
6. В. А. Смит, ЖВХО, 22, 300 (1977).

7. Л. П. Растейкене, Д. И. Грейчуте, М. Г. Линькова, И. Л. Кнунянц, Усп. хим., 46, 1041 (1977).
8. F. Lautenschlaeger, J. Org. Chem., 33, 2620 (1968).
9. Н. М. Морляк, Э. Л. Абабян, Л. Л. Никогосян, Арм. хим. ж., 29, 807 (1976).
10. П. С. Маковецкий, Е. Л. Мушкало, Научн. тр. Укр. СХА, 145, 121 (1975).
11. Ю. В. Пикшилингайте, Г. К. Красильникова, О. В. Кильдишева, тр. АН Лит. ССР, сер. Б, 1977, 31.
12. J. Chauveller, Ann. Chim., 3, 393 (1948).
13. G. F. Hennion, A. P. Boisselle, J. Org. Chem., 31, 2679 (1961).

УДК 547.752.

СИНТЕЗ 11-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-6а,11а-ПИПЕРИДИЛ-
 6аН, 11аН-бенз(а)КАРБАЗОЛА

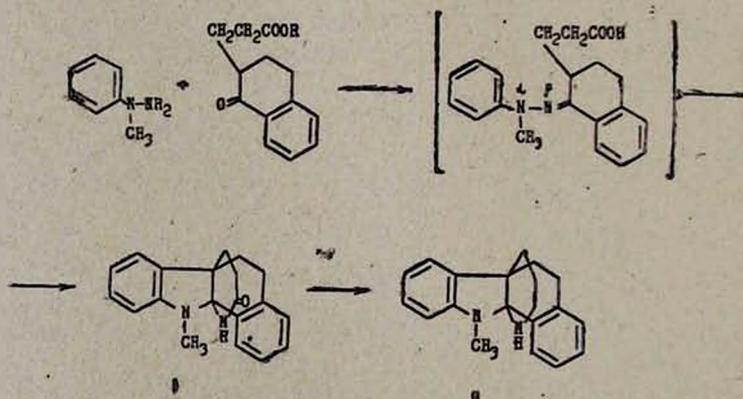
Д. А. АВАНЕСОВА и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 16 II 1979

Ранее сообщалось о реакции Фишера β-(1-кетотетралил-2)пропионовой кислоты с фенилгидразином, проводимой в 20% серной кислоте [1].

В настоящем сообщении описывается продукт конденсации β-(1-кетотетралил-2)пропионовой кислоты с α-метилфенилгидразином. Такая конденсация представляет интерес, т. к. в этом случае благодаря отсутствию при α-азоте атома водорода, а также присутствию β-карбоксильной группы рядом с кето-группой β-атом азота фенилгидразона не удаляется, как это происходит при классических синтезах Фишера, а сохраняется, образуя в молекуле новое лактамное кольцо [2]. Восстановлением лактама I алюмогидридом лития (АГЛ) в эфирном растворе получено основание II (схема). Строение полученных соединений доказано ИК и масс-спектрами.



Тетрациклические лактамы и основания аналогичного строения ранее синтезировались Фритцем с сотр. [3, 4], а также Грандбергом и Ивановой [5].

Экспериментальная часть

13-Оксо-11-метил-5,6-дигидро-11Н-6а, 11а-иминопропанобенз(а)карбазол (I). 5 г (0,04 моля) α -метилфенилгидразина с 8,68 г (0,04 моля) β -(3-кетотетралил-2)пропионовой кислоты нагревалось на водяной бане в течение 1 часа. Охлажденная смесь при растирании с метанолом закристаллизовывалась. Перекристаллизация из сухого эфира. Т. пл. 169—171°, выход 35,5%. Найдено %: С 77,90; Н 7,28; N 9,39; $C_{20}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 78,43; Н 7,18; N 9,11. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=O); 3320 (NH). Масс-спектр: m/e 306.

11-Метил-5,6-дигидро-6а,11а-пиперидил-6аН,11аН-бенз(а)карбазол (II). 2 г (0,006 моля) соединения I в 60 мл сухого эфира и 1 г (0,026 моля) АГЛ при перемешивании кипятились 6 час. После разложения водой эфирный раствор высушивался над сернокислым натрием. После отгонки эфира и перекристаллизации из метанола получено 1,9 г II. Т. пл. 119—121°. Выход 52,6%. Найдено %: С 82,47; Н 8,20; N 9,80. $C_{20}H_{24}N_2$. Вычислено %: С 82,19; Н 8,21; N 9,58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320—3340 (NH). Масс-спектр: m/e 292. Гидрохлорид осажден из эфирного раствора. Т. пл. 174—178°. Найдено %: Cl 11,20. Вычислено %: Cl 10,80.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Аванесова, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 27, 143 (1974).
2. С. Allen, С. V. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 65, 611 (1943).
3. Н. Fritz, O. Losacker, Ann., 709, 135 (1967).
4. Н. Fritz, O. Fisher, Tetrah., 20, 1737 (1964).
5. И. И. Грандберг, Г. А. Иванова, ХГС, 1970, 480.

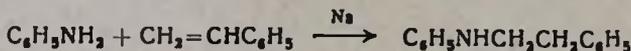
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КРАУН-ЭФИРОВ НА КАТАЛИЗИРУЕМОЕ
 НАТРИЕМ АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНА СТИРОЛОМ

Т. Р. АКОПЯН, Е. Г. ПАРОНИКЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН
 и А. Ц. МАЛХАСЯН

Институт тонкой органической химии
 им. А. Л. Мнджояна АН Армянской ССР, Ереван
 Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 10 VII 1978

Известно, что краун-эфиры вследствие своей способности образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов ускоряют реакции нуклеофильного присоединения [1—5]. Целью настоящей работы являлось на примере известного ранее [5] катализируемого натрием алкилирования анилина стиролом изучить влияние различных краун-эфиров на ход нуклеофильного присоединения к непредельным соединениям.



Как видно из данных таблицы, в присутствии добавок краун-эфиров—1,6,9,12,15,18,21-гептаоксациклотриэкоза-3-ин (1), 1,7,10,13,16-пентаокса-4-тиадифура(2,1,5-а,г; 2,1,5-ф,г)циклооктадека-9,17-дион (2), 1,7,10,13,16,19-гексаокса-4-тиадифура(2,1,5-а,и; 2,1,5-ф,г)циклогенэйкоза-9,20-дион (3), 1,7,10,13,16,19,22,25,28-нонаокса-4-тиадифура(2,1,5-а,з + 4; 2,1,5-ф,г)циклотриаконта-9,29-дион (4) и дибензо-18-краун-6 (15) — выход β-фенилэтиланилина увеличивается в 1,5 раза. Интересно отметить, что ранее при изучении влияния дибензо-18-крауна-6 на N-алкилирование 2-пирролидона стиролом в присутствии каталитических количеств натрия было найдено, что выход алкилированного продукта увеличивается в 2,5 раза [6]. Такое количественное различие, по-видимому, объясняется меньшей нуклеофильностью аниона, образовавшегося из 2-пирролидона, из-за чего он в большей степени подвергается воздействию краун-эфира.

Таблица

Катализатор	Выход продукта, %
—	13
1	21
2	21
3	20
4	19
5	15
6	13
7	13
8	13
9	13
10	9
11	8
12	7
13	7
14	7
15	22

Из данных таблицы также следует, что краун-эфиры—1,2,8,9-ди(3,6-диоксопиридазо)-1,2,8,9-тетрааза-5,12,15-триоксоциклогептадекан (5), (3,6-диоксопиридазо)-1,2-диаза-5,8-диоксоциклодекан (6), 1,7-диокса-4-триа-10(циклогексил)азадифуро(2,1,5-a,l; 2,1,5-f,g)циклододека-9,11-дион(7), 1,7,10,15-тетраокса-4-триадифуро(2,1,5-a,q; 2,1,5-f,g)циклогептадека-12-ин-9,16-дион(8) и 1,7,13-триокса-4,10,16-триадифуро(2,1,5-a,g; 2,1,5-f,g)циклооктадека-9,17-дион(9)—практически не влияют на реакцию. Применение же добавок 1,7-диоксо-4-триа-10,13-диазадифуро(2,1,5-a,o; 2,1,5-f,g)циклопентадека-9,14-диона(10), 1,7-диокса-4-триа-11,12-бензо-10,13-диазадифуро(2,1,5-a,o; 2,1,5-f,g)циклопентадека-9,14-диона(11), бис[5-(β -аминоэтилкарбамидо)фурфурил]сульфида(12), бис[5-(γ -гидроксипропилкарбамидо)фурфурил]сульфида(13) и 1,4,6,9-тетраокса12,15,18,21,24-пентаазадифуро(2,1,5-a,z; 2,1,5-i,j)циклогексакоза-11,25-диона(14) уменьшает выход β -фенилэтиланилина, что, по всей вероятности, можно объяснить наличием в структурах указанных соединений -CONH-группировок (а в случае бис[5-(γ -гидроксипропилкарбамидо)фурфурил]сульфида также и OH группы), из-за чего происходит металлирование подвижных атомов водорода, что, в свою очередь, приводит к уменьшению каталитических количеств основного агента—натрия.

Экспериментальная часть

Смесь 0,01 моля анилина, 0,01 моля стирола, 0,001 г-ат натрия, 0,001 моля краун-эфира, 0,025 г ингибитора полимеризации—неозона Д, в 1 мл диметилсульфоксида нагревали при 80° в течение 1 часа. Выходы β -фенилэтиланилина определены по данным ГЖХ (на приборе ЛХМ-8МД, неподвижная фаза—апиезон L 10% на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, размеры колонок—2000×3 мм, температура 250°).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., **89**, 7017 (1967).
2. C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, Angew. Chem. Int. Ed., **11**, 16 (1972).
3. А. Л. Курц, С. М. Сакембаева, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, ДАН СССР, **210**, 144 (1973).
4. H. Pleininger, H. P. Kraemer, Angew. Chem., **88**, 230 (1976).
5. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Е. А. Сарумян, Арм. хим. ж., **27**, 229 (1974).
6. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян И. П. Белецкая, ЖОрХ, **14**, 460 (1978).

ВЫДЕЛЕНИЕ *n*-ДИВИНИЛБЕНЗОЛА ИЗ ИЗОМЕРНЫХ
ДИВИНИЛ- И ЭТИЛВИНИЛБЕНЗОЛОВ

С. А. ВАРДАНЯН, С. П. БАРСАМЯН, Е. А. АРАРАТЯН и Д. А. ТОВМАСЯН

Ереванский физический институт

Поступило 20 IX 1978

n-Дивинилбензол (*n*-ДВБ) является важным сырьем в производстве высокомолекулярных соединений. Лабораторные способы его получения многостадийны [1]. В промышленном масштабе *n*-ДВБ получается каталитическим дегидрированием диэтилбензолов в смеси с *m*-ДВБ и изомерными этилвинилбензолами. Дивинилбензолы выделяются из этой смеси в виде медных комплексов. Существуют разные термические способы разложения медных комплексов дивинилбензолов. *n*-ДВБ выделяется [2] из комплекса разложением его при 80° в толуоле. Полученный при этом *n*-ДВБ (80—90% чистоты, с выходом 40—50%) далее подвергается фракционной перекристаллизации при 5° и доводится до 96,5% чистоты за счет резкого понижения выхода. Другой способ [3] основан на разной растворимости и устойчивости медных комплексов *n*- и *m*-ДВБ. Комплексы разлагаются паром при 95—110° в отсутствие кислорода. Дистиллят, состоящий из водного и органического слоев, вновь обрабатывается однохлористой медью при 20—25° и после разложения комплекса паром *n*-ДВБ получается с выходом 63% и т. пл. 20—25° [лит. данные, 36°C]. Описанные методы выделения *n*-ДВБ многостадийны, выход низкий и продукт получается не очень чистым.

В настоящей работе предлагается простой одностадийный способ выделения *n*-ДВБ из сложной углеводородной смеси с однохлористой медью при 45—50°. Выбранный температурный режим способствует исключительному образованию медного комплекса *n*-ДВБ. Термическое разложение комплекса проводится в диэтиленгликоле (75—88°/3—5 мм рт. ст.). Перегнанный *n*-ДВБ имеет т. пл. 36°, выход 78%. Предполагается, что диэтиленгликоль способствует связыванию кислорода однохлористой медью, образующейся в процессе разложения комплекса, и препятствует полимеризации *n*-ДВБ во время перегонки. Высокая степень чистоты *n*-ДВБ (99,5%) подтверждена хроматографически на приборе ЛХМ-8-МД.

Экспериментальная часть

Промышленная *n*-ДВБ-ная фракция, по данным ГЖХ, содержит: *n*-ДВБ—20%, *m*-ДВБ—34,6%, этилвинилбензолы—43,2%, диэтилбензолы—2,2%.

Растворяют 22 г (0,41 моля) хлористого аммония в 200 мл воды, добавляют 41 г (0,41 моля) свежеприготовленной мелкоизмельченной однохлористой меди, поддерживая температуру смеси в интервале 45—50°. После получения однородной густой массы приливают 300 мл *n*-дивинилбензольной фракции, содержащей 54 г (0,41 моля) *n*-ДВБ. Реакционную смесь перемешивают 40—50 мин. и для полного комплексобразования оставляют на 3—4 часа при той же температуре. Образовавшуюся густую массу фильтруют через плотный материал, промывают 1% раствором соляной кислоты, этанолом, эфиром. Получают 50 г медного комплекса *n*-ДВБ (выход 61%). Затем комплекс разлагают перегонкой в среде диэтиленгликоля при 75—88° и давлении 3—5 мм рт. ст. При этом выделившийся *n*-ДВБ плавится при 36°. Выход 78%. Отработанный диэтиленгликоль после отгонки *n*-ДВБ вновь можно регенерировать перегонкой в вакууме.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. С. Колесников, Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 204.
2. R. Wiley, J. Ilt, Y. Kamath, J. Polym. Sci., A-1, 1065 (1968); С. А. 68, 104632с.
3. Э. П. Гендриков, В. Д. Енальев, Г. В. Самойленко, Авт. свид. СССР 242883 кл. 12 19/01, МПК С07с, Бюлл. изобр. № 16.