

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Վ Ա Ն Կ Ո Լ Ս Գ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. ԻճԵԻԿյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մառտիրոսյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. ՏԵՐ-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),
А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Ֆիզիկական քիմիա

Մանրաշյան Ա. Ն., Աղիլխանյան Ջ. Մ. — Մակերեսի ազդեցութիւնը մեթանի ռադիացիոն-քիմիական օքսիդացման և քայքայման վրա 279

Անօրգանական քիմիա

Հովհաննիսյան Է. Բ., Կարախանյան Ա. Ս., Վարուժանյան Ա. Ա., Գաբրիելյան Ժ. Վ., Բանքարայան Շ. Ա. — Կվարցիտների վերամշակումը, ՀՍՍՀ-ի Ուրցի հանքավայրի կվարցիտների կառուցվածքի ուսումնասիրութիւնը 286

Օրգանական քիմիա

Գեորգյան Ա. Ա., Բոսյան Ս. Մ., Առաքելյան Ա. Ս., Վարդանյան Ս. Հ. — 1,3-Դիէն-ներով ջրօրացեաառների ալիլիացմամբ ալիլկարբոնիլների ստացման մասին 292

Գեորգյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ս., Դվարյան Նիկոլ Ա. Ի. — 4-Մեթիլենատարահիդրոպիրանին α-քլորեթիլների միացումը և ստացված արգասիքների դեհիդրոքլորացումը 296

Կուտոյան Ռ. Հ., Սեխյան Գ. Մ., Վարդանյան Ս. Հ. — Սպիրոտետրաէդրոպիրանոպիրոլիդինային շարքի գիտմիներ, ամինոամիդներ և ամինոէթարիլներ

Հովսեփյան Թ. Ռ., Ավետիսյան Ա. Խ., Ենգոյան Ա. Փ. — 3-(4-Մեթօքսիբենզիլ)-5-մեթիլպատո-1,2,4-արիտազոլի մեթիլման սեակցիայի ուսումնասիրութիւնը

Շահխարունի Ռ. Կ., Շիրոյան Յ. Ռ. — Ինզոլի ածանցյալները, LX. 11-Մեթօքսի-12-մեթիլ-1,2,3,4,6,7,2a,8,13b,13c-դեհիպիրոլիդոլ(3,2-8) քիմիոլիդիներ

Դուրգարյան Ա. Կ., Մելիք-Օհանջանյան Ա. Ս., Պողոսյան Ս. Հ., Արզանունց Է. Մ., Սարգսյան Ի. Ս., Ղազարյան Է. Վ. — Ինզոլի ածանցյալներ, LXIX. 1-Ձե-նիլ(ցիկլոհեքսենիլ) -1,2,3,4-տետրաբիզբո-5H-ինզոլո(2,3-с) ազպիներ և նրանց ոչ ցիկլիկ անալոգները սինթեզը 317

Դովլարյան Վ. Վ., Կոտանյան Գ. Ա., Առուրյան Մ. Մ. — Բացարաթթվի α-ցիան-ամինո-3,9,9-արիթլորէթիլամիդը և նրա մի քանի փոխարկումները 312

Մարոսյան Գ. Ս., Ջրադացայանյան Մ. Ա., Գեորգյան Ա. Ա. — Բուրոֆորմի ուսկ-ցիան ալդեհիդների և կետոնների հետ հեղուկ ածանիակի միջավայրում

Այվազյան Գ. Բ., Խալաթիսկի Ն. Ա., Հակոբյան Հ. Ա., Ռաշիդյան Լ. Գ., Օրդյան Մ. Բ., Բեռլին Ա. Ա. — Մետաղներ պարունակող էպօքսիդային նյութերի այրվողականութիւնը 327

Քիմիական օեխնոլոգիա

Բաղայան Վ. Ե., Սկրոչյան Ա. Լ., Խաչատրյան Ա. Ս., Դուրունց Դ. Գ., Առաքելով Գ. Գ. — Դեէթիլենզիլիզի մոնօվինիլ եթերի ստացման պրոցեսի հետազո-տութիւնները 335

Կտրն հազօրցումներ

Ավետիսյան Ա. Ա., Գասպարյան Բ. Կ., Ճանճապանյան Ա. Ն., Գանդյան Մ. Տ. — Հետազոտութիւններ չհազեցած լակտոնների քննադատումում, LXXX. 3-Ցիանո-4,6,8-տրիմեթիլ-8,8-դիէթիլ-3-պիրոնի սինթեզը և հատկու-թիւնները 341

Նամակներ խմբագրութեանը

Մատնիշյան Հ. Ա., Գրիգորյան Լ. Ս., Շարոյան Է. Գ. — Օրգանական կիսահազօր-դիչներ և մետաղներ, Յոգով պոլիտրոմատիկ կոմպլեքսների սինթեզը և հատկութիւնները 343

Խ ր ո ճ ի կ ա

Վիլեն Տաճատի Ալիքանյան 345

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Физическая химия

- Манташян А. А., Адилханян Д. М.* — Влияние поверхности на радиационно-химическое окисление и распад метана 279

Неорганическая химия

- Оганесян Э. Б., Караханян С. С., Варужанян А. А., Габриелян Ж. В., Канканян Ш. А.* — Переработка кварцитов. Исследование структуры кварцитов Урцского месторождения Арм.ССР 286

Органическая химия

- Геворкян А. А., Косян С. М., Аракелян А. С., Вартамян С. А.* — Получение алкилкарбинолов алкилированием α -хлорацетатов 1,3-дннами 292
- Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И.* — Присоединение α -хлорэфиров к 4-метилентетрагидропирану и дегидрохлорирование полученных аддуктов 296
- Куроян Р. А., Сихчян Г. М., Вартамян С. А.* — Диамины, аминоксиды и аминонитрилы спиротетрагидропиранопиперидинового ряда 302
- Овсепян Т. Р., Аветисян А. Х., Енгоян А. П.* — Исследование реакции метилирования 3-(4-метоксибензил)-5-меркапто-1,2,4-триазола 309
- Шахатуни Р. К., Широян Ф. Р.* — Производные индола. LX. 11-Метокси-12с-метил-1,2,3,4,6,7,7а,8,12b,12с-декагидроиндола(3,2-а)хинолизин 313
- Дургарян А. К., Мелик-Оганджаниян А. С., Погосян С. А., Арзануц Э. М., Саркисян И. С., Казарян Э. В.* — Производные индола. LXIX. Синтез 1-фенил(циклогексенил)-1,2,3,4-тетрагидро-5Н-индола(2,3-с)азепинов и их нециклических аналогов 317
- Довлатян В. В., Костанян Д. А., Атурян М. М.* — α -Цианамино- β,β,β -трихлорэтиламид уксусной кислоты и некоторые его превращения 323
- Матосян Г. С., Джрагацпаян М. А., Геворкян А. А.* — Реакция конденсации хлороформа с альдегидами и кетонами в среде жидкого аммиака 327
- Айвазян Г. Б., Халтуринский Н. А., Акопян А. А., Рашидян Л. Г., Ордян М. Б., Берлин Ал. Ал.* — Горючесть металлосодержащих эпоксидных материалов 332

Химическая технология

- Бадалян В. Е., Мкртчян А. Л., Хачатрян С. С., Долуц Д. Г., Араке-лов Г. Г.* — Исследование процесса синтеза моновинилового эфира диэтиленгликоля 335

Краткие сообщения

- Аветисян А. А., Каспарян Б. К., Джанджалаян А. Н., Дангян М. Т.* — Исследования в области ненасыщенных лактонов. LXXX. Синтез и свойства 3-циано-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирона 341

Письма в редакцию

- Матнишян А. А., Григорян Л. С., Шароян Э. Г.* — Органические полупроводники и металлы. Синтез и свойства полиароматических комплексов с йодом 343

Х р о н и к а

- Вилен Тачатович Александян** 34 5

CONTENTS

Physical Chemistry

- Mantashian A. A., Adilkhanian J. M.* — The Influence of the Surface upon the Radiational Chemical Oxidation and Decomposition of Methane 279

Inorganic Chemistry

- Oganesian E. B., Karakhanian S. S., Varuzhanian A. A., Gabriellian Zh. V., Kankanian Sh. A.* — Treatment of Quartzites. Study of Quartzite Structure of Urts Deposits of the Armenian SSR 286

Organic Chemistry

- Guevorkian A. A., Kossian S. M., Arakellian A. S., Vartanian S. A.* — Allyl-carbinol Formation by the Alkylation of α -Chloroacetates with 1,3-Dienes 292
- Guevorkian A. A., Arakellian A. S., Dvorlanchikov A. I.* — Addition of α -Chloroethers to 4-Methylenetetrahydropyran and Dehydrochlorination of the Adducts Thus Formed 296
- Kuroyan R. A., Senekhchian G. M., Vartanian S. A.* — Diamines, amino-amides and Aminonitriles of the Spirotetrahydropyranopiperidine Series 302
- Ovsepian T. R., Avetisssian A. Kh., Yengoyan A. P.* — Investigation of the Methylation Reaction of 3-(4-Methoxybenzyl)-5-mercapto-1,2,4-triazole 309
- Shakhatuny R. K., Shiroyan F. R.* — Indole Derivatives. LX. 11-Methoxy-12c-methyl-1,2,3,4,6,7,7a,8,12b,12c-decahydroindolo (3,2-a)quinolizines 313
- Durgarian A. K., Melik-Oganjanian A. S., Pogossian S. A., Arzanunts E. M., Sarkissian I. S., Kazarian E. V.* — Indole Derivatives. LXIX. Synthesis of 1-Phenyl (cyclohexenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-5H-indolo(2,3-c)-azepines and Their Non-Cyclic Analogues 317
- Dovlatian V. V., Kostanian D. A., Atourian M. M.* — α -Cyanamino- β,β,β -trichlorethylacetamide and Its Certain Transformations 323
- Matossian G. S., Jragatspanian M. A., Guevorkian A. A.* — The Reaction of Chloroform with Aldehydes and Ketones in Liquid Ammonia 327
- Ayvazian G. B., Khalturinski N. A., Akopian A. A., Rashidian L. G., Ordian M. B., Bertin A. A.* — The Combustibility of Epoxide Materials Containing Metals 332

Chemical Technology

- Badalian V. E., Mkrtchian A. L., Khachatryan S. S., Dolounts D. G., Arakelov G. G.* — A Study of Diethylene Glycol Monovinyl Ether Synthesis 335

Short Communications

- Avetisssian A. A., Kasparian B. K., Janjapanian A. N., Dangian M. T.* — Studies in the Field of Unsaturated Lactones. LXXX. The Synthesis and Properties of 3-Cyano-4,6,6-trimethyl-5,6-dihydro-2-pyrano 341

Letters to the Editor

- Matnshian A. A., Grigorian L. S., Sharoyan E. G.* — Organic semiconductors and metals Synthesis and properties of polyaromatic complexes with iodine 343

Chronicle

- Vilen Tachatovich Aleksanian** 345

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15+547.211+546.21

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ
ОКИСЛЕНИЕ И РАСПАД МЕТАНА

А. А. МАНТАШЯН и Д. М. АДИЛХАНЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 VI 1981

Изучено влияние поверхности на радиационно-химическое окисление и разложение метана под воздействием γ -излучения Co^{60} при комнатной температуре. Установлено, что в заполненных силикагелем реакторах резко возрастают превращение метана и образование продуктов реакции. Наблюдаемый эффект объяснен поглощением энергии поверхностью насадки с последующей передачей молекулам реагентов.

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

Изучение окисления метана, инициированного γ -излучением, представляется важным с точки зрения как познания механизма радиационно-химического окисления углеводородов, так и поиска путей эффективного превращения природного газа в ценные соединения. Как известно, для газофазных радиационно-химических процессов характерны весьма низкие коэффициенты поглощения энергии, чем и обуславливаются относительно низкие радиационные выходы в этих процессах.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования, в котором с целью повышения эффективности поглощения энергии реагирующей системой окисление метана изучалось в сосудах-ампулах, заполненных стеклянной насадкой или силикагелем. При этом предполагалось, что энергия должна эффективно поглощаться твердым телом и передаваться молекулам газа посредством возникающих на поверхности активных центров—дефектов и возбужденных состояний.

Методика эксперимента

Реагирующая смесь $\text{CH}_4\text{—O}_2$ в соотношении 1:1 и давлении 90,6 кПа облучалась в ампулах из молбденового стекла с объемом 40—45 см³ с помощью γ -излучения Co^{60} при мощности дозы $0,5 \cdot 10^{13}$ эВ/см³. с. Образцы облучались при комнатной температуре, в статических условиях в ампулах трех видов: без насадки, заполненных стеклянной насадкой и заполненных силикагелем. Ампулы облучались при различных временах. Проводились также опыты по распаду метана в аналогичных условиях.

Определение мощности дозы в месте облучения проводили с использованием этиленовой дозиметрии ($\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2$, $G_{(\text{H}_2)} = 1,3$ молек/100 эВ [1]). При вычислении радиационных выходов (G) принималось, что относительные тормозные способности CH_4 и O_2 равны соответственно $\epsilon_1 = 0,7$, $\epsilon_2 = 1,11$. При вычислении G , исходили из дозы, поглощенной смесью $\text{CH}_4\text{—O}_2$.

В качестве насадки были использованы силикагель марки КСК-2 и молибденовое стекло. Силикагель предварительно прокаливался на воздухе 5 ч при 773К для удаления органических загрязнений. Затем ампула с силикагелем подвергалась вакуумной тренировке при 773К и давлении 1,33 Па 5—6 ч. В ампулу с насадкой после вакуумной обработки впускали исследуемую смесь определенного количества (табл. 1). Ампулы без насадки и с насадкой из молибденового стекла специальной обработке не подвергались. После заполнения ампулы запаивались, подвергались γ -облучению при различных временах экспозиции, отплавлялись. Продукты реакции отбирались на анализ.

При работе с ампулами, содержащими силикагелевую насадку, с целью удаления с поверхности десорбированных молекул продуктов реакции и исходных веществ их нагревали до 393 К или 543 К (в разных опытах). Газовая смесь вымораживалась в другую эвакуированную ампулу, погруженную в жидкий азот. При этом основная масса перемораживалась сразу же, и далее происходила относительно медленная десорбция оставшихся на поверхности газов. Образцы в этом режиме выдерживались 4—4,5 ч. Опыты показали, что наиболее полная десорбция достигается при нагревании ампул до 543 К, поэтому приводятся данные, полученные при этой температуре.

В качестве основных продуктов радиолиза бинарной смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$ в ампулах без насадки и со стеклянной насадкой были идентифицированы H_2 , CH_3OON , CH_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_2H_6 , C_2H_4 , CH_3CHO . Образование H_2O , H_2O_2 , CO , CO_2 не было обнаружено.

При радиолизе смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$ в ампулах с силикагелем наблюдалось образование H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO , CO_2 , CH_3CHO . В этом случае не образуются CH_2O и CH_3OON . Такие продукты, как CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, образуются лишь в следах.

Анализ H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO_2 , CO , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO и CH_4 осуществляли хроматографически. В качестве адсорбента использовали полисорб-1 и молекулярные сита 5 А. Перекиси определялись йодометрически, формальдегид- фотокалориметрически.

Определение величин радиационно-химических выходов G_i производилось по начальным участкам кинетических кривых накопления продуктов. Средняя ошибка в определении G_i не превышала $\pm 10\%$.

Результаты и их обсуждение

Гомогенный радиолиз CH_4 и смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$

Полученные экспериментальные данные показывают, что при облучении метан-кислородных смесей наряду с водородом, этаном и этиленом образуется ряд кислородсодержащих продуктов. Присутствие кислорода приводит к увеличению выхода этилена, возрастающего также в случае заполнения ампулы силикагелевой насадкой.

Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2.

В табл. 1 приведен состав продуктов реакции при облучении CH_4 и смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$.

Таблица 1

Зависимости концентраций продуктов реакции и расхода CH_4 от времени облучения, полученные при гомогенном и гетерогенном радиолизе CH_4 и смеси CH_4-O_2

Реакция	Заполнение реактора	$t_{\text{обл.}}$, ч	C , моль/см ³										CH_4 исходный	% превращенного CH_4
			H_2	C_2H_6	C_2H_4	CH_3CHO	CO_2	CO	CH_2O	CH_3OH	CH_3COOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		
CH_4-O_2	незаполненный	70	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$4,4 \cdot 10^{-10}$	$0,9 \cdot 10^{-9}$	—	—	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$0,43 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$	~0,7
	стеклянная насадка	70	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$4,74 \cdot 10^{-8}$	—	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	—	$0,43 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$	~0,5
	силикагелевая насадка	16	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$		$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$					$1 \cdot 10^{-5}$	65
		35	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$		$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$					$1 \cdot 10^{-5}$	87
		70	$7 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$		$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$				$1 \cdot 10^{-5}$	98	
CH_4	незаполненный	70	$8 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-10}$								$4 \cdot 10^{-5}$	~0,4
	стеклянная насадка	70	$8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-10}$								$4 \cdot 10^{-5}$	~0,4
	силикагелевая насадка	16	$0,35 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$								$2 \cdot 10^{-5}$	17
		35	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$								$2 \cdot 10^{-5}$	26
		70	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$							$2 \cdot 10^{-5}$	29	

Значения радиационно-химических выходов продуктов, полученные при гомогенном и гетерогенном радиолизе CH_4 и смеси CH_4-O_2

Реакция	Заполнение реактора	G, молек/100 эв										
		H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	CO_2	CO	CH_2O	CH_3OOH	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3CHO
CH_4-O_2	незаполненный	2,6	0,2	0,03	—	—	—	1,9	4,8	0,78	0,26	0,05
	стеклянная насадка	2,5	0,12	0,64	—	2,8	—	0,72	—	0,72	0,26	0,06
	силикагелевая насадка	43	21	0,32	—	320	535	—	—	—	—	—
CH_4	незаполненный	6	1,7	0,015	0,002	—	—	—	—	—	—	—
	стеклянная насадка	6	1,6	0,015	0,002	—	—	—	—	—	—	—
	силикагелевая насадка	116	97	5,6	—	—	—	—	—	—	—	—

Кинетика накопления всех продуктов гомогенного радиолиза и окисления метана линейна во всем исследуемом диапазоне времен экспозиции. В качестве примера на рис. 1 приводится кинетика накопления CH_3OOH и CH_2O , полученная при облучении смеси CH_4-O_2 . Эти результаты находятся в соответствии с литературными данными [2, 3].

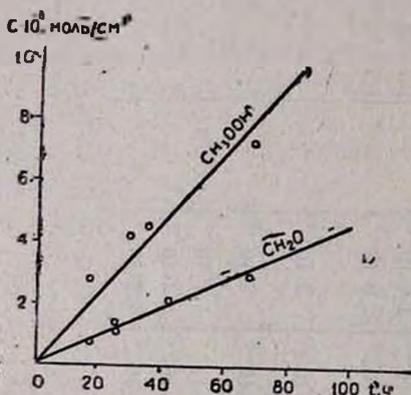


Рис. 1. Кинетические кривые накопления CH_3OOH и CH_2O , полученные при гомогенном радиолизе CH_4-O_2 .

Невысокие радиационно-химические выходы продуктов гомогенного окисления метана указывает на малую эффективность поглощения энергии и практическое отсутствие цепных реакций в этих условиях (табл. 2).

Радиационное окисление газобразного метана приводит к продуктам, наблюдаемым при фотохимическом окислении [4]. Полученные результаты можно объяснить, предполагая, что первично образуются метильные радикалы, которые, взаимодействуя с O_2 , приводят к перекисным радикалам.

Радиационное окисление газобразного метана приводит к продуктам, наблюдаемым при фотохимическом окислении [4]. Полученные результаты можно объяснить, предполагая, что первично образуются метильные радикалы, которые, взаимодействуя с O_2 , приводят к перекисным радикалам.

предполагая, что первично образуются метильные радикалы, которые, взаимодействуя с O_2 , приводят к перекисным радикалам.



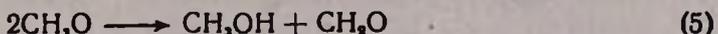
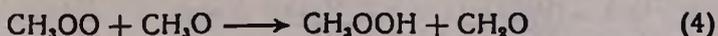
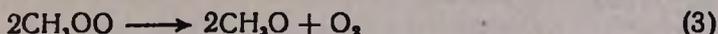
В условиях радиолиза метана рекомбинация метильных радикалов может приводить к образованию этана по реакции:



Как показывают опыты, в присутствии кислорода значительно уменьшается выход этана (табл. 1). В настоящей работе выход

$G_{(C_2H_4)} = 0,2$, в отсутствие кислорода — 1,7 молек/100 эВ. Это указывает на несущественную роль реакции (2) при окислении.

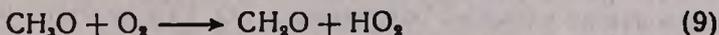
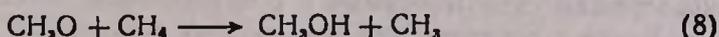
Образование формальдегида и гидроперекиси метила может происходить в результате следующих реакций:



а образование молекулярного водорода в результате реакций:

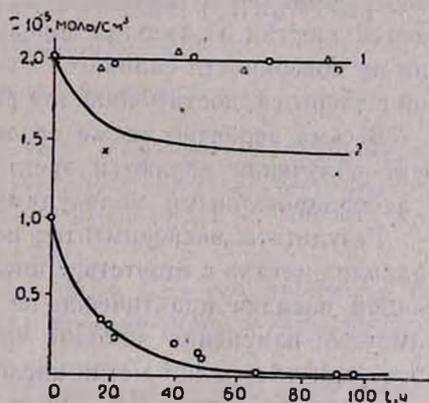


Другие возможные реакции:



могут ускоряться с повышением температуры и давления реагирующей смеси.

Рис. 2. Кинетические кривые расходования метана: 1 — гомогенный радиолиз смеси CH_4-O_2 (⊙), радиолиз смеси CH_4-O_2 в реакторе со стеклянной насадкой (Δ); 2 — радиолиз CH_4 в реакторе с силикагелевой насадкой; 3 — радиолиз смеси CH_4-O_2 в реакторе с силикагелевой насадкой.



Надо отметить, что превращение CH_4 в наших условиях (рис. 2) во всем исследованном диапазоне времен облучения незначительно и находится в пределах точности измерения концентраций метана с учетом возможных ошибок опыта.

Радиолиз CH_4 и смеси CH_4-O_2 в присутствии стеклянной и силикагелевой насадок

Данные по выходу продуктов (табл. 1, 2) и превращению метана (рис. 2) в заполненных насадкой ампулах свидетельствуют о существенном влиянии поверхности на радиационно-химическое превращение CH_4 и CH_4+O_2 .

Значения концентраций продуктов (табл. 1) приведены на основе кинетических данных по их накоплению. Из сопоставления данных, при-

веденных в табл. 1, 2 и на рис. 2, видно, что гомогенный радиолит CH_4 и смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$ приводит к незначительному образованию продуктов, в то время как в присутствии силикагеля наблюдается глубокое превращение метана и существенно возрастают выходы всех продуктов. Так, например:

$$\frac{G'_{(\text{H}_2)}}{G^0_{(\text{H}_2)}} \approx 17; \quad \frac{G'_{(\text{C}_2\text{H}_4)}}{G^0_{(\text{C}_2\text{H}_4)}} \approx 100; \quad \frac{G'_{(\text{C}_2\text{H}_6)}}{G^0_{(\text{C}_2\text{H}_6)}} \approx 10;$$

$$G_{(\text{CO})} = 535; \quad G_{(\text{CO}_2)} = 320 \text{ молек/100 эВ.}$$

где G'_i — радиационный выход продукта при радиолите смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$ в присутствии насадки; G^0_i — в отсутствие насадки.

Интенсификация процесса превращения метана и возрастание выхода продуктов окисления при использовании силикагелевой насадки представляются интересными и с практической точки зрения.

Следует отметить, что в продуктах гомогенного окисления метана в наших условиях образования CO , CO_2 не было обнаружено. Образование этих продуктов с высокими выходами наблюдается только при радиационном окислении метана в ампулах с силикагелевой насадкой.

Очевидно, высокие выходы продуктов и большие превращения метана не могут быть обеспечены только за счет энергии, поглощенной непосредственно в газовой фазе, а, видимо, являются результатом передачи энергии от твердой поверхности к молекулам газа. При облучении на поверхности силикагеля могут появляться возбужденные состояния с энергией, достаточной для разложения молекул CH_4 .

Весьма вероятно также предположение, что ответственными за эффект облучения являются электроны или дырки, легко реагирующие с адсорбированными молекулами.

Результаты экспериментов по влиянию стеклянной поверхности на радиолит метана в отсутствие кислорода показали, что присутствие стеклянной насадки практически не оказывает влияния на G_i продуктов. Заметные изменения выходов продуктов вызывает стеклянная поверхность при облучении метан-кислородной смеси. В этом случае так же, как и при радиолите $\text{CH}_4\text{—O}_2$ в ампулах с силикагелем, наблюдаются существенные изменения в выходах таких продуктов, как C_2H_4 , CH_2O , C_2H_6 , CH_3OON , CO_2 . В обоих случаях возрастает выход этилена:

$$\frac{C'_{\text{C}_2\text{H}_4}(\text{стекло})}{C^0_{\text{C}_2\text{H}_4}} \approx 20; \quad \frac{C'_{\text{C}_2\text{H}_4}(\text{силик})}{C^0_{\text{C}_2\text{H}_4}} \approx 650 (t_{\text{обл}} = 70 \text{ ч});$$

$$\frac{C'_{\text{C}_2\text{H}_4}(\text{силик})}{C^0_{\text{C}_2\text{H}_4}} \approx 10 (t_{\text{обл}} = 16 \text{ ч}).$$

Образования гидроперекиси метила в обоих случаях не было обнаружено. Вместе с тем при заполнении ампул стеклянной или силикагелевой насадкой наблюдается образование CO_2 , причем выход его во втором случае значительно выше.

$G_{(CO_2)}_{\text{сн.лик}} = 62 \text{ молек/100 эВ}$; $G_{(CO_2)}_{\text{стекл}} = 2,8 \text{ молек/100 эВ}$.

При этом изменяются также выходы этана и формальдегида. При радиолизе смеси CH_4-O_2 в ампулах с силикагелевой насадкой при больших временах облучения ($t_{\text{обл}} > 20 \text{ ч}$) наблюдается уменьшение выхода этана.

Контрольными экспериментами показано, что в наших условиях не происходит разложения этана на термических дефектах силикагеля. Это разложение происходит только при наличии кислорода, вероятно, на устойчивых дефектах радиационного происхождения, создаваемых на поверхности под действием γ -облучения. Так, при радиолизе CH_4 в ампулах с силикагелевой насадкой на кинетической кривой накопления этана не наблюдается падения его выхода.

Данные табл. 1 и 2 указывают на то, что присутствие стеклянной насадки при радиолизе CH_4-O_2 не приводит к изменению выходов продуктов H_2 , CH_3OH , C_2H_5OH , CH_3CHO . Вместе с тем изменение выходов продуктов C_2H_4 , CH_2O , C_2H_6 , CH_3OOH и появление CO_2 обусловлены влиянием поверхности.

В настоящей работе проведены также эксперименты по предварительному облучению насадки без реагирующей смеси. В этом случае γ -облучение, видимо, не приводит к образованию устойчивых дефектов на поверхности силикагеля, т. к. при напуске в ампулу реагирующей смеси химических превращений не наблюдается.

ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆԻ ՌԱԴԻՍԵՑԻՈՆ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԵՎ ՔԱՏՔԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇԻԱՆ և Ջ. Մ. ԱԴԻԿԽԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրվել է ապակու և սիլիկազելի մակերեսների ազդեցությունը մեթանի ռադիացիոն-քիմիական օքսիդացման վրա: Նմուշների ճառագայթումը կատարվել է սենյակային շերմաստիճանում, ստատիկ պայմաններում, մըթ-նոլորտային ճնշման տակ ($P_{CH_4} : P_{O_2} = 1 : 1$):

Սիլիկազելի լցվածքի ներկայությամբ CH_4 և CH_4-O_2 խառնուրդի ռադիոլիզի ժամանակ դիտվել են մեթանի մեծ փոխարկումներ և ռեակցիայի բոլոր արգասիքների ելքերի զգալի աճ:

Ապակու լցվածքի ներկայությունը CH_4 ռադիոլիզի ժամանակ նկատելի ազդեցություն չի ունենում արգասիքների ելքերի վրա: Այն դիտվում է CH_4-O_2 խառնուրդի ճառագայթման ժամանակ:

THE INFLUENCE OF THE SURFACE UPON THE RADIATIONAL CHEMICAL OXIDATION AND DECOMPOSITION OF METHANE

A. A. MANTASHIAN and J. M. ADILKHANDIAN

The influence of glass and silica gel surfaces upon the process of radiational chemical oxidation and decomposition of methane has been investigated.

The irradiation has been carried out at room temperature in static conditions and at atmospheric pressure ($P_{CH_4} : P_{O_2} = 1 : 1$).

High conversions of methane and a considerable increase in the yields of all products during the radiolysis of CH_4 and $\text{CH}_4\text{—O}_2$ mixtures in the presence of silica gel fillings have been observed.

The presence of glass fillings had no considerable influence upon the yields of products during the radiolysis of methane. This was observed only during the irradiation of $\text{CH}_4\text{—O}_2$ mixtures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. К. Аглинца, Дозиметрия ионизирующих излучений, Гостехиздат, М., 1957.
2. F. Yang, P. J. Manno, J. Am. Chem. Soc., 81, 3507 (1959).
3. J. A. Hear, R. W. Hummel, AERE, R4871 (1964).
4. А. А. Манташян, М. А. Бейбутиян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 120 (1972).

Армянский химический журнал, т. 36, № 5, 286—291 (1983 г.)

УДК 553.62+001.5

ПЕРЕРАБОТКА КВАРЦИТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КВАРЦИТОВ УРЦСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ Арм.ССР

Э. Б. ОГАНЕСЯН, С. С. КАРАХАНИЯН, А. А. ВАРУЖАНИЯН,
Ж. В. ГАБРИЕЛЯН и Ш. А. КАНКАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 VI 1980

Изучены макро- и микроструктуры кварцитов Урцского месторождения Арм.ССР. Показано, что основная часть примесей в кварцитах (4—2%) находится в виде включений в цементирующей связке между кристаллами кварца и агрегированными образованиями.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 10.

В последние годы в связи с истощением запасов природного кварца особое внимание уделяется вопросам изыскания новых сырьевых источников для получения чистой синтетической двуокиси кремния из природных высококремнеземистых материалов. Интерес к подобной синтетической двуокиси кремния с каждым годом растет, и материалы на ее основе приобретают все большее значение для ряда отраслей народного хозяйства.

Комплексная переработка алюмосиликатных пород, отходов горно-рудной промышленности, очистка диатомитов и других высококремнеземистых силикатных материалов дают возможность получать достаточно чистую двуокись кремния [1—4]. Кроме того, такие высококремнеземистые материалы, как впервые было показано в [5] на примере кварцитов Джермукского месторождения, могут быть с успехом использованы в качестве сырья для варки бутылочного стекла.

Для определения наиболее оптимальных условий переработки кварцитов Урцского месторождения, содержание SiO_2 в которых дости-

гает 95—97%, в настоящей работе проводилось исследование их структуры и определение некоторых физико-химических параметров.

В таблице приведены данные химического анализа ряда образцов этого месторождения (размельчение образцов до порошкообразного состояния проводилось в агатовой ступке).

Таблица

Химический состав средневзвешенной пробы кварцитов
Урского месторождения (в пересчете на сухое вещество, %)

№ образца	Химический состав						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
1	97,14	0,38	0,12	0,49	1,1	0,43	0,14
2	95,19	2,27	1,27	0,52	сл.	0,04	0,05
3	98,75	0,82	0,15	0,37	сл.	0,02	0,05
4	94,52	1,70	1,20	0,93	0,4	0,32	0,17
5	97,85	1,25	0,61	0,62	сл.	0,03	0,07
6	97,12	1,01	0,85	0,65	сл.	0,04	0,08

В среднем во всех образцах кварцитов основной примесью являются Al₂O₃, Fe₂O₃ и CaO. Окись магния в значительных количествах содержится в тех образцах, где отмечается большее содержание K₂O и Na₂O (обр. 1 и 4).

По данным спектрального анализа, в кварците (усредненная проба обр. 1—6, %), помимо вышеуказанных элементов, имеются: Cr > 0,001, Ni > 0,001, Cu > 0,001, Ti > 0,01, Pb > 0,03, Zn > 0,005, Sn > 0,01, Zr > 0,001, Sr > 0,01, V > 0,001, Ba до 0,001.

Для дальнейшего исследования был взят обр. 6, по своему химическому составу отвечающий средней пробе кварцитов представленных в таблице.

Исследование проводилось методами электронной микроскопии [6], кристаллооптики и рентгенофазового анализа. Величина удельной поверхности кварцитов рассчитывалась по БЭТ, из изотерм адсорбции криптона [7], микротвердость определялась по методике [8] на микротвердомере ПМТ-3 (алмазная пирамида с углом при вершине 136°).

Исследуемая проба имеет сероватый цвет с точечными включениями, окрашенными в буровато-красные тона, и относится к ожелезненной разновидности кварцитов. Порода имеет в основном гранобластовую структуру, в которой главным породообразующим минералом является кварц. Размер зерен кварца в шлифе варьирует от 0,1 до 2 мм. Зерна кварца имеют несколько удлиненную или неправильную форму, в ряде случаев соприкасаются по прямым линиям, образуя мозаичную структуру. В большинстве своем зерна кварца окаймлены гидроокисью железа. Особенно много гидроокиси железа наблюдается по линиям разломов, трещин и на внешней поверхности верхних слоев породы. В целом же, в кварците преобладают крупнозернистые разности кварца с сравнительно невысоким содержанием цементирующей связки.

В минералогический состав породы входят, помимо кварца (~95%), полевые шпаты (в основном альбит), мелкочешуйчатые агрегаты серицита, укороченные призматические кристаллы турмалина, мусковит (в виде сильно деформированных пластинок и чешуек) и аморфный коллоидальный кремнезем. Эти минералы связывают отдельные зерна кварца, выполняя роль цементирующей связки. Раздельное определение отмеченных минералов методом рентгенофазового анализа при одновременном их присутствии в кварците очень затруднено, т. к. они дают много общих линий.

В тяжелых фракциях, выделенных седиментацией тонкоизмельченного порошка кварцита в бромформе (измельчение в агатовой ступке), встречаются окатанные зерна циркона, рутила и биотита, иголки сростков кристаллов апатита, единичные зерна пирита, халькопирита, сидерита и магнетита. В сумме содержание этих примесных минералов в выделенной фракции не превышает ~0,5%.

На рис. 1 представлены дифрактограммы кварцитов, на которых отмечаются характерные для кварца пики [9].

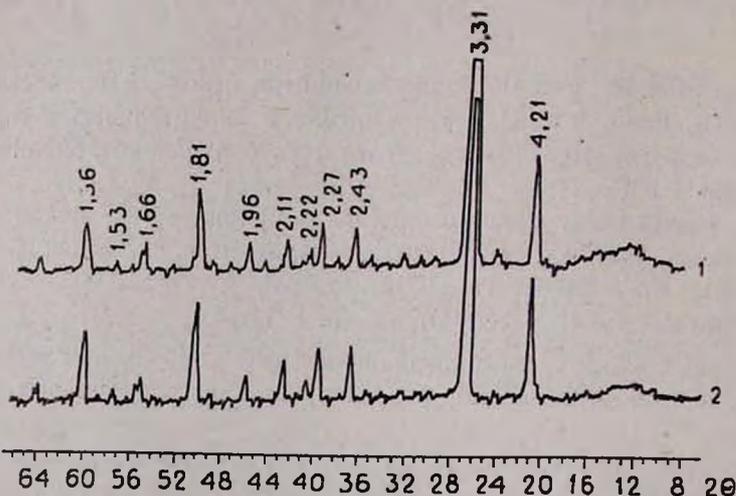


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм кварцитов Урцского месторождения Арм.ССР: 1 — обр. 2, 2 — обр. 6.

Объемный вес кварцита ~2,6 г/см³ при пористости породы не более 0,5% (определялась по влагоемкости образца кварцита, предварительно высушенного до постоянного веса при 150°). Удельный вес кварцита 2,76 г/см³. Неколько повышенный удельный вес, по сравнению с чистым кварцем (2,65), что вообще характерно для ожелезненных кварцитов (кварцитовые песчаники, обломочно-кварцевые породы, цемент-кварциты—2,66÷2,74 г/см³), можно объяснить чрезвычайно малой пористостью образца, а также присутствием в породе тяжелых минералов, в частности, сидерита, биотита и магнетита [10].

Прочность кварцитов Урцского месторождения очень высокая, и порода с трудом подвергается дроблению и измельчению. Микротвердость, измеренная на различных участках шлифа, колеблется в пределах 1230—1850 кг/мм² (микротвердость измеряли в 10 точках с последующим опре-

делением среднеарифметического значения, которое и принималось за показатель твердости породы $H_{\text{ср}} = 1540 \text{ кг/мм}^2$, что по шкале Хрущева соответствует 7—8; для чистого кварца она составляет 1023—1236 [8]). При этом отмечается определенная анизотропия твердости II рода. Такую высокую твердость породы можно объяснить, исходя из данных кристаллооптики, малым содержанием кремнеземистого цемента и чрезвычайно низкой пористостью кварцитов.

Более детальное и наглядное представление о структуре кварцитов—состоянии и дисперсности распределения примесей в породе, можно получить из электронно-микроскопических снимков, представленных на рис. 2 (отделение самооттененной Pt угольной реплики с поверхности исследуемых образцов проводилось плавиковой кислотой—выдержка препарата в кислоте в течение 5—10 мин). Поскольку все отмеченные выше минералы в противоположность кварцу и коллоидному кремнезему не растворяются или трудно растворяются в плавиковой кислоте, то они при просмотре в электронном микроскопе представляются в виде темных, непрозрачных для электронного пучка образований.

Как видно из рис. 2а, в действительности зерна кварца имеют более мелкодисперсную и поликристаллическую структуру, чем это следовало из кристаллооптических данных. Зерна кварца состоят из агрегированных образований размером 0,1—0,3 мкм, связанных между собой плотной бесструктурной массой (пример подобной связки отмечен стрелкой), имеющей глобулярное строение скелета (рис. 2б—большее электронно-микроскопическое увеличение). Это, по-видимому, коллоидный кремнезем и не растворимые в плавиковой кислоте аморфные силикаты (темные глобулы в связках). В цементной массе наблюдается и тонкозернистый кварц—очевидно, результат процесса метаморфизации, который образует кварцевый цемент породы (рис. 2в.). В целом упаковка кристаллов и поликристаллических агрегатов и их внутри- и межобъемная цементация чрезвычайно плотные. Поры и следы газовых или жидких включений в структуре кварцита практически не наблюдаются.

Микропримеси в кварцитах в основном представлены в виде локальных включений размером 0,05—0,2 мкм (темные участки на микрофотографиях), рассредоточенных в общей массе образца на расстоянии до 0,5 мкм (рис. 2а), в виде более тонкодисперсных включений (рис. 2б) и отдельных кристаллов правильной гексагональной опранки (рис. 2а). Примеси наблюдаются и по контурам зерен кварца (рис. 2г), а также на поверхности граней единичных кристаллов (рис. 2д)—в виде частой «щетки» кристаллов кубической формы размером 50—100 Å (рис. 2е—тот же кристалл при большем увеличении). Непосредственное включение примесей в состав кристаллов кварца встречается крайне редко. Пример такого включения представлен на рис. 2 ж (точечные дефектные включения).

Метод электронной микрокопии не дает возможности для диагностики наблюдаемых включений. Однако он показывает, что дисперсность распределения микропримесей в кварцитах значительно больше, чем это показывает кристаллооптика. Для удаления таких тонкодисперсных включений, находящихся в кварците, в основном на поверхности кри-

сталлов и в цементирующей связке, необходимо обеспечить доступ того или иного реагента к этим примесям, что требует проведения чрезвычайно тонкого помола (порядка 0,5–0,1 мкм и меньше). Учитывая высокую плотность и твердость породы, обеспечить такую степень измельчения



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки самооттененных угольных реплик кварцитов Урцского месторождения Арм.ССР (обр. б; рис. 2а — общий план, рис. 2б-ж — фрагменты).

кварцитов практически невозможно. При самом тщательном и тонком помоле небольших количеств кварцитов удалось получить фракции порошка с зернением $\sim 0,1$ мкм, чему соответствовала поверхность $1,4 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,5\text{--}0,3$ мкм с $S=0,8 \text{ м}^2/\text{г}$ (в исходном состоянии $S=0,2 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. возможная поверхность контакта, определяющая степень очистки, в пределе увеличивается лишь в 7 раз). По этой причине применение только кислотной обработки для очистки породы от примесей и получения чистого SiO_2 , по-видимому, недостаточно.

ԿՎԱՐՑԻՏՆԵՐԻ ՎԵՐԱՄՇՇԱԿՈՒՄԸ

ՀՍՍՀ-ի ՈՒՐՑԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԿՎԱՐՑԻՏՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Բ. ՂՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱԿԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՎԱՐՈՒԺԱՆՅԱՆ,
Ժ. Վ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ Լ Շ. Ա. ՔԱՆՔԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ՀՍՍՀ Ուրցի հանքավայրի կվարցիտների մակրո- և միկրոկառուցվածքները: Ցույց է տրված, որ կվարցիտներում եղած խառնուրդների հիմնական մասը (4—2%) գտնվում է բյուրեղների մակերեսին, ներառումների ու ցեմենտող հանգույցների և կվարցի բյուրեղների հատիկային զանգվածների միջև:

TREATMENT OF QUARTZITES

STUDY OF QUARTZITE STRUCTURE OF URTS DEPOSITS OF THE ARMENIAN SSR

E. B. OGANESSIAN, S. S. KARAKHANIYAN, A. A. VARUZHANIAN,
Zh. V. GABRIELIAN and Sh. A. KANKANIAN

The macro and microstructure of quartzites of Urtz deposits of the Arm.SSR has been studied. It has been shown that the main portion of the impurities in quartzites is found on the crystal surface in between cementing bonds and the particle mass of quartz crystals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авт. свид. № 42427 (1948), Бюлл. изобр. № 8 (1948).
2. И. М. Киселев, ВИНТИ, деп. № 1189—75.
3. С. J. Mehta, T. D. Tleman, Franc. Soc. Minig. Eng. A. C. M., 1976, v. p. 206, 101.
4. О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский, Кварцевое стекло, Изд. лит. по строительству, М., 1965, стр. 13.
5. М. Г. Манвелян, К. А. Костянян, Е. А. Ерэнкян, Промышленность Армении, № 10, 52 (1962).
6. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, Қ. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 26, 377 (1973).
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, Изд. МГУ, 1973, стр. 198.
8. С. И. Лебедева, Определение микротвердости минералов, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 25.
9. В. И. Михеев, Рентгенометрический определить минералов, Госгеологтехиздат, М., 1957, карт. 256.
10. Б. В. Залесский, И. П. Тимченко, Физико-механические свойства некоторых типов массивных существенно кварцевых пород, в сб. «Исследование физико-механических свойств горных пород», Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 33.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.361.3+547.371

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЛИЛКАРБИНОЛОВ АЛКИЛИРОВАНИЕМ α -ХЛОРАЦЕТАТОВ 1,3-ДИЕНАМИ

А. А. ГЕВОРКЯН, С. М. КОСЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и С. А. ВАРТАНЯН

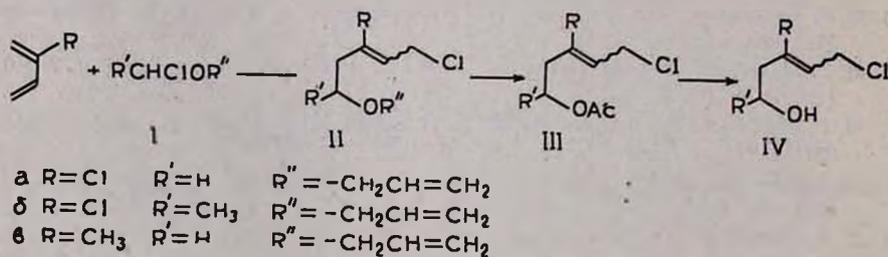
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IX 1981

Показано, что аллилкарбинолы IV получают расщеплением хлористым ацетилом аддуктов 1,3-диенов с α -хлорметилловыми эфирами и дальнейшим гидролизом образующихся хлорацетатов; в случае же алкилирования α -хлорацетатов 1,3-диенами образуется смесь продуктов, основную часть которой (63%) составляют производные хлортетрагидропирана.

Библ. ссылок 5.

В ходе изучения химии 4-метилдигидро-2Н-пирана (МДГП) мы столкнулись с фактом, противоречащим ранее известным закономерностям: расщеплением МДГП получили 5-ацетокси-3-метил-1-хлор-2-пентен, который после 6-часового перемешивания и нагревания с водой не теряет ацетоксильную группу [1]. Это обстоятельство показалось нам любопытным, потому что, судя по [2], хлорацетаты аналогичного строения, получающиеся при алкилировании хлорацетатов I ($R' = \text{CH}_3, \text{H}$; $R'' = \text{CH}_3\text{CO}$) 1,3-диенами, гидролизуются до соответствующих хлорспиртов IV уже при обычной обработке реакционной смеси водой при комнатной температуре.



Причиной различия в поведении одних и тех же хлорацетатов, получающихся двумя различными путями, могла быть их конфигурация: по схеме [1] мог образоваться Z, а по [2] E-изомер III в.

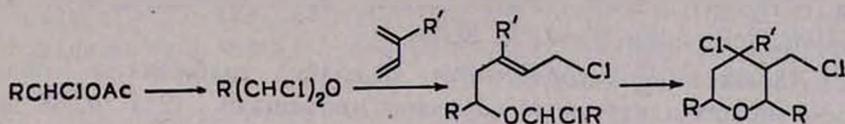
С целью выяснения указанного обстоятельства мы синтезировали IIIв присоединением аллилхлорметилового эфира к изопрену по вышеприведенной схеме с последующим расщеплением образующегося продукта IIв хлористым ацетилом по [1]. Ожидалось, что при этом преимущественно получится изомер, образующийся при аналогичной реакции алкилирования α -хлорацетатов изопреном [2]. Действительно, как показывают ПМР спектры (диагностическими являются пики метильных протонов) при 1,6 м. д. (для E-изомера) и 1,8 м. д. (для Z-изомера)

и ГЖХ данные, в этом случае получается другое соотношение Z,E-изомеров хлорацетата, чем при расщеплении производных МДГП по [2].

Несмотря на это, хлорацетат IIIe, полученный алкилированием α -хлорэфира Ib, гидролизуеться так же трудно, как и полученный по [2].

Аналогично ведут себя ацетаты хлорспиртов IIa и IIб, полученные из хлоропрена и α -хлоралкиловых эфиров. Их удается гидролизовать в присутствии серной кислоты и спирта после длительного стояния.

Повторение работы [2] показало, что причиной расхождения является то, что в результате реакции α -хлорацетатов с 1,3-диенами образуется смесь III, IV и производных пирана, в которой содержание III меньше 25%, спирта IV около 12%, а основными продуктами реакции являются производные тетрагидропирана. Видимо, α -хлорацетаты под влиянием хлористого цинка диспропорционируют с образованием бис- α -хлорэфиров, реагирующих с 1,3-диенами по известной схеме [3].



Следует отметить также, что основным продуктом (ТСХ) алкилирования хлоропрена по [4] также является 4,4-дихлор-3-хлорметилтетрагидропиран. Видимо, в условиях хлоралкилирования [4] промежуточно получается бис-хлорметиловый эфир, реагирующий с хлоропреном по описанной ранее схеме [3].

Полученные результаты находятся в полном согласии с тем, что в условиях циклоалкилирования бис- α -хлорметиловых эфиров 1,3-диенами редко удается остановить реакцию на стадии образования эфиров аллилкарбинолов—последние исключительно легко циклизуются, не успевая гидролизиться в производные аллилкарбинола [5].

Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность, а также соотношение полученных изомеров контролировали ГЖХ на приборах ЛХМ-8Д (с катарометром) и «Хром-4». Разделение проводили на аналитических колонках длиной 2 м, наполненных 5% апиезона Л, М на хроматоне NAW и 7% ПЭГ 20000 на инертоне. Температура разделения 120, 130 и 150°, скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин. ИК спектры сняты на приборах UR-20 и ИКС-14А, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer-12В» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС.

5-Аллилокси-1,3-дихлор-2-пентен. В колбу, снабженную холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой, помещают 17,7 г хлоропрена (0,2 моля) и 0,2 г $ZnCl_2$ и в течение часа прикапывают 21,3 г (0,2 моля) аллилхлорметилового эфира. Температуру поддерживают охлаждением водой при 20—22°. После прибавления всего количества хлорэфира продолжают перемешивание еще 3,5 ч. Затем промывают реакционную смесь 30 мл 10% раствора K_2CO_3 , отделяют углеводородный слой, водный экстрагируют 3×30 мл эфира, эфирные вытяжки су-

шат над CaCl_2 . После удаления эфира перегонкой получают 12 г (40%) IIa, т. кип. $69-71^\circ/1 \text{ мм}$, $d_4^{20} 1,1380$, $n_D^{20} 1,4600$. Найдено %: С 49,22; Н 6,24; Cl 35,85. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{OCl}_2$. Вычислено %: С 49,23; Н 6,15; Cl 36,41. В ИК спектре имеются поглощения при 1640, 1655 ($\text{C}=\text{C}$), 3090 см^{-1} ($\text{C}=\text{CH}_2$). В ПМР спектре сигналы протонов проявляются при δ , м. д.: 2,6 т ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$, 2H), 3,95 д (OCH_2 , 2H), 5,2 м ($\text{HC}=\text{C}$, 1H), 5,8 м ($\text{C}=\text{CH}_2\text{Cl}$, 2H).

5-Аллилокси-1,3-дихлор-2-гексен. Получают аналогично вышеописанному IIa из 26,55 г (0,3 моля) хлоропрена, 40 г (0,3 моля) α -хлорэтиллалилового эфира и 0,1 г ZnCl_2 . Выход 21,3 г (41%), т. кип. $95-97^\circ/5 \text{ мм}$, $d_4^{20} 1,090$, $n_D^{20} 1,4820$. Найдено %: С 52,43; Н 6,05; Cl 33,01. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OCl}_2$. Вычислено %: С 51,67; Н 6,69; Cl 33,97. В ИК спектре имеются характерные поглощения при 1640, 1655 ($\text{C}=\text{C}$), 3090 см^{-1} ($\text{CH}=\text{CH}_2$), в ПМР спектре сигналы протонов проявляются при δ , м. д.: 1,1 д (CH_3 , 3H), 2,4 д ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$, 2H), 3,8 м (CHOCH_2 , 3H), 5,15 м ($\text{C}=\text{CH}_2$, 2H), 5,8 м ($\text{C}=\text{CH}_2$, 2H).

5-Ацетокси-1,3-дихлор-2-пентен. В колбу, снабженную мешалкой, холодильником и капельной воронкой, помещают 12 г (0,068 моля) IIa, 20 мл бензола и 0,5 мл SnCl_4 . При $0-4^\circ$ в течение получаса прикапывают 8,5 г хлористого ацетила. По окончании прикапывания продолжают перемешивание при той же температуре еще 5 ч. Затем промывают водой, экстрагируют эфиром, сушат над CaCl_2 . После удаления эфира вакуумной перегонкой выделяют 10 г (76,7%) продукта, т. кип. $79-80^\circ/4 \text{ мм}$, $d_4^{20} 1,3112$, $n_D^{20} 1,4990$. Найдено %: С 41,88; Н 5,03; Cl 35,14. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Вычислено %: С 42,64; Н 5,07; Cl 36,04. В ИК спектре имеются поглощения при 1750 ($\text{C}=\text{O}$), 1670 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), в ПМР спектре -- сигналы протонов при δ , м. д.: 2,1 с ($\text{CH}_3\text{OC}=\text{O}$, 3H), 2,63 т (CH_2 , 2H), 4,25 д (CH_2Cl , 2H), 4,28 т (OCH_2 , 2H), 6,03 т ($\text{C}=\text{CH}$, 1H).

1,3-Дихлор-2-пентен-5-ол. Смесь 9 г (0,043 моля) IIIa, 15 мл этанола и 2 капль конц. серной кислоты оставляют при комнатной температуре на 17 дней, после чего ее нейтрализуют 15% раствором K_2CO_3 , нагревают в течение часа с обратным холодильником до $60-70^\circ$, затем отфильтровывают и перегоняют. Получено 3,3 г (50%) IVa, т. кип. $95-96^\circ/6 \text{ мм}$, $d_4^{20} 1,2840$, $n_D^{20} 1,5021$. Найдено %: С 39,13; Н 5,48; Cl 45,08. $\text{C}_5\text{H}_8\text{OCl}_2$. Вычислено %: С 38,71; Н 5,15; Cl 45,85. В ИК спектре имеются характерные поглощения при 3400 (ОН), 1660 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), ПМР спектр, δ , м. д.: 2,5 т ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$, 2H), 3,75 т (OCH_2 , 2H), 4,2 д (CH_2Cl , 2H), 4,5 с (ОН, 1H), 5,85 т ($\text{C}=\text{CH}$, 1H).

5-Ацетокси-1,3-дихлор-2-гексен. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 8,5 г (0,1 моля) хлористого ацетила, 0,5 мл SnCl_4 , 25 мл бензола и при комнатной температуре в течение 10 мин прикапывают 13,5 г (0,064 моля) IIб. Температура реакционной смеси повышается до 30° , нагреванием доводят ее до 60° и продолжают перемешивание еще 2,5 ч. Затем приливают при охлаждении холодной водой 1,5 мл NEt_3 . Смесь отфильтровывают, осадок промывают эфиром и перегонкой в вакууме

выделяют (после удаления эфира и бензола) 7 г (52%) вещества, т. кип. 91—92°/4 мм. d_4^{20} 1,1745, n_D^{20} 1,4765. Найдено %: С 46,55; Н 5,07; Cl 32,91. $C_8H_{11}O_2Cl_2$. Вычислено %: С 45,71; Н 5,29; Cl 33,81. В ИК спектре имеются поглощения при 1650 (C=CH), 1730 cm^{-1} (ОСОСН₃), в ПМР спектре, δ , м. д.: 1,3 д (СН₃, 3Н), 2,0 с (СОСН₃, 3Н), 2,6 д (СН₂С=СН, 2Н), 3,9 т (ОСН, 1Н), 4,18 д (СН₂Сl, 2Н), 5,8 т (С=СН, 1Н).

1,3-Дихлор-2-гексен-5-ол. Аналогично получению 1,3-дихлорпентен-5-ола, из 7 г (0,03 моля) IIIв, 15 мл СН₃ОН получают 2,4 г (42,83%) IVв, т. кип. 89—91°/4 мм. d_4^{20} 1,1959, n_D^{20} 1,4930. Найдено %: С 43,45; Н 5,61; Cl 42,17. Вычислено %: С 42,60; Н 5,91; Cl 42,01. В ИК спектре имеются характерные поглощения в области 1650 (C=СН), 3400 cm^{-1} (ОН), в ПМР спектре сигналы протонов проявляются при δ , м. д.: 1,5 д (СН₃, 3Н), 2,4 д (СН₂С=С, 2Н), 3,1 с (ОН, 1Н), 3,95 т (СНО, 1Н), 4,15 д (СН₂Сl, 2Н), 5,8 т (С=СН, 1Н).

5-Аллилокси-3-метил-1-хлор-2-пентен. Аналогично получению Ia, из 13,6 г (0,2 моля) изопрена, 21,3 г аллилхлорметилового эфира и 0,2 г ZnCl₂ получают 15 г (59,7%) продукта. т. кип. 103—104°/14 мм, d_4^{20} 1,026, n_D^{20} 1,4772. Найдено %: С 61,05; Н 8,03; Cl 21,24. $C_9H_{13}OCl$. Вычислено %: С 61,94; Н 8,59; Cl 20,34. В ИК спектре имеются поглощения при 1660 (C=C), 3080 cm^{-1} (СН=СН₂).

В ПМР спектре

$$\begin{array}{c} \text{СН}_3 \\ | \\ \text{сигналы протонов проявляются при } \delta, \text{ м. д.: } 1,6 \text{ с (C=, 3Н), } 1,75 \text{ т} \\ \text{(=CСН}_2\text{, 2Н), } 4,05 \text{ д (СН}_2\text{Сl, 2Н), } 3,5 \text{ м (СН}_2\text{ОСН}_2\text{, 4Н), } 5,25 \text{ м} \\ \text{(СН}_2\text{=С, 2Н), } 4,05 \text{ м (C=СН, 1Н).} \end{array}$$

5-Ацетокси-3-метил-1-хлор-2-пентен. Аналогично получению IIIа, из 13,5 г (0,08 моля) Ib, 8,5 г хлористого ацетила, 20 мл бензола и 0,5 мл SnCl₄ получают 5,5 г (40%) вещества, т. кип. 76—78°/4 мм, d_4^{20} 1,003, n_D^{20} 1,4725. Найдено %: С 55,40; Н 7,36; Cl 21,09. $C_9H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: С 54,39; Н 7,36; Cl 20,11. В ИК спектре имеются поглощения при 1660 (C=C), 1750 cm^{-1} (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,65 с (C=CСН₃, 3Н), 1,98 с (СОСН₃, 3Н), 1,75 т (C=CСН₃, 2Н), 3,4 т (ОСН₂, 2Н), 4,07 д (СН₂Сl, 2Н), 4,2 м (C=СН, 1Н).

1,3-ԴԻԽԼՆԵՐՈՎ ՔԼՈՐԱՑԵՏԱՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼԱՑՄԱՄԲ ԱԼԻԿԱՐԲԻՆՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Մ. ՔՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՐԱՔԵԼՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ IV ալիլկարբինոնները կարելի է սինթեզել ելնելով 1,3-դիենների α -քլորմեթիլեթերներով ալիլիված արգասիքների ճեղքումից և առաջացած քլորացետատների հետագա հիդրոլիզից:

ALLYLCARBINOL FORMATION BY THE ALKYLATION OF α -CHLOROACETATES WITH 1,4-DIENES

A. A. GUEVORKIAN, S. M. KOSSIAN, A. S. ARAKELIAN
and S. A. VARTANIAN

It has been shown that allylcarbinols can be obtained by splitting the adducts of 1,3-dienes and α -chloroacetates with acetic acid chloride and subsequently hydrolysing the unsaturated chloroacetates thus formed. In the case of the alkylation of chloroacetates tetrahydropyran derivatives were formed predominantly.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезальян, Арм. хим. ж., 31, 430 (1978).
2. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, ЖОХ, 32, 3707 (1962).
3. С. А. Вартанян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 259 (1962).
4. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезальян, Арм. хим. ж., 31, 430 (1978).
5. А. А. Геворкян, Докт. дисс., Ереван, 1978.

Армянский химический журнал, т. 36, № 5, 296—302 (1983 г.)

УДК 547.811

ПРИСОЕДИНЕНИЕ α -ХЛОРЕФИРОВ К 4-МЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАНУ И ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ АДДУКТОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и А. И. ДВОРЯНЧИКОВ

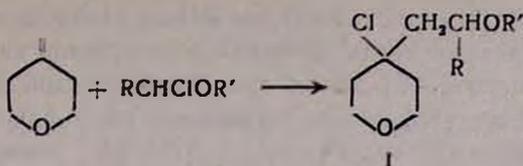
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 XII 1981

Показано, что в присутствии каталитических количеств хлористого цинка 4-метилентетрагидропиран с α -хлорэфирами образует аддукты с высокими выходами. Изучено дегидрохлорирование этих аддуктов и показано, что в протонных растворителях дегидрохлорирование протекает региоселективно с образованием дигидропиранов II. Табл. 3, библиограф. ссылки 9.

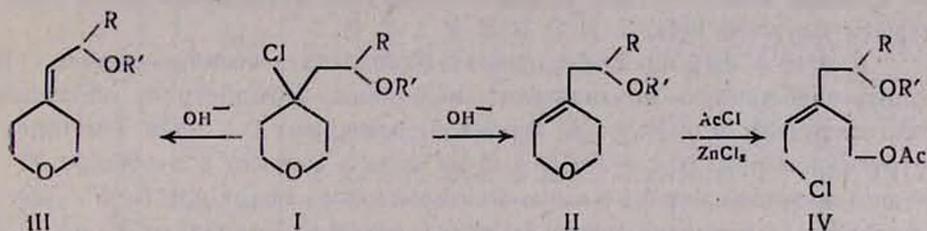
Ранее было показано, что кратная связь 4-метилентетрагидропирана (МТГП) обладает высокой реакционной способностью по отношению к галогенам [1], карбенам [2], хлористому водороду [3]. Причем было замечено, что МТГП в отличие от 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана с хлористым ацетилом не реагирует [4].

В связи с этим интересно было выяснить поведение МТГП по отношению к ряду других углеродсодержащих электрофилов. Было показано, что МТГП в присутствии каталитических количеств хлористого цинка с α -хлорэфирами образует аддукты с выходами, достигающими 70—90%.



В связи с тем, что большое число дигидропиранов проявляло душистые овойства [5], было проведено дегидрохлорирование аддуктов I. Кроме того, изучение этой реакции могло дать дополнительный материал о влиянии *p*-эффекта в молекулах, сочетающих в себе *p*-электронные центры в цикле и вне его.

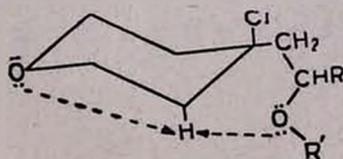
Исследования показали, что дегидрохлорирование I легко протекает под действием как водных, так и спиртовых щелочей. При этом с хорошими выходами получается смесь олефинов II и III с существенным преобладанием (ПМР, ГЖХ) первого изомера.



На преимущественное образование дигидропиранов II также указывает его реакция (в случае $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$) с хлористым ацетилом: при этом аналогично [4] происходит расщепление гетероцикла с образованием линейного аддукта, содержащего CH_3O -группировку. Спектр ПМР, δ , м. д.: 3,2 с (3H), 3,4 м (2H), 1,92 с (3H), 2,1 н (2H), 3,95 м (2H), 5,35 м (1H).

Полученные данные можно объяснить учитывая ранее рассмотренный нами *p*-эффект, согласно которому, региоселективность дегидрохлорирования молекул, содержащих соседние с *p*-электронами группы, определяется правилом Гофмана [6]. Известно, что окись 1-диметиламино-1-метилциклогексана, в которой отсутствует влияние *p*-электронов соседней группы, при фрагментации по схеме *p*-электронного взаимодействия преимущественно (97%) образует метиленициклогексан [7].

Таким образом, еще раз подтверждается тот факт, что появление *p*-электронных центров в молекуле сказывается на региохимии дегидрохлорирования. В данном случае возникает конкуренция между двумя центрами *p*-электронов соседних групп за депротонирование, в которой превалирующим становится влияние *p*-электронного эффекта боковой цепи. Возможно, что здесь сказывается также влияние *p*-электронов боковой цепи и гетероатома [8] с одним и тем же атомом водорода по схеме:



Малую долю III в смеси олефинов можно объяснить и сильным стерическим затруднением взаимодействия p -электронов кислорода гетероцикла с соседними с C—Cl связью протонами боковой цепи. Иначе, при наличии сравнимых стерических возможностей в результате дегидрохлорирования можно было ожидать хотя бы равную смесь олефинов [9].

Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность полученных продуктов контролировали ГЖХ на приборе ЛХМ-8Д с катарометром на колонках длиной 2 м и диаметром 3 мм, наполненных 5% ПЭГ 20000 на инертоне и 7% апиезона М на хроматоне NAW. Температура разделения 130, 150 и 180°, скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин.

ИК спектры сняты на приборах UR-20 и ИКС-14А, ПМР спектры— на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС.

Синтез 4-(β -алкил- β -алкокси)-4-хлорэтилтетрагидропиранов. В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 0,1 моля 4-метилтетрагидропирана, 0,1 г $ZnCl_2$ в 5 мл сухого ацетона и в течение 30—40 мин прикапывают 0,1 моля α -хлорметилового эфира при 0—5°. Смесь выдерживают при этой температуре 6 ч, затем нейтрализуют 15 мл 10% водного раствора поташа, экстрагируют эфиром, высушивают над $MgSO_4$. Эфир отгоняют и перегонкой получают 4-(β -алкил- β -алкокси)-4-хлорэтилтетрагидропираны. Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементного анализа приведены в табл. 1.

Дегидрохлорирование хлоридов I. К спиртовому раствору этилата калия, нагретому до 75—80°, при перемешивании медленно прикапывают хлориды I. Нагревание продолжают еще 4 ч. Обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, высушивают над $CaCl_2$. Эфир отгоняют и разгонкой в вакууме выделяют дигидропираны, некоторые характеристики которых приведены в табл. 2 и 3.

4-ՄԵԹԻԼԵՆՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻՆ α -ԲԼՈՐԵԹԵՐԵՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱՄ ԱՐԳԱՍԻՔԵՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ա. Ի. ԴՎՈՐՅԱՆՅԻՎՈՎ

Ցույց է տրվել, որ կատալիտիկ քանակությամբ ցինկի քլորիդի ներկայությամբ 4-մեթիլենտետրապիրանը α -քլորեթերների հետ բարձր ելքերով առաջացնում է միացման արգասիքներ: Ուսումնասիրվել է նրանց դեհիդրոքլորացումը և ցույց է տրվել, որ պրոտոնային լուծիչներում դեհիդրոքլորացումը ընթանում է ռեգիոսելեկտիվորեն և հիմնականում բերում է II դեհիդրոպիրանների առաջացմանը:

Таблица 1

4-Хлор-4-(β-алкоксиэтил)-тетрагидропираны (I)

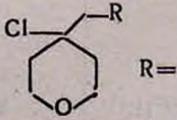
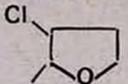
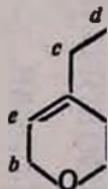
	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Выход, %	С, %		Н, %		Cl, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₂ OCH ₃	122–124/18	1,4732	1,1169	74	53,15	53,78	8,24	8,40	19,97	19,88
CH ₂ OCH ₂ CH ₃	110–112/20	1,4655	1,0612	78	56,31	56,10	9,00	8,83	18,27	18,44
CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	116–118/16	1,4643	1,0167	85	59,49	58,11	9,24	9,20	16,99	17,19
CH ₂ OCH(CH ₃) ₂	112–114/15	1,4628	1,0558	82	58,32	58,11	9,11	9,20	17,26	17,19
CH ₂ O(CH ₂) ₃ CH ₃	137–139/20	1,4640	1,0064	84	59,71	59,86	9,60	9,52	16,12	16,09
CH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	129–131/20	1,4630	1,0060	94	60,10	59,86	9,41	9,52	15,94	16,09
CH ₂ O(CH ₂) ₄ CH ₃	131–134/13	1,4603	1,0048	86	61,22	61,40	9,76	9,80	15,01	15,13
CH ₂ O(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	151–153/28	1,4628	1,0035	88	61,45	61,40	9,90	9,80	15,18	15,13
CH ₂ O(CH ₂) ₆ CH ₃	168–170/27	1,4580	0,9233	90	66,29	66,09	10,75	10,67	12,13	12,22
CH(OCH ₃)CH ₃	103–105/13	1,4652	1,0661	80	56,30	56,10	8,98	8,83	18,20	18,44
CH(OCH ₃)CH(CH ₃) ₂	131–133/15	1,4675	1,0301	70	60,14	59,86	9,37	9,52	15,81	16,09
CH(OCH ₃)(CH ₂) ₂ CH ₃	118–120/10	1,4678	1,0279	75	60,20	59,86	9,49	9,52	16,24	16,09
CH(OCH ₃)(CH ₂) ₃ CH ₃	148–151/20	1,4682	1,0047	80	60,84	61,40	9,91	9,80	15,09	15,13
CH(OCH ₃)CH ₂ CH(CH ₃) ₂	134–137/12	1,4670	1,0246	77	61,68	61,40	9,84	9,80	15,03	15,13
	134–137/20	1,5002	1,1441	86	50,44	50,20	6,78	6,69	29,95	29,70

Таблица 2

Дигидропираны II и III

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Соотношения II : III	С. %		Н, %	
							найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
H	CH ₃	59	92—93/22	1,4668	0,9141	94,6 : 5,4	67,42	67,60	10,02	9,85
H	C ₃ H ₇	69	101—102/12	1,4645	0,8952	92,9 : 7,1	66,06	65,88	10,51	10,58
H	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	60	116—118/17	1,4618	0,9309	100 : 0	71,73	71,74	10,86	10,87
H	(CH ₃) ₂ CH	66	106—108/20	1,4595	0,8779	100 : 0	65,49	65,88	10,42	10,58
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	73	122—125/15	1,4623	0,9484	97 : 3	72,96	72,72	11,43	11,11
H	CH ₂ CH ₃	60	96—98/8	1,4620	0,9024	99,5 : 0,5	69,33	69,23	10,31	10,25
H	C ₄ H ₉	52	120—122/15	1,4605	0,9352	98,5 : 1,5	71,70	71,74	10,94	10,87
C ₃ H ₇	CH ₃	62	118—120/18	1,4618	0,9552	96,7 : 3,3	71,86	71,74	10,98	10,87
C ₄ H ₉	CH ₃	74	131—133/20	1,4655	0,9465	97,3 : 2,7	72,67	72,72	10,99	11,11
H	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	74	138—141/28	1,4595	0,9486	100 : 0	72,60	72,72	10,06	11,11
H	C ₅ H ₁₁	85	142—144/29	1,4570	0,9499	100 : 0	73,01	72,72	11,24	11,11
(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	85	104—106/11	1,4611	0,9547	100 : 0	74,50	74,71	11,01	10,87
CH ₃	CH ₃	72	83—85/12	1,4598	0,9616	10) : 0	69,60	69,23	10,09	10,25



R	R'	H _a	H _b
H	CH ₃	3,4 τ (2H)	3,75 μ (2H)
H	C ₃ H ₇	3,6 τ (2H)	3,92 μ (2H)
H	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	3,5 τ (2H)	3,85 μ (2H)
H	(CH ₃) ₂ CH	3,5 τ (2H)	3,85 μ (2H)
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	3,5 τ (2H)	3,86 μ (2H)
H	C ₂ H ₅	3,46 τ (2H)	3,8 μ (2H)
H	C ₄ H ₉	3,64 τ (2H)	3,97 μ (2H)
C ₄ H ₉	CH ₃	3,5 τ (2H)	3,86 μ (2H)
C ₃ H ₇	CH ₃	3,6 τ (2H)	3,98 μ (2H)
H	(CH ₃) ₂ CHC ₂ H ₄	3,61 τ (2H)	3,85 μ (2H)
H	C ₅ H ₁₁	3,62 τ (2H)	3,95 μ (2H)
(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	3,65 τ (2H)	4,0 μ (2H)
CH ₃	CH ₃	3,6 τ (2H)	3,95 μ (2H)

Таблица 5

(ПМР, δ , м. д.)

H_c	H_d	H_e	Протоны в R'	Протоны в R
1,88 м (4H)	3,18 т (2H)	5,2 м (1H)	3,02 с (3H)	
2,15 м (4H)	3,32 т (4H)	5,42 м (1H)	0,8 т (3H)	
1,95 м (4H)	3,12 т (4H)	5,3 м (1H)	0,75 д (1H)	
1,95 м (4H)	3,3 м (3H)	5,28 м (1H)	0,95 д (6H)	
1,88 м (6H)	3,15 м (1H)	5,3 м (1H)	3,1 с (3H)	0,75 д (6H)
1,9 м (4H)	3,12 т (4H)	5,25 м (1H)	0,88 т (3H)	
2,15 м (4H)	3,32 т (4H)	5,35 м (1H)	0,92 иск. т (3H)	
1,9 м (4H)	3,3 м (1H)	5,3 м (1H)	3,12 с (3H)	0,72 иск. т (3H)
2,05 м (4H)	3,35 м (1H)	5,38 м (1H)	3,05 с (3H)	0,85 иск. т (3H)
2,06 м (4H)	3,3 м (4H)	5,38 м (1H)	0,85 д (3H)	
2,1 м (4H)	3,4 т (4H)	5,38 м (1H)	0,85 иск. т (3H)	
2,05 м (4H)	3,01 м (1H)	5,42 м (1H)	3,25 с (3H)	0,85 д (3H)
2,05 м (4H)	3,12 м (1H)	5,38 м (1H)	3,18 с (3H)	0,98 д (3H)

ADDITION OF α -CHLOROETHERS TO 4-METHYLENETETRAHYDRO- PYRAN AND DEHYDROCHLORINATION OF THE ADDUCTS THUS FORMED

A. A. GUEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN and A. I. DVORIANCHIKOV

It has been shown that 4-methylenetetrahydropyran forms adducts with α -chloroethers in high yields in the presence of catalytic amounts of zinc chloride. The dehydrochlorination of these adducts leads to the formation of dihydropyrans II, predominantly.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Н. М. Хизанцян, А. С. Аракелян, Г. А. Паносян, ХГС, 1981, 1025.
2. А. А. Геворкян, Н. М. Хизанцян, П. И. Казарян, Г. А. Паносян, ХГС, 1981, 167.
3. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 276 (1976).
4. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезальян, Арм. хим. ж., 31, 430 (1978).
5. А. А. Геворкян, Докт. дисс., Ереван, 1978.
6. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 32, 57 (1979).
7. Э. Илизе, Н. Аллингер, С. Энжлал, Г. Моррисон, Конформационный анализ, Изд. «Мир», М., 1969.
8. А. А. Соре, С. L. Bumgardner, E. E. Schweizer, JACS, 79, 4729 (1957).
9. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, О. В. Авакян, Арм. хим. ж., 34, 490 (1981).

Армянский химический журнал, т. 36, № 5, 302—308 (1983 г.)

УДК 547.81.07+547.824.07

ДИАМИНЫ, АМИНОАМИДЫ И АМИНОНИТРИЛЫ СПИРОТЕТРАГИДРОПИРАНОПИПЕРИДИНОВОГО РЯДА

Р. А. КУРОЯН, Г. М. СНХЧЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 5 I 1981

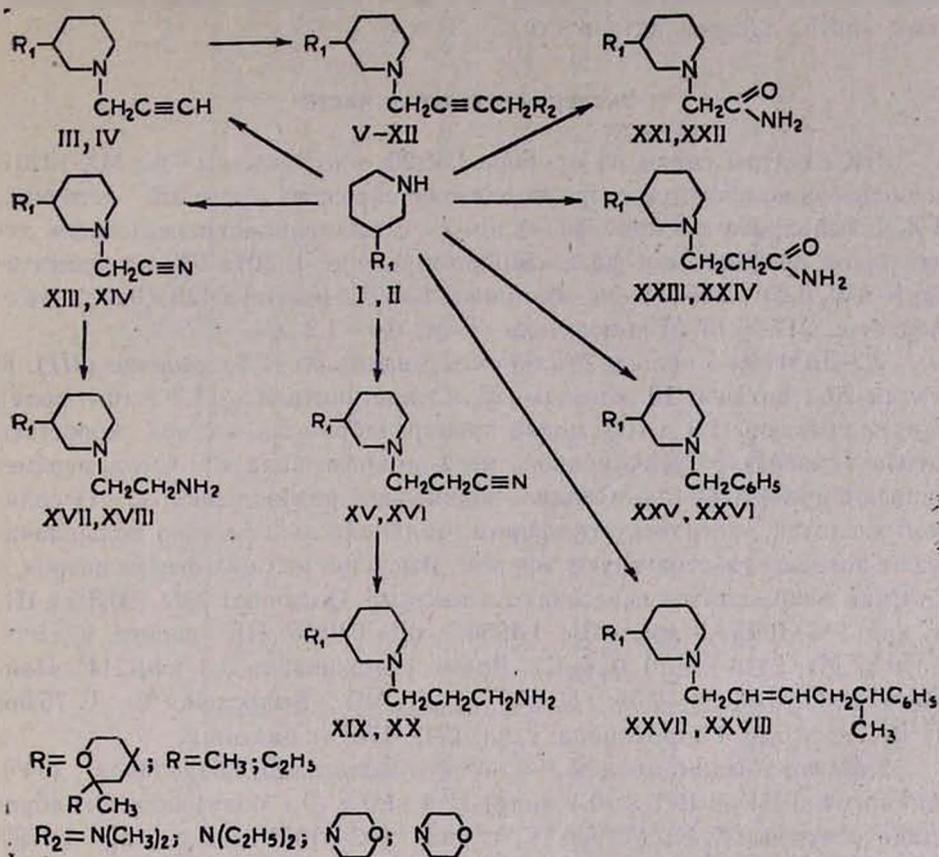
С целью изучения биологических свойств на основе спиротетрагидропиранопиперидинов получены диамины, аминокамиды и аминокнитриллы, в которых функциональные группы удалены друг от друга различным числом метиленовых групп.

Табл. 1, библиограф. ссылки 2.

Недавно нами был описан общий метод синтеза опиротетрагидропиранопиперидинов [1].

В данной работе с целью изучения биологических свойств на основе указанных опиробигетероциклических соединений получены некоторые диамины, аминокамиды и аминокнитриллы, в которых функциональные группы удалены друг от друга различным числом метиленовых групп. Так, при взаимодействии I, II с пропаргилбромидом в среде ацетонитрила получены N-пропаргилпроизводные опиробигетероциклов III, IV, которые в условиях реакции Манниха дают непредельные амины V—VII. Спироамины I, II легко реагируют с хлорацетонитрилом с образованием аминокнитрилов VIII, IX, цианэтилируются акрилонитрилом в амино-

нитрилы XV, XVI, гидрированные алюмогидридом лития (АГЛ) до соответствующих диаминов XVII—XX. Аминоамиды XXI—XXIV получены взаимодействием I, II с хлорацетамидом и акриламидом. Из соответствующих галогенидов получены также XXV—XXVIII (схема).



Чистота полученных соединений установлена ГЖХ, а структура подтверждена ИК и масс-спектроскопическими методами анализа.

Изучено биологическое действие гидро- и дигидрохлоридов V—XI, XV—XXI. Дигидрохлориды V, VI, IX—XI вызывают у крыс симптомы возбуждения центральной нервной системы, а XVII, XVIII и XX не влияют на поведение и температуру крыс.

Изучены также центральное анальгетическое действие и проводниковая анестезия гидрохлоридов XV, XVI, XXI и дигидрохлоридов V, VI, VIII, X, XI. Эти соединения вызывают умеренную проводниковую анестезию и не вызывают поверхностной. Анальгетической активностью и антагонизмом в отношении морфина соединения не обладают. Действие дигидрохлоридов V, VII, VIII, XVII—XX изучали по методу [2]. Установлено, что они (за исключением дигидрохлорида V) обладают умеренным или слабым блокирующим действием на α -адренорецепторы и на проведение возбуждения через симпатические нервы семявыносящего протока, а дигидрохлорид V вместо адреноблокирующих свойств проявляет умеренное адреносенсибилизирующее действие.

Дигидрохлориды V и VI испытаны также в отношении антибактериального действия на золотистый стафилококк и дизентерийную палочку. *In vitro* они не активны. При лечении стафилококковой инфекции белых мышей, вызванной штаммом 4—0, они в дозе 500 мг/кг повышают выживаемость зараженных животных. При инфекции, вызванной штаммом smith, лишены активности.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, масс-спектры—на MX-1320 с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник. ГЖХ выполнена на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза «Silikon elastomer E-301» 6% на хроматоле N-AW, 0,20—0,25 мм, обработанном ГМДС. Колонка 120×0,3 см, температура 214—216°. Газ-носитель—азот, 0,9—1,2 л/ч.

2,2-Диметил-8-пропин-2'-ил-3-окса-8-азаспиро (5,5) ундекан (III). К смеси 20 г поташа, 10 мл воды, 25 мл ацетонитрила, 18,3 г (0,1 моля) I прикапывают 11,9 г (0,1 моля) пропаргилбромида с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40°. Смесь перемешивают при 40° 4—6 ч, охладив, подкисляют разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром. Солянокислый раствор подщелачивают поташом, экстрагируют эфиром. Высушив над сульфатом натрия и отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 20 г (90,5%) III, т. кип. 98—100°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4950, d_4^{20} 0,9855. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3310 (CH), 2140—2120 (C≡C). Время удерживания 3,3 мин/214°. Найдено %: C 75,68; H 10,58; N 6,53. C₁₄H₂₃NO. Вычислено %: C 75,96; H 10,77; N 6,33. Гидрохлорид, т. пл. 174—176° (с разлож.).

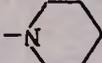
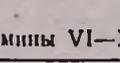
2-Метил-2-этил-8-пропин-2'-ил-3-окса-8-азаспиро(5,5) ундекан (IV). Аналогично III из 19,7 г (0,1 моля) II и 11,9 г (0,1 моля) пропаргилбромида получено 17,4 г (74%) IV, т. кип. 102—105°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4790, d_4^{20} 0,9903. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3310 (CH), 2120 (C≡C). Время удерживания 2,7 мин/214°. Найдено %: C 76,28; H 10,70; N 5,72. C₁₅H₂₅NO. Вычислено %: C 76,54; H 10,70; N 5,95. Гидрохлорид сильно гигроскопичен.

2,2-Диметил-8-(4'-N,N-диметиламино-бутин-2'-ил)-3-окса-8-азаспиро(5,5) ундекан (V). Смесь 4,4 г (0,02 моля) III, 0,72 г (0,024 моля) параформа, 1,94 г (0,024 моля) гидрохлорида диметиламина, 0,03 г хлористой меди (I), 25 мл диоксана, 2—3 капель воды нагревают при перемешивании 1,5 ч при 90°. Удаляют диоксан, остаток обрабатывают раствором поташа до сильно щелочной реакции, экстрагируют эфиром. Высушив над сульфатом натрия и отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 4 г (71,9%) V, т. кип. 161—163°/3 мм, n_D^{20} 1,4985, вязкая масса. Найдено %: C 73,18; H 10,69; N 10,29. C₁₇H₃₀N₂O. Вычислено %: C 73,31; H 10,88; N 10,06. Дигидрохлорид, т. пл. 250° (с разлож.).

Аналогично получены VI—XII, выходы и некоторые физико-химические константы которых приведены в таблице.

Таблица

Непредельные амины VI—XII

Соединение	R	R ₂	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида, °С
						С	Н	N	С	Н	N	
VI	CH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	44	185—187/4	1,4975	74,64	11,30	9,62	74,45	11,11	9,14	200
VII	CH ₃		44	173—177/2	1,5045	75,25	10,84	8,63	75,41	10,76	8,76	235
VIII	CH ₃		42	184—186/2	1,5072	71,34	10,10	8,62	71,21	10,07	8,74	206—208
IX	C ₂ H ₅	-N(CH ₃) ₂	65	146—149/1,5	1,5002	73,85	11,20	9,84	73,95	11,02	9,61	203—204
X	C ₂ H ₅	-N(C ₂ H ₅) ₂	39	187—191/1,5	1,4970	74,84	11,21	8,63	74,94	11,32	8,74	210—212
XI	C ₂ H ₅		67	197—200/2	1,5070	75,90	10,79	8,35	75,85	10,91	8,42	244—246
XII	C ₂ H ₅		69	196—200/2	1,5080	71,70	10,30	8,35	71,81	10,24	8,37	200—201

2,2-Диметил-8-цианометил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XIII).
Аналогично III из 9,15 г (0,05 моля) I и 3,3 г (0,05 моля) хлорацетонитрила получают 8,4 г (75,7%) XIII, т. кип. 127—129°/2 мм, n_D^{20} 1,4928, вязкая масса. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2250—2260 ($C\equiv N$). Время удерживания 3,1 мин/214°. Найдено %: С 70,10; Н 9,70; N 12,84. $C_{13}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 70,22; Н 9,97; N 12,60. Гидрохлорид, т. пл. 190—192°.

2-Метил-2-этил-8-цианометил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XIV).
Из 9,85 г (0,05 моля) II и 3,3 г (0,05 моля) хлорацетонитрила аналогично III получают 7,8 г (66,1%) XIV, т. кип. 137—139°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4970, вязкая масса. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2250—2260 ($C\equiv N$). Найдено %: С 71,25; Н 10,00; N 11,81. $C_{14}H_{24}N_2O$. Вычислено %: С 71,10; Н 10,24; N 11,85. Гидрохлорид, т. пл. 168—171°.

2,2-Диметил-8-β-цианоэтил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XV).
Смесь 9,15 г (0,05 моля) I и 3,6 мл (0,05 моля) свежеперегнанного акрилонитрила нагревают при 90—95° 5—6 ч, после чего перегоняют в вакууме. Получают 9,9 г (83,9%) XV, т. кип. 148—150°/2 мм, n_D^{20} 1,4890, вязкая масса. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2260 ($C\equiv N$), m/e 236. Найдено %: С 71,27; Н 10,49; N 11,70. $C_{14}H_{24}N_2O$. Вычислено %: С 71,13; Н 10,25; N 11,85. Гидрохлорид, т. пл. 250° (с разлож.).

2-Метил-2-этил-8-β-цианоэтил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XVI).
Аналогично XV из 7,9 г (0,04 моля) II и 3 мл (0,044 моля) свежеперегнанного акрилонитрила получают 8,6 г (86%) XVI, т. кип. 145—146°/2 мм, n_D^{20} 1,4920, вязкая масса. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2260—2270 ($C\equiv N$). Найдено %: С 71,80; Н 10,21; N 10,98. $C_{15}H_{26}N_2O$. Вычислено %: С 71,95; Н 10,46; N 11,18. Гидрохлорид, т. пл. 139—141°.

2,2-Диметил-8-β-аминоэтил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XVII).
К эфирному раствору 0,8 г (0,027 моля) АГЛ при —10÷—5° прикапывают эфирный раствор 4,4 г (0,02 моля) XIII, массу перемешивают при 0° 1 ч, после чего при —5° прикапывают последовательно 0,8 мл воды, 0,8 мл 15% раствора едкого натра, 2,4 мл воды; перемешивание продолжают при 0° еще 30 мин. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,1 г (46,7%) XVII, т. кип. 109—110°/2 мм, n_D^{20} 1,4917, d_4^{20} 0,9814. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3370—3400 (NH_2 амин), m/e 226. Найдено %: С 68,79; Н 11,40; N 12,52. $C_{13}H_{26}N_2O$. Вычислено %: С 68,97; Н 11,57; N 12,57. Дигидрохлорид, т. пл. 74—76°.

2-Метил-2-этил-8-β-аминоэтил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XVIII).
Аналогично XVII из 4,7 г (0,02 моля) XIV и 0,8 г (0,027 моля) АГЛ получают 2,4 г (50%) XVIII, т. кип. 140—143°/5 мм, n_D^{20} 1,4950, d_4^{20} 0,9804. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3370—3400 (NH_2 амин.), m/e 240. Найдено %: С 69,75; Н 12,00; N 11,49. $C_{14}H_{28}N_2O$. Вычислено %: С 69,95; Н 11,80; N 11,65. Дигидрохлорид, т. пл. 53—55°.

2,2-Диметил-8-γ-аминопропил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XIX).
Аналогично XVII гидрированием 3,3 г (0,014 моля) XV, 0,8 г (0,027 моля) АГЛ получено 2,3 г (69,7%) XIX, т. кип. 122—125°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4960, d_4^{20} 0,9821. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300—3390 (NH_2 амин.). Найдено %: С 69,79; Н 11,57; N 11,40. $C_{14}H_{28}N_2O$. Вычислено %: С 69,94; Н 11,74; N 11,65. Дигидрохлорид, очень сильно гигроскопичен.

2-Метил-2-этил-8-γ-аминопропил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XX). Аналогично XVII гидрированием 5 г (0,02 моля) XVI, 0,8 г (0,027 моля) АГЛ получено 3,5 г (78,8%) XX, т. кип. 127—128°/2 мм, n_D^{20} 1,4950, d_4^{20} 0,9746. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300, 3380 (NH_2 амин.). Найдено %: С 70,60; Н 11,70; N 11,07. $C_{15}H_{20}N_2O$. Вычислено %: С 70,81; Н 11,88; N 11,01. Дигидрохлорид, т. пл. 42—44°.

2,2-Диметил-8-карбамоилметил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XXI). Смесь 8 г поташа, 4 мл воды, 7,3 г (0,04 моля) I, 3,8 г (0,04 моля) α-хлорацетамида и 10 мл ацетонитрила нагревают при 60—70° 5 ч, после чего экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом натрия. После отгонки эфира масса кристаллизуется. Получают 7,5 г (78,1%) XXI, т. пл. 98—100° (вода). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680—1700 (C=O амид.), 3440—3320 (NH_2 амид.), m/e 240. Найдено %: С 64,76; Н 9,92; N 11,42. $C_{13}H_{24}N_2O_2$. Вычислено %: С 64,96; Н 10,06; N 11,65. Гидрохлорид, т. пл. 109—110°.

2-Метил-2-этил-8-карбамоилметил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XXII). Аналогично XXI из 3,95 г (0,02 моля) II и 1,9 г (0,02 моля) α-хлорацетамида получают 3,5 г (69,0%) XXII, т. кип. 190—192°/2 мм, n_D^{20} 1,5090, вязкая масса. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680—1700 (C=O амид.) 3440—3320 (NH_2 амид.), m/e 254. Найдено %: С 65,90; Н 10,15; N 11,26. $C_{14}H_{26}N_2O_2$. Вычислено %: С 66,10; Н 10,30; N 11,01. Гидрохлорид, т. пл. 68—70°.

2,2-Диметил-8-β-карбамоилэтил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XXIII). Смесь 1,6 г (0,02 моля) акриламида и 3,7 г (0,02 моля) I нагревают при 80—85° 5—6 ч, после чего перегоняют в вакууме. Получают 2,7 г (54,0%) XXIII, т. кип. 195—199°/3 мм, n_D^{20} 1,4950, вязкая масса. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3220—3400 (NH_2 амид.), 1680—1700 (C=O амид.). Найдено %: С 65,90; Н 10,00; N 10,81. $C_{14}H_{26}N_2O_2$. Вычислено %: С 66,10; Н 10,10; N 11,01. Гидрохлорид, т. пл. 53—55°.

2-Метил-2-этил-8-β-карбамоилэтил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XXIV). Из 3,95 г (0,02 моля) II и 1,6 г (0,02 моля) акриламида аналогично XXIII получают 3,7 г (69,0%) XXIV, т. кип. 204—205°/2 мм; n_D^{20} 1,5130, вязкая масса. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3220—3400 (NH_2 амид.), 1680—1700 (C=O амид.), m/e 268. Найдено %: С 67,22; Н 10,54; N 10,48. $C_{15}H_{28}N_2O_2$. Вычислено %: С 67,12; Н 10,52; N 10,43. Гидрохлорид, т. пл. 51—53°.

2,2-Диметил-8-бензил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XXV). Из 1,8 г (0,01 моля) I и 1,3 г (0,01 моля) хлористого бензоила аналогично XXI получают 1,9 г (70,4%) XXV, т. кип. 137—138°/1,5 мм, n_D^{20} 1,5255, вязкая масса. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615, 1505 (C=C аром.). Время удерживания 4,7 мин/216°. Найдено %: С 79,20; Н 9,79; N 5,03. $C_{18}H_{27}NO$. Вычислено %: С 79,04; Н 9,95; N 5,12. Гидрохлорид, т. пл. 194—195°.

2-Метил-2-этил-8-бензил-3-окса-8-азаспиро(5,5)ундекан (XXVI). Из 1,97 г (0,01 моля) II и 1,3 г (0,01 моля) хлористого бензоила аналогично XXI получают 2 г (69,7%) XXVI, т. кип. 140—142°/2 мм; n_D^{20} 1,5235, вязкая масса. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615, 1505 (C=C аром.). Время удерживания 6,1 мин/216°. Найдено %: С 79,34; Н 10,02; N 4,70. $C_{19}H_{29}NO$. Вычислено %: С 79,39; Н 10,16; N 4,87. Гидрохлорид, т. пл. 35—37°.

2,2-Диметил-8-(5'-метил-5'-фенил-пентен-2'-ил)-3-окса-8-азаспиро-(5,5)ундекан (XXVII). Из 4,57 г (0,025 моля) I и 4,86 г (0,025 моля) 5-фенил-1-хлоргексен-2 получают аналогично XXI 4,5 г (52,9%) XXVII, т. кип. 187—190°/2 мм, n_D^{20} 1,5230, вязкая масса. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1670—1680 (C=C), 1605, 1500 (C=C аром.). Найдено %: С 80,72; Н 10,10; N 4,30. $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{NO}$. Вычислено %: С 80,88; Н 10,03; N 4,10. Гидрохлорид, т. пл. 119—121°.

2-Метил-2-этил-8-(5'-метил-5'-фенил-пентен-2'-ил)-3-окса-8-азаспиро-(5,5)ундекан (XXVIII). Из 5,9 г (0,02 моля) II и 3,89 г (0,02 моля) 5-фенил-1-хлоргексена-2 аналогично XXI получают 3,6 г (51,4%) XXVIII, т. кип. 192—194°/2 мм, n_D^{20} 1,5235, вязкая масса. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1670—1680 (C=C), 1615, 1505 (C=C аром.). Найдено %: С 80,31; Н 10,00; N 3,78. $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{NO}$. Вычислено %: С 80,13; Н 10,23; N 3,95. Гидрохлорид, сильно гигроскопичен.

ՍՊԻՐՈՏԵՏՐՈԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆՈՊԻՊԵՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐ,
ԱՄԻՆՈԱՄԻԴԻՆԵՐ ԵՎ ԱՄԻՆՈՆԻՏՐԻԼՆԵՐ

Բ. Հ. ԿՈՒՌՅԱՆ, Գ. Մ. ՍԵՆԵՉԻԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐՏԱՆԻԱՆ

Նախկինում սինթեզված սպիրոտետրահիդրոպիրանոպիրիդինների հիման վրա ստացվել են մի շարք դիամիններ, ամինոամիդներ և ամինոնիտրիլներ, որոնց մեջ նշված ֆունկցիոնալ խմբերը հեռացված են միմյանցից տարբեր թվով մեթիլենային խմբերով: Նշված միացությունները սինթեզվել են նրանց կենսաբանական վարքը պարզաբանելու համար:

DIAMINES, AMINOAMIDES AND AMINONITRILES OF THE
SPIROTETRAHYDROPYRANOPIPERIDINE SERIES

R. A. KUROYAN, G. M. SENEKHCHIAN and S. A. VARTANIAN

On the basis of previously synthesized spirotetrahydropyranopiperidines, a number of diamines, aminoamides and aminonitriles have been prepared, in which the mentioned functional groups are separated from each other by a varying number of methylene groups. These compounds have been synthesized with a view to elucidate their biological behaviour.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Բ. Ա. Կուրյան, Գ. Մ. Տիսչյան, Ս. Ա. Վարտանյան, Բ. Վ. Փարոնիլյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 35, 651 (1982).
2. Բ. Ա. Կուրյան, Լ. Ա. Ասոյան, Ս. Ա. Վարտանյան, Լ. Կ. Դուրգարյան, Յ. Վ. Վլասենկո, *Արմ. քիմ. ժ.*, 34, 142 (1981).
3. Օ. Մ. Առաքյան, *Բյուլ. ժ.*, Արմենի, 21, 8 (1968).

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ МЕТИЛИРОВАНИЯ 3-(4-МЕТОКСИБЕНЗИЛ)-5-МЕРКАПТО-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Т. Р. ОВСЕПЯН, А. Х. АВЕТИСЯН и А. П. ЕНГОЯН

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

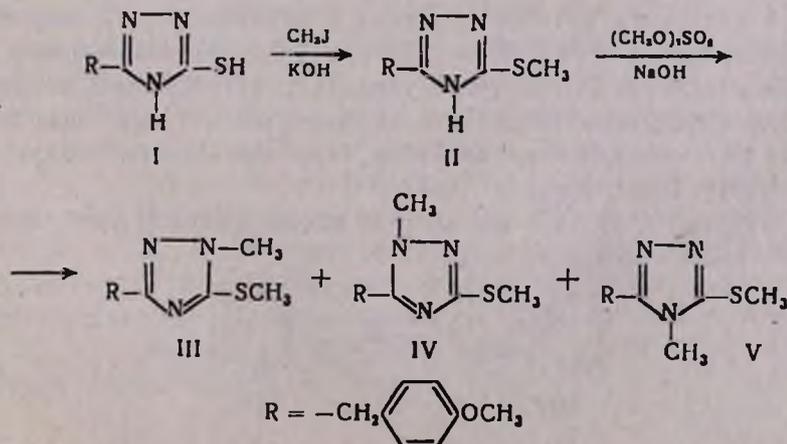
Поступило 29 XII 1981

Изучена реакция метилирования 3-(4-метоксибензил)-5-меркапто-1,2,4-триазола. Методами препаративного деления, встречного синтеза и ПМР установлено, что при этом образуется смесь возможных изомерных 1-, 2- и 4-метилтриазолов в приблизительном соотношении 4 : 5 : 1.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

В продолжение исследований превращений 3-(4-алкоксибензил)-5-меркапто-1,2,4-триазолов [1—3] нам представлялось интересным изучение реакции метилирования этих соединений. В литературе известны исследования по алкилированию 5-меркапто-1,2,4-триазолов, содержащих в третьем положении метильный [4], пиридинный [5] и нитрофурильный [6] заместители. Однако результаты этих исследований несколько противоречивы в отношении точного определения состава изомеров и их количественного соотношения. Вместе с тем нас интересовало также влияние заместителя в положении 3 триазола на реакционную способность атомов азота. Для выяснения этих вопросов первоначально нами было изучено метилирование 3-(4-метоксибензил)-5-меркапто-1,2,4-триазола I [1]. Было установлено, что при действии 1,5-кратного избытка йодистого метила на соединение I в присутствии едкого кали в метаноле с 85% выходом образуется S-метилированный продукт II. При этом кислотной обработкой остаточных продуктов реакции можно выделить также непрореагировавший триазол I.

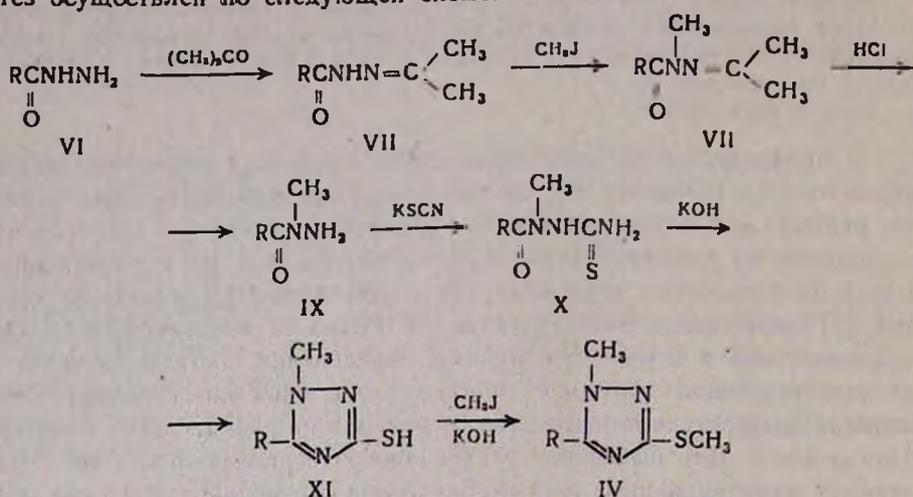
Действие диметилсульфата на триазол II в щелочной среде привело к образованию маслообразной смеси, по всей вероятности, метилированных продуктов III—V, проявляющихся на хроматограмме в виде трех близко расположенных пятен.



В спектре ПМР смеси наблюдались утроенные сигналы протонов CH_2 , NCH_3 и SCH_3 групп (табл.). Хроматографическое и масс-спектрометрическое изучение смеси соединений III—V не дало достаточной информации для идентификации и отнесения изомеров. Незначительные отличия заключались лишь в разной интенсивности пиков некоторых фрагментов.

Для однозначного доказательства структур и отнесения изомеров было необходимо синтезировать хотя бы два из них.

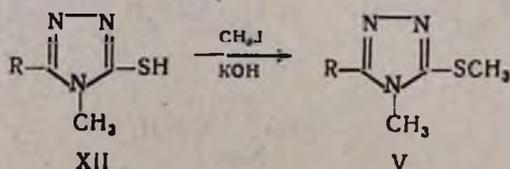
В синтезе изомерного триазола IV в качестве исходного соединения был использован гидразид 4-метоксифенилуксусной кислоты VI [7]. Синтез осуществлен по следующей схеме:



Конденсацией гидразида VI с ацетоном с высоким выходом было получено соответствующее основание Шиффа VII, метилированием которого йодистым метилом в присутствии едкого кали был синтезирован 1-ацил-1-метилгидразон ацетона VIII. Сырой продукт VIII гидролизуетея разбавленной соляной кислотой по двум направлениям, а именно, образуются гидразид IX и 4-метоксифенилуксусная кислота. Соединение IX представляет собой белое кристаллическое вещество, идентифицированное методами масс-спектрометрии и элементного анализа.

Взаимодействие гидразида IX с роданистым калием в присутствии соляной кислоты в метаноле привело к образованию 1,1-замещенного тиосемикарбазида X [7]. Последний при 1-часовом кипячении в слабощелочном растворе циклизуется в триазол XI [1]. Наконец, метилированием меркаптогруппы соединения XI йодистым метилом был получен триазол IV—маслообразное вещество, структура которого доказана методом ПМР спектроскопии (табл.).

Изомерный триазол V был получен метилированием синтезированного нами ранее триазола XII [2].



Соединение V—бесцветное маслообразное вещество, идентифицированное элементным анализом и спектром ПМР (табл.).

Отнесение изомеров проводилось на основании сравнения данных хроматографического анализа и спектров ПМР смеси и триазолов IV и V. В спектре ПМР смеси синглетные сигналы (*м. д.*) при 4,05 ($-\text{CH}_2-$), 3,40 (NCH_3), 2,63 (SCH_3) соответствуют сигналам тех же групп триазола V, а сигналы при 4,0 (CH_2), 3,60 (NCH_3), 2,53 (SCH_3)—триазола IV. Группу же синглетных сигналов (*м. д.*) при 3,91 (CH_2), 3,63 (NCH_3) и 2,60 (SCH_3) следует, по-видимому, отнести к триазолу III. На химический сдвиг протонов фенильной и метоксильной групп положение метильной группы в кольце триазола не оказывает заметного влияния. Слабopольное смещение химических сдвигов протонов NCH_3 группы триазолов III и IV по сравнению с V объясняется влиянием соседних атомов азота.

Сравнением интенсивностей пиков в спектре смеси можно сделать вывод как с приблизительном количественном соотношении изомеров, так и о реакционной способности атомов азота триазольного кольца. Оказалось что, вопреки литературным данным [4—6], метилирование 5-меркапто-1,2,4-триазола, содержащего в положении 3,4-метоксibenзильную группу, приводит к трем возможным изомерам III, IV, V, которые содержатся в смеси в соотношении 4 : 5 : 1. Следовательно, можно считать, что атом азота в положении 2 более реакционноспособен, чем в положении 1, а наименьшую активность имеет атом азота в положении 4.

Таблица

Соединение	$\delta_{1-\text{NCH}_3}$	$\delta_{2-\text{NCH}_3}$	$\delta_{4-\text{NCH}_3}$	δ_{SCH_3}	$\delta_{-\text{CH}_2-}$
II	—	—	—	2,50	3,91
IV	—	3,58	—	2,51	3,96
V	—	—	3,38	2,63	4,12
смесь III, IV, V	3,63	3,60	3,40	2,60; 2,53; 2,63	3,90; 4,0; 4,05

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре «ЯМР Т-60» (60 МГц) фирмы «Вариан», в качестве растворителя был использован дейтерохлороформ, внутренним стандартом служил ТМС. ТСХ проведена на пластинках силуфол УФ 254, проявление йодом и ультрамикроскопом. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эВ.

3-(4-Метоксibenзил)-5-метилмеркапто-1,2,4-триазол II. Смесь 2,21 г (0,01 моля) I, 0,56 г (0,01 моля) едкого кали, 2,13 г (0,015 моля) йодистого метила и 50 мл метанола кипятят 1 ч. Упаривают метанол и к остатку добавляют 30 мл воды, отстаивают 4—5 ч и фильтруют образовавшиеся кристаллы. Перекристаллизацию проводят из 80% метанола. Выход 2,0 г (85,1%), т. пл. 137—139°. Найдено %: N 11,71; S 13,79. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$. Вычислено %: N 17,85; S 13,62.

Метилирование II. Раствор 2,0 г (85 ммоль) II, 1,07 г (85 ммоль) диметилсульфата и 0,34 г (85 ммоль) едкого кали в 8 мл воды нагревают на кипящей водяной бане 3 ч. Маслянистый слой экстрагируют бензолом, сушат над серноокислым натрием и после отгонки растворителя выделяют маслообразный продукт. Выход 1,65 г (78,3%). Найдено %: N 16,48; S 12,70. $C_{12}H_{15}N_3OS$. Вычислено %: N 16,85; S 12,86. ТСХ, система ацетон—хлороформ—метанол—эфир, 2 : 3 : 1 : 2. R_f 0,83; 0,76; 0,72. M^+ 249; 234, 176, 162, 147, 146, 121.

Изопропилиденгидразид 4-метоксифенилуксусной кислоты VII. Раствор 5,4 г (0,03 моля) гидразида VI в 15 мл этилового спирта и 5 мл ацетона кипятят на водяной бане 2 ч. После охлаждения выпавший белый кристаллический осадок фильтруют и перекристаллизовывают из этанола. Выход 5,9 г (90,7%), т. пл. 149—150°. Найдено %: C 65,66; H 7,38; N 12,52. $C_{12}H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: C 65,43; H 7,32; N 12,71.

1-N-Метилгидразид 4-метоксифенилуксусной кислоты IX. Растворяют 5,9 г (21,7 ммоль) VII в 100 мл ацетона и прибавляют 6 г тонкоизмельченного едкого натра. Смесь нагревают до умеренного кипения и добавляют раствор 6 г йодистого метила в 15 мл ацетона. Через минуту осадок фильтруют, фильтрат упаривают, остаток промывают водой и декантируют. Добавляют 10 мл 5% соляной кислоты и оставляют стоять 22—24 ч при комнатной температуре. К смеси приливают 40% раствор едкого натра до pH 9. Маслообразный продукт экстрагируют эфиром и сушат над серноокислым натрием. Упаривают эфир, остаток при стоянии кристаллизуется. Выход 1,3 г (30,9%), т. пл. 89—91°. Найдено %: C 61,65; H 7,38; N 14,55. $C_{10}H_{14}N_2O_2$. Вычислено %: C 61,83; H 7,26; N 14,42. Маасспектр: M^+ 194; m/e 179, 149, 148, 121.

1-(4-Метоксифенилацето)-1-метилтиосемикарбазид X. Получен по способу, описанному в [7], из 1,3 г (6,7 ммоль) IX, 0,88 г (9 ммоль) роданистого калия, 0,75 мл соляной кислоты (d 1,198) и 13 мл метанола. Выход 0,92 г (54,4%), т. пл. 218—219°. Найдено %: N 16,70; S 12,45. $C_{11}H_{15}N_3O_2S$. Вычислено %: N 16,58; S 12,66.

3-(4-Метоксибензил)-2-метил-5-меркапто-1,2,4-триазол XI. Получен по способу, описанному в [2], из 0,92 г (3,6 ммоль) X, 0,31 г (3,6 ммоль) едкого кали и 7,2 мл воды. Выход 0,62 г (72,9%), т. пл. 210—211°. Найдено %: N 17,68; S 13,71. $C_{11}H_{13}N_3OS$. Вычислено %: N 17,85; S 13,62.

3-(4-Метоксибензил)-2-метил-5-метилтио-1,2,4-триазол IV. Получен аналогично триазолу II из 0,62 г (2,6 ммоль) XI, 0,15 г (2,6 ммоль) едкого кали, 3,2 г (3,25 ммоль) йодистого метила и 5 мл метанола. Выход 0,45 г (69,2%). Маслообразное вещество. Найдено %: N 16,58; S 12,71. $C_{12}H_{15}N_3OS$. Вычислено %: N 16,85; S 12,86. ТСХ, система ацетон—хлороформ—метанол—эфир 2 : 3 : 1 : 2. R_f 0,76.

3-(4-Метоксибензил)-5-метилтио-4-метил-1,2,4-триазол V. К раствору 1,17 г (5 ммоль) триазола XII, 0,28 г (5 ммоль) едкого кали в 10 мл метанола добавляют 0,92 г (6,5 ммоль) йодистого метила и кипятят смесь 1 ч. Отгоняют растворитель, остаток промывают водой, экстрагируют бензолом и сушат над серноокислым натрием. После отгонки растворителя выход маслообразного продукта составляет 1,02 г (80,1%). Най-

дено %: N 17,02; S 12,77. C₁₂H₁₅N₃OS. Вычислено %: N 16,85; S 12,86.
ТСХ, система ац.-хл.-мет.-эф. 2:3:1:2, R_f 0,84.

3-(4-ՄԵԹՈՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)-5-ՄԵՐԿԱՊՏՈՒ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՒԻ
ՄԵԹԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Խ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԿՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3-(4-մեթոքսիբենզիլ)-5-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլի մեթիլման ռեակցիան: Նրբաշերտ թրմատոգրաֆիայի, հանդիպակաց սինթեզի և ՊՄՌ մեթոդներով հաստատված է, որ ռեակցիայի պայմաններում առաջանում է հնարավոր իզոմերային 1-, 2- և 4-մեթիլտեղակալված տրիազոլների խառնուրդ՝ 4:5:1 մոտավոր քանակական հարաբերությամբ:

INVESTIGATIONS OF THE METHYLATION REACTION OF
3-(4-METHOXYBENZYL)-5-MERCAPTO-1,2,4-TRIAZOLE

T. R. OVSEPIAN, A. Kh. AVETISSIAN and A. P. YENGOYAN

By means of thin-layer chromatography, authenticity and PMR spectra it has been demonstrated that a mixture of possible 1-, 2- and 4-methyl substituted isomers is obtained in the ratio of 4:5:1 under the reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Овсепян, А. Х. Аветисян, А. А. Ароян, Р. В. Пароникян, Арм. хим. ж., 30, 70 (1977).
2. А. Х. Аветисян, Т. Р. Овсепян, И. А. Джагацпаян, Н. Е. Акопян, А. Г. Акопян, Л. Г. Сапонджян, Р. В. Пароникян, Хим.-фарм. ж., 1978, 40.
3. А. Х. Аветисян, Т. Р. Овсепян, А. П. Енгоян, Т. Р. Григорян, Арм. хим. ж., 34, 703 (1981).
4. G. F. Duffin, J. D. Kendall, H. R. J. Waddington, J. Chem. Soc., 1959, 3799.
5. S. Kubota, M. Uda, M. Ohtsuka, Chem. Pharm. Bull., 19, 233 (1971).
6. L. E. Benjamlin, H. R. Snyder, J. Het. Chem., 13, 1115 (1976).
7. Т. Р. Овсепян, А. Х. Аветисян, А. А. Ароян, С. Г. Карагезян, В. Г. Сарафян, Арм. хим. ж., 29, 700 (1976).

Армянский химический журнал, т. 36, № 5, стр. 313—317 (1983 г.)

УДК 547.75.93

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

ДХ. 11-МЕТОКСИ-12с-МЕТИЛ-1,2,3,4,6,7,7а,8,12b,12-ДЕКАГИДРОИНДОЛО-
(3,2-а)ХИНОЛИЗИН

Р. К. ШАХАТУНИ и Ф. Р. ШИРОЯН

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

Поступило 29 XII 1981

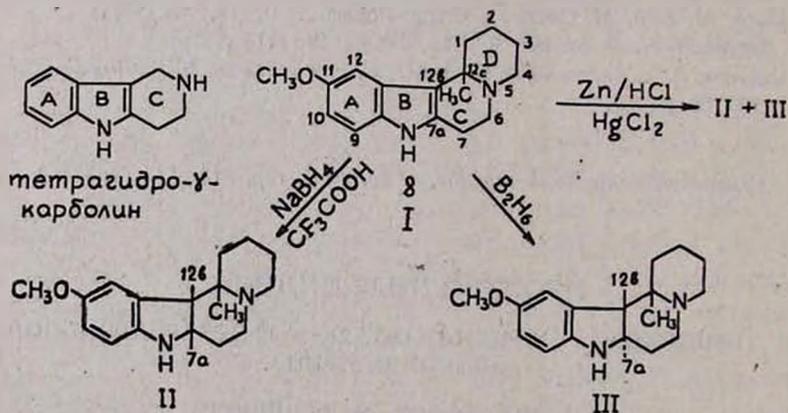
Изучено восстановление связи С-7а-С-12b в основании I и показано, что в зависимости от природы восстанавливающего реагента получают декагидроиндоло(3,2-а)-хинолизины цис- и транс-строения (II, III) или же их смесь (II+III).

Библ. ссылок 9.

В одном из предыдущих сообщений [1] был описан синтез замещенных октагидроиндоло(3,2-а)хинолизинов, являющихся производными γ -карболинов с дополнительным гидроароматическим кольцом Д. В продолжение исследований в этой области нам представлялось интересным осуществить восстановление связи С-7а-С-12b в основании I, поскольку такие реакции в ряду тетрациклических γ -карболинов почти не изучены. В литературе имеется лишь единичное указание Гриббла с сотр. [2] относительно восстановления двойной связи пиррольного кольца в индолохинолизидинах в соответствующие индолиновые основания боргидридом натрия в трифторуксусной кислоте, без каких-либо указаний относительно стереохимической направленности этой реакции.

Согласно результатам исследований других авторов, восстановление двойной связи пиррольного кольца в тетрагидро- γ -карболинах натрийборгидридом, натрийцианборгидридом [3] и дибораном [4] приводит, как правило, к конфигурационно неоднородным соединениям. Эти данные свидетельствуют о том, что стереохимическая направленность реакций восстановления тетрагидро- γ -карболинов сильно зависит от природы восстанавливающего реагента. Так, если их восстановление боргидридом щелочных металлов приводит исключительно к соединениям *цис*-строения, то аналогичная реакция с дибораном приводит к соединениям *транс*-строения*.

Восстановление индолов металлом в кислоте протекает с образованием смеси *цис*- и *транс*-индолинов [5]. В ряду тетрагидро- γ -карболинов та же реакция цинком в соляной кислоте строго зависит от степени алкилирования пиперидинового кольца. Например, в полиалкилированных тетрагидро- γ -карболинах в процессе этой реакции происходит восстановительное расщепление пиперидинового цикла [6], в то время как дизамещенные карболины однозначно превращаются в соответствующие индолины [7].



Нами изучено восстановление связи С-7а-С12b в 11-метокси-12с-метил-1,2,3,4,6,7,8,12с-октагидроиндоло(3,2-а)хинолизине (I) боргидридом натрия (БГН) в трифторуксусной кислоте, раствором диборана в тетрагидрофуране (ТГФ) и цинком в соляной кислоте. При этом было пока-

* Имеется в виду сочленение колец В/С в тетрагидро- γ -карболинах.

зано, что стереохимическая направленность в первых двух случаях меняется в зависимости от природы восстанавливающего реагента и приводит к конфигурационно неоднородным соединениям *цис*- II и *транс*- III строения, а та же реакция цинком в соляной кислоте дает смесь II+III. Образование этой смеси подтверждалось хроматографированием в тонком слое окиси алюминия. При этом были обнаружены два пятна со значениями R_f , отличными от значения R_f исходного амина I. При сравнении этих величин с R_f II и III оказалось, что пятно с большим значением R_f соответствует *транс*-изомеру, а пятно с меньшим значением R_f — *цис*-изомеру. Строение этих оснований устанавливалось анализом их УФ, ИК и ПМР спектров. УФ спектры оказались идентичными спектрам обычных индолинов.

В ИК спектрах присутствует полоса поглощения в области $3250-3000 \text{ см}^{-1}$, характерная для индолиновой NH группы.

ПМР спектр основания II характеризуется появлением мультиплетного сигнала протонов при C-7a и C-12b (дублеты и триплеты) в области 3,75—3,25 м. д., между тем как в соединении III эти сигналы сдвинуты в сторону более сильного поля. Аналогичная картина наблюдается в дизамещенных индолах [8]. Соли этих оснований оказались неустойчивыми и гигроскопичными соединениями.

Экспериментальная часть

УФ спектры сняты на спектрофотометре СФ-4, ИК спектры — на спектрографе UR-20, ПМР спектры — на радиоспектрометре Т-60 (рабочая частота 60 МГц, δ -шкала), ТСХ проводилась на Al_2O_3 II степени активности. Проявление — парами йода.

цис-11-Метокси-12с-метил-1,2,3,4,6,7,7a,8,12b,12с-декагидроиндололо-(3,2-а)хинолизин (II). К раствору 0,8 г (0,003 моля) I в 10 мл трифторуксусной кислоты при охлаждении льдом и перемешивании в атмосфере аргона прибавлялось небольшими порциями 0,23 г (0,006 моля) БГН. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 1 ч, затем разбавлялась 40 мл воды, подщелачивалась 50% раствором едкого натра и экстрагировалась эфиром. Эфирные вытяжки промывались водой и обрабатывались 6N раствором соляной кислоты. Обработкой водного раствора дигидрохлорида щелочью выделялось свободное основание, которое извлекалось эфиром и высушивалось над поташом. После удаления эфира выделялось кристаллическое вещество светло-кремового цвета с т. пл. 98—100° (из гептана). Выход 0,7 г (86,0%). Найдено %: С 75,68; Н 8,77; N 10,08. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 75,52; Н 8,95; N 10,36. ТСХ (хлороформ—ацетон—спирт, 10:1:0,25), R_f 0,25; (бензол—этанол, 10:1), R_f 0,48.

ПМР спектр (CCl_4 , TMS), δ , м. д.: 1,8 (3H , >C-CH_3), 3,9 (3H , CH_3O), 7,2—7,8 (аром. протоны), 3,7 (1H, C-7a), 3,2 (1H, C-12b), $J_{7a,12b} = 6,4 \text{ Гц}$.

Транс-11-метокси-12с-метил-1,2,3,4,6,7,7a,8,12b,12с-декагидроиндололо-(3,2-а)хинолизин (III). К 10,3 мл (1 моль) раствора диборана в ТГФ при перемешивании в атмосфере аргона по каплям прибавлялся раст-

вор 0,7 г (0,0026 моля) I в 20—25 мл диоксана и смесь кипятилась 3,5 ч. При охлаждении ледяной водой прибавлялось 6,3 мл конц. соляной кислоты и смесь снова кипятилась 2 ч. Раствор подщелачивался 50% раствором едкого натра, растворитель удалялся в вакууме водоструйного насоса и остаток обрабатывался эфиром. Эфирный слой отделялся от водного, промывался водой и прибавлением 3N раствора соляной кислоты переводился в дигидрохлорид. Обработкой водного раствора дигидрохлорида щелочью выделялось свободное основание, которое очищалось пропусканием его эфирного раствора через слой окиси алюминия. После удаления эфира выделялось маслообразное вещество бледно-желтого цвета. Выход 0,3 г (43,0%). Найдено %: С 75,17; Н 8,50; N 10,69. $C_{16}H_{24}N_2O$. Вычислено %: С 75,52; Н 8,95; N 10,36. ТСХ (хлороформ—ацетон—спирт, 10:1:0,25), R_f 0,43; (бензол—спирт, 10:1), R_f 0,64.

ПМР спектр (CCl_4 , TMS); δ , м. д. 1,8 (3H, >C-CH_3), 3,9 (3H, CH_3O), 7,2—7,8 (аром. протоны), 3,08 (1H, C-7a), 2,52 (1H, C-12b), $J_{7a, 12b} = 10,9$ Гц.

цис- и транс-11-метокси-12с-метил-1,2,3,4,6,7,7a,8,12b,12с-декагидроиндоло(3,2-а)хинолизин (II+III). К 0,33 г (0,0013 моля) I в 1 мл спирта в присутствии 0,12 г сулемы и 6,7 мл конц. соляной кислоты небольшими порциями в течение 1 ч прибавлялось 2,1 г цинковой пыли. Смесь кипятилась в атмосфере азота 14 ч, затем охлаждалась ледяной водой и нейтрализовалась 40% раствором едкого натра. Раствор обрабатывался эфиром, эфирный слой отделялся от водного и высушивался над сульфатом магния. Растворитель упаривался до небольшого объема и пропускался через слой окиси алюминия. После удаления эфира выделялись маслянистые кристаллы. Найдено %: С 75,68; Н 8,77; N 10,08. $C_{16}H_{24}N_2O$. Вычислено %: С 75,52; Н 8,95; N 10,36. ТСХ (хлороформ—ацетон—спирт, 10:1:0,25), R_f 0,24/0,43, (бензол—спирт, 10:1), R_f 0,46/0,66.

ԻՆԴՈՒԼԻ ԱՇԱՆՑՑԱԿՆԵՐԸ

ԼX. 11-ՄԵԹՕՔՍԻ-12Ց-ՄԵԹԻԼ-1,2,3,4,6,7,7a,8,12b,12c-ԴԵԿԱԿԻԴՐՈ-
ԻՆԴՈԼՈ(3,2-ա) ՔԻՆՈԼԻԶԻՆԵՐԸ

2. 4. ՇԱՀԵԱԲՈՒՆԻ Ե Յ. Ռ. ՇԻՐՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է C-7a—C-12b կապի վերականգնման ռեակցիան և ցույց է տրված, որ կախված օգտագործվող վերականգնիչի բնույթից ստացվում են ցիս- կամ տրանս-դեկահիդրինդոլոն (3,2-α) քինոլիզիններ կամ նրանց խառնուրդը:

INDOLE DERIVATIVES

LX. 11-METHOXY-12c-METHYL-1,2,3,4,6,7,7a,8,12b,12c-DECAHYDRO-
INDOLO(3,2-a)QUINOLIZINES

R. K. SHANKHATUNY and F. R. SHIROYAN

The reduction reaction of the C-7a—C-12b bond has been studied and it has been shown, that, depending on the nature of the reducing

agent, *cis*- or *trans*-decahydroindolo(3,2-*a*)quinolizines or a mixture of the two is produced.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. К. Шахатуни, Ф. Р. Широян, Д. З. Партев, Арм. хим. ж., 31, 857 (1978).
2. G. W. Gribble, P. D. Lord, J. Skonlnicki, S. E. Dietz, J. T. Eaton, J. L. Lonson, J. Am. Chem. Soc., 96, 812 (1974).
3. J. G. Berger, F. Davidson, G. E. Langford, J. Med. Chem., 1977, 20, 600.
4. J. G. Berger, N. J. Fruport, Пат. 2457305 (ФРГ); С. А., 1975, 83, 114363; J. G. Berger, Пат. 4174453 (США); С. А., 1980, 92, 76481с (1980).
5. L. Dalby, G. Gubble, J. Heterocyclic chem., 3, 124 (1966).
6. Valda M. Ruff, Acta chim. Hung., 1964, 40, 295; Н. Н. Камзолова, Н. Ф. Кучерова, В. А. Загоревский, ХГС, 1967, 696.
7. Н. Н. Новикова, И. Д. Силенко, Н. Р. Кучерова, С. Г. Розенберг, В. А. Загоревский, ХГС, 1967, 1070.
8. F. A. L. Anet, J. M. Muchowski, Chem. and Ind., 81 (1963).

Армянский химический журнал, т. 36, № 5, стр. 317—323 (1983 г.)

УДК 547.752+547.891.2

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

LXIX. СИНТЕЗ 1-ФЕНИЛ(ЦИКЛОГЕКСЕНИЛ)-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО-5Н-ИНДОЛО(2,3-с)АЗЕПИНОВ И ИХ НЕЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

А. К. ДУРГАРЯН, А. С. МЕЛИҚ-ОГАНДЖАНЫАН, С. А. ПОГОСЯН,
Э. М. АРЗАНУНЦ, И. С. САРКИСЯН И Э. В. КАЗАРЯН

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

Поступило 29 XII 1981

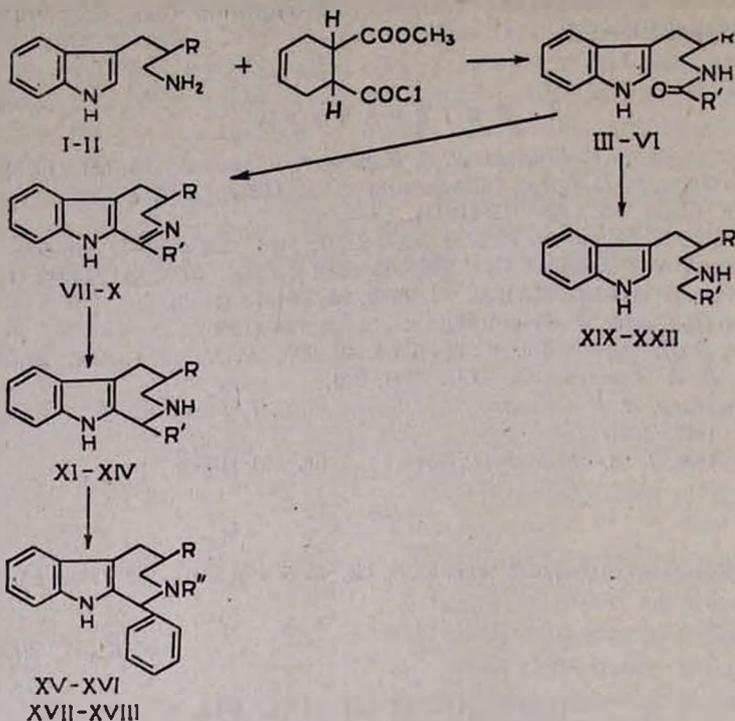
Циклизацией амидов III—VI получены производные дигидроиндолазепинов VII—X, далее переведенные в соответствующие тетрагидроиндолазепины XI—XVI. Получены также N-замещенные азепины XVII, XVIII. Восстановлением амидов III—VI получены нециклические аналоги—вторичные амины XVIII—XIX.

Табл. 5, библиограф. ссылок 4.

Гидрированные в семичленном кольце ди- и трициклические производные азепина нашли применение в производстве фармацевтических препаратов, некоторые из соединений этого ряда применяются в медицинской практике [1].

Ранее нами уже сообщалось о синтезе и свойствах индоло(2,3-с)-изоиндолазепинов пентациклического строения [2]. Некоторые соединения этого ряда показали высокую анальгетическую активность.

В продолжение этих исследований нами осуществлен синтез новых индоло(2,3-с)азепинов XI—XVII с фенильным или 2'-циклогексенильным заместителями в положении 1.



При конденсации гомотриптаминов I, II с хлорангидридами бензойной или метилового эфира циклогексен- Δ^4 -*цис*-1,2-дикарбоновой кислот получены с высокими выходами гомотриптамыды III—VI, строение которых подтверждено ИК спектрами.

Восстановлением амидов III—VI алюмогидридом лития (АГЛ) получены вторичные амины XIX—XXII. В ИК спектре аминов XIX—XXII отсутствует полоса поглощения амидного карбонила. В тех случаях, когда при восстановлении вещества образуется гидроксильная группа (XXI, XXII), она обнаруживается при $3250\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. Циклизацией амидов III—VI по Бишлер-Напиральскому выделены 1,2-дигидроазепины VII—X, в ИК спектрах которых $\text{C}=\text{N}$ появляется при $1660\text{--}1670\text{ см}^{-1}$.

Восстановлением соединений VII—X избытком боргидрида натрия (БГН) синтезированы индолоазепины XI—XIV. Отсутствие полосы поглощения $\text{C}=\text{N}$ в этих соединениях свидетельствует о полном восстановлении этой связи.

При реакции азепинов XI—XIV ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$) с хлорангидридом уксусной кислоты получены продукты ацилирования азепинов XV—XVI, восстановление которых АГЛ приводит к *N*-замещенным третичным аминам XVII, XVIII азепинового ряда.

Чистота синтезированных соединений проверена ТСХ, структуры подтверждены данными элементного анализа, ИК и масс-спектрометрически.

В экспериментах на беспородных белых мышах массой 18—22 г и крысах (150—180 г) изучено влияние соединений на поведение и темпе-

ратуру животных. Соединения вводили подкожно в дозах 10, 50 и 100 мг/кг.

В малых дозах соединения (XI, XXII) не влияют на поведение и температуру мышей и крыс, в больших вызывают понижение температуры у мышей в среднем на 1,5°, однако гипотермическое действие кратковременное.

Введенные мышам в дозе 10 мг/кг за 1 ч до внутрибрюшинной инъекции резерпина (1,5 мг/кг) соединения XI—XXII не влияют существенно на эффекты алкалоида.

При экспериментальной стафилококковой инфекции белых мышей, вызванной штаммом smith, соединения (X и XIV, R=CH₃) в дозе 100 мг/кг несколько повышают (на 20%) выживаемость зараженных животных по сравнению с контрольными—не лечеными; при инфекции, вызванной штаммом 4—0, они более активны и дают 40% выживаемости.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20. Масс-спектры получены на приборе МХ-1303. ТСХ проведена на пластинках силуфол UV-254 в системе хлороформ—ацетон (9 : 1) для III—V, а для остальных соединений—на окиси алюминия II степени активности, система хлороформ—ацетон (9,5 : 0,5). Проявитель—пары йода.

2-Метил-3-(3'-индолил)пропиламид (II, R=CH₃). К раствору 6,5 г (0,17 моля) АГЛ в 130 мл эфира при перемешивании прибавляют 15,6 г (0,08 моля) амида 2-метил-3-индолилпропионовой кислоты [3] в 50 мл тетрагидрофурана. Смесь кипятят 18 ч, охлаждают и разлагают 15% раствором едкого натра. Эфирно-тетрагидрофурановый раствор отфильтровывают. После удаления растворителя остаток растворяют в эфире, обрабатывают 10% раствором соляной кислоты. Водный слой подщелачивают, экстрагируют эфиром и высушивают над едким кали. После отгонки эфира образуются кристаллы кремового цвета. Перекристаллизация из эфира. Получают 10,4 г (69%) амина. Т. пл. 163—164°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600 (C=C аром.), 3360 (NH₂), 3420 (NH). Т. пл. гидрoхлорида 141—143° (разл., этанол—эфир). Найдено %: С 76,01; Н 8,55; N 14,97; Cl 15,30. C₁₂H₁₇N₂Cl. Вычислено %: С 76,56; Н 8,55; N 14,87; Cl 15,83.

N-[γ -(Индолил-3')пропил]амиды бензойной или Δ^4 -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты (III—VI). К смеси 0,01 моля гомотриптамина (I, II) и 6 мл пиридина в 200 мл бензола при перемешивании прикапывают 0,011 моля хлорангидрида бензойной или монометилового эфира Δ^4 -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты [4]. Смесь кипятят 2 ч, охлаждают, добавляют 100 мл 5% раствора соляной кислоты и перемешивают до полного растворения осадка. После отделения водного слоя бензойный слой обрабатывают водой, 5% раствором едкого натра и высушивают над сульфатом натрия. Растворитель отгоняют и вещество высушивают в эксикаторе. Перекристаллизация из эфира (табл. 1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640—1650 (C=O амидн.), 1740—1755 (C=O сл. эфирн.).

N-[γ-(Индолил-3')пропил]амиды бензойной (III, IV) или Δ⁴-циклогексен-цие-1,2-дикарбоновой кислоты (V, VI)

Соединение	R	R'	Выход, %	R _f	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν, см ⁻¹
						C	H	N	C	H	N	
III	H	C ₆ H ₅	95	0,65	119—121	78,0	6,60	10,00	77,65	6,50	10,06	1610, 1650, 3400
IV	CH ₃	C ₆ H ₅	81	0,66	—	77,80	7,20	9,19	77,77	7,21	9,54	1610, 1650, 3400
V	H	CH ₃ O ₂ CC ₆ H ₅	70	0,55	90—98	71,08	7,40	8,70	70,59	7,05	8,22	1240, 1640, 1740, 3390
VI	CH ₃	CH ₃ O ₂ CC ₆ H ₅	95	0,88	78—80	71,24	8,02	8,00	71,08	7,3	7,8	1240, 1645, 1740, 3400

m/e: III 278, IV 292, V 340, VI 354.

1-Фенил(циклогексенил)-4-алкил-3,4-дигидро-5H-индоло(2,3-с)азепины (VII—X). 0,01 моля III—VI в 150 мл абс. бензола и 8 г хлорокиси фосфора кипятят 2 ч. После отгонки растворителя и избытка POCl₃ остаток разлагают насыщенным раствором углекислого натра и экстрагируют этилацетатом. После высушивания над сульфатом натрия и отгонки части растворителя пропускают через слой окиси алюминия. Гидрохлориды осаждают из эфирных растворов (табл. 2).

1-Фенил(циклогексенил)-4-алкил-1,2,3,4-тетрагидро-5H-индоло(2,3-с)азепины (XI—XIV). К раствору 0,01 моля гидрохлоридов VII—X в 100 мл абс. метанола при охлаждении и перемешивании прибавляют 0,1 моля БГН. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Избыток боргидрида разлагают ледяной уксусной кислотой и отгоняют метанол. Остаток экстрагируют хлороформом и высушивают над хлористым кальцием. После отгонки растворителя образуются кристаллы (табл. 3).

1-Фенил-2-ацетил-4-алкил-1,2,3,4-тетрагидро-5H-индоло(2,3-с)азепины (XV—XVI). К 0,15 моля хлорангидрида уксусной кислоты прикапывают 1,2 г пиридина и 0,008 моля азепина XI—XII в 150 мл бензола. Смесь перемешивают 6 ч при комнатной температуре и 2 ч слабо нагревают. Бензольный слой обрабатывают 10% раствором едкого натра, водой, 10% раствором соляной кислоты и высушивают над сульфатом натрия. Концентрированные растворы пропускают через слой окиси алюминия (табл. 4).

1-Фенил-2-этил-4-алкил-1,2,3,4-тетрагидро-5H-индоло(2,3-с)азепины (XVII—XVIII). К раствору 0,04 моля АГЛ в 150 мл эфира прикапывают раствор 0,004 моля азепина XV—XVI в 100 мл ТГФ. После вышеуказанной обработки (соед. II) вещество пропускают через слой окиси алюминия. Гидрохлориды осаждают из эфирных растворов (табл. 4).

N-Бензил(циклогексенил), N-[β-метил-γ-индолил-3']пропил]амины (XIX—XXII). К раствору 0,1 моля АГЛ в 150 мл абс. эфира прикапывают 0,012 моля амидов III—VI. Смесь кипятят 18 ч. После обработки большую часть эфира отгоняют и пропускают через слой окиси алюминия. Константы приведены в табл. 5.

Таблица 2

1-Фенил(циклогексенил)-3,4-дигидро-5Н-индоло(2,3-с)азепины (VII—X)

Соединение	R	R'	Выход, %	R _f	Т. пл. основания (гидрохлорида), °С	Найдено, %				Вычислено, %				ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$
						C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
VII	H	C ₆ H ₅	77	0,79	165—170 (194—196)	72,41	5,70	9,11	12,21	72,84	5,77	9,43	11,94	1620, 1660, 3350
VIII	CH ₃	C ₆ H ₅	70	0,76	181—182 (190—192)	73,25	7,00	8,81	11,71	72,93	6,76	8,95	11,34	1610, 1670, 3360
IX	H	CH ₃ O ₂ CC ₆ H ₅	77	0,76	83—85 (95—97)	67,07	6,57	7,63	10,08	66,94	6,41	7,80	9,90	1235, 1615, 1640, 1660, 3380—3400
X	CH ₃	CH ₃ O ₂ CC ₆ H ₅	91	0,8	192—195 (235—240)	67,77	6,45	8,42	10,47	67,63	6,73	7,50	9,52	1230, 1615, 1660, 3360—3400

Таблица 3

1-Фенил(циклогексенил)-1,2,3,4-тетрагидро-5Н-индоло(2,3-с)азепины, (XI—XIV)

Соединение	R	R'	Выход, %	R _f	Т. пл. основания (гидрохлорида), °С	Найдено, %				Вычислено, %				ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$
						C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
XI	H	C ₆ H ₅	60	0,75	210—212 (181—183)	73,16	6,04	9,21	11,90	72,60	6,09	9,40	11,90	1610, 3360
XII	CH ₃	C ₆ H ₅	83	0,72	100—102 (209—211)	72,63	7,20	8,51	11,20	72,79	6,75	8,94	11,32	1610, 3380
XIII	H	CH ₃ O ₂ CC ₆ H ₅	75	0,8	183—186 (200—202)	66,44	7,09	7,79	10,07	66,57	6,93	7,77	9,85	1230, 1620 3390—3400
XIV	CH ₃	CH ₃ O ₂ CC ₆ H ₅	52	0,81	(225—230)	68,10	8,07	8,27	9,66	67,27	7,26	7,47	9,46	1230, 1625, 3400

Таблица 4

1-Фенил-2-ацетил-4-алкил-1,2,3,4-тетрагидро-5Н-индоло(2,3-с)азепины (XV—XVI) и
1-фенил-2-этил-4-алкил-1,2,3,4-тетрагидро-5Н-индоло(2,3-с)азепины (XVII—XVIII)

Соедине- ние	R	R'	R''	Выход, %	R _f	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %				ИК спектр, ν, см ⁻¹
							C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
XV	H	C ₆ H ₅	COCH ₃	60	0,71	167—169	78,69	6,58	9,20		78,91	6,62	9,20		1650, 3360
XVI	CH ₃	C ₆ H ₅	COCH ₃	73	0,78	128—130	79,21	6,59	8,56		79,21	6,96	8,79		1650, 3380
XVII*	H	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃	60	0,82	172—173	73,67	7,00	8,57	10,20	73,48	7,09	8,57	10,84	1640, 3400
XVIII*	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃	65	0,80	198—205	73,46	7,18	7,98	10,62	73,98	7,39	8,21	10,40	1640, 3410

* Приведены константы гидрохлоридов.

Таблица 5

N-Бензил(циклогексенил-), N-[β-метил, γ-(индолил-3')пропил]амины (XXI—XXII)

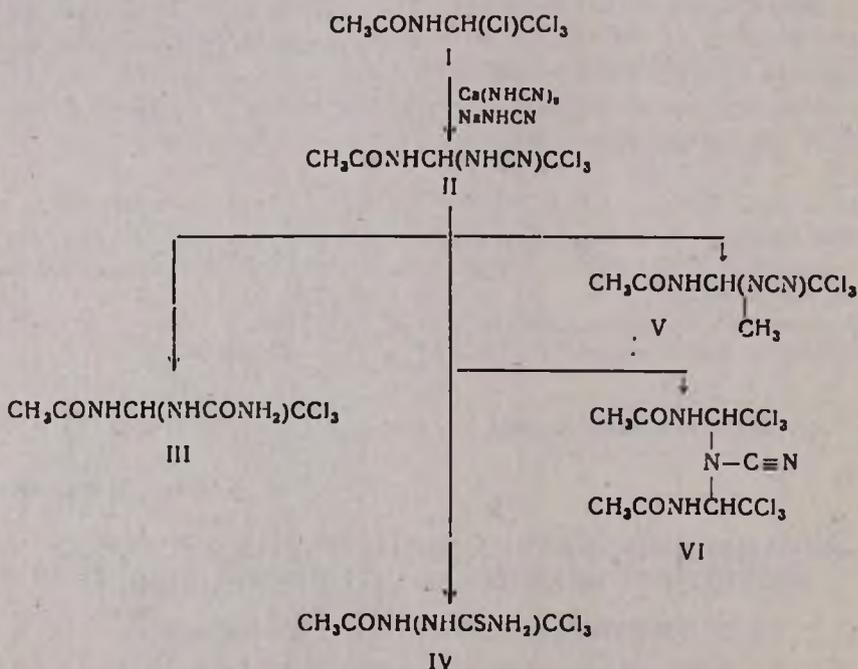
Соедине- ние	R	R'	Выход, %	R _f	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %				ИК спектр, ν, см ⁻¹
						C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
XIX	H	C ₆ H ₅	85	0,65	160—162	70,96	6,90	9,41	11,40	71,46	7,36	9,31	11,78	1600, 3250, 3400
XX	CH ₃	C ₆ H ₅	87	0,61	98—100	72,84	7,10	8,85	10,86	72,46	7,36	8,99	11,26	1600, 3260, 3390
XXI*	H	HOCH ₂ C ₆ H ₅	67	0,32	175—178	76,38	8,47	9,32		76,51	8,72	9,39		1610, 1650, 3200, 3300, 3410
XXII*	CH ₃	HOCH ₂ C ₆ H ₅	72	0,40	180—185	61,33	7,20	5,90		61,19	7,24	5,55		1620, 1650, 3200—3300, 3400

* Приведены константы цитратов. m/e: XIX 264, XX 278, XXI 296, XXII 310.

Поведение α,β,β,β -тетрахлорэтиламидов карбоновых кислот, легко вступающих по месту чрезвычайно подвижного α -атома хлора в различные реакции нуклеофильного замещения [1—6], в условиях реакции цианаминирования не изучалось. Между тем, полученные при этом α -цианаминпроизводные, а также продукты их превращений могут представлять интерес в качестве потенциально активных пестицидов. Указанная реакция изучена нами на примере доступного α,β,β,β -тетрахлорэтиламида уксусной кислоты (I). Под действием разбавленных водных растворов солей кислого цианамида, имеющих сильную щелочную реакцию, следовало ожидать протекания двух конкурирующих реакций—гидролиза α -оксипроизводного или замещения на цианаминогруппу с образованием α -цианамино- β,β,β -трихлорэтиламида уксусной кислоты (II), что в действительности имело место при осторожном низкотемпературном взаимодействии компонентов.

Соединение II в кислой среде по месту циангруппы легко присоединяет элементы воды с образованием производного мочевины III, а в диоксане под действием конц. сульфида аммония дает производное тиомочевины IV.

Соединение II под действием щелочи образует соль, которая метилируется йодистым метилом или диметилсульфатом, а также конденсируется с I, образуя α -(метилцианамино)- β,β,β -трихлорэтилцианамид V и бис-N-(α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтил)цианамид VI, соответственно.



Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле. Чистота контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol UV-

254», элюент—ацетон-гексан в соотношении 1:2; проявление 2% AgNO_3 и 0,4% бромфенолового синего (БФС) +4% лимонной кислоты. Исходный α,β,β,β -тетрахлорэтиламин уксусной кислоты получен по [1].

α -Цианамино- β,β,β -трихлорэтиламин уксусной кислоты (II). А. К 100 мл 0,05 моля 6% водного раствора кислого цианамида кальция при перемешивании и охлаждении охладительной смесью лед+поваренная соль небольшими порциями прибавляют 7,8 г (0,035 моля) I. Через полчаса удаляют охладитель и перемешивают 3 ч, затем подкисляют разбавленной (1:1) соляной или уксусной кислотой до образования устойчивой кислой среды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 7 г (80%), т. пл. 135—36° (с разл.). Найдено %: N 17,8; Cl 46,3. $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{OCl}_3$. Вычислено %: N 18,2; Cl 46,2.

Б. К 1 г (0,036 моля) цианамида прибавляют 100 мл воды, 2 г едкого натра и 4,5 г (0,02 моля) I. Реакционную смесь при охлаждении перемешивают полчаса, удаляют охладитель, перемешивание продолжают еще 3 ч и подкисляют уксусной кислотой до устойчивой реакции. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 3,8 г (86,6%), т. пл. 135—36° (с разл.). R_f 0,32. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1670—1675 ($-\text{CN}-$), 3270—3280 (NH), 2190—2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$).



N-(α -N-Ацетиламино- β,β,β -трихлорэтил)мочевина. К 0,5 г (0,0023 моля) II прибавляют 10 мл уксусной кислоты, закрывают колбу пробкой, оставляют на 2 дня. По истечении указанного времени осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 0,4 г (80%), т. пл. 235—36°. R_f 0,36. Найдено %: N 17,05; Cl 43,21. $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}_3$. Вычислено %: N 16,9; Cl 42,9. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 3270—3275 (NH), 1670—1675 ($\text{C}=\text{O}$), 1620—1625 ($\text{N}\overset{\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot}{\text{N}}$).



α -(N-Метил)цианамино- β,β,β -трихлорэтиламин уксусной кислоты. 25 мл сухого ацетона, 0,66 г (0,01 моля) едкого кали и 2,3 г (0,01 моля) II перемешивают при охлаждении 1 ч и прибавляют 1 мл диметилсульфата. Перемешивание продолжают еще 1 ч и оставляют на ночь. Осадок йодистого калия отфильтровывают, промывают ацетоном. После упаривания ацетона остаток обрабатывают водой, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе. Выход 1,7 г (70%), т. пл. 108—109°. R_f 0,27. Найдено %: N 17,01; Cl 43,91. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{OCl}_3$. Вычислено %: N 17,10; Cl 43,60.

бис-N,N-(α -N-Ациламино- β,β,β -трихлорэтиламин)цианамида. 20 мл сухого ацетона, 0,53 г (0,008 моля) КОН и 1,85 г (0,008 моля) II перемешивают при охлаждении, через 15 мин прибавляют 1,7 г (0,075 моля) I. Перемешивание продолжают при охлаждении полчаса, без охлаждения еще полчаса и оставляют на ночь. Упаривают ацетон, остаток обрабатывают водой, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе. Выход 2,6 г (84%), т. пл. 85°. Найдено %: N 13,44; Cl 50,50. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$. Вычислено %: N 13,13; Cl 50,80. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 3280—3300 (NH), 1670—1680 (CN), 2190—2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$).



N-(α -Ациламино- β,β,β -трихлорэтил)тиомочевина. К 7 мл сухого диоксана прибавляют 1,65 г (0,007 моля) II, встряхивая до полного растворения, и добавляют 4 мл конц. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Колбу закрывают пробкой и оставляют на 2 дня. Отфильтровывают от мути, упаривают диоксан, остаток обрабатывают водой, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе. Выход 0,8 г (44,4%), т. пл. 188—190°. Найдено %: N 15,81; Cl 39,8; S 12,5. $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{OSCl}_3$. Вычислено %: N 16,8; Cl 40,2; S 12,09.

ՔԱՅԱԿԱԹՔՎԻ α -ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ- β,β,β -ՏՐԻՔԼՈՐԷԹԻԼԱՄԻԴԸ ԵՎ ՆՐԱ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Դ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Մ. Մ. ԱՏՈՒՐՅԱՆ

Ցիանամինի β,β,β -տետրալորէթիլացետամիդի հետ ստացվել է համապատասխան α -ցիանամինա- β,β,β -տրիքլորէթիլացետամիդ և վերջինս ենթարկվել է մի քանի փոխարկումների:

α -CYANAMINO- β,β,β -TRICHLOROETHYLACETAMIDE AND ITS CERTAIN TRANSFORMATION

V. V. DOVLATIAN, D. A. KOSTANIAN and M. M. ATOURIAN

Interaction of α,β,β,β -tetrachloroethylacetamide with aqueous solutions of acid salts of cyanamide leads to the formation of α -cyanamino- β,β,β -trichloroethylacetamide. Some transformations of this compound have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 619 (1966).
2. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 20, 124 (1967).
3. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 20, 202 (1967).
4. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 20, 627 (1967).
5. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 10, 842 (1968).
6. А. Д. Сеница, Ц. А. Порхоменко, С. В. Бонадык, ЖОрХ, 12, 974 (1976).

РЕАКЦИЯ КОНДЕНСАЦИИ ХЛОРОФОРМА С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА

Г. С. МАТОСЯН, М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР Ереван

Поступило 9 VI 1982

Изучена реакция конденсации хлороформа с альдегидами и кетонами в присутствии едкого кали в среде жидкого аммиака.

Определены кинетические зависимости процессов от конформационной энергии кетонов.

Рис. 4, табл. 4, библиографических ссылок 7.

Согласно литературным данным, реакция хлороформа с карбонильными соединениями (реакция Вильгеродта) [1] идет через промежуточное образование трихлорметильного карбаниона. Поэтому для успешного проведения реакции обычно применяется эквимолярное количество едкого кали. Повышению выхода способствует также использование различных апротонных растворителей [2].

Как показывает аналитический разбор патентных данных последних лет, существенного прогресса в оптимизации процесса получения трихлорметилкарбинолов по Вильгеродту можно достичь при использовании жидкого аммиака в качестве растворителя [3]. При этом удается не только существенно повысить выходы трихлорметилкарбинолов (см. ниже), но и сократить количества конденсирующего агента вплоть до каталитических. Так, для реакции хлороформа с кетонами в жидком аммиаке требуется значительно меньше едкого кали, чем в обычных условиях проведения реакции Вильгеродта.

Наши исследования показали, что для первых членов ряда алифатических кетонов необходимо 0,1–0,2 моля едкого кали на моль кетона, для высших кетонов—0,25–0,5 моля на моль кетона.

Изучение влияния температуры показало, что ее повышение от—70 до —35° увеличивает начальную скорость процесса, не сказываясь на конечном выходе трихлорметилкарбинолов, в большинстве случаев колеблющемся в пределах 80—95% (табл. 1).

Как видно из таблицы, в указанном ряду кетонов метилизобутилкетон дает относительно низкий выход, а диизопропилкетон вовсе не вступает в реакцию. Циклические кетоны, как показано на примерах циклопентанона и циклогексанона, так же легко вступают в реакцию с хлороформом, как и ацетон. Видимо, стерические затруднения α,β -заместителей относительно карбонильной группы влияют на ход реакции существенным образом. Действительно, известно, что пинаколин и камфора, имеющие стерически затрудненные электрофильные центры, с хлороформом трихлорметилкарбинолов не образуют [4].

Умеренно высокие выходы получаются также из альдегидов (табл. 2), хотя в этом случае выходы вторичных трихлорметилкарби-

нолов значительно уступают выходам третичных карбинолов из-за большей по сравнению с кетонами склонности альдегидов к альдольного типа реакциям.

Таблица 1

Конденсация хлороформа с кетонами в среде жидкого аммиака при -45°

Кетон	Выход карбинола, %
Ацетон	95
Метилэтилкетон	87
Метилпропилкетон	80
Метилізобутилкетон	43
6-Метилгептєн-5-он-2	52
Диізопропилкетон	—
Циклопентанон	92
Циклогексанон	86

Таблица 2

Конденсация хлороформа с альдегидами в среде жидкого аммиака при -45°

Альдегид	Выход карбинола, %
Пропионовый альдегид	45
Масляный альдегид	41
Изомасляный альдегид	45
Бензальдегид	95

Изменение мольного соотношения альдегид: едкое кали от 1 : 1 до 1 : 0,1 приводит к снижению выхода карбинола до 20%. Близким к оптимальному можно принять соотношение альдегид: хлороформ: едкое кали, равное 1 : 1 : 0,3 ÷ 0,5, и время контакта 15—20 мин. Большая длительность процесса приводит к нежелательным побочным продуктам альдольной конденсации.

Сопоставление данных по относительной реакционной способности кетонов показало, что при прочих равных условиях увеличение длины цепи алифатических кетонов приводит к уменьшению скорости реакции. Хотя эта зависимость кажется малоинформативной, возможно, она свидетельствует о существовании некоторой зависимости между строением радикалов кетонов и реакционной способностью их карбонильной группы с хлороформом. Для проверки этого предположения мы провели априорный расчет энергии напряжения (конформационной энергии) кетонов—суммы энергий угловых деформаций и невалентных взаимодействий, представляющих собой аддитивную функцию парных взаимодействий атомов [5]. Выяснилось, что в ряду кетонов (табл. 3) минимальное значение энергии напряжения имеет ацетон (137,08 кдж/моль), а у диізопропилкетона она максимальна (545 кдж/моль).

Кроме того, расчет показал [6], что расстояние между крайними углеродными атомами диізопропилкетона составляет $\sim 4,5 \text{ \AA}$, а минимальное расстояние концевых метильных групп от атома кислорода карбонильной группы $\sim 2,7 \text{ \AA}$. С учетом того, что ван-дер-ваальсовы радиусы для метильной группы составляют $\sim 2 \text{ \AA}$, можно предположить, что для атаки кислорода остается свободное пространство всего $\sim 0,7 \text{ \AA}$. По-видимому, реакционный центр остается недостижимым для атакующего реагента и реакция хлороформа с диізопропилкетон не идет.

Из табл. 1 и 3 следует, что аналогичная зависимость существует у β -разветвленного кетона—метилізобутилкетона.

Для кетонов с неразветвленной углеводородной цепью показано, что начальная скорость их конденсации с хлороформом уменьшается с ростом боковой цепи и определяется расстоянием наиболее удаленной CH_3 -группы от карбонильного кислорода (рис. 1).

Таблица 3
Величины энергий напряжения
для некоторых кетонов [6]

Кетон	$E_{\text{напр}}$, кДж/моль
Ацетон	137,08
Метилэтилкетон	206,7
Метилпропилкетон	287,16
Метилизобутилкетон	438,3
Диизопропилкетон	545

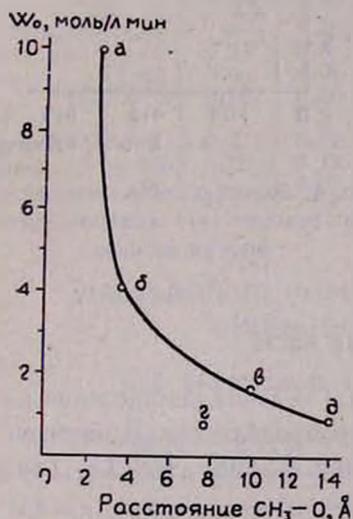


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции от наиболее удаленной от карбонильного атома кислорода CH_3 -группы: а — ацетон, б — метилэтилкетон, в — метилпропилкетон, г — метилизобутилкетон, д — метилгептенон. На остальных рисунках те же обозначения.

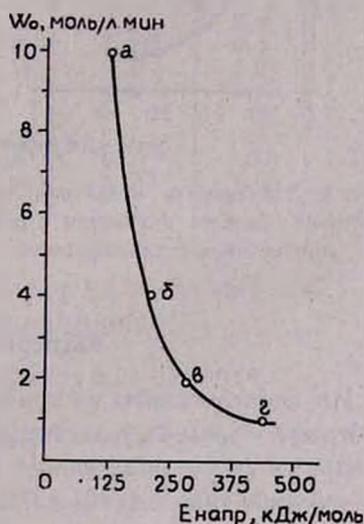


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от величины конформационной энергии.

Кроме того, из рис. 1 следует, что β -разветвленный метилизобутилкетон по своей начальной скорости выпадает из этой кривой, а метилгептенон реагирует как кетон с неразветвленной углеводородной цепью. По-видимому, это говорит о том, что разветвление углеводородной цепи далее γ -положения не влияет на начальную скорость реакции.

Рассмотрение зависимости начальной скорости реакции от конформационной энергии (рис. 2) натолкнуло на мысль о существовании зависимости между начальной скоростью и энергиями активаций реакции

кетонов с хлороформом. Оказалось, что между экспериментально найденными величинами энергии активации реакций и их начальными скоростями существует зависимость (рис. 3), аналогичная приведенной на рис. 2. Это свидетельствует о линейной зависимости между энергией активации реакции и конформационной энергией кетонов [4] (рис. 4).

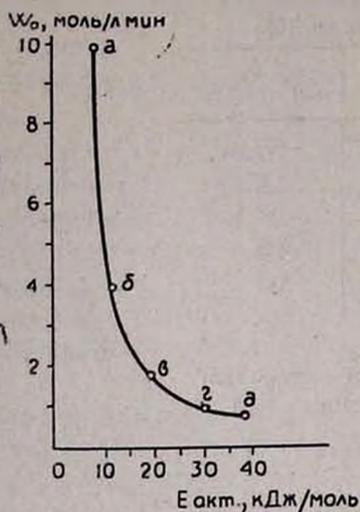


Рис. 3. Зависимость начальной скорости от энергии активации в реакции кетонов с хлороформом.

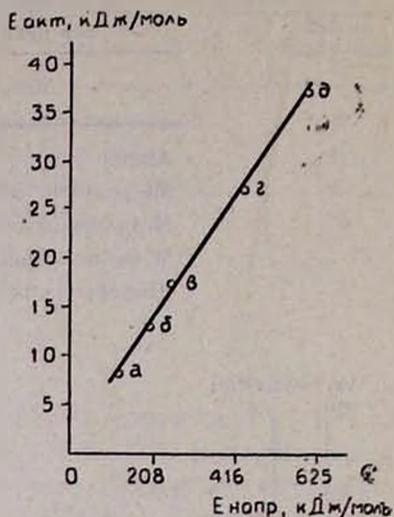


Рис. 4. Зависимость энергии активации реакции от конформационной энергии кетонов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10. ГЖХ анализ проведен на хроматографе «Хром-4» с детектором по теплопроводности. В качестве стационарных фаз использованы 15% алиезон Л, 20% ПЭГС. Газ-носитель—гелий (расход 40 мл/мин).

Определение начальных скоростей реакций кетонов с хлороформом проводили методом графического дифференцирования кинетических кривых накопления трихлорметилкарбинолов. Для построения кинетических кривых из реакционной среды через определенные промежутки времени (табл. 4) отбирали пробы в пробоотборники с охлажденной разбавленной серной кислотой.

Каждую пробу экстрагировали эфиром и вводили в испаритель хроматографа. Процентное содержание карбинола в реакционной среде рассчитывали по площади хроматографического пика и сравнением с калибровочными данными.

Для определения энергии активации реакций кетонов с хлороформом процесс проводили при фиксированных температурах: —45—55—65—70°. Температуру реакционной среды поддерживали с помощью ацетон-СО₂-бани. Энергию активации каждой реакции определяли по наклону прямой в координатах $\lg W_1 - 1/T$ (логарифм начальной скорости—обратная величина температуры) [7].

Сводная таблица опытов

Кетон	t, °C	Содержание карбинола в реакционной среде, моль/л				Начальная скорость, моль/л·мин	lg W ₀	Энергия активации, E _{акт} , кДж/моль
		15 с	30 с	45 с	60 с			
Ацетон	-45	1,34	1,72	1,81	1,96	10	1	8,33
	-65	0,67	1,87	1,5	1,52	4,29	0,63	
	-70	0,56	0,87	1,05	1,14	3,16	0,499	
		0,5 мин	1 мин	2 мин	3 мин			
Метилэтилкетон	-45	1,12	1,32	1,45	1,6	4	0,6	12,9
	-55	0,6	1,03	1,3	1,5	1,8	0,28	
	-65	0,51	0,76	1,2	1,35	1,03	0,013	
	-70	0,25	0,55	0,9	1,1	0,66	-0,18	
Метилпропилкетон	-45	0,61	1,05	1,21	1,32	1,77	0,25	17,5
	-55	0,38	0,57	0,81	1,13	0,8	-0,1	
	-65	0,11	0,26	0,38	0,51	0,3	-0,52	
	-70	0,08	0,15	0,25	0,3	0,16	-0,8	
Метилизобутилкетон	-45	—	0,56	0,76	0,81	1,2	0,18	27,9
	-55	0,15	0,3	0,48	0,6	0,25	-0,6	
	-65	0,0	0,07	0,14	0,18	0,07	-1,2	
	-70	0,03	0,05	0,07	0,1	0,03	-1,6	
Метилгептенол	-45	0,37	0,58	0,8	0,89	0,8	-0,1	37,9
	-55	0,08	0,13	0,22	0,3	0,09	-1,05	
	-65	—	0,03	0,04	0,08	0,015	-1,83	

ՔԼՈՐՈՖՈՐՄԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԱԼԴԵԶԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ
ՀԵՂՈՒԿ ԱՄՈՆՅԱԿԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Գ. Ս. ՄԱՏՈՍՅԱՆ, Մ. Ա. ՋՐԱՂԱՑՊԱՆՅԱՆ, և Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորոֆորմի ռեակցիան ալդեհիդների և կետոնների հետ կծու կալիումի ներկայությամբ հեղուկ ամոնյակի միջավայրում: Որոշված են այն պայմանները, որոնք ապահովում են նյութերի համեմատաբար բարձր ելքերը՝ 45—95% երկրորդային և 80—95% երրորդային կարբինոլների համար: Որոշված են պրոցեսի որոշ կինետիկական կախվածությունները:

THE REACTION OF CHLOROFORM WITH ALDEHYDES AND
KETONES IN LIQUID AMMONIA

G. S. MATOSSIAN, M. A. JRAGATSPANIAN and A. A. GUEVORKIAN

The condensation of chloroform with aldehydes and ketones in the presence of potassium hydroxide in liquid ammonia has been studied. Conditions were found providing comparatively high yields of secondary (45—95%) and tertiary (80—95%) carbinols. Certain kinetic dependencies have been determined.

1. C. Willgerodt, Ber., 14, 245 (1881).
2. C. H. Welzmann, E. Bergmann, M. Sultzbacher, J. Am. Chem. Soc., 70, 1189 (1948).
3. V. H. Künter, V. Paul, Chem. Ber., 96, 420 (1963).
4. R. Lombard, R. Boesch, Bull. Soc. Chim. Fr., 10, 23 (1953).
5. В. Г. Дашевский, Конформации органических молекул, Изд. Химия, М., 1974.
6. М. А. Джрагацпакян, Канд. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1977.
7. В. Я. Яковлев, Кинетика ферментативного катализа Изд. «Наука», М., 1965.

Армянский химический журнал, т. 36, № 5, стр. 332—335 (1983 г.)

УДК 541(61+126)

ГОРЮЧЕСТЬ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г. Б. АЙВАЗЯН, Н. А. ХАЛТУРИНСКИЙ, А. А. АКОПЯН,
Л. Г. РАШИДЯН, М. Б. ОРДЯН и Ал. Ал. БЕРЛИН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 22 I 1982

Изучены закономерности воспламенения и горения частиц эпоксидных материалов в натекающем потоке воздуха. Показано, что снижение горючести полимера связано с интенсификацией коксообразования при горении (материал с добавкой ацетата хрома). Подавление коксообразования (материал с добавкой ацетата никеля) приводит к улучшению горючести эпоксидного материала.

Рис. 3, библиографические ссылки 3.

В патентной и периодической литературе можно найти много рецептов для создания пожаробезопасных полимерных материалов. Однако лишь небольшое число из них нашло практическое применение. Это обусловлено ухудшением основных эксплуатационных характеристик материалов при введении антипиренов, увеличением токсичности газов, выделяющихся при горении и т. д. Поиск новых эффективных добавок, выбор оптимальных рецептов композиций производится в основном эмпирически, наугад. В литературе пока мало работ, посвященных изучению механизма снижения горючести полимеров теми или иными классами добавок.

Введение в эпоксидные смолы металлосодержащих соединений, в том числе ацетатов металлов переменной валентности, является новым эффективным способом снижения горючести эпоксидных материалов. Эти добавки обладают существенными преимуществами в сравнении с традиционными фосфор- или галогенсодержащими антипиренами—они не ухудшают физико-механических характеристик материалов [1], что обусловлено низким содержанием антипирена в композиции.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей воспламенения и горения эпоксидной смолы в присутствии добавки—ацетата металла. Представлялось интересным исследовать композиции как с повышенным, так и с пониженным кислородным индексом в сравнении с чистой эпоксидной смолой.

В качестве исходного материала была взята эпоксидная смола ЭД-20, отвержденная смесью 4,4'-диаминодифенилметана и *m*-фенилендиамина в весовом соотношении 1,5 : 1 [2]. Добавками служили ацетаты хрома и никеля.

Введение в эпоксидную смолу, отверждаемую ароматическими диаминами, ацетата хрома приводит к повышению кислородного индекса (КИ) от 26,1 до 33,3% O_2 при содержании добавки порядка 0,1%. Введение в композицию ацетата никеля вместо ацетата хрома (в том же количестве) приводит к снижению КИ до 24,6% O_2 .

Экспериментальные исследования закономерностей воспламенения и горения частиц эпоксидного материала были проведены на установке, подробно описанной в работе [3], где изучался высокотемпературный пиролиз полимеров. Заменяя поток инертного газа на поток воздуха, можно по той же методике исследовать процессы воспламенения и горения полимеров. Частицы отвержденной эпоксидной смолы имели массу $m_0 = 10 \pm 0,5$ мг. Скорость натекающего потока воздуха 4 см/с.

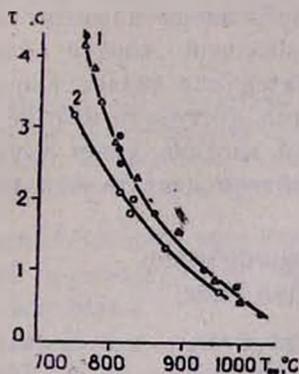


Рис. 1. Зависимость времени задержки воспламенения материалов от температуры среды: о — с добавкой ацетата никеля, ● — без добавки, Δ — с добавкой ацетата хрома.

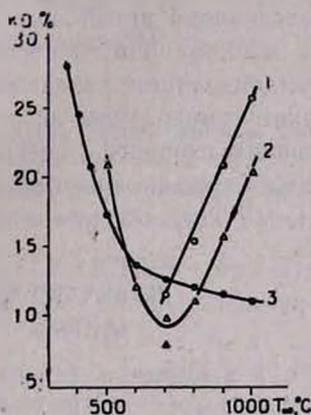


Рис. 2. Зависимость величины коксового остатка от температуры окружающей среды: 1 — с добавкой ацетата хрома, 2 — без добавки, 3 — с добавкой ацетата никеля.

Эксперименты показали, что композиция без добавки и с добавкой соли хрома воспламеняются одновременно, а с добавкой ацетата никеля несколько раньше (рис. 1). Эпоксидные материалы при горении характеризуются интенсивным коксообразованием. Введение ацетатов металлов в композиции существенно влияет на этот процесс (рис. 2). В процессе горения эпоксидных материалов имеют место два основных процесса деградации конденсированной фазы — газификация и коксообразование. Как видно из рис., введение ацетата хрома интенсифицирует последний, а ацетат никеля подавляет его при температуре среды выше 800° , что близко к реальным условиям пожара. Соответствующим образом изменяется и скорость газификации исследуемых материалов при горении (рис. 3). Выше 800° материал с добавкой соли никеля газифицирует быстрее остальных, чистый материал занимает промежуточное

положение и наименее горючий (с добавкой ацетата хрома) газифицирует наиболее медленно.

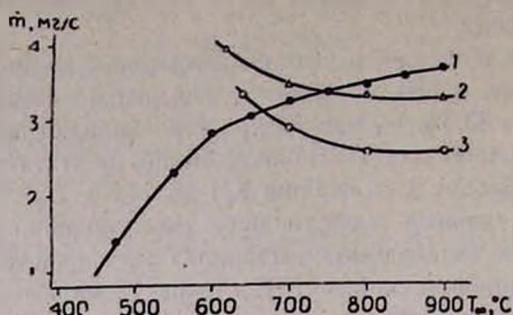


Рис. 3. Зависимость скорости газификации от температуры окружающей среды: 1 — с добавкой ацетата никеля, 2 — без добавки, 3 — с добавкой ацетата хрома.

Вышеизложенные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие предположения о механизме действия металлосодержащих добавок. Интенсификация коксообразования приводит к лучшей теплоизоляции разлагающегося под коксовой коркой полимера. Снижение температуры деградирующего материала является причиной уменьшения скорости газификации. В пламя поступает меньше горючих газов, горение ингибируется. Обратная картина имеет место при подавлении коксообразования в случае добавки ацетата никеля.

ՄԵՏԱՂՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԱՅՐՎՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ն. Ա. ԽԱՆՏՈՒՐԻՆՍԿԻ, Զ. Ա. ՉԱԿՈՐՅԱՆ, Լ. Գ. ՌԱՇԻԴՅԱՆ
Մ. Բ. ՕՐԴԻԱՆ և Ա. Ա. ԲԵՐԼԻՆ

Ուսումնասիրված են էպօքսիդային նյութերի մասնիկների բոցավառման և այրման օրինաչափություններն օդի հոսանքում: Ցույց է տրված, որ նյութի այրվողականության նվազեցումը կապված է այրման ժամանակ կոքս առաջանալու ինտենսիվացման հետ (բրոմի ազոտատ ավելացրած նյութ): Կոքսի առաջացման կասեցումը (նիկելի ազոտատ ավելացրած նյութ) հանգեցնում է էպօքսիդային նյութի այրվողականության ուժեղացմանը:

THE COMBUSTIBILITY OF EPOXIDE MATERIALS CONTAINING METALS

G. B. AYVAZIAN, N. A. KHALTURINSKI, A. A. AKOPIAN,
L. G. RASHIDIAN, M. B. ORDIAN and A. A. BERLIN

Regularities in the inflammation and combustion of epoxide material particles in an air current have been studied. It has been shown that the lowering combustibility of the polymer is related to the intensification in the coke formation process during the combustion in the case of chromium acetate used as the additive. Suppression of the coke formation process when nickel acetate was the additive leads to an improvement in the combustibility of the epoxide material.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Ордян, Л. Г. Рашидян, Г. Б. Айвазян, А. А. Акопян, Промышленность Армении, № 8, 72 (1978).
2. М. Б. Ордян, Л. Г. Рашидян, Г. Б. Айвазян, А. А. Акопян, А. Г. Оганджян, Н. А. Аванесян, Арч. хим. ж., 31, 763 (1978).
3. А. Г. Гальченко, Н. А. Халтуринский, Ал. Ал. Берлин, ВМС, А22, 16 (1980).

Армянский химический журнал т. 36, № 5, стр. 335—340 (1983 г.)

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.371 : 66.06

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МОНОВИНИЛОВОГО ЭФИРА ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

В. Е. БАДАЛЯН, А. Л. МКРТЧЯН, С. С. ХАЧАТРЯН,
Д. Г. ДОЛУНЦ и Г. Г. АРАКЕЛОВ

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Поступило 20 V 1982

На лабораторной и пилотной установках исследован процесс синтеза моновинилового эфира диэтиленгликоля. Определены оптимальные параметры процесса, тип и концентрация катализатора, позволяющие значительно увеличить селективность.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 11.

Моновиниловый эфир диэтиленгликоля (МВЭДЭГ) может найти широкое применение для синтеза сополимеров, обладающих интересными свойствами.

В настоящее время имеется ряд работ [1—11] по синтезу МВЭДЭГ. Во всех этих работах при синтезе, кроме целевого продукта, получают следующие побочные продукты: ацетальдегид до 0,2%, 2-метил-1,3-диоксалан до 0,2%, моновиниловый эфир этиленгликоля (МВЭЭГ) до 1,5%, воду до 2,5% и дивиниловый эфир диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ) до 22%. Общим недостатком описанных способов получения МВЭДЭГ является достаточно высокое содержание побочного продукта—ДВЭДЭГ, что приводит к перерасходу сырья.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса синтеза МВЭДЭГ для подбора оптимальных условий, типа и концентрации катализатора, позволяющих уменьшить содержание побочных продуктов и повысить селективность процесса.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Процесс синтеза МВЭДЭГ был исследован на лабораторной и пилотной установках. Лабораторная установка (рис. 1) представляет собой реактор барботажного типа диаметром 50 мм и высотой 250 мм. Реактор сверху был снабжен расширителем для сепарации капель жидкости и имел внизу барботер для подачи ацетилена. Необходимая температура в реакторе поддерживалась при помощи обогревательной элект-

трической спирали. Продукты реакции уносились потоком подаваемого ацетилена и после конденсации в водяном и рассольном холодильниках стекали в сборник сырья. Подачей свежего диэтиленгликоля (ДЭГ) в реакторе поддерживался постоянный уровень. Продукты реакции анализировались методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-7А с программированием температуры.

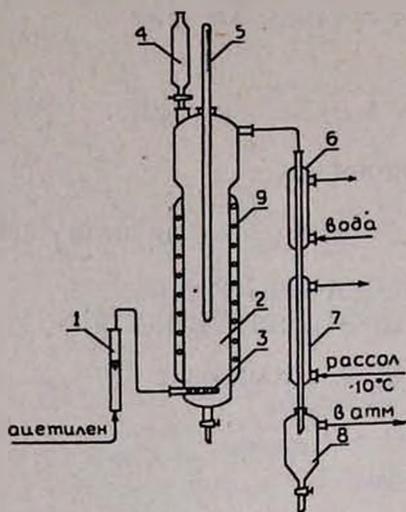


Рис. 1. Лабораторная установка синтеза МВЭДЭГ: 1 — ротаметр, 2 — реактор, 3 — барботер, 4 — дозатор ДЭГ, 5 — термометр, 6 — водяной холодильник, 7 — рассольный холодильник, 8 — сборник сырья, 9 — нагревательная спираль.

Результаты лабораторных опытов с применением в качестве катализатора едкого кали приведены в табл. 1, из которой видно, что при викилировании ДЭГ, кроме целевого продукта—МВЭДЭГ, образуется также ряд побочных продуктов, а именно: ацетальдегид, 2-метил-1,3-диоксалан, МВЭЭГ и ДВЭДЭГ. Основным побочным продуктом является ДВЭДЭГ, содержание которого зависит от условий проведения процесса и колеблется в пределах 13,6—55,9 вес. %. Высокий съем МВЭДЭГ до 184 г/л кат. р-ра·ч наблюдается при концентрации КОН 10%, температуре 180° и объемной скорости подачи ацетилена 600 л/л кат. р-ра·ч. При этом содержание ДВЭДЭГ в эфире-сырце составляет более 19 вес. %.

Увеличить концентрацию КОН выше 10% не удалось из-за ограниченной растворимости.

При определении оптимальной объемной скорости подачи ацетилена выяснилось, что с увеличением до 600 л/л кат. р-ра·ч происходит сильный унос ДЭГ и снижение концентрации МВЭДЭГ в сырце.

Из приведенных данных видно, что при применении в качестве катализатора едкого кали оптимальными условиями синтеза МВЭДЭГ являются: температура 180°, объемная скорость подачи ацетилена 500—600 л/л кат. р-ра·ч и концентрация катализатора 8÷10 масс. %.

Хотя в этих условиях достигается максимальный съем МВЭДЭГ (184 г/л·кат. раст.·ч), однако селективность процесса низкая—порядка 73%. Результаты опытов с применением едкого натра приведены в табл. 2. Из-за ограниченной растворимости применялся 5—7% раствор едкого натра в ДЭГ.

В качестве сырья использовали технический ДЭГ и смешанный карбидно-пиролизный ацетилен по ТУ 6—05—041—466—73.

Процесс синтеза МВЭДЭГ исследовался на щелочных катализаторах—едком кали и едком натре при 160—180° и объемной скорости подачи ацетилена 400—800 л/л кат. р-ра·ч. Концентрация щелочи в ДЭГ варьировалась в пределах 5,0—10 вес. %.

Результаты лабораторных опытов с применением в качестве катализатора едкого кали приведены в табл. 1, из которой видно, что при викилировании ДЭГ, кроме целевого продукта—МВЭДЭГ, образуется также ряд побочных продуктов, а именно: ацетальдегид, 2-метил-1,3-диоксалан, МВЭЭГ и ДВЭДЭГ. Основным побочным продуктом является ДВЭДЭГ, содержание которого зависит от условий проведения процесса и колеблется в пределах 13,6—55,9 вес. %.

Синтез МВЭДЭГ на КОН

Содержание катализатора, вес. %	Температура, °С	Скорость подачи ацетилена, л/л	Съем эфира, г/л кат. р-ра-ч	Состав эфира-сырца, вес. %						
				ацеталь-дегид	2-метил-1,3-диок-салан	МВЭЭГ	ДВЭДЭГ	МВЭДЭГ	ДЭГ	вода
7,5	160	400	44	0,14	0,05	0,87	44,22	52,60	0,79	1,27
		500	56	0,26	0,04	0,44	27,68	61,11	9,27	1,20
		600	70	0,30	0,03	0,31	15,75	70,38	12,18	1,15
	170	400	56	0,24	0,07	0,95	39,4	54,13	3,41	1,70
		500	80,6	0,40	0,06	0,91	18,39	62,27	14,6	0,77
		600	121,8	0,52	0,05	0,27	13,61	68,76	16,23	0,96
	180	400	114,2	0,30	0,23	1,28	28,09	63,47	6,43	1,20
		500	156,0	0,50	0,19	0,94	24,29	65,33	7,87	0,88
		600	180,0	0,55	0,11	0,52	18,78	67,87	11,67	0,90
160	400	37,0	0,18	0,21	1,56	55,89	40,90	1,75	1,82	
	500	50,0	0,28	0,15	0,67	40,90	50,00	6,75	1,25	
	600	74,0	0,32	0,07	0,25	21,26	68,21	9,32	0,97	
170	400	72,0	0,25	0,25	1,79	38,25	55,30	3,81	1,35	
	500	104,2	0,45	0,20	1,11	35,29	58,45	13,35	1,15	
	600	130,0	0,70	0,18	0,90	17,31	64,72	16,78	0,80	
180	400	144,0	0,37	0,29	2,10	32,50	60,0	3,32	1,41	
	500	170,0	0,60	0,24	1,70	29,17	60,75	6,22	1,32	
	600	184,0	0,80	0,20	1,32	19,13	62,15	15,5	0,90	

Таблица 2

Синтез МВЭДЭГ на NaOH

Содержание катализатора, вес. %	Температура, °С	Скорость подачи ацетилена, л/л	Съем эфира, г/л кат. р-ра-ч	Состав эфира-сырца, вес. %						
				ацеталь-дегид	2-метил-1,3-диок-салан	вода	МВЭЭГ	ДВЭДЭГ	МВЭДЭГ	ДЭГ
5,0	170	500	95	0,25	0,10	0,62	1,24	15,84	68,74	13,21
		600	100	0,27	0,09	0,57	1,14	14,24	70,34	13,35
		800	120	0,29	0,08	0,39	1,08	13,00	70,50	14,66
	180	500	105	0,30	0,08	1,22	1,06	14,80	70,85	12,49
		600	120	0,32	0,06	0,54	0,72	7,58	72,92	17,86
		800	130	0,37	0,05	0,47	0,63	5,30	67,09	26,09
170	500	97	0,27	0,20	1,0	1,50	15,0	68,0	13,53	
	600	102	0,28	0,16	0,82	1,20	13,1	70,52	13,92	
	800	125	0,30	0,11	0,70	0,95	12,5	70,60	14,84	
7,5	180	500	106	0,33	0,10	1,30	1,20	14,5	69,80	13,73
		600	124	0,37	0,07	0,60	0,80	7,80	70,5	19,86
		800	135	0,42	0,04	0,50	0,68	0,50	66,42	26,44

Из табл. 2 видно, что содержание побочного продукта в этом сырце значительно ниже и в оптимальных условиях составляет 5,5% против 19% на едком кали.

Несмотря на то, что съем МВЭДЭГ на катализаторе NaOH несколько ниже (на 45–50 г/л кат. р-ра-ч), чем на КОН, селективность про-

цесса достаточно высокая—90%. Кроме того, низкое содержание ДВЭДЭГ в сырье облегчает процесс выделения МВЭДЭГ из реакционной массы.

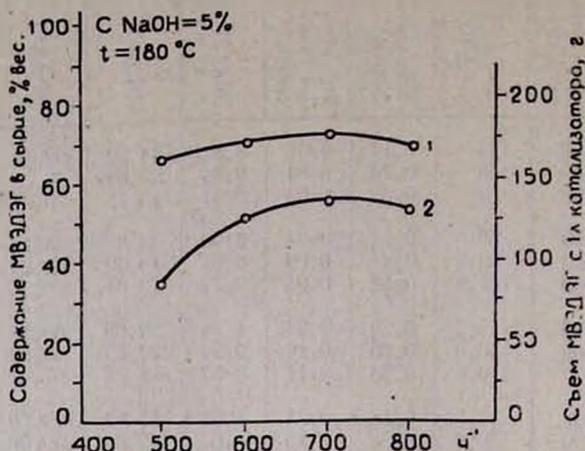


Рис. 2. 1 — зависимость содержания МВЭДЭГ в сырье от скорости подачи ацетилена, 2 — зависимость съема МВЭДЭГ с литра каталитического раствора от скорости подачи ацетилена.

С целью определения оптимальных параметров синтеза МВЭДЭГ на едком натре было изучено влияние объемной скорости подачи ацетилена на выход и съем МВЭДЭГ при концентрации NaOH 5 вес. % и температуре синтеза 180° (рис. 2). Как видно из рис. 2, с увеличением объемной скорости подачи ацетилена от 500 до 800 ч⁻¹ содержание МВЭДЭГ в сырье и съем его растут (71% и 137 г/л кат. р-ра·ч) до скорости 700 ч⁻¹, достигая максимума, затем происходит их постепенное снижение до 67% и 130 г/л кат. р-ра·ч за счет сокращения времени контакта.

Повышение температуры процесса от 160 до 180° приводит к увеличению содержания МВЭДЭГ в сырье от 52 до 71 масс. %, а съем его—от 27 до 118 г/л кат. р-ра·ч. (рис. 3). Дальнейшее повышение температуры приводит к уносу ДЭГ и снижению выходов МВЭДЭГ.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что при винилировании ДЭГ на едком натре оптимальными условиями процесса являются: температура синтеза 180°, объемная скорость подачи ацетилена 700 ч⁻¹ и концентрация катализатора 5 вес. %.

Полученные лабораторные данные с NaOH были уточнены на pilotной установке, принципиальная технологическая схема которой приведена на рис. 4, а результаты опытов в табл. 3.

ДЭГ из бочки 1 насосом 2 подавался в напорный мерник 4 и в сборник 3 для приготовления катализаторного раствора щелочи. Раствор щелочи необходимой концентрации готовился при работающей мешалке и температуре 80°. В реактор 5 объемом 5 л загружался катализаторный раствор щелочи и через него пропусклся циркулирующий ацетилен при помощи газодувки 9, на всасывание которого непрерывно подавался свежий ацетилен.

Температура реакционной смеси поддерживалась горячим маслом, подаваемым в рубашку реактора.

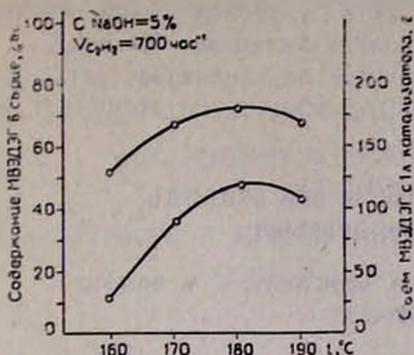


Рис. 3. 1 — зависимость содержания МВЭДЭГ в сырце от температуры процесса, 2 — зависимость съема МВЭДЭГ с литра катализаторного раствора от температуры процесса.

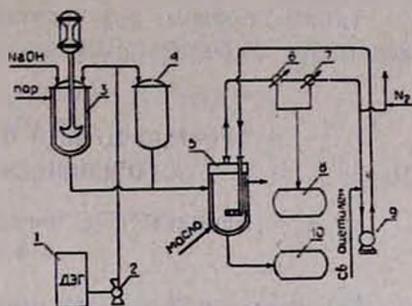


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема пилотной установки синтеза МВЭДЭГ: 1 — бачок ДЭГ, 2 — насос, 3 — сборник приготовления катализаторного раствора, 4 — мерник ДЭГ, 5 — реактор, 6 — водяной конденсатор, 7 — рассольный конденсатор, 8 — сборник эфира-сырца, 9 — газодувка, 10 — сборник отработанного катализатора.

Паргазовая смесь из реактора поступала в водяной *б* и рассольный *в* конденсаторы. Полученный конденсат МВЭДЭГ-сырца из конденсаторов собирался в сборник *г*. По мере падения активности катализатора периодически часть отработанного катализатора сливалась в сборник *д*, а взамен добавлялся свежий катализаторный раствор.

Таблица 3
Винилирование ДЭГ на пилотной установке (180°, 0,2 атм, объем катализаторного раствора 5 л)

Подача ДЭГ, л/ч	Подача свежего и циркулирующего ацетилена, л/ч	Объемная скорость подачи ацетилена, ч ⁻¹	Выход сырца, л/ч	Анализ сырца, вес. %							Съем МВЭДЭГ, г/л·кат·р-ра·ч	
				ацетилен	ацетальдегид	2-метил-1,3-диоксалан	вода	МВЭГ	ДВЭДЭГ	МВЭДЭГ		ДЭГ
Концентрация NaOH 5%												
0,8	2500	500	0,85	0,1	0,31	0,15	2,39	1,50	17,85	64,35	13,35	109,4
0,85	3000	600	0,95	0,11	0,25	0,11	2,67	1,75	7,04	70,51	17,56	133,97
1,0	3500	700	1,10	0,1	0,32	0,11	2,34	1,24	5,38	66,42	24,09	146,12
1,1	4000	800	1,20	0,09	0,29	0,15	2,26	1,16	4,55	55,20	36,60	132,48
Концентрация NaOH 7%												
0,8	2500	500	0,86	0,11	0,24	0,16	2,41	1,61	16,23	65,12	14,12	112,0
0,85	3000	600	0,94	0,12	0,32	0,18	2,77	1,58	7,67	70,50	16,86	132,54
1,0	3500	700	1,11	0,1	0,29	0,14	2,52	1,32	5,16	66,24	24,24	145,73
1,1	4000	800	1,20	0,1	0,25	0,12	2,36	1,24	4,82	54,82	36,29	131,57

Из табл. 3 видно что увеличение концентрации катализатора от 5 до 7% не приводит к увеличению съема МВЭДЭГ. Максимальный съем более 146 г/л кат. р-ра-и достигается при концентрации NaOH 5% и объемной скорости подачи ацетилена 700 ч⁻¹, причем выход основного побочного продукта достаточно низкий и составляет 5,4 вес. %.

Таким образом, результаты, полученные на пилотной установке, идентичны лабораторным.

ԴԻԷթԻԼԵՆԳԼԻԿՈՂԻ ՄՈՆՈՎԻՆԻԼ ԵթԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Ե. ԲԱԴԱԼԻԱՆ, Ա. Լ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ս. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Դ. Գ. ԴՈՒՈՒՆՑ
Լ. Գ. Գ. ԱՌԱՔԵԼՈՎ

Հարրատոր և թռիչքային սարքավորումների վրա հետազոտվել է դիէթիլէնգլիկոլի մոնովինիլ եթերի ստացման պրոցեսը:

Որոշվել են դիէթիլէնգլիկոլի մոնովինիլ եթերի ստացման օպտիմալ պայմանները, կատալիզատորը և նրա տոկոսը, որոնք հնարավոր դարձրին բավականին բարձրացնել պրոցեսի ընտրողականությունը:

A STUDY OF DIETHYLENE GLYCOL MONOVINYL ETHER SYNTHESIS

V. E. BADALIAN, A. L. MKRTCHIAN, S. S. KHACHATRIAN,
D. G. DOLOUNTS and G. G. ARAKELOV

The synthesis of diethylene glycol monovinyl ether has been investigated under laboratory conditions and on a pilot plant. The optimum kinetic parameters of the synthesis, the type and amount of the catalyst, permitting to increase considerably the selectivity of the process, have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
2. А. С. Азовин, Р. Д. Якубов, Б. А. Трофимов, М. Ф. Шостаковский, Химия ацетилена, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 457.
3. Р. Д. Якубов, Г. А. Щитов, И. Н. Азербает, А. С. Атавин, Химия ацетилена и технология карбида кальция, Изд. «Казахстан», Алма-Ата, 1972, стр. 261.
4. С. М. Максимов, Р. Д. Якубов, Е. В. Филишинская, Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., № 6, Алма-Ата, 1972, стр. 64.
5. Авт. свид. СССР № 419006 (1974), Бюлл. изобр. № 1 (1975).
6. Англ. пат. № 1035396, 1966.
7. Пат. США № 2969395, 1961.
8. Англ. пат. № 773331, 1957.
9. Фр. пат. № 1384398, 1965.
10. R. Zimmerman, G. Jones, W. Nummy and Eng. Chem., 1963, v. 2, p. 296.
11. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1971, v. 14.

Гидрированием I в спиртовом растворе в присутствии катализатора Pd/CaCO_3 (5% Pd) получен 3-циано-4,6,6-триметилтетрагидро-2-пирон (IV) (40%).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R-20 В» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт—ТМС; масс-спектр—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник.

3-Циано-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирон (I). Смесь 23,2 г (0,02 моля) двенадцанового спирта, 22,6 г (0,2 моля) циануксусного эфира и 7,7 г (0,1 моля) безводного ацетата аммония перемешивают 30—35 ч при 120—130°, подкисляют разбавленной (1 : 1) HCl , вылавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды (табл.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,45 с (6— CH_3), 2,40 с (CH_2), 2,70 с (4— CH_3). Масс-спектр, m/e : 165 (M^+).

3,5-Диметил-2,4-гексадиеновая кислота (II). Раствор 52 г (0,03 моля) I и 3,36 г (0,06 моля) KOH в 20 мл этиленгликоля кипятят с обратным холодильником до прекращения выделения аммиака (11—12 ч). После этого смесь разбавляют водой (40—50 мл), подкисляют 20% H_2SO_4 , экстрагируют эфиром, эфирные выгяжки высушивают сульфатом магния, растворитель отгоняют, кристаллический остаток перекристаллизовывают из воды (табл.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,85 с [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 2,30 с (4— CH_3), 5,75 м ($=\text{CH}$), 11,5 с (COOH).

Таблица

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С Т. кип., °С/мм	R_f	С, %		Н, %		N, %		Br, %		ИК спектр, ν , cm^{-1}
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
I	65	116—118	0,67	64,99	65,45	6,26	6,67	8,53	8,48	—	—	1710 ($\text{C}=\text{O}$) 1620 ($\text{C}=\text{C}$) 2350 (CN)
II	32	92—93**	0,76	68,86	68,57	8,26	8,57	—	—	—	—	1675 ($\text{C}=\text{O}$) 1628 ($\text{C}=\text{C}$) 1585 ($\text{C}=\text{C}$) 2250—2700 (COOH)
III	81	66—88	0,84	44,51	44,26	3,84	4,10	5,48	5,74	33,14	32,78	1715 ($\text{C}=\text{O}$) 1638 ($\text{C}=\text{C}$) 600 ($\text{C}-\text{Br}$) 2250 (CN)
IV	40	84—85	0,75	65,03	64,67	7,40	7,78	8,11	8,38	—	—	1725 ($\text{C}=\text{O}$) 2262 (CN)

* Элюент—ацетон : бензол, 1 : 3. ** Лит. данные, т. пл. 93° [6].

3-Циано-3-бром-4,6,6-триметил-3,6-дигидро-2-пирон (III). К раствору 4 г (0,024 моля) I в 6 мл хлороформа при 0—5°, поддерживая температуру неизменной, прикапывают раствор 1,92 г (0,024 моля) брома

в 12 мл хлороформа. Растворитель отгоняют с помощью водоструйного насоса, остаток перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода (табл.).

3-Циано-4,6,6-триметилтетрагидро-2-пирон (IV). В термостатированной «утке» при интенсивном встряхивании в раствор 1 г (0,06 моля) I в 50 мл абс. этанола в присутствии каталитических количеств катализатора Pd/CaCO₃ (5% Pd) пропускают водород. После полного поглощения последнего (3 ч) смесь фильтруют, из фильтрата удаляют растворитель, остаток перекристаллизовывают из гексана (табл.).

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, 692 (1971).
 3. А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 26, 578 (1973).
 4. А. А. Аветисян, А. Н. Джанджанян, С. Х. Кярагезян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 30, 90 (1977).
 5. Органикум. Практикум по органической химии, т. 2, пер. с нем, Изд. «Мир», М., 1978, стр. 108.
- Repe. Lotz, Ber.*, 35, 15 (193).

Армянский химический журнал, т. 36, № 5, стр. 343—344 (1983 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 641.64 : 537.311

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ И МЕТАЛЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С ЙОДОМ

Комплексы с переносом заряда получают при добавлении к раствору ароматических соединений йода. Кристаллические комплексы бензола и нафталина с йодом, выделенные из раствора, недостаточно устойчивы и легко распадаются на исходные составляющие [1, 2]. Допированные акцепторами сопряженные полиароматические комплексы, полученные при воздействии на полимер акцептором в жидкой или газовой фазе, обладают значительной проводимостью [3].

Нам удалось реакцией нафталина и антрацена с йодом получить высокопроводящие, термостойкие, нерастворимые продукты черного цвета, с металлическим блеском, которые, по данным элементного анализа, соответствуют общей формуле $(ArI_x)_n$. В зависимости от температуры реакции и соотношения реагентов содержание йода в синтезированных продуктах меняется от 5 до 30%. Выход полиароматических комплексов растет с увеличением температуры и концентрации йода в реакционной системе.

В спектрах ЭПР полученных продуктов обнаружены узкие симметричные сигналы с интегральной интенсивностью 10^{17} — 10^{18} спин/г и $g =$

$\approx 2,0040 \pm 0,0005$, характерные для полисопряженных систем. В зависимости от условий синтеза и соотношения реагентов ширина линии менялась от 2,5 до 9,0 э. Сигнал ЭПР от образцов с содержанием йода менее 10% легко насыщается; при этом ширина линии не меняется, что свидетельствует о ее неоднородном уширении. С увеличением содержания йода значительно повышаются значения мощности СВЧ поля, при которых наблюдается насыщение, что связано с уменьшением времени спин-решеточной релаксации.

Удельная электропроводность полученных продуктов находится в основном в пределах $10^{-7} - 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и значительно меняется в зависимости от содержания йода и условий синтеза. Наблюдался полупроводниковый характер зависимости электропроводности от температуры в интервале 77—480 К.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Fukuk, A. Imamura, T. Yonerawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 33 (1962).
2. R. D. Srivastava, P. A. DMalne, J. Miss. Acad. Sci., 10, 55 (1964); C. A., 61, 15402 (1964).
3. H. Naarmann, J. Electrochem. Soc., 127, 84c (1980).
4. J. F. Robolt, T. C. Clarke. K. K. Kanazawa, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 8, 347 (1980).

А. А. МАТНИШЯН,
Л. С. ГРИГОРЯН,
Э. Г. ШАРОЯН

Армянский филиал ВНИИ „ИРЕА“, Ереван
Институт физических исследований
АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 16 II 1983

Х Р О Н И К А

ВИЛЕН ТАЧАТОВИЧ АЛЕКСАНЯН

(1927—1983)

Тяжелую утрату понесла советская наука.

9 марта 1983 г. в расцвете творческих сил скорпостижно скончался выдающийся советский спектpохимик, заведующий лабораторией молекулярной спектpокопии Института элементоорганических соединений АН СССР доктор химических наук профессор Вилен Тачатович Алексанян.



Научная деятельность В. Т. Алексаняна отличалась необычайной широтой интересов, лежащих подчас в весьма далеких друг от друга областях колебательной спектpокопии.

Еще в начале пятидесятых годов В. Т. Алексанян для анализа углеводородного состава продуктов переработки нефти предложил использовать метод комбинационного рассеяния света. Проблема была успешно решена, а результаты исследований впоследствии легли в основу монографии «Каталог спектров КР углеводородов», изданной также и за рубежом. В те же годы В. Т. Алексаняном было открыто явление сопряжения трехчленного цикла с кратной связью, ароматической и простой.

Высокому экспериментальному уровню исследований В. Т. Алексаняна всегда сопутствовало детальное знание теории, которую он обогатил новыми идеями. Значителен вклад В. Т. Алексаняна в область теории колебательно-вращательного взаимодействия и интенсивностей в спектрах ИК поглощения многоатомных молекул.

В 1965 г. В. Т. Александян возглавил лабораторию молекулярной спектроскопии ИНЭОС АН СССР, которая под его руководством выросла в одну из ведущих лабораторий мира по спектральным исследованиям координационных соединений. В лаборатории была дана интерпретация колебательного спектра большинства типичных лигандов в координированном состоянии, установлены общие закономерности спектральных изменений, вызванных координацией. Результаты исследований были частично обобщены в монографии «Колебательные спектры d -комплексов переходных элементов». Впервые в его лаборатории были проведены исследования взаимодействия атомарных металлов с органическими молекулами в условиях матричной изоляции.

Результаты научных исследований В. Т. Александяна изложены более чем в 200 печатных работах. Его перу принадлежит ряд обзорных статей, написанных по заказу авторитетных зарубежных изданий.

В. Т. Александян неоднократно принимал участие на международных конференциях по спектроскопии в качестве пленарного докладчика.

Много сил и времени отдавал Вилен Тачатович редакционно-издательской работе. Он был членом редколлегии «Журнала структурной химии», редактором раздела «Строение молекул и химическая связь» реферативного журнала по химии, им отредактировано множество переводных изданий.

Вилен Тачатович был прекрасным педагогом, требовательным и чутким одновременно. В течение своей плодотворной научно-педагогической деятельности он подготовил около 20 кандидатов наук.

В. Т. Александян поддерживал тесные связи с Арменией, с ее научной общественностью, заботился о подготовке научных кадров для нашей республики. В течение 20 лет он ежегодно приезжал в Ереван для чтения курса молекулярной спектроскопии студентам физического факультета ЕГУ.

Все, кто общался с Виленом Тачатовичем, бывали покорены его обаянием, жизнеутверждающей энергией, доброжелательностью, огромной эрудицией.

Светлая память о Вилене Тачатовиче Александяне навсегда останется в сердцах его друзей, учеников, всех тех, кто имел счастье быть с ним знаком.