

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Հ. Իճեհյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մատեհյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Ուսոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. բարձրագույն)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартамян, 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)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЕЙ ЦЕПНЫХ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ РЕАКЦИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ
РАЗВЕТВЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

А. А. ГРИГОРЯН и А. А. МАНТАШЯН

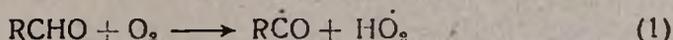
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VI 1983

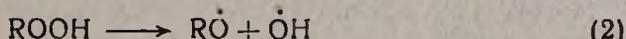
Методом математического моделирования с помощью ЭВМ проанализированы модели цепных разветвленных реакций, включающие различные типы реакций разветвления цепей. Показано различные кинетические свойства моделей в зависимости от типа реакции разветвления.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 7.

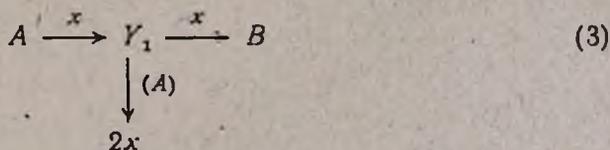
Принято считать, что в процессах окисления углеводородов вырожденное разветвление происходит с участием молекулярного промежуточного продукта [1] по реакции



или



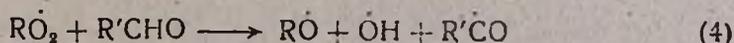
Для реакций разветвления (1) или (2) (назовем их разветвлениями I-го типа) процесс окисления углеводородов с учетом цепного расходования разветвляющего продукта условно представим в следующем виде:



A—исходные реагенты, x—свободные радикалы, Y_1 —промежуточный разветвляющий молекулярный продукт (альдегид или гидроперекись), B—конечные продукты реакции.

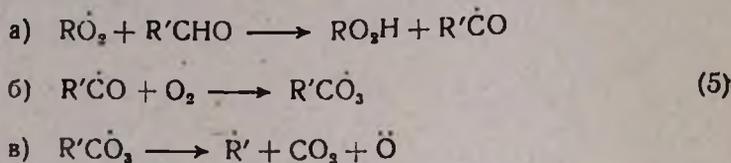
Из теоретического анализа, проведенного Ениколопяном [2] с применением метода квазистационарных концентраций, следует, что подобная модель может описать экспоненциальное нарастание скорости с выгоранием исходного реагента менее 50% при достижении максимальной скорости.

В литературе известен также механизм, предложенный Льюисом и Эльбе [3], в котором разветвление происходит в реакции свободного радикала с промежуточным молекулярным продуктом. Близкую по сути реакцию разветвления предложили Воеводский и Веденеев [4]:

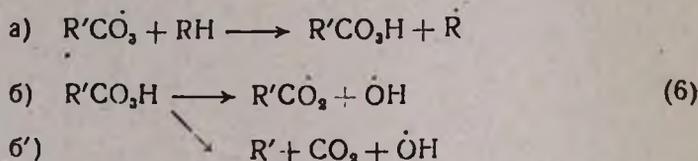


Анализ с помощью приближенных методов решения дифференциальных уравнений показал, что в этом случае можно объяснить длительную «задержку» реакции и последующее резкое нарастание скорости, наблюдаемые при окислении этана [4].

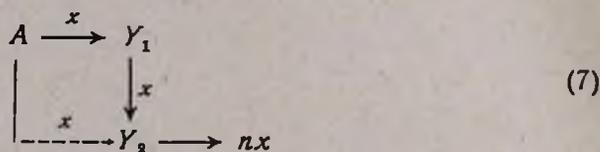
Согласно [5], возможна и несколько иная реакция разветвления, осуществляемая в акте распада радикала $R'\dot{C}O_3$:



Разветвление может осуществляться также путем распада надкислоты $R'CO_3H$ [6]:



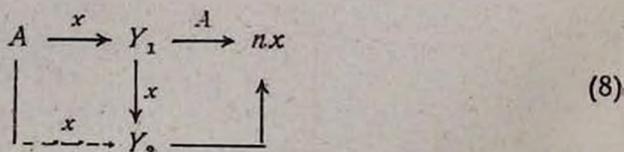
Реакции разветвления (4—6) имеют общую черту: размножение активных центров происходит либо непосредственно в акте взаимодействия ведущего цепь радикала с промежуточным молекулярным продуктом (4), либо в результате последующего распада образующегося вследствие этой реакции радикала (5) или надкислоты (6). В общем случае модель окисления углеводородов с рассматриваемым типом разветвления (назовем его разветвлением II-го типа) упрощенно представим в виде:



где Y_2 — надкислота или радикал.

Отметим, что при разветвлении II-го типа в отличие от I-го имеется «нелинейность» в цепи образования разветвляющей частицы Y_2 , связанная с взаимодействием между промежуточными частицами: Y_1 — со сравнительно большим и x — малым временем жизни.

В работе [7] проанализирована модель цепной разветвленной реакции, включающая «двойное разветвление», которую можно упрощенно представить так:



Как было показано в [7], модель типа (8) позволяет описать как плавные S-образные кинетические кривые расхода исходных реагентов с выгоранием на максимуме скорости менее 50%, так и резкие, с выгоранием более 50%, а также переход от одного типа кривых к другому.

В настоящей работе проведен более подробный сопоставительный анализ моделей, включающих каналы развития цепного процесса с разветвлением I-го или II-го типа путем численного интегрирования с помощью ЭВМ системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс окисления в изотермических условиях при начальных условиях: $[RH]_0 = [O_2]_0 = 3,9 \cdot 10^{-6}$ моль/см³. Методика проведения анализа, схемы реакций, а также выбор констант скоростей отдельных элементарных стадий описаны в [7].

Таблица

№	Реакции	A	E
1	$RH + O_2 \longrightarrow \dot{R} + \dot{H}O_2$	$6 \cdot 10^{12}$	210*
2	$\dot{R} + O_2 \xrightleftharpoons[k]{a} \dot{R}O_2$	$6 \cdot 10^{10}$	0
3	$\dot{R}O_2 \longrightarrow R'CHO + \dot{O}H$	10^{13}	151
4	$\dot{O}H + RH \longrightarrow \dot{R} + H_2O$	10^{13}	21
5	$R'CHO + O_2 \longrightarrow R'CO + \dot{H}O_2$	$6 \cdot 10^{12}$	163*
6	$R'CO + O_2 \xrightleftharpoons[k]{a} R'CO_2$	$6 \cdot 10^{10}$	0
7	$R'CO_2 + RH \longrightarrow R'CO_2H + \dot{R}$	10^{11}	33,5
8	$R'CO_2H \longrightarrow R'CO_2 + \dot{O}H$	10^{13}	151*
9	$R'CO_2 + RH \longrightarrow R'CO_2H + \dot{R}$	$6 \cdot 10^{12}$	42
10	$\dot{H}O_2 + RH \longrightarrow \dot{R} + H_2O_2$	10^{11}	71
11	$R'CO_2 + R'CHO \longrightarrow R'CO_2H + R'CO$	10^{11}	33,5
12	$R'CO_2 + R'CHO \longrightarrow R'CO + R'CO_2H$	$6 \cdot 10^{12}$	42
13	$\dot{O}H + R'CHO \longrightarrow R'CO + H_2O$	$6 \cdot 10^{12}$	23
14	$HO_2 \longrightarrow$ обрыв	$K_{14} = 4,3 \cdot 10^{-2}$	
15	$R'CO_2 \longrightarrow$ обрыв	$K_{15} = 6,4 \cdot 10^{-2*}$	
16	$\dot{O}H \longrightarrow$ обрыв	$K_{16} = 1,8 \cdot 10^{-1}$	
17	$\dot{R}O_2 \longrightarrow$ обрыв	$K_{17} = 1,8 \cdot 10^{-2*}$	
18	$R'CHO \longrightarrow$ цепной расход	$K_{18} = 4,6 \cdot 10^{-3*}$	
19	$R'CO_2H \longrightarrow$ цепной расход	$K_{19} = 5,3 \cdot 10^{-2*}$	

A — предэкспонент константы скорости, с⁻¹ для моно- и см³·моль⁻¹·с⁻¹ для бимолекулярных реакций, E — энергия активации, кДж/моль.

Константы скорости, отмеченные знаком (*), варьировались.

Примечания: а) Модель I (с реакцией разветвления I-го типа): стадии 1—7, 10, 11, 13—18.

б) Модель II (с реакцией разветвления II-го типа): стадии 1—4, 6—19.

Схема реакции, приведенная в таблице, включает как модель I с реакцией разветвления I-го типа (стадии 1—7, 10, 11, 13—18), так и модель II с реакцией разветвления II-го типа (стадии 1—4, 6—19).

Результаты анализа

Типичные кинетические кривые выгорания $\eta(t)$ углеводорода для модели I (табл., а), полученные при вариации константы скорости реакции разветвления K_5 , приведены на рис. 1. Они представляют собой плавные S-образные кривые с выгоранием при достижении максимальной скорости $\eta_m < 50\%$, что находится в согласии с данными [2]. Вариация K_5 проводилась как для значений константы скорости гомогенной реакции разветвления (кр. 1, 2), так и для больших значений, соответствующих гетерогенной реакции разветвления (кр. 3—5). Как видно из рис. 1, увеличение K_5 в широком диапазоне (от $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для кр. 1 до $80,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для кр. 5) приводит к увеличению скорости процесса и соответствующему уменьшению времени достижения максимальной скорости. При этом и других значениях констант скоростей отдельных элементарных стадий кинетические кривые имеют аналогичный вид.

Иной вид имеют кинетические кривые выгорания углеводорода для модели II (табл. б), приведенные на рис. 2, с характерным временем «задержки» и последующим резким нарастанием скорости вплоть до полного выгорания одного из реагентов. Максимум скорости наступает при выгорании более 50%. С уменьшением константы скорости реакции разветвления K_5 уменьшается максимальная скорость и увеличивается время ее достижения (кр. 1—4). При дальнейшем уменьшении K_5 реакция идет без автоускорения (кр. 5).

Значения η_m , соответствующие данным рис. 1 и 2, приведены на рис. 3. Для разветвления I-го типа наблюдается плавная зависимость от K_5 и $\eta_m < 50\%$ (кр. 1—1). Для разветвления II-го типа соответствующая зависимость от K_5 носит экстремальный характер (кр. II—1). Незначительные (в пересчете на энергию активации не превышающие 4 кДж/моль) вариации K_5 приводят к изменению значений η_m от нескольких процентов до значений, превышающих 60%. Как показали расчеты, значения K_5 , при которых происходит переход через «пограничную» область (заштрихована) от одного типа кинетических кривых к другому, существенно зависят от остальных параметров модели.

Можно было ожидать [5], что усиление расхода (например, по реакции (15) обрыва цепи) активных центров, приводящих к образованию разветвляющего продукта, приведет к уменьшению резкости кинетических кривых выгорания. На рис. 4 приведены значения η_m , полученные при вариации константами скоростей реакций обрыва цепи K_{15} и нецепного расхода промежуточного продукта K_{18} . Видно, что как и при вариации K_5 (ср. с рис. 3), имеется область значений K_{15} , где $\eta_m > 50\%$, область значений, в которой реакция практически не идет (соответствующие кр. $\eta(t)$ приведены на рис. 2), а также «пограничная» область (заштрихована), где незначительные изменения K_{15} приводят к качест-

венному изменению режима протекания реакции. Аналогичная «критическая» зависимость наблюдалась и при вариации K_{18} (кр. II—3). Для сравнения на том же рис. 4 приведена кривая I—1, полученная при аналогичной вариации для модели I, имеющая плавный вид. Более подробный анализ в «пограничной» области показал, что если и можно специальным подбором констант скоростей отдельных элементарных стадий получить для модели II кинетическую кривую выгорания с η_m около 50%, то она, тем не менее, имеет либо резкий, несимметричный вид, либо процесс идет без автоускорения, причем в обоих случаях наблюдается рассмотренная выше «критичность» по параметрам.

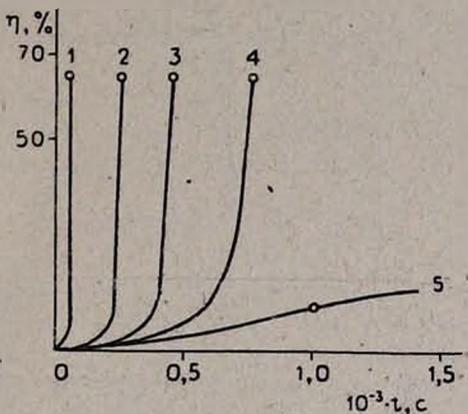
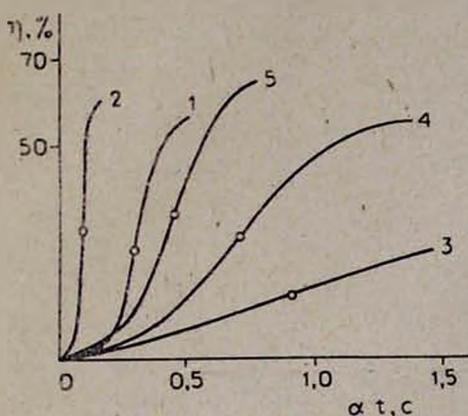


Рис. 1. Кинетические кривые выгорания углеводорода $\eta(t)$, полученные при вариации константой скорости реакции разветвления (5) I-го типа (E_3 , кДж/моль): 1 — 163, $\alpha = 2 \cdot 10^{-5}$; 2 — 151, $\alpha = 10^{-4}$; 3 — 131, 4 — 130, 5 — 126. Кр. 1, 2 получены при $E_1 = 210$ кДж/моль, $K_{17} = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $K_{18} = 0$; кр. 3, 4, 5 — при $E_1 = 155$ кДж/моль, $\alpha = 10^{-3}$. Знаком \circ обозначен момент достижения максимальной скорости выгорания RH.

Рис. 2. Кинетические кривые выгорания углеводорода $\eta(t)$, полученные при вариации константой скорости реакции разветвления (8) II-го типа (E_3 , кДж/моль): 1 — 151, 2 — 163, 3 — 172, 4 — 178, 5 — 180. Кривые получены при $E_1 = 155$ кДж/моль.

Вариация константой скорости реакции зарождения K_1 в пределах от $4,7 \cdot 10^{-6}$ до $0,2 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (что соответствует вариации E_1 в пределах от 210 до 155 кДж/моль) приводит к увеличению максимальной скорости выгорания и уменьшению времени ее достижения.

Как следует из вышеприведенного анализа, вариация константами скоростей отдельных элементарных стадий по-разному влияет на кинетику процесса с тем или иным типом реакции разветвления. Изменение характера кинетической кривой выгорания для модели II (рис. 2 и 3) происходит при изменении K_8 менее чем в 1,5 раза, что соответствует уменьшению температуры на величину $\Delta T < 7\text{K}$. На рис. 5 приведены кинетические кривые выгорания углеводорода, полученные при различных температурах в интервале 600—650 K, а соответствующие значения η_m приведены на рис. 3 (кр. II—2). Видно, что с увеличением температуры в интервале $\Delta T < 5\text{K}$ происходит изменение характера кинетичес-

кой кривой выгорания для модели II (кр. II—1, 2 на рис. 5). При дальнейшем повышении температуры происходит увеличение максимальной скорости и уменьшение времени ее достижения, при этом выгорания остаются все же больше 50%. Для сравнения приводятся данные аналогичных расчетов для модели I. Как видим, влияние температуры на кинетику процесса различно в зависимости от типа модели и соответствует влиянию константы скорости соответствующей реакции разветвления.

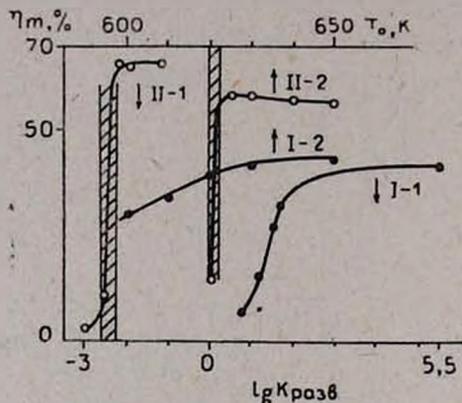


Рис. 3. Выгорание углеводорода η_m на максимуме скорости при вариации: константой скорости K_3 реакции разветвления I-го типа — кр. I—1 ($E_1=155$ кДж/моль); константой скорости K_8 реакции разветвления II-го типа — кр. II—1 ($E_1=155$ кДж/моль); исходной температурой — кр. I—2 для модели I ($E_1=210$, $E_3=151$ кДж/моль, $K_{17}=1,77 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $K_{18}=0$) и кр. II—2 для модели II ($E_1=197$, $E_8=184$ кДж/моль, $K_{18}=0$).

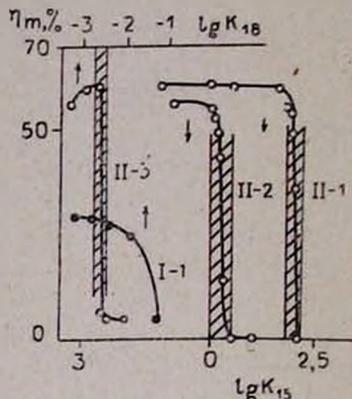


Рис. 4. Выгорание углеводорода η_m на максимуме скорости при вариации: константой скорости K_{15} реакции обрыва цепи для модели II: кр. II—1 ($E_1=197$, $E_8=151$ кДж/моль, $K_{15}=0$), кр. II—2 ($E_1=197$, $E_8=184$ кДж/моль и $T_0=650$ К); константой скорости K_{18} гибели промежуточного продукта для модели I: кр. I—1 ($E_1=155$, $E_3=126$ кДж/моль); для модели II: кр. II—3 ($E_1=197$, $E_8=184$ кДж/моль).

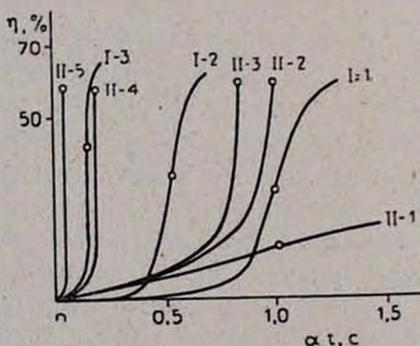


Рис. 5. Кинетические кривые выгорания углеводорода $\eta(t)$ при различных температурах (T_0 , К): I—1—600, I—2—610, I—3—630 для модели I ($E_1=210$, $E_3=151$ кДж/моль, $K_{17}=1,77 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $K_{18}=0$, $\alpha=10^{-4}$); II—1—620, II—2—625, II—3—630, II—4—640, II—5—650 для модели II ($E_1=197$, $E_8=184$ кДж/моль, $K_{18}=0$, $\alpha=2,5 \cdot 10^{-5}$).

Таким образом, совокупность полученных данных показывает, что модель, включающая реакцию разветвления I-го типа, может описать кинетику выгорания исходного реагента, имеющую плавный характер с выгоранием на максимуме скорости до 50%. В отличие от нее модель, включающая реакцию разветвления II-го типа, может описать, как правило, кинетику процесса с ярко выраженным временем «задержки» с последующим резким нарастанием скорости до выгорания более 50% (вплоть до полного выгорания одного из реагентов). Для подобной модели, в отличие от модели с разветвлением I-го типа, существуют «критические» значения параметров, незначительные изменения которых приводят к изменению режима протекания реакции.

Выражаем благодарность В. И. Веденееву за полезные обсуждения.

**SUՐԲԵՐ ՏԵՍԱԿԻ ՀՅՈՒՂԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ ԸՆԴԳՐԿՈՂ ՇՂԹԱՑԱԿԱՆ
ՌԵԱԿՏԻՎԱՆԵՐԻ ՄՈՒԵԼՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ա. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՏՅԱՆ

Մաթեմատիկական մոդելավորման մեթոդով, օգտագործելով էՀՄ-ը, անալիզը անցրածինների օքսիդացման ռեակցիաների օրինակի հիման վրա անալիզի է ենթարկված տարբեր տեսակի ճյուղավորումներ ընդգրկող շղթայական ռեակցիաներ: Յույց է տրված, որ մոդելավորման կինետիկական հատկությունները կախված են տարբեր տեսակի ճյուղավորումներից:

**KINETIC FEATURES OF CHAIN REACTION MODELS
INCLUDING DIFFERENT TYPES OF BRANCHING**

A. A. GRIGORIAN and A. A. MANTASHIAN

Chain reaction models including different types of branching have been analysed by a mathematical modelling using a computer. It has been shown that the kinetic features of these models depend upon the types of branching.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958 г.
2. Н. С. Ениколопян, ЖФХ, 30, 769 (1956).
3. В. Lewis, G. v. Elbe, J. Am. Chem. Soc., 59, 970 (1937).
4. В. В. Воеводский, В. И. Веденеев, ДАН СССР, 106, 679 (1956).
5. С. С. Поляк, В. Я. Штерн, ДАН СССР, 192, 1090 (1970).
6. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1960 г.
7. А. А. Григорян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 37, 137 (1984).

ОПТИМИЗАЦИЯ СИМПЛЕКС-МЕТОДОМ С НЕРЕГУЛЯРНЫМИ СИМПЛЕКСАМИ ПРИ ПОМОЩИ ПРОИЗВОДНОЙ ПО НАПРАВЛЕНИЮ

А. Л. САРКИСЯН, Г. А. КАЗАРЯН, А. В. АГАСАРЯН,
Э. С. АСРЯН и С. А. КАЗАРЯН

Научно-производственное объединение «Полимерклей»
им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 11 III 1983

Предложена модификация симплекс-метода планирования эксперимента, позволяющая использовать значения целевой функции в каждой вершине симплекса, а новую серию опытов ставить в направлении, близком к градиентному в случае отыскания максимума, и в противоположном—в случае минимума. Показана эффективность предлагаемого метода на примере оптимизации состава модельного клея.

Табл. 1, библи. ссылки 3.

Известно, что планирование эксперимента обычно проводится в два этапа [1]: а. отыскание «почти стационарной» области изменения факторов; б. математическое описание процесса в этой области.

Очень часто на первом этапе оптимизации используются различные модификации симплекс-метода.

Допустим, что в рассматриваемой области имеется только одна экстремальная точка, причем для целевой функции

$$|\text{grad } f(\bar{x})| \neq 0 \quad \forall \bar{x} \in Q, \quad \bar{x} \neq \bar{x}_0 \quad \text{и} \quad |\text{grad } f(\bar{x}_0)| = 0$$

где \bar{x}_0 — точка экстремума.

Тогда задача отыскания оптимума сводится к задаче отыскания стационарной точки.

Пусть имеем следующий начальный симплекс:

$$\begin{array}{l} 1. \quad x_1^1 \dots x_n^1 \\ 2. \quad x_1^2 \dots x_n^2 \\ \dots \dots \dots \\ n. \quad x_1^n \dots x_n^n \\ n+1. \quad x_1^{n+1} \dots x_n^{n+1} \end{array}$$

с соответствующими значениями целевой функции $y_1, y_2, \dots, y_n, y_{n+1}$.

Как известно [2], производную по направлению \vec{k} можно вычислить по двум следующим формулам:

$$\frac{\partial f(\bar{x}_0)}{\partial \vec{k}} = \lim_{\substack{\vec{x} \rightarrow \vec{x}_0 \\ \vec{x} - \vec{x}_0 \parallel \vec{k}}} \frac{f(\vec{x}) - f(\vec{x}_0)}{\rho(\vec{x}, \vec{x}_0)}$$

$$\frac{\partial f(\vec{x}_0)}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial f(\vec{x}_0)}{\partial x_1} \cos \alpha_1 + \dots + \frac{\partial f(\vec{x}_0)}{\partial x_n} \cos \alpha_n$$

где $(\cos \alpha_1, \dots, \cos \alpha_n)$ — единичный вектор, параллельный вектору \vec{k} .

Используя эти два определения производной по направлению, можно приближенно найти значение градиента в «худшей» точке по следующему алгоритму.

1. Будем считать «худшей» точку X_1 что не влияет на общность. Исходя из этого вычисляем все единичные векторы, выходящие из этой точки к остальным:

$$\vec{l}_j = \left(\frac{x'_j - x_1^j}{\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_j)}, \dots, \frac{x_n^j - x_1^n}{\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_j)} \right), \quad j = 2, \dots, n+1$$

2. В качестве приближенного значения производной по направлению от точки \vec{X}_1 к точке \vec{X}_j , берем величину

$$\frac{y_j - y_1}{\rho(\vec{x}_j, \vec{x}_1)}, \quad j = 2, \dots, n+1$$

тогда получим линейную систему n уравнений относительно $\frac{\partial f(\vec{x}_1)}{\partial x_k}$, $k = 1, \dots, n$.

$$\frac{y_2 - y_1}{\rho(\vec{x}_2, \vec{x}_1)} = \frac{\partial f(\vec{x}_1)}{\partial x_1} \cdot \frac{x_1^2 - x_1^1}{\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2)} + \dots + \frac{\partial f(\vec{x}_1)}{\partial x_n} \cdot \frac{x_n^2 - x_1^n}{\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}$$

$$\frac{y_{n+1} - y_1}{\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_{n+1})} = \frac{\partial f(\vec{x}_1)}{\partial x_1} \cdot \frac{x_1^{n+1} - x_1^1}{\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_{n+1})} + \dots + \frac{\partial f(\vec{x}_1)}{\partial x_n} \cdot \frac{x_n^{n+1} - x_1^n}{\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_{n+1})}$$

или сократив на $\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_i)$, $i = 2, 3, \dots, n+1$.

$$y_2 - y_1 = (x_1^2 - x_1^1) \frac{\partial f(\vec{x}_1)}{\partial x_1} + \dots + (x_n^2 - x_1^n) \frac{\partial f(\vec{x}_1)}{\partial x_n}$$

$$y_{n+1} - y_1 = (x_1^{n+1} - x_1^1) \frac{\partial f(\vec{x}_1)}{\partial x_1} + \dots + (x_n^{n+1} - x_1^n) \frac{\partial f(\vec{x}_1)}{\partial x_n}$$

Решение этой системы уравнений даст приближенное значение $\text{grad } f(\vec{x}_1)$.

3. Следующая серия опытов ставится в точках, вычисленных по формуле $\vec{x} = \vec{x}_1 + \lambda_1 \text{grad } f(\vec{x}_1)$, где $\lambda_1 > 0$ — наименьшее из значений λ , для которых

$$f[\bar{x}_1 + \lambda_1 \text{grad } f(\bar{x}_1)] = \max_{\bar{x}_i \in Q} f[x_1 + \lambda \text{grad } f(\bar{x}_1) = \bar{x}_0]$$

в случае отыскания максимума и

$$f[\bar{x}_1 + \lambda_1 \text{grad } f(\bar{x}_1)] = \min_{\bar{x}_i \in Q} f[x_1 + \lambda \text{grad } f(\bar{x}_1) = \bar{x}_0]$$

в случае минимума. Если вид функции неизвестен, надо вычислить

$\lambda_{\max} = \min(\lambda > 0, \bar{x}_1 + \lambda \text{grad } f(\bar{x}_1) \in \text{граница } Q)$, а если есть возможность поставить n опытов, нужно проводить их в точках, для которых $\lambda_1 = \frac{\lambda_{\max}}{n}$; $\lambda_2 = \frac{2\lambda_{\max}}{n}$; ..., $\lambda_n = \lambda_{\max}$.

4. Заменяя «худшую» точку наилучшей из новой серии опытов, к полученному симплексу применяем вышеуказанный алгоритм.

5. Если зафиксировать $\varepsilon > 0, \varepsilon > \beta$, где β — ошибка эксперимента (абсолютная), то процесс оптимизации можно остановить, когда $|\text{grad } f(x)| < \varepsilon$.

Описанный алгоритм, как алгоритм квазиньютоновского типа, сходится линейно. Если предположить, что исследуемое уравнение регрессии дважды дифференцируемо, то алгоритм сходится сверхлинейно, а если потребовать существования четвертых производных, то алгоритм будет сходиться уже квадратично, в то время как сходимость при методе наискорейшего спуска не лучше линейной [3].

Приведенный метод оптимизации исключает случаи заикливания, т. е. постоянно можно менять не одну, а несколько вершин симплекса: это позволяет использовать значения целевой функции во всех вершинах симплекс-метода [1]. При описанном методе оптимизации движение в факторном пространстве предписывается после каждой серии опытов (за исключением начального симплекса), а не фиксируется после начальной серии экспериментов, как в методе крутого восхождения Бокса-Уилсона [1]. Поэтому, во-первых, этим методом можно пользоваться в условиях нелинейности, а во-вторых, неправильная ориентация одного из симплексов, вызванная ошибкой опыта, не нарушает общего движения к оптимуму, а лишь увеличивает число опытов, т. е. описанный метод обладает большей адаптивностью.

Начальный план можно выбрать по типу однофакторного эксперимента, т. е. он может иметь вид:

1. $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$
2. $\Delta x_1 + x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$
- ...
- n . $x_1, x_2, \dots, \Delta x_{n-1} + x_{n-1}, x_n$
- $n + 1$. $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, \Delta x_n + x_n$

В описанном алгоритме используется лишь линейное приближение целевой функции, поэтому значение градиента в любой точке одно и

то же. Тогда вместо системы (1) сразу можно получить значение градиента:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta x_i}, \quad i = 1, \dots, n$$

Можно, конечно, на каждом шагу брать диагональную матрицу описанного вида, но это увеличит число опытов.

Описанный алгоритм применялся при оптимизации модельного клея, имеющего следующий состав: основа—смола ЭД-20 (X_1), отвердитель—Л-20 (X_2), наполнитель—MgO (X_3). Параметром оптимизации служила прочность на сдвиг склеенных образцов из стали-3. Время отверждения 4,5 ч, температура отверждения 70°. Априори были выбраны следующие пределы варьирования факторов:

$$80 \leq X_1 \leq 120^*$$

$$30 \leq X_2 \leq 50$$

$$40 \leq X_3 \leq 60$$

В качестве начального был выбран следующий регулярный симплекс в факторном пространстве [1]:

№	Z_1	Z_2	Z_3
1.	0,5	0,289	0,204
2.	20,5	0,289	0,204
3.	0	-0,578	0,204
4.	0	0	-0,612

Переход от факторного пространства в „пространство весовых частей“ осуществляется по формуле $X_j = \Delta X_j \cdot Z_j + X_j^0$. Поэтому начальный план в „пространстве весовых частей“ имеет вид:

№	X_1	X_2	X_3	Y_{cp}
1.	110	42,89	82,04	15,68
2.	90	42,80	82,04	16,02
3.	100	34,22	82,04	16,3
4.	100	40	43,88	6,22

Система уравнений (1) в этом случае имеет вид:

$$\begin{aligned} 0,5 \frac{\partial f}{\partial f_1} + 0,289 \frac{\partial f}{\partial f_2} + 0,816 \frac{\partial f}{\partial f_3} &= 9,46^{**} \\ -0,5 \frac{\partial f}{\partial f_1} + 0,289 \frac{\partial f}{\partial f_2} + 0,816 \frac{\partial f}{\partial f_3} &= 9,8 \\ -0,578 \frac{\partial f}{\partial f_1} + 0,816 \frac{\partial f}{\partial f_3} &= 10,08 \end{aligned} \quad (2)$$

* Пределы указаны в весовых частях.

** Расчеты велись для факторного пространства.

Решив систему уравнений (2) и переходя из факторного пространства в „пространство весовых частей“, получим, что $\text{grad} f(x)$ направлен параллельно вектору $(-0,186585, -0,029608, 3)$. Для проведения новой серии опытов выбирались λ следующим образом. Найдено $\lambda_{\text{max}} = 5,4$, т. е. минимальное из всех $\lambda > 0$, приводящих на границу рассматриваемой области. Далее брались $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 2, \lambda_3 = 3, \lambda_4 = 4, \lambda_5 = 5$. Так как чрезмерное увеличение наполнителя MgO (X_2) приводит к уменьшению прочности, опыты для $\lambda_4 = 4, \lambda_5 = 5$ проводились мысленно. Таким образом, следующая серия опытов ставилась в точках:

№	λ	X_1	X_2	X_3	$Y_{\text{ср}}$
5.	1	99,8	39,9	46,8	30,36
6.	2	99,6	39,9	40,8	17,06
7.	3	99,4	39,9	52,8	13,06

Заменив „худшую“ точку № 4 на лучшую“ из новой серии опытов № 5, снова применяем тот же алгоритм, После четырех шагов был получен следующий состав: $X_1 = 80, X_2 = 30, X_3 = 40$ с адгезионной прочностью 25,5 МПа. При условии, что $|\text{grad} f(x_{\text{опт}})| < \epsilon = 0,2$, а $\beta = 0,1 < 0,2$, где β — ошибка при взвешивании, полученный состав с таким образом определенной точностью можно считать оптимальным.

ԱՆԿԱՆՈՆ ՍԻՄՊԼԵՔՍԵՆՐՈՎ ՍԻՄՊԼԵՔՍ-ՄԵԹՈԴՈՎ ՕՊՏԻՄԻԶԱՑՈՒՄ ԸՍՏ ՈՒՂՂՈՒԹՅԱՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼԻ ՕԿՆՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Լ. ՍԱՐԿՍՅԱՆ, Զ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Կ. ԱԶԱՍՐՅԱՆ, Է. Ս. ԱՍՐՅԱՆ և Ս. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Առաջարկված է էքսպերիմենտի պլանավորման սիմպլեքս-մեթոդի ձևափոխում, որը հնարավորություն է տալիս օգտագործել նպատակային ֆունկցիայի արժեքները սիմպլեքսի ցանկացած գագաթում, փորձերի նոր համալիրը դնել մաքսիմումի որոնման դեպքում գրադիենտին մոտ ուղղությամբ և մինիմումի որոնման դեպքում՝ հակառակ ուղղությամբ: Ցույց է տրված առաջարկված մեթոդի էֆեկտիվությունը մոդելային սոսնձի բաղադրակազմի օպտիմիզացման օրինակի վրա:

SYMPLEX-METHOD OPTIMIZATION WITH IRREGULAR SYMPLEXES WITH THE HELP OF DIRECTIONAL DERIVATIVES

A. L. SARKISSIAN, G. A. KAZARIAN, A. B. AGASSARIAN,
E. S. ASRIAN and S. A. KAZARIAN

A simplex-method modification of experiment planning has been proposed offering the possibility of using the intended function values at any summit of the simplex to put the new series of experiments in a direction close to the gradient in the case of a search for a maximum and in the opposite direction in the case of a search for a minimum. The effectiveness of the proposed method has been shown on the example of optimization of the pattern adhesive composition.

1. С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров, Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии, Изд. «Высшая школа», М., стр. 225.
2. В. А. Садовничий, С. Х. Сендов, Математический анализ, Изд. «Наука», М., 1980, стр. 573.
3. Э. Полак, Численные методы оптимизации (единый подход), Изд. «Мир», М., 1974, стр. 27, 294.

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 219—223 (1984 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123,6+541.78+546.32+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 0 И 25°C

Э. Б. ОГАНЕСЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, С. С. АПЯН и К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VII 1983

Изотермическим методом при 0 и 25° изучено фазовое равновесие в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ с установлением состава твердых фаз по Скрейнемакерсу. Система характеризуется отсутствием химического взаимодействия с образованием новых соединений.

Установлены области существования кристаллизующихся твердых фаз: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, твердые растворы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Идентификация полученных твердых фаз проведена с помощью химического, кристаллооптического, рентгенофазового, термографического анализов.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылки 11.

Согласно работам [1—6], в синтетических моющих композициях комплексно употребляются полифосфат, карбонат и силикат натрия. Нами при 0 и 25° изучена система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$, которая является частью четверной системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

При исследовании системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ необходимо изучать три изотермы боковых тройных систем, две из которых — $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ — при 25° уже известны [7, 8].

Изучение проводилось методом изотермической растворимости с установлением состава твердых фаз по Скрейнемакерсу. В работе использовали $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «х. ч.».

Время установления равновесия 4 недели. Состав жидкой и твердой фаз определяли аналитически: P_2O_5 — дитратным, Na^+ — пламенно-фотометрическим, CO_2 — кальциметрическими методами. Результаты исследований сведены в табл. 1, 2, по данным которых построены диаграммы 0 и 25° (рис. 1, 2).

Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ при 25° характеризуется наличием трех ветвей кристаллизации из равновесных растворов. Первая ветвь соответствует кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,

вторая—соосаждению $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, третья—кристаллизации $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Химические соединения в исследуемой системе не образуются.

Таблица 1

Система $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°

Состав жидкой фазы, вес. %		Состав твердой фазы, вес. %			Состав твердой фазы
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Na_2CO_3	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Na_2CO_3	влаж-ность по разнице	
13,0	1,5	55,3	1,1	43,4	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
14,5	3,9	56,1	2,0	41,9	.
14,9	4,7	58,0	1,8	40,2	.
16,0	5,3	30,0	15,0	43,0	.
16,3	6,1	24,0	20,0	54,9	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$ $+(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$
14,9	6,0	15,1	22,0	62,9	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
12,0	7,8	10,3	23,0	66,7	.
7,5	11,0	11,0	28,1	61,9	.
6,7	14,9	7,0	30,0	63,0	.
6,0	12,0	5,1	28,1	66,8	.
5,0	17,3	3,5	27,3	69,2	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} +$ $+(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$
3,5	17,1	2,5	30,2	67,3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1,5	20,0	0,7	32,0	67,3	.

Таблица 2

Система $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°

Состав жидкой фазы, вес. %		Состав твердой фазы, вес. %			Состав твердой фазы
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Na_2CO_3	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Na_2CO_3	влаж-ность по разнице	
13,9	2,7	55,3	1,0	43,7	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
14,9	3,7	58,1	1,5	44,9	.
15,3	4,5	53,3	1,8	47,5	.
15,0	4,3	40,0	12,5	47,5	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$ $+(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$
14,3	3,8	15,0	22,5	62,5	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
12,9	4,7	11,0	27,5	61,5	.
9,0	5,0	9,0	24,0	65,0	.
7,5	5,3	7,9	30,0	62,1	.
5,2	7,5	4,9	28,3	66,8	.
5,0	7,9	1,9	28,3	66,8	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} +$ $+(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$
3,5	7,8	2,5	25,1	69,8	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
2,5	7,5	0,9	27,2	71,9	.

Эвтонический раствор совместной кристаллизации $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ имеет состав $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - 16\%$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 5,1\%$, а совместной кристаллизации $(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - 6,5\%$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 14\%$.

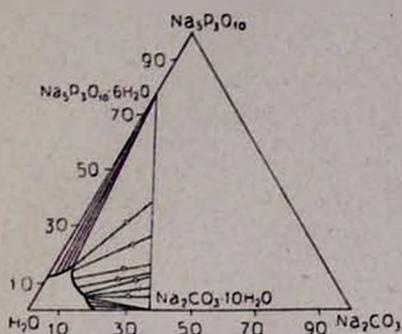


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ при 25° .

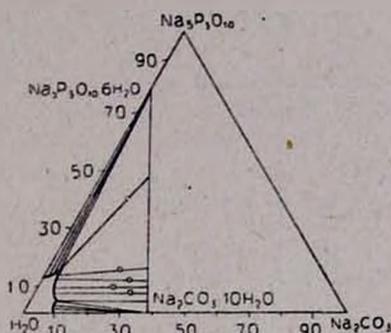


Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ при 0° .

Идентификация полученных фаз проведена с помощью кристаллооптического, рентгенофазового и термографического анализов.

Кристаллооптический анализ показал, что с десятиводным карбонатом натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) осаждается и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. В пробах из области десятиводного карбоната натрия наблюдаются мелкие агрегатизированные зерна со слабым двупреломлением и средним показателем преломления $N_{\text{ср}} \approx 1,46$, соответствующими кристаллам $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а также снопьевидные агрегаты игольчато-призматических кристаллов с высоким двупреломлением и с показателями $N_{\text{д}} \approx 1,55$, $N_{\text{р}} = 1,43$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [9].

Дифрактограмма $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ имеет лишние пики с $d/a - 8,043$; $5,7909$; $4,3837$, которые, по-видимому, принадлежат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Из-за отсутствия в литературе рентгенографических данных для $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ идентификация этих пиков невозможна. В области совместного соосаждения полифосфата и карбоната натрия наблюдаются также кристаллы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \approx 10\%$ общей массы. В этой области установлена трехфазность переменного состава с показателями преломления: $N_{\text{ср}} \approx 1,46$; $N_{\text{д}} \approx 1,46$; $N_{\text{р}}' \approx 1,45$; $N_{\text{д}} \approx 1,55$; $N_{\text{р}} \approx 1,43$, соответствующими кристаллам $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Данные рентгенофазового анализа приведены в табл. 3, где указаны межплоскостные расстояния ($d/a \text{ \AA}$) фаз, соответствующие трем областям кристаллизации: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученные межплоскостные расстояния сравнены с литературными данными [10, 11].

На дериватограмме осадка из области $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеются эндотермические эффекты при 40 , 100 , 160 , 368 и 825° (рис. 3). Первый эндотермический эффект (40°) соответствует плавлению соли с кристаллизационной водой, следующие три (100 , 160 , 368°) — удалению влаги и кристаллизационной воды, последний (825°) — спеканию соли.



Данные рентгенофазового анализа различных областей кристаллизации
в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
J	d/a	J	d/a	J	d/a
30	8,043	100	10,234	100	10,354
		15	7,900	15	7,528
15	6,1085	10	6,417	80	6,371
		10	6,0259	10	5,9060
20	5,7909	50	5,4246	10	5,2154
50	5,4246				
50	5,3084				
20	4,8478	10	5,0390	15	4,9009
				20	4,3873
50	4,0510	25	4,0583	15	4,0404
10	3,7078	10	3,6926	15	3,469
15	3,4012	12	3,4530		
		15	3,2433	10	3,3709
40	3,0278	10	3,2737	30	3,0480
100	2,9029	70	2,9085	25	2,9308
				60	2,8139
20	2,4422	20	2,6217	15	2,7798
		20	2,5750	10	2,6217
		20	2,4920	25	2,5750
		10	2,4920	15	2,3790
20	1,98766	10	2,1639	10	2,02296
		10	2,01869		
30	1,84482			10	1,74481
				15	1,71272

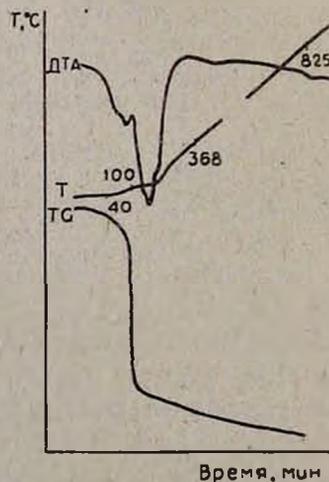


Рис. 3. Дериwатoгpамма осадка из области кристаллизации
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Изотерма растворимости системы $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 0° также имеет три ветви кристаллизации: $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{P}_2\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В этой системе при 0° кристаллы $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ не образуются.

$\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
0 և 25° -ՈՒՄ

Է. Բ. ՉՈՒՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՓՅԱՆ, Լ. Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Իզոթերմիկ մեթոդով ուսումնասիրված է ֆազային հավասարակշռությունը $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ համակարգում 0 և 25°C -ում: Որոշված է հետևյալ պինդ ֆազերի բյուրեղացման դաշտերը:

$\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Կատարված են ստացված պինդ ֆազերի բյուրեղ-օպտիկական, ռենտգենոֆազային և թերմոգրաֆիական ուսումնասիրությունները:

SOLUBILITY STUDIES IN THE SYSTEM $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ AT 0 AND 25°C

E. B. OVANEISSIAN, V. D. GALSTIAN, S. S. APIAN and K. G. GRIGORIAN

The phase equilibrium in the system $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ has been studied at 0 and 25°C by an isothermal method. The crystallization fields of the following solid phases have been determined:

$\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Crystallo-optical, X-ray and thermographical studies of the obtained phases have been performed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Copeland James L., Mirumo Willian G., Пат. США, № 3899436, 12. 08. 75.
2. Danesh Andre, Detergent composition, Пат. США, № 3896040. 22. 07. 75.
3. Culmone Vincent a., Kanteck Thaddens G., Prouss for preparing powdered claining and detergent composition, Пат. США, № 3909461, 30. 09. 75.
4. Ф. Неволин, В. Г. Барыльник, Т. Г. Тинисева, А. Ш. Семенова, Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 7, 1967, стр. 79.
5. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Бери, Поверхностно-активные вещества и моющие средства, ИЛ, М., 1960, стр. 391.
6. Ф. В. Неволин, Химия и технология синтетических моющих средств, Изд. «Пищевая промышленность», 1971, стр. 223.
7. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН Арм. ССР, 14, 4 (1961).
8. М. Г. Манвелян, В. Д. Галстян, Э. А. Саямян и А. Г. Агаханян, Изв. АН Арм. ССР, 25, 10 (1972).
9. А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптические свойства искусственных минералов, М., 1967, стр. 130.
10. В. И. Михеев, Рефрактометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, 1957, стр. 868.
11. Американская картотека по порошковым дифракционным исследованиям, 1973.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХVI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЕНИНОВ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С ХРОМИЛ ХЛОРИДОМ

Ш. О. БАДАНЯН, Т. Т. МИНАСЯН, Ф. С. КИНОЯН и Г. А. ПАНОСЯН

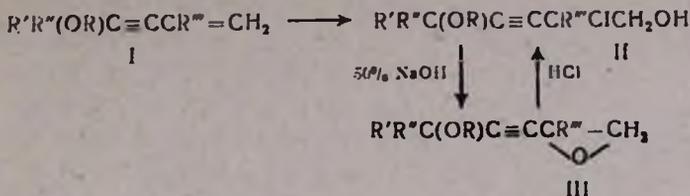
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VIII 1983

Показана высокая региоселективность окисления енинов и их производных хромил хлоридом, приводящего к образованию алкиновых хлоргидринов. Последние легко превращаются в ацетиленовые α -окиси.

Табл. 5, библиограф. ссылок 14.

Соединения шестивалентного хрома известны в химии как наиболее эффективные и доступные окислительные агенты [1]. В продолжение работ по окислению непредельных карбинолов соединениями хрома (VI) [2—7] в настоящем сообщении изучена реакция енинов и их производных с хромил хлоридом. Первая работа, проливающая свет на природу продуктов окисления алкенов хромил хлоридом, выполнена Кристофом и Эйларом [8]. Они нашли, что главным продуктом в реакции с циклогексеном является *транс*-2-хлорциклогексанол. Позже было сообщено, что реакция хромил хлорида с терминальными олефинами приводит в основном к образованию α -галогенальдегидов [9, 10]. Имеются данные по окислению интернальных олефинов [11]. Однако в литературе отсутствуют работы по изучению аналогичной реакции для 1,3-алкадиенов и 1,3-алкенинов. Между тем исследование этой реакции дало бы возможность не только выяснить региохимию окисления, но и синтезировать функционально замещенные оксосоединения, могущие представить интерес для построения природных молекул. В качестве первоначальных объектов исследования были выбраны ениновые карбинолы. Однако все наши попытки вовлечь в реакцию с хромил хлоридом диметилвинилэтинилкарбинол оказались безуспешными. Варьирование условий реакции и стехиометрии реагентов не привели к желаемым результатам. Исходный карбинол в основном возвращался обратно. По-видимому, это можно объяснить возможным легким образованием эфира диметилвинилэтинилкарбинола при взаимодействии с реагентом и регенерацией карбинола при обработке реакционной смеси. Поэтому казалось целесообразным вовлечь в реакцию такие производные ениновых карбинолов, которые не содержат свободного гидроксила. Наши исследования показали, что взаимодействие простых эфиров винилэтинилкарбинолов с хромил хлоридом протекает легко, причем окислитель ориентируется по двойной связи с образованием алкиновых хлоргидринов с гидроксильной группой у конечного углеродного атома ениновой системы. Интересно то, что тройная связь системы при этом не затрагивается.



I, II а. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$;

б. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$

в. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$;

г. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=i\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$;

д. $\text{R}=\text{CH}_3\text{CO}$, $\text{R}'=i\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$



III а. $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{H}$;

б. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{H}$;

в. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{H}$

е. $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{H}$;

ж. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{H}$;

з. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{H}$;

и. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{CH}_3$

Реакция протекает при -30° в растворе сухого хлороформа в атмосфере аргона. Проведение окисления на воздухе снижает выходы хлоргидринов на 10.—20%, при этом увеличивается количество полимерных продуктов. Выходы несколько понижаются также при замене хлороформа на ацетон.

Предполагаемый механизм окисления включает электрофильную атаку реагентом двойной связи, с образованием промежуточного соединения типа π -комплекса хромил хлорида и енина, перепрививка и дальнейший гидролиз которого приводят к конечному продукту [12].

Состав и строение соединений II подтверждены элементарным анализом, ИК и ПМР спектрами. В ИК спектрах хлоргидринов II имеются полосы поглощения тройной связи (2250 см^{-1}), гидроксильной группы $3360\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$ (широкая полоса). В ПМР спектрах этих соединений (см. рис. а) протоны фрагмента CHClCH_2OH проявляются в виде спектральной картины, характерной для спиновой системы типа AA'X. Неэквивалентность протонов CH_2 группы, очевидно, обусловлена наличием в соседнем положении хирального центра. Полнота протекания этих реакций подтверждается отсутствием в ИК спектрах реакционной смеси поглощений в области концевой винильной группы.

Как и следовало ожидать, хлоргидрины II гладко превращаются в ацетиленовые α -оксираны III под действием 50% водного раствора едкого натра, а последние при пропускании хлористого водорода, как было показано на примере IIIб, дают исходные хлоргидрины II. На рис. б приведен ПМР спектр 5-метил-5-этокси-2-хлор-3-гексинала (IIж). Следует отметить, что синтез оксиранов III рациональнее проводить без стадии выделения хлоргидринов, обрабатывая сырой продукт реакции эфиров I с хромил хлоридом после удаления растворителей насыщенным раствором щелочи. Это несколько увеличивает выход, а также упрощает процесс получения оксиранов.

Поскольку попытка синтеза оксиранов ениновых карбинолов их непосредственным окислением и дегидрогалогенированием оказалась неудачной, мы попытались получить их обходным путем, т. е. первоначальным окислением ацетатов ениновых карбинолов хромил хлоридом до

соответствующих хлоргидринов с последующим гидролизом в производные ацетиленовых диолов и превращением последних в окиси ацетиленовых карбинолов. И, действительно, было выяснено, что ацетат диметилвинилэтинилкарбинола (IV) в хлороформе при -40° реагирует с хромил хлоридом с образованием хлоргидрина V, кислотный гидролиз которого приводит к VI. Последний после обработки щелочью дает оксиран VIII с 63% выходом. В свою очередь ацетиленовый ацетат V образует оксиран VII с выходом 71%.

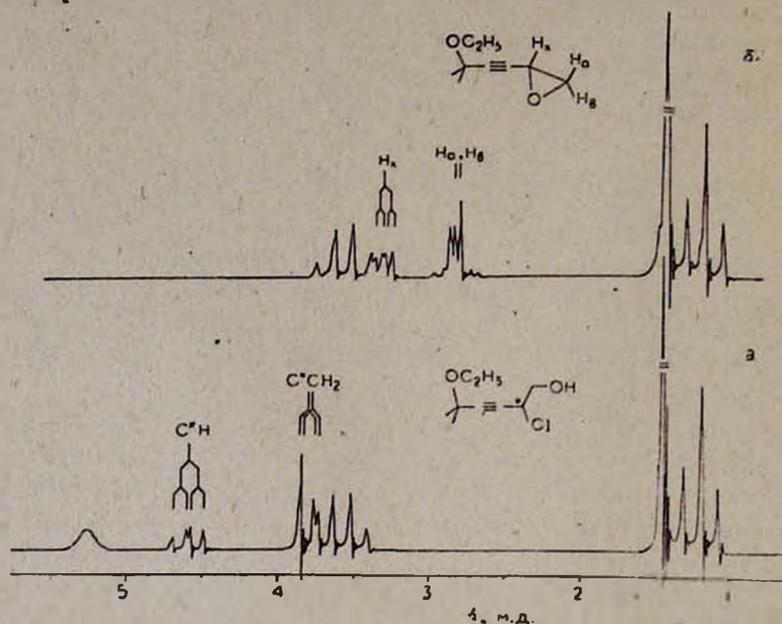
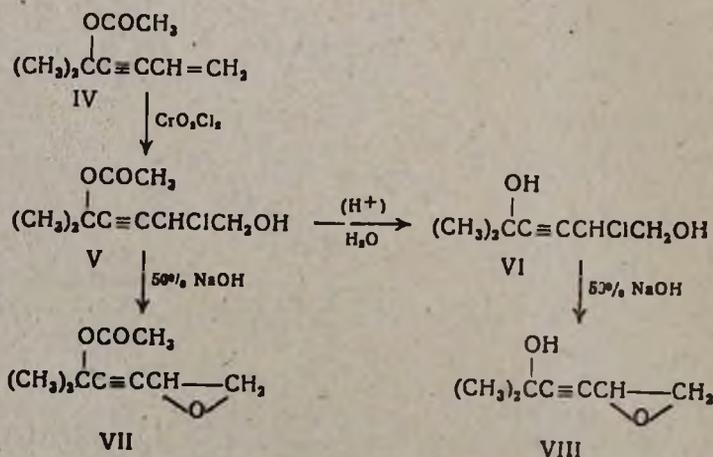
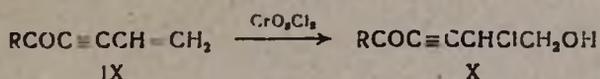


Рис.

В ИК спектре V тройная связь проявляется очень слабо и исчезает вовсе в VII. В оксиранах III, VII и VIII проявляются характерные полосы эпоксидной C—H (3060 см^{-1}) и C—O связей ($1180, 1160$ и 910 см^{-1}). Параметры спектров ПМР этих соединений приведены в табл. 5.

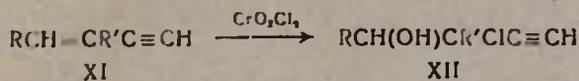


Аналогично виниловым эфирам I в реакцию с хромил хлоридом вступают винилацетиленовые кетоны IX.



а. R = CH₃; б. R = C₂H₅

Изучено также поведение ениновых углеводов—винилацетилен, изопропенилацетилен и циклогексенилацетилен. Установлено, что с умеренными выходами образуются хлоргидрины XII.



а. R = R' = H; б. R = H, R' = CH₃; в. R = R' = (CH₂)₄

Физико-химические константы, данные анализа и параметры спектров ИК и ПМР хлоргидринов X и XII приведены в табл. 1.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводилась на приборе ЛХМ-8МД (1 модель) с катарометром. Колонка 2 м × 8 м.м, наполнитель 5% силикона SE-30 на хроматоне (0,20—0,25 мм). Газ-наполнитель—гелий (40—50 мл/мин) при 50—100°. ИК спектры снимались на приборе UR-20 (в тонком слое), спектры ПМР—на «Perkin-Elmer R-12 B» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренний стандарт ГМДС. УФ спектры снимались на спектрометре «Specord» в этаноле.

Хлоргидрины II. К раствору 0,025 моля эфира винилацетиленового карбинола в атмосфере аргона при—30° очень медленно прикапывали 0,03 моля свежеперегнанного хромил хлорида, растворенного в 15 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали полчаса при охлаждении и еще час при комнатной температуре, затем выливали в ледяную воду, содержащую бикарбонат натрия. Водный слой экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой, насыщенным раствором поваренной соли и сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя снимали ИК спектры реакционной смеси, где отсутствовали поглощения в области концевых винильных групп. Двукратной перегонкой выделяли алкиновые хлоргидрины. Данные сведены в табл. 2 и 3. Сравнительно низкие выходы объясняются тем, что как исходные соединения, так и продукты реакции сильно осмоляются.

Хлоргидрины X из винилацетиленовых карбинолов [6] и XII получали аналогично. В случае винилацетилена была выделена также и неидентифицированная фракция, т. кип. 56°/60 мм, n_D²⁰ 1,4680 (10%).

Оксираны III. 0,01 моля алкинового хлоргидрина II прикапывали к 2 мл 50% водного эдкого натра. Наблюдалась экзотермия. Через полчаса прибавляли эфир. Эфирную вытяжку промывали слабым раствором соляной кислоты до нейтральной реакции. После высушивания сульфатом натрия продукт разгоняли. Перегонкой выделяли ацетиленовый α-оксиран. Полученные данные сведены в табл. 4 и 5. Оксираны из винил- и изопропенилацетиленов в этих условиях осмоляются, их синтез из соответствующих галогенгидринов описан в [13, 14].

Таблица 1

Хлоргидриды X и XII

Соедине- ние	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Формула	MR _D		Вычислено, %			Найдено, %			ИК спектр. см ⁻¹ ν _{max} (OH, CH) δ _{max} (CO)	ПМР спектр. δ, м. д. (J, Гц)	УФ (этанол) λ _{max} , н.м (ε)
						вычис- лено	най- дено	C	H	Cl	C	H	Cl			
Xa	26,7	110/3	1,4830	1,2023	C ₆ H ₇ ClO ₂	34,309	34,799	49,14	4,77	24,23	48,60	4,90	24,00	3470—3380, 2200, 1670, 1080, 1030	5,30 ш (OH), 4,6 т (HCCl, 6,2), 3,90 л (CH ₂ OH, 6,2), 2,32 с (CH ₃ CO)	210 (260)
Xб	33,0	117/5	1,4630	1,1177	C ₈ H ₁₁ ClO ₂	43,545	43,001	55,01	6,30	20,34	54,58	7,04	19,91	3480—3400, 2210, 1680, 1070	6,7 м (OH), 4,65 т (HCCl), 3,90 л (CH ₂ OH), 2,55 м (CHPr), 1,20 (CH ₃)	208 (3600)
XIIa	19,1	55/12	1,4960	1,2200	C ₄ H ₅ ClO	25,062	25,022	45,93	4,77	33,97	—	—	—	3450—3440, 3300, 2140, 1080, 1060	4,57 д.д.д (ClCH ₂), 2,8, 5,0, 7,9), 3,95 м (OH), 3,87 м (CH ₂ OH), 2,65 л (CH ₂ , 2,8)	210 (1800)
XIIб	38,0	40,8	1,4700	1,1322	C ₇ H ₇ ClO	29,680	29,201	50,63	5,91	29,95	50,74	6,44	30,00	3470—3380, 3300, 2130, 1070, 1050	2,73 с (CH ₂ OH), 3,55 м (OH), 2,68 с (CH), 1,79 с (CH ₂ CCl)	205 (980) 245 (900)
XIIc	37,1	77/4	1,4950	1,0815	C ₈ H ₁₁ ClO	41,334	41,001	60,56	6,94	22,39	60,55	7,02	22,32	3490—3420, 3300, 2130, 1095, 1070		208 (110)

Соедине- ние	R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип., °С/мм.м
IIa	CH ₃	H	H	H	34,5	88/1
IIб	C ₂ H ₅	H	H	H	31,6	105/2
IIв	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	36,7	116/1
IIг	C ₂ H ₅	<i>l</i> -C ₃ H ₇	H	H	46,9	98/2
IIд	CH ₃ CO O	<i>l</i> -C ₃ H ₇	H	H	54,0	132/2
IIе	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	51,5	79/2
IIж	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	56,2	94/4
IIз	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	H	53,8	111/5
IIи	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	54,3	80/6
V	CH ₃ CO O	CH ₃	CH ₃	H	44,7	108/4

Таблица 2

Алкиновые хлоргидриды II

n_D^{20}	d_4^{20}	Формула	MR_D		Вычислено, %			Найдено, %		
			вычислено	най-лено	C	H	N	C	H	N
1,4886	1,2223	$C_8H_9ClO_2$	35,941	35,040	48,48	6,06	23,90	48,29	5,91	24,98
1,4879	1,1722	$C_7H_{11}ClO_2$	40,559	39,933	51,69	6,76	21,84	51,60	5,95	21,01
1,4831	1,1203	$C_8H_{13}ClO_2$	45,177	45,002	54,39	7,36	20,11	55,10	7,12	20,95
1,4730	1,1636	$C_{10}H_{17}ClO_2$	49,795	49,303	58,67	8,31	17,35	56,69	8,18	17,24
1,4732	1,1303	$C_{10}H_{15}ClO_3$	54,424	54,001	54,91	6,86	16,24	54,80	6,20	16,30
1,4731	1,1005	$C_8H_{13}ClO_2$	45,177	44,999	54,39	7,36	20,11	54,51	7,01	20,10
1,4745	1,0914	$C_9H_{15}ClO_2$	49,795	49,098	56,69	7,87	18,63	56,27	8,40	17,65
1,4733	1,0590	$C_{10}H_{17}ClO_2$	54,413	54,201	58,67	8,31	17,35	58,50	8,00	17,20
1,4740	1,0497	$C_{10}H_{17}ClO_2$	59,031	58,500	60,41	8,50	60,41	59,94	8,02	16,39
1,4770	1,1721	$C_9H_{13}ClO_3$	49,806	49,299	52,81	6,35	17,36	52,24	6,20	17,52

Спектральные данные алкиновых хлоридов II и V

Соединение	ИК спектр, см^{-1} , ν_{max} (OH, C=C, C=O); δ_{max} (CO)	ПМР спектр, δ , м. д. (J, Гц)	УФ спектр (этанол) λ_{max} , м.м (н)
IIa	3470—3370, 2250, 1190, 1150, 1100, 1070	4,6 м (CHCl), 4,25 (OH), 4,18 д (OCH ₂ , 1,5), 3,80 м (OCH ₂ CH), 3,35 с (CH ₃)	210 (1200)
IIб	3480—3370, 2250, 1160, 1100, 1070, 1020	4,7—4,4 (CHCl), 4,17 (≡CCH ₂), 3,81 (CH ₂ OH), 3,57 к (OCH ₂ Cl), 1,20 т (OCH ₂ CH ₃)	210 (2600)
IIв	3500—3360, 2230, 1170, 1110, 1070	5,45 м (OH), 4,60 т. д. (CHCl, 6,0, 1,5), 4,26 кв. д (CH ₂ CH, 6,8, 1,5), 3,88 кн (OCH ₂ CH ₃), 3,83 д (CH ₂ OH, 6,0), 1,38 д (CH ₂ CH, 6,8), 1,39 д (CH ₂ CH, 6,8), 1,19 т (OCH ₂ CH ₃ , 7,1)	210 (28000)
IIг	3470—3360, 2215, 1160, 1100, 1080, 1030	4,58 т. д (ClCH, 1,5), 3,78 д (OCH ₂ , 6,0), 3,57 кв (OCH ₂ CH ₃), 1,79 л. сп. (CH-Pr), 1,18 т (OCH ₂ Cl), 0,98 д (CH ₂ Pr)	210 (500)
IIд	3490—3450, 2240, 1735, 1220—1240, 1200, 1170, 1030	5,23 дд (OCH), 4,6 м (HCCl), 3,90 м (OH), 3,81 м (CH ₂ OH), 2,07 с (OCCH ₃), 1,90 м (CH-Pr), 1,02 д (CH ₂ Pr)	214 (5600) 222 (7600) 232 (600)
IIе	3470—3380, 2230, 1180, 1120, 1050	4,58 дд (CHCl, 5,5, 7,6), 4,05 м (OH), 3,28 с (OCH ₂), 1,40 с (CH ₃), 3,78 н 3,76 м (CH ₂ CH ₃)	207 (4200)
IIж	3370, 2250, 1190, 1160, 1110, 1070	4,56 д.д (HCCl, 5,5, 7,6), 3,77 м (CH ₂ OH), 3,55 к (OCH ₂ CH ₃), 1,40 с (CH ₃), 1,17 т (OCH ₂ CH ₃)	208 (2700)
IIз	3370—3460, 2230, 1190, 1170, 1070	4,57 л. д. (CClH, 5,5, 7,5), 3,77 н 3,75 м (CCH ₂), 3,41 т (OCH ₂), 1,6 ÷ 1,3 м (OCH ₂ CH ₂ CH ₃), 1,40 с (CH ₃), 0,89 м (OCH ₂ CH ₂ CH ₃)	208 (2500)
IIи	3420—3380, 2220	3,90 м (OH), 3,68 с (CH ₂ OH), 3,52 кв (CH ₂ CH ₂ O), 1,76 с (CH ₂ CCl), 1,65 кв (CH ₂ CH ₂ C), 1,32 с (CH ₃), 1,12 т (CH ₂ CH ₂ O), 0,91 (CH ₂ CH ₂ C)	210 (3200)
V	3510—3440, 2260, 1735, 1150, 1070, 1030	4,58 т (HCCl), 3,90 м (OH), 3,73 д (CH ₂ OH), 1,99 с (COCH ₃), 1,62 с (CH ₃)	212 (3800) 227 (4000)

Таблица 4

Диетиленовые α -оксираны

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C, мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Формула	MR _D		Вычислено, %		Найдено, %	
						найденно	вычислено	C	H	C	H
IIIa	70,0	40 (4)	1,4550	0,9970	C ₈ H ₁₂ O ₂	38,228	38,099	68,57	8,57	68,50	8,45
IIIб	72,0	60 (4)	1,4578	0,9954	C ₉ H ₁₄ O ₂	42,846	42,199	70,12	9,09	70,01	9,02
IIIв	71,0	69 (6,5)	1,4510	0,9637	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	47,464	46,940	71,42	9,52	71,44	9,52
VII	71,3	75 (3)	1,4620	1,0741	C ₉ H ₁₂ O ₃	42,857	64,280	64,28	7,14	64,70	7,00
VIII	63,5	55 (3)	1,4760	1,0729	C ₇ H ₁₀ O ₂	33,492	33,124	66,66	7,93	66,37	8,00

Таблица 5

Спектральные данные ацетиленовых α -оксиранов

Соединение	ИК спектр, см ⁻¹ , ν_{\max} (СН эпокс., С=C, OH); ν_{\max} (СО эфир., СО эпокс.)	Спектр ПМР, δ , м. д., (J, Гц) или (J _{gem} , J ₁ и J ₂ , Гц)	УФ (этапол) λ_{\max} , м. м (ϵ)
IIIa	3060, 2250, 1180, 1160, 920	3,28 с (ОСН ₂), 3,15 м (СН эпокс.), 2,80 н 2,78 (СН ₂ эпокс., 6,0; 4,0; 2,9), 1,38 с (СН ₂)	
IIIб	3050, 2250, 1170, 1120, 915	3,45 кв (ОСН ₂ , 7,3), 3,22 дд (СН эпокс., 4,0 и 2,7), 2,79 н 2,81 (СН ₂ эпокс.), 1,33 с [(СН ₂) ₂ С], 1,12 т (СН ₂ , 7,3)	
IIIв	3060, 2260, 1190, 1160, 1120, 920	3,35 т (ОСН ₂ СН ₂ СН ₂ , 6,5), 3,15 м (СН эпокс.), 2,80 н 2,78 м (СН ₂ эпокс., 6,0; 4,0; 2,9), 1,48 м (СН ₂ СН ₂ СН ₂ О), 1,40 с [(СН ₂) ₂ С], 0,91 (СН ₂ Pr, 6,5)	
VII	3060, 1740, 1170, 1150, 915	3,22 м (СН эпокс.), 2,75 н 2,73 м (СН ₂ эпокс., 6,0; 4,0; 2,9), 1,92 с (СН ₂ СО), 1,57 с [(СН) ₂ С] О	208 (2600)
VIII	3060, 2220, 3500— 3340, 1060, 910	3,30 т (СН эпокс., 3,9), 2,80 д (СН ₂ эпокс., 3,9), 2,80 д (СН ₂ эпокс., 3,9), 1,43 с [(СН ₂) ₂ С]	206

5-Метил-5-этокси-1,2-эпокси-3-гексин (IIIб) без выделения Пж. 3,9 г (0,025 моля) хромил хлорида прикапывали к 2,76 г (0,02 моля) 5-метил-5-этокси-1-гексен-3-ина (Iж), растворенного в 50 мл хлороформа при —40° в атмосфере аргона. Обработывали как описано в предыдущих опытах. Из объединенных эфирных экстрактов отгоняли растворитель. Остаток сырой смеси обрабатывали 5 мл 50% едкого натра. Наблюдалась экзотермия и выпадение осадка соли. Через полчаса прибавляли эфир.

Эфирный слой промывали до нейтральной реакции слабым раствором соляной кислоты и сушили сульфатом магния. Перегонкой выделено 1,27 г (47,0%) IIIб. Смолистый остаток составлял 0,9 г.

5-Метил-2-хлор-3-гексин-1,5-диол (VI). В двухтубусную колбу, снабженную трубкой для подвода паров HCl и хлоркальциевой трубкой, помещали 2,1 г (0,01 моля) 5-метил-2-хлор-5-ацетокси-3-гексин-1-ола (V), растворенного в 50 мл метанола. При комнатной температуре пропускали сухой хлористый водород в течение 3 мин. Подкисленную смесь оставляли на 2 дня и затем нейтрализовали раствором поташа. Водную часть насыщали поверенной солью и экстрагировали эфиром. Экстракты высушивали сульфатом магния и перегоняли. Получено 1,4 г (86,2%) VI, т. кип. 120°/3 мм. n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 1,1786, $M_{r,1}$ 40,00, вычислено $M_{r,D}$ 40,501. Найдено %: С 52,48; Н 6,05; Cl 21,00. $C_7H_{11}ClO_2$. Вычислено %: С 51,69; Н 6,76; Cl 21,84. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{max} 3480—3220 (ОН), δ_{max} 1070—1060 (СО). ПМР спектр, (CH_4) δ , м. д.: 4,60 т (СiСН, $J=6,8$ Гц), 3,82 д (СН₂ОН, $J=6,8$ Гц), 3,64 м (ОН), 1,50 с $[(CH_3)_2C-]$. УФ спектр (этанол), λ_{max} 232 ($\epsilon=2400$), 223 ($\epsilon=2600$), 208 ($\epsilon=3200$).

5-Метил-5-этокси-2-хлор-3-гексинаол (IIж). В колбу помещали 1,54 г (0,01 моля) 5-метил-5-этокси-1,2-эпокси-3-гексина (IIIб). При 5—10° пропускали сухой хлористый водород. Продукт нейтрализовали раствором поташа, экстрагировали эфиром. Экстракты сушили сульфатом магния и разгоняли. Получено 1,2 г (63%) IIж. Идентифицирован хроматографически сравнением с известным образцом.

ՉԶԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

CXVI. ԵՆԻՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀՈՒՆԿՑԻՈՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ ԱՄԱՆՑԱԿՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔՐՈՄԻԼԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՀԵՑ

Ե. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Տ. Տ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Գ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ենինների և նրանց ածանցյալների օքսիդացումը քրոմիլի քլորիդով ընթանում է բարձր ռեգիոսելեկտիվությամբ, առաջացնելով ալկինային քլորանհիդրիդներ: Վերջինները հարթ կերպով փոխարկվում են ալցեոտրինային α -օքսիրաններին:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXVI. INTERACTION OF ENYNES AND THEIR FUNCTIONALLY SUBSTITUTED DERIVATIVES WITH CHROMYL CHLORIDE

Sh. O. BADANIAN, T. T. MINASSIAN, F. S. KINOYAN and G. A. PANOSSIAN

The reaction of enynes and their functionally substituted derivatives with chromyl chloride proceeds highly regioselectively with the formation of alkyne chloroanhydrides. The latter are readily converted into acetylenic α -oxiranes in the presence of 50% NaOH.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. B. Wiberg, *Oxidation in Organic Chemistry*, Part A, Academic Press, New York, 1965, p. 69.
2. Ш. О. Баданян, Т. Т. Минасян, Арм. хим. ж., 31, 452 (1978).
3. Т. Т. Минасян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 32, 542 (1979).
4. Т. Т. Минасян, Ф. С. Киолян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 448 (1982).
5. Т. Т. Минасян, Ф. С. Киолян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 579 (1982).
6. Ш. О. Баданян, Т. Т. Минасян, Ж. А. Чобанян, Авт. свид. СССР № 7035221 (1979): Бюлл. изобр. № 46 (1979).
7. Ш. О. Баданян, Т. Т. Минасян, Авт. свид. СССР № 789495 (1980); Бюлл. изобр. № 47 (1980).
8. S. J. Cristol, K. R. Ellor, J. Am. Chem. Soc., 72, 4353 (1950).
9. F. Freeman, R. H. Dubois, T. G. Mc. Laughlin, *Organic Synthesis*, 51, 4 (1971).
10. F. Freeman, P. J. Cameron, R. H. Dubois, J. Org. Chem., 33, 3970 (1968).
11. F. Freeman, N. J. Hamachka, J. Am. Chem. Soc., 94, 1214 (1972).
12. K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, J. E. Bachvole, J. Am. Chem. Soc., 99, 3220 (1977).
13. А. А. Петров, ЖОХ, 24, 603 (1954).
14. А. Н. Герштейн, ЖОХ, 12, 132 (1942).

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 233—237 (1984 г.)

УДК 547.841

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А. А. МАТНИШЯН, С. Г. ГРИГОРЯН, Г. А. ПАНОСЯН, А. В. АРУТЮНЯН,
М. М. ДАВТЯН, М. К. МАРДОЯН и В. Н. НИКОГОСОВ

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 23 VI 1981

Исследованы превращения пропаргилового спирта (ПС) под действием каталитической системы $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Показано, что основным продуктом реакции является 2,5-диметил-2,5-бис-(пропилиокси)-1,4-диоксан. Предложена схема циклического превращения ПС, включающая образование ацетилендида рутуи.

Рис. 1, библиографические ссылки 5.

Назаровым [1] исследовано присоединение первичных спиртов к диметилэтинилкарбинолу в присутствии $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и показано, что основным продуктом реакции является кеталь диметилacetола. При этом циклизацией кеталей с отщеплением спирта образуются также соответствующие 2,2,3,5,5,6-гексаметил-3,6-алкокси-1,4-диоксаны с выходом 10—15%. Геннион [2], а позднее и Реппе [3] при исследовании реакции пропаргилового спирта с метанолом вместо ожидаемого кеталей ацетол получили 2,5-диметил-2,5-диметокси-1,4-диоксан. По мнению Генниона [2], последний образуется в результате димеризации двух молекул промежуточного винилового эфира—2-метокси-2-пропен-1-ола.

При повторении опыта Генниона нами было обнаружено, что получаемое вещество, по данным ТСХ, при хроматографировании на пластинке силуфол проявляется в виде двух пятен, что, по-видимому, свя-

зано с наличием пространственных изомеров. При дальнейшем исследовании этой реакции найдено, что наибольший выход 2,5-диметил-2,5-диметокси-1,4-диоксана наблюдается при соотношении ПС : метанол 1 : 1 (рис.). С увеличением количества метанола выход продукта мало меняется, а уменьшение его приводит к образованию ранее не описанного соединения 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропилилокси)-1,4-диоксана. Последний является основным продуктом превращения ПС в отсутствие метанола. В этом случае во избежание осмоления реакция проводится при температурах не выше 20° в инертном растворителе.

В спектре ПМР 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропилилокси)-1,4-диоксана присутствуют сигналы протонов OCH_2 групп кольца в виде двух дублетов в областях δ , м. д.: 3,44 и 3,63 с $J=11,8$ Гц (спиновая система AX), что является следствием неравноценности атомов водорода (два аксиальных и два экваториальных). Протоны боковых OCH_2 групп проявляются в виде мультиплета в области 4,11 м. д. с центральным сигналом в виде триплета, являющегося результатом наложения двух дублетов. Это подтверждается тем, что при подавлении протонов терминальных ацетиленовых групп методом двойного резонанса, протоны боковых OCH_2 групп проявляются в виде мультиплета АВ системы.

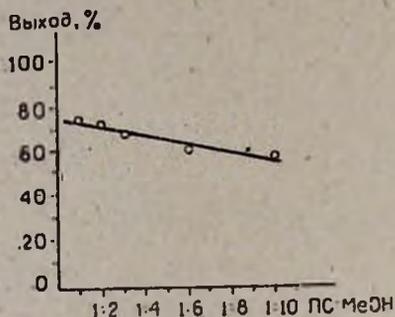


Рис. Зависимость выхода 2,5-диметил-2,5-диметокси-1,4-диоксана от соотношения исходных реагентов (ПС : метанол).

Наличие двух пиков с R_f 0,3 и 0,7, наблюдаемых на пластинках силуфол UV-254 при элюировании тетрамера ПС смесью бензол-эфир (2 : 1), вероятно, связано с присутствием пространственных изомеров, ИК и ПМР спектры которых оказались идентичными.

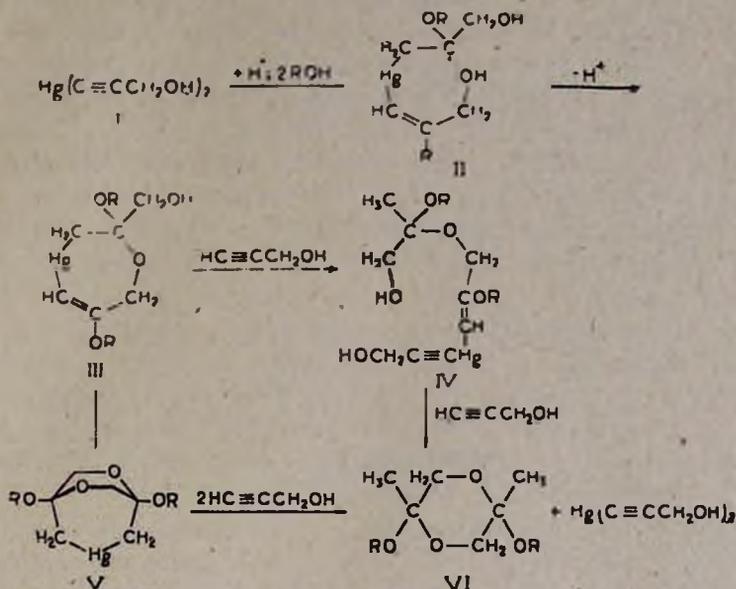
Отсутствие кетала ацетала даже при 10-кратном избытке метанола предполагает необходимость фиксации двух молекул ПС в промежуточное соединение. В частности, таким интермедиагом мог быть ацетиленид ртути. Действительно, оказалось, что специально синтезированный из окиси ртути и ПС ацетиленид, идентичный продукту, полученному ранее по методу [4], более активно катализирует реакцию тетрамеризации ПС.

Нами предлагается наиболее вероятный путь циклического превращения ПС в производное 1,4-диоксана, включающий электрофильное присоединение спирта к ацетилениду I, с дальнейшим протонированием в карбокатон II, циклизующийся в III.

Демеркурирование III через IV приводит к диоксану VI (см. схему). Альтернативный путь перехода III в VI может включать бициклическое соединение V. Поскольку демеркурирование V приводит исключительно к *цис*-изомеру, мы предпочтение отдаем первому пути.

В пользу предложенной схемы свидетельствует факт преимущественного образования циклических продуктов даже при сильном разбавлении метанолом, а также то, что модельное соединение—метил-

пропаргиловый эфир, в котором отсутствует спиртовая группа, в аналогичных условиях образует со значительным выходом кеталь метоксиацетона—1,2,2-триметоксипропан.



Следует отметить, что добавление воды, замедляя образование ацетиленида ртути, ингибирует реакцию, а 2-бутин-1-ол и 1-фенил-1-пропил-3-ол, в которых отсутствует терминальная ацетиленовая группа, не образуют циклических производных. β -Ацетиленовый спирт—1-бутин-4-ол образует в аналогичных условиях линейные продукты присоединения—соответствующий кеталь и простой виниловый эфир [2] из-за менее выгодного образования восьмичленного цикла. Дополнительным подтверждением приведенной схемы является образование полимера ПС линейной структуры, который является продуктом дальнейшего превращения 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропонилокси)-1,4-диоксана. Метанол же, обрывая рост цепи, приводит преимущественно к димерному продукту—2,5-диметил-2,5-диметокси-1,4-диоксану.

Экспериментальная часть

2,5-Диметил-2,5-диметокси-1,4-диоксан [2, 3] и метилпропаргиловый эфир [5] синтезированы по известным методикам. Все исходные соединения предварительно осушались.

ИК спектры образцов сняты на спектрометре UR-20 в таблетках с KBr и в тонком слое; ПМР спектры—на спектрометрах «Perkin-Elmer В-12В» с рабочей частотой 60 МГц и «Bruker» с рабочей частотой 360 МГц с внутренним эталоном ТМС, УФ спектры—на спектрометре «Spekord UV-Vis». Чистоту и идентичность синтезированных продуктов определяли методом ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, колонка 1,5 м × 3 мм, наполненная 15% ПЭГ-2000 на хроматоне N-AW, газ-носитель—гелий, 40—60 мл/мин; температура колонки—60—180°, испарите-

ля—250°. Тонкослойная хроматография осуществлена на пластичках силуфол UV-254, подвижная фаза бензол—эфир (2 : 1), проявитель—пары йода.

бис(3-Гидрокси-1-пропинил)ртууть. Смесь, состоящую из 5 г (0,023 моля) оксида ртути и 40 мл абс. ПС перемешивают при 40° 4 ч. После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают и промывают 20 мл эфира. 2-кратной перекристаллизацией свежеполученного осадка из диоксана выделяют 2,1 г (29,5%) *бис-оксипропаргилида* ртути. Найдено %: С 23,28; Н 1,99; Hg 63,94. $C_6H_6O_2Hg$. Вычислено %: С 23,19; Н 1,94; Hg 64,56. ПМР спектр, δ , м. д.: 4,06 д (CH_2), 5,0 т (ОН), в дейтерированном ДМСО.

2,5-Диметил-2,5-бис(2-пропилокси) - 1,4-диоксан. а) Смесь 14 г (0,25 моля) ПС, 0,05 г (0,00023 моля) оксида ртути, 0,25 мл $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ перемешивают и поддерживают температуру реакционной смеси не выше 22° в течение 5 ч. Затем добавляют 25 мл эфира, нейтрализуют безводным углекислым калием, отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают 15 мл эфира. Выход смеси изомеров 8 г (57%), т. пл. 125; 5—126,5° (из этанола). Найдено %: С 64,43; Н 7,46. $C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 64,27; Н 7,23.

б) Синтез осуществляют в присутствии *бис-оксипропаргилида* ртути при 2-кратном разбавлении. 7 г ПС и 7 мл бензола перемешивают в течение 0,5 ч 0,03 г (0,0001 моля) *бис(3-гидрокси-1-пропинил)ртууть*. Затем, поддерживая температуру $20^\circ \pm 1^\circ$, добавляют 0,125 мл $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. После прекращения экзотермии смесь выдерживают при 20° еще 0,5 ч (всего около 1,5 ч), прибавляют 10 мл эфира и нейтрализуют 0,5 г K_2CO_3 . Отфильтровывают осадок, промывают несколькими порциями воды по 20 мл и сушат. Продукт очищают вакуумной вазгонкой. Выход смеси изомеров 4,9 г (70%).

1,2,2-Триметоксипропан. К смеси 100 мл метанола, 2,5 г оксида ртути, 1 мл $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при 60—65° в течение 1 ч добавляют 35 г (0,5 моля) метилпропаргилового эфира. Реакционную смесь нагревают при 60—65° 6 ч, при этом осаждается мелкодисперсная ртуть. После охлаждения отделяют бесцветный раствор от ртути, нейтрализуют безводным углекислым калием, фильтруют, отгоняют метанол и фракционируют остаток. Выход 29 г (43%), т. кип. 133—134°/690 мм, n_D^{20} 1,4010, d_4^{20} 1,0409. Найдено %: С 53,46; Н 10,6. $C_6H_{14}O_3$. Вычислено %: С 53,70; Н 10,5. M_{rD} 34,569, выч. 34,834. ПМР, δ , м. д.: 1,12 с (3Н, CH_3), 3,06 с [6Н, $(OCH_2)_2$], 3,16 с (2Н, CH_2), 3,25 с (3Н, OCH_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1058, 1135 (эфирн. гр.). УФ (CH_3OH), λ_{max} , нм: 230 ($\epsilon=4,8$).

ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ԵՎ ԵՐԱ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՄԱՆԻՇՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՉԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Մ. Մ. ԴԱՎԻՅԱՆ, Մ. Ք. ՄԱՐԳՈՅԱՆ Ե Վ. Ե. ԵՆԿՈՂՍՈՒՎ

Ուսումնասիրված են պրոպարգիլային սպիրտի փոխարկման օրինաշար-
փությունները $HgO + BF_3O(C_2H_5)_2$ կատալիտիկ սիստեմի ներկայությամբ:

Յուլյո է տրված, որ փոխարկման հիմնական արդյունքներն են հանդիսանում 1,4-դիօքսանի ածանցյալները: Առաջարկված է պրոպարգիլային սպիրտի ցիկլիկ փոխարկման մեխանիզմ:

SYNTHESIS OF DIOXANE DERIVATIVES AND THEIR PROPERTIES

A. A. MATNISHIAN, S. G. GRIGORIAN, G. A. PANOSSIAN, A. V. ARUTUYNIAN, M. M. DAVTYAN, M. K. MARDOYAN and V. N. NIKOGOSOV

It has been found that 1,4-dioxane derivatives are formed by the cyclic dimerization and tetramerization reactions of halogen containing derivatives of propargyl alcohol. The chemical and physico-chemical properties of the synthesised compounds have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 3.
2. G. H. Henning, W. S. Murry, J. Am. Chem. Soc., 64, 1220 (1942).
3. W. Reppe, Lieb. Ann., 596, 62 (1955).
4. I. Hanna, S. Sldgia, Analyt. Chem., 21, 1469 (1949).
5. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацолян, ВМС, А19, 1068 (1977).

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 237—241 (1984 г.)

УДК 547.589—547.78

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ β-АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

III. РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 5-АРОИЛМЕТИЛТИОГИДАНТОИНОВ В 5-АРОИЛМЕТИЛТИАЗОЛИДИНДИОНЫ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН, С. М. АТАШЯН, Г. А. ПАНОСЯН и С. Г. АГБАЛЯН

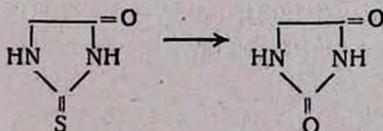
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 III 1983

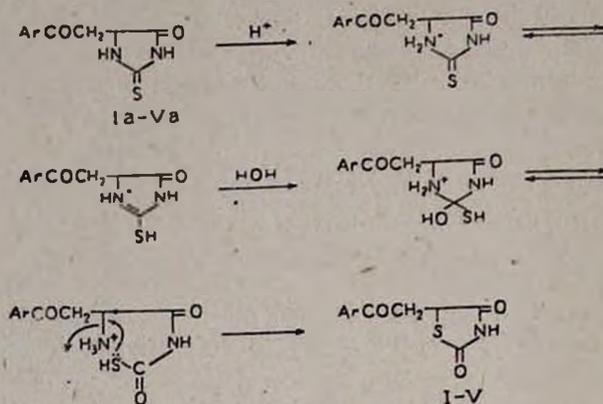
Установлено, что 5-ароилметилтиогидантоины в отличие от тиогидантоина в водном растворе серной и хлоруксусной кислот рециклизуются в 5-ароилметилтиазолидиндионы. В тех же условиях 5-ароилметил-N,N'-дифенилтиогидантоины не входят в реакцию.

Табл. 3, библи. ссылок 7.

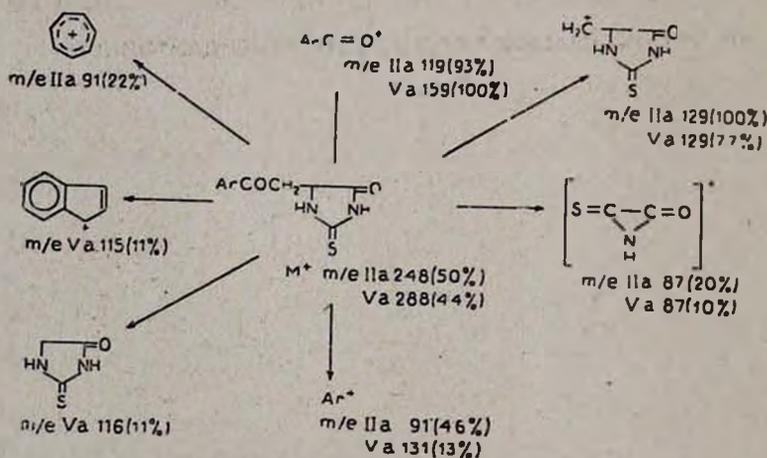
Согласно литературным данным, тиогидантоин при действии окислителей [1—3], а также монохлоруксусной кислоты превращается в гидантоин [4].



Ранее нами было найдено, что 5-арилметилтиогидантоины при кипячении в водном растворе серной и монохлоруксусной кислот не обес-сериваются, а дезаминируются с образованием 5-арилметилтиазолидиндионов-2,4 [5]. Поскольку выводы основывались лишь на данных элементного анализа и идентификации с известными образцами, представлялось целесообразным исследовать реакцию на ряде новых примеров и использовать методы ПМР и масс-спектрологии для установления строения конечных продуктов реакции.

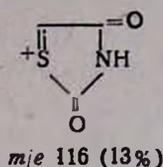


Масс-спектры как исходных тиогидантоинов IIa, Va, так и тиазолидиндионов-2,4 наряду с пиком молекулярного иона содержат пики ионов, интерпретация образования которых не представляет особых затруднений. Диссоциативный распад 5-замещенных тиогидантоинов с образованием диагностических фрагментов представляется схемой:



Масс-спектры тиазолидиндионов-2,4 качественно мало отличаются от спектров соответствующих тиогидантоинов. Однако в них отсутствуют пики ионов, аналогичных ионам, присутствующим в спектрах IIa и Va с m/e 87. Фрагмент же с m/e 116 в спектре 5-тиазолидиндиона, в отличие

от фрагмента с той же массой соединения Va, не является перегруппировочным и имеет строение:



Спектры ПМР тиогидантоина Ia и тиазолидиндиона-2,4 I качественно идентичны. Так, $\text{COCH}_2\overset{*}{\text{C}}\text{H}$ фрагмент в спектрах обоих соединений образует спектральную картину, характерную для спиновой системы типа АВХ.

Однако изменение природы гетероатома у асимметричного атома углерода при переходе от Ia к I приводит к изменению химических сдвигов протонов этого фрагмента. Параметры спектров ПМР I и Ia приведены в таблице.

Спектры ПМР соединений I и Ia

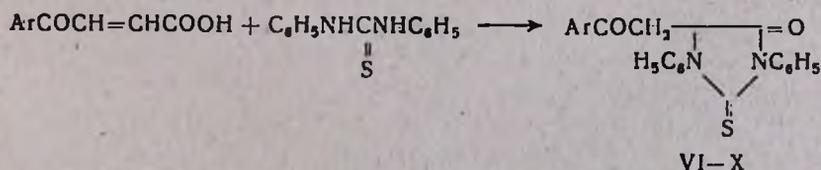
Таблица I

№	Соединение	H_X	H_A	H_B	C_6H_5	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
I	$ \begin{array}{c} \text{(A, B) (X)} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\overset{*}{\text{C}}\text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{S} \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $	4,84	3,88	4,02	7,6 ÷ 8,2	18,0	8,0	4,1
Ia	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\overset{*}{\text{C}}\text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HN} \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} $	4,47	3,51	3,97	7,6 ÷ 8,2	18,9	10,6	4,0

Хим. сдвиги приведены в м. д. относительно сигнала ТМС, а J — в Гц.

Таким образом, данные масс-спектров наряду с результатами ПМР спектроскопии, могут служить доказательством образования тиазолидиндионов-2,4.

Дальнейшими исследованиями было установлено, что 5-аронлметил-1,3-дифенилтиогидантоины (VI—X), полученные нами по методу [5] взаимодействием β -ароилакриловых кислот с тиомочевинной в кипящем толуоле, под действием кислот не рециклизуются. Они возвращаются в неизменном виде.



Экспериментальная часть

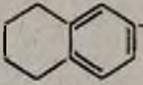
Масс-спектры сняты приборе МХ-1320 при 70 эВ через систему СВА-5 и температуре ионизационной коробки 120—140°. Спектры ПМР получены на спектрометре «Перкин-Элмер» (60 МГц) в растворе диметилсульфоксида- D_6 при 35°. Серу и галогены определяли титриметрически по модифицированному методу [6]. Азот определяли по модифицированному методу Дюма-Прегля [7].

5-Бензоилметилтиазолидиндион-2,4 (I). К 3 г (0,0125 моля) 5-бензоилметилтиогидантоина и 3 г (0,03 моля) монохлоруксусной кислоты в 25 мл воды добавили 5 мл 10% серной кислоты и кипятили 5 ч. После охлаждения реакционной смеси отфильтровали образовавшийся осадок, затем растворили его в 1N растворе едкого натра и отфильтровали от нерастворившегося исходного тиогидантоина (1 г, 35%).

После подкисления фильтрата разбавленной соляной кислотой выпал осадок, 5-бензоилметилтиазолидиндиона-2,4, который отфильтровали, промыли водой и высушили. Аналогично получили все 5-ароилметилтиазолидиндионы-2,4 (II—V) [5]. После высушивания I—V пересаживали из растворителей, указанных в табл. 2.

Таблица 2

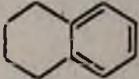
5-Ароилметилтиазолидиндионы-2,4

Соединение	Аг	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель)	Найдено, %				Вычислено, %			
				С	Н	N	S	С	Н	N	S
I	C_6H_5	33	172—173 (уксусная кислота—вода)	56,6	3,7	6,0	13,3	56,2	3,9	6,0	13,6
II	$p-CH_3C_6H_4$	49	171—172 (бензол)	58,1	4,1	5,6	13,1	57,8	4,4	5,6	12,8
III	$p-BrC_6H_4$	40	185—186 (хлороформ—петр. эфир)	42,4	2,4	5,0	10,3	42,1	2,5	4,5	10,2
IV	$p-ClC_6H_4$	40	156—157 (хлороформ—петр. эфир)	49,3	3,0	5,0	12,0	49,0	3,0	5,2	11,9
V		35	166—167 (хлороформ—петр. эфир)	62,8	5,2	4,9	11,1	62,3	5,2	4,8	11,1

5-Ароилметил-1,3-дифенилтиогидантоины (VI—X). Смесь 0,01 моля β -ароилакриловой кислоты и 0,01 моля N,N' -дифенилтиомочевины в 15 мл сухого толуола кипятили 20 ч. После удаления толуола в вакууме реакционную смесь обработали разбавленным раствором едкого натра. Не растворившуюся в щелочи часть отфильтровали, промыли водой. Для очистки кипятили в эфире, отфильтровали в горячем виде, высушили при комнатной температуре (табл. 3).

ИК спектры, cm^{-1} : 1700—1710, 1660—1675 (C=O), 1605, 1570—1575 (C=C аром.), 1150—1160 (C=S).

5-Ароилметил-1,3-дифенилтиогидантоины (VI—X)

Соедине- ние	Ar	Выход, %	Т. пл., °C (спирт)	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	S	C	H	N	S
VI	C_6H_5	50	144—145	71,8	4,3	7,7	8,5	71,5	4,7	7,3	8,3
VII	$CH_3C_6H_4$	43	151—152	72,1	4,6	7,4	8,4	71,9	5,0	7,0	8,0
VIII		48	172—173	73,3	5,5	6,5	7,5	73,4	5,5	6,4	7,3
IX	<i>n</i> - BrC_6H_4	50	180—181	51,3	3,3	5,3	6,2	50,8	3,1	5,1	6,0
X	<i>n</i> - ClC_6H_4	55	169—170	65,3	3,9	6,4	7,7	65,6	4,1	6,7	7,6

ԹԻՈՄԻՋԱՆՅՈՒԹԻ ՀԵՏ β -ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

III. 5-ԱՐՈՒԼՄԵԹԻՈՂԻԳԱՆՏՈՒՆԵՐԻ ՎԵՐԱՆՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ
5-ԱՐՈՒԼՄԵԹԻԹԻԱՋՈՒԿԻՆՆԻՆՆԵՐԻ

Ռ. Տ. ԿԱԶԻԿՅԱՆ, Ռ. Տ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԱՔԱՇՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ
և Ա. Գ. ԱՂԱՎՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 5-արոիլմեթիլթիոհիդանտոինները, ի տարբերություն թիոհիդանտոինի, ծծմբական թթվի և քացախաթթվի ջրային լուծույթում վերամբարակորովում են 5-արոիլմեթիլթիազոլիդիններին:

INVESTIGATION OF REACTIONS BETWEEN β -AROYLACRYLIC
ACIDS AND THIOUREA

III. REARRANGEMENT OF 5-AROYLMETHYLTHIOHYDANTOINS INTO
5-AROYLMETHYLTHIAZOLIDINDIONES

R. J. KHACHIKIAN, R. T. GRIGORIAN, G. A. PANOSSIAN,
S. M. ATASHIAN and S. G. AGBALIAN

It has been established that 5-aroilmethylthiohydantoin, unlike thiohydantoin, undergo rearrangement the presence of aqueous solution of sulphuric and acetic acids producing 5-aroilmethylthiazolidindiones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. R. Bally, C. P. Rondolph, Ber., 2, 2494 (1908).
2. T. B. Johnson, J. Biol. Chem., 11, 97 (1912).
3. F. A. Eberly, F. B. Dains, JACS, 58, 2544 (1936).
4. T. B. Johnson, A. J. Hill, E. B. Kelsey, JACS, 42, 1711 (1920).
5. Ր. Ժ. Խաչիկյան, Ս. Մ. Ատաշյան, Ս. Գ. Ագբալյան, Արմ. քիմ. ժ., 34, 775 (1981).
6. Ա. Ա. Աբրամյան, Ա. Տ. Կեօսյան, Ր. Ա. Մեջրոյան, ЖАХ, 30, 817 (1975).
7. Ա. Ա. Աբրամյան, Ա. Խ. Խանչադյան, Արմ. քիմ. ժ., 31, 790 (1978).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАЗОЛИДИНА

С. М. ДАВТЯН, Г. Л. ПАПАЯН, М. А. ОГАНЯН и Ш. А. ГРИГОРЯН

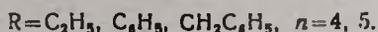
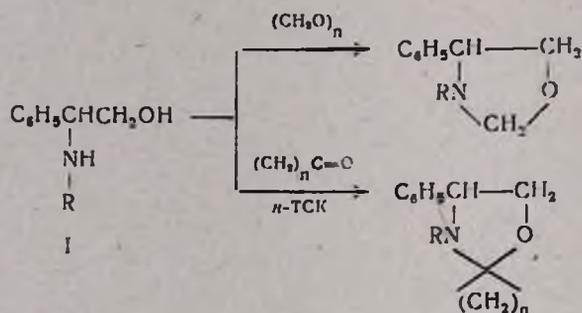
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянский ССР, Ереван

Поступило 2 III 1983

На основе 2-(N-замещенных)аминофенилэтанолов синтезированы 4-R-3-фенилоксазолидины и 1-окса-3-фенил-4-R-4-азаспиро[4,5]нонаны и деканы. Изучена их биологическая активность.

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

В литературе [1, 2] описаны производные оксазолидина, обладающие анальгетической и кардиотонической активностью. Известно также их действие в качестве мышечных релаксантов [3]. В настоящей работе предпринят синтез ряда оксазолидинов, исходя из 2-амино-2-фенилэтанолов по схеме:



Первую реакцию проводили в среде 96% спирта. Спиросоединения получали взаимодействием 2-аминоэтанолов с соответствующими циклическими кетонами в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфонокислоты в безводном бензоле.

Чистота и строение синтезированных соединений установлены с помощью данных ТСХ, ИК и масс-спектров. В ИК спектрах всех соединений имеются полосы поглощения, характерные для С—О—С циклических эфиров при 1140—1120 см^{-1} и ароматического кольца при 1590—1600 см^{-1} .

Биологические испытания показали, что полученные соединения не обладают психотропной, коронарорасширяющей и противосудорожной активностью.

Изучение антибактериальной активности в лаборатории бактериальных инфекций под руководством Тер-Захарян показало, что 1-окса-3,4-дифенил-4-азаспиро[4,5]декан повышает продолжительность жизни мышей, зараженных стафилококковой инфекцией, вызванной штам-

Таблица 1

4-R-3-Фенилоксазолдин

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм.к	Мол. вес (масс- спектр)	R _f	Элюент	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гид- рохлорида (оксалата), °C
						C	H	N	C	H	N	
C ₇ H ₉	85	110—111/2	177	0,67	ацетон : хлороформ : эфир, 1 : 1 : 1	74,61	8,43	7,65	74,57	8,48	7,91	105—106
C ₈ H ₉ *	72	148—150/3	225	0,64	гексан : эфир, 1 : 1	79,90	6,70	5,85	80,00	6,66	6,22	144—145
CH ₂ C ₆ H ₅	60	175—177/2	239	0,60	эфир : хлороформ : гексан, 2 : 2 : 1	80,80	7,10	5,39	80,33	7,11	5,85	(164—165)

* Т. пл. 84—85°.

Таблица 2

1-Окса-3-фенил-4-R-4-азаспиро[4,5]нонаны

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Мол. вес (масс- спектр)	R _f	Элюент	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. оксالاتа (водметилата), °C
						C	H	N	C	H	N	
C ₂ H ₅	59	154—156/3	231	0,53	эфир : ацетон, 1 : 1	77,67	9,45	6,11	77,92	9,09	6,06	146—137
C ₆ H ₅	77	214—216/3	279	0,65	гексан : эфир, 1 : 1	81,60	7,60	4,62	81,72	7,53	5,02	(135—137)
CH ₂ C ₆ H ₅	63	155—160/4	293	0,66	эфир : гексан : ацетон, 1,5 : 1,5 : 1	82,13	7,45	4,38	81,91	7,85	4,78	165—166

Таблица 3

1-Окса-3-фенил-4-R-4-азаспиро[4,5]деканы

R	Выход, %	Т. кип., °C/3 мм	Мол. вес (масс- спектр)	R _f	Элюент	Найдено, %				Вычислено, %				Т. пл. гидро- хлорида, °C
						C	H	N	Cl ⁻	C	H	N	Cl ⁻	
C ₂ H ₅	60	155—158	245	0,67	гексан : эфир : бензол, 1 : 1 : 1	68,37	8,53	5,32	12,74	68,21	8,53	4,97	12,61	170—172
C ₆ H ₅ *	77	—	293	0,65	гексан : эфир, 1 : 1	72,54	6,95	4,43	10,58	72,83	7,28	4,25	10,77	137—138
CH ₂ C ₆ H ₅	66	209—213	307	0,62	гексан : эфир, 1 : 1	73,40	7,90	4,54	10,81	73,36	7,56	4,08	10,33	142—143

* Т. пл. основания 97.—98° (из спирта).

мом Smith и 4—0, по сравнению с контрольными животными на 20—30%.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ 1303 с прямым вводом образца при температуре на 15—20° ниже температуры кипения вещества и при энергии ионизирующих электронов 40—45 эВ. ТСХ проведена на силуфоловых пластинках марки UV-254, проявитель—шары йода.

4-R-3-Фенилоксазолидины. Смесь 0,02 моля I, 2 мл 40% формалина и 40 мл этилового спирта кипятят при перемешивании 18 ч. Водоструйным насосом удаляют спирт и остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

1-Окса-3-фенил-4-R-4-азаспиросоединения. Смесь 0,055 моля соответствующего циклического кетона, 0,055 моля I, 0,7 г *n*-толуолсульфокислоты в 120 мл сухого бензола кипятят 48 ч в колбе, снабженной водоотделителем. После охлаждения раствор сливают в стакан, содержащий 220 мл воды и 0,4 г едкого кали. Бензольный слой отделяют, водный несколько раз экстрагируют бензолом, бензольные экстракты промывают водой. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 2 и 3).

Прибавлением к эфирному раствору оснований эфирного раствора хлористого водорода, спиртового раствора щавелевой кислоты и нескольких капель йодистого метила получают соответственно гидрохлориды, оксалаты и йодметилаты.

ՕՐՍԱԶՈՒԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Հ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ, Մ. Հ. ՕԶԱՆՅԱՆ Ե Շ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

2-(11-Տեղակալված) ամինաէթանոլների հիման վրա սինթեզված են 3-R-4-ֆենիլօքսազոլիններ և 1-օքսա-3-ֆենիլ-4-R-4-ադասպիրո(4,5)-նոնաններ և -դեկաններ:

Ուսումնասիրված են սինթեզված միացությունների կենսաբանական հատկությունները:

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF BIOLOGICAL PROPERTIES OF OXAZOLIDINE DERIVATIVES

S. M. DAVTIAN, G. L. PAPAYAN, M. A. OGANIAN and Sh. A. GRIGORIAN

3-R-4-Phenyloxazolldines and 1-oxa-3-phenyl-4-R-4-azaspiro-(4,5)-nonanes and decanes have been synthesized on the basis of 2-(N-substituted)aminoethanols.

The biological properties of these compounds have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. A. Spielman, J. Am. Chem. Soc., 66, 1244 (1944).
2. Фр. пат. № 2108868 (1972); [С. А. 78, 4346 е, (1973)].
3. W. J. Middleton, D. Wedzger, K. B. Cunningham, C. G. Krespan, J. Hel. Chem., 7, 1045 (1979).
4. С. М. Давтян, Г. Л. Папаян, С. Н. Асратян, Арм. хим. ж., 23, 251 (1970).

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 246—249 (1984 г.)

УДК 547.724'3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

СXXXV. СИНТЕЗ δ -ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ДИАЦЕТОНОВОГО СПИРТА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИАНУКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, А. А. КАГРАМАНЯН, Р. Г. НАЗАРЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

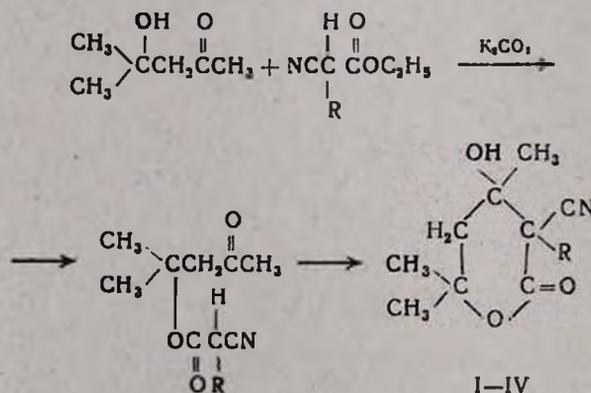
Ереванский государственный университет

Поступило 10 XII 1982

Взаимодействием замещенных циануксусных эфиров с диацетоновым спиртом синтезированы функционально замещенные δ -лактоны. Изучены их некоторые химические превращения.

Табл. 3, библиограф. ссылок 1.

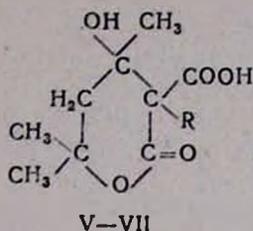
В продолжение исследований в области синтеза ненасыщенных и насыщенных лактонов нами разработан метод синтеза функционально замещенных лактонов взаимодействием алкилзамещенных циануксусных эфиров с диацетоновым спиртом.



R: I — C₂H₅; II — C₃H₇; III — C₄H₉; IV — C₅H₁₁

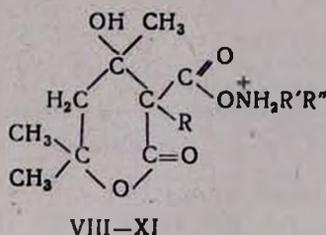
Строение δ -лактонов I—IV доказано данными ИК, ПМР спектроскопии, а также некоторыми химическими превращениями.

Кислотным гидролизом δ -лактонов I—IV в конц. соляной кислоте получены 3-карбокси-, 3-алкил-, 4-окси-, 4,6,6-триметилтетрагидропирины (V—VII).



R: V — C₂H₅; VI — C₃H₇; VII — C₆H₁₁

Кислоты V—VII при комнатной температуре образуют с аминами соответствующие соли VIII—XI.



VIII. R=C₂H₅; R'=C₆H₅CH₂; R''=H. IX. R=C₂H₅; R'=R''=C₄H₉.

X. R=C₃H₇; R'=R''=C₄H₉. XI. R=C₃H₇; R'R''=

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе ИК-20 в виде жидкой пленки или в вазелиновом масле. ГЖХ анализы выполнены на приборе ЛХМ детектор по теплопроводности. Колонка (3 мм × 1 м, сталь), наполнитель 5% ХЕ-60 на хроматоне N-AW HMDS, при расходе газа-носителя (He) 40 мл/мин. ПМР спектры сняты на приборе Т-60 фирмы «Varian» США, в качестве стандарта применялся тетраметилсилан.

Алкилзамещенные циануксусные эфиры получены по прописи [1].

Получение 3-алкил-3-циано-4-окси-4,6,6-триметилтетрагидропиранов I—IV. Смесь 0,1 моля алкилциануксусного эфира, 0,1 моля диэктонового спирта и 0,1 моля сухого поташа нагревали при перемешивании при 110—130° 9—12 ч. Реакционную смесь по окончании подкисляли разбавленной соляной кислотой (1 : 1), экстрагировали эфиром и эфирные вытяжки сушили над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме и фракционированием выделяли продукты I—IV (табл. 1).

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1730—1750 (C=O шестичл. лакт.), 3150—3300 (ОН), 2245 (CN). ЯМР спектр (растворитель ССl₄): 1,32 с (6H), 1,40 с (3H), 1,28—1,45 т (3H), 4,51—4,75 кв (2H), 4,15 с (ОН), 1,95 (2H).

Получение 3-карбокси-3-алкил-4-окси-4,6,6-триметилтетрагидропиранов V—VII. Смесь 6,75 г (0,03 моля) лактона и 40 мл конц. HCl нагревали на кипящей бане 3—4 ч. После удаления воды и избыточного HCl остаток перекристаллизовывали и получали лактонокислоты V—VII (табл. 2).

Таблица 1

3-Циан-4-алкил-4-окси-4,6,6-триметилтетрагидропироны (I—IV)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
I	47	116—118	1,4425	62,81	7,89	6,28	62,56	8,06	6,63
II	50	128—130	1,4415	64,30	8,17	6,45	64,00	8,44	6,22
III	47	131—132	1,4420	65,86	8,56	5,61	66,05	8,78	5,85
IV	48	134—135	1,4440	66,11	9,30	5,32	66,44	9,09	5,53

Таблица 2

3-Карбокси-3-алкил-4-окси-4,6,6-триметилтетрагидропироны (V—VII)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
			C	H	C	H
V	63	94—94	57,81	7,35	57,39	7,83
VI	66	84—85	59,44	8,51	59,02	8,196
VII	68	78—79	61,98	8,44	61,76	8,82

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1730—1750 (C=O шестичл. лакт.), 3150—3300 (OH), 2400—3200 (COOH). ЯМР спектр (растворитель CCl_4): 1,30 с (6H), 1,40 с (3H), 1,30—1,50 т (3H), 4,50—4,75 кв (2H), 4,20 с (OH), 12,0 (COOH), 1,95 с (2H).

Взаимодействие 3-карбокси-3-алкил-4-окси-4,6,6-триметилтетрагидропиранов V—VII с аминами. К раствору 2,25 г (0,01 моля) соединений V—VII в 15 мл эфира добавляли эквимольное количество амина. Выпадали кристаллы соответствующих солей VIII—XI (табл. 3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1730—1750 (C=O шестичл. лакт.), 3150—3300 (OH), 2400—2800 для группы полос. ЯМР спектр, δ , м. д. (растворитель CCl_4): 1,32 с (6H), 1,40 с (3H), 1,35—1,57 т (3H), 1,95 с (2H), 4,50—4,75 кв (2H), 4,20 (OH), 7,2 (5H).

Таблица 3

Аммониевые соли VIII—XI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
VIII	88	139—140	64,52	8,51	4,39	64,09	8,01	4,15
IX	86	121—122	63,78	10,79	3,45	63,33	10,55	3,88
X	89	103—104	64,99	10,34	3,41	64,69	10,78	3,77
XI	89	67—68	58,12	9,12	4,01	57,83	9,03	4,21

XXXV. γ -ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԴԻԱԿԵՏՈՆԱՑԻՆ ՍԳԻՐՏԻ ԵՎ ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ԶԻԱՆՔԱՑԱՆԱԶՔՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՈՒՄՈՎ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱԶՐԱՄԱՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ և Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Մշակված է ֆունկցիոնալ տեղակալված լակտոնների սինթեզի մեթոդ տեղակալված ցիանբացախաթթվի էսթերների և դիացետոնային սպիրտի կոնդենսացումով: Ուսումնասիրված են ստացված լակտոնների մի քանի փոխարկումները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF SATURATED LACTONES

XXXV. SYNTHESIS OF γ -LACTONES BY THE CONDENSATION OF DIACETONE ALCOHOL WITH ALKYL-SUBSTITUTED CYANOACETIC ESTERS

A. A. AVETISSIAN, A. A. KAGRAMANIAN, G. S. MELIKIAN
and R. G. NAZARIAN

A method for the synthesis of functionally-substituted δ -lactones by the interaction of substituted cyanoacetic esters with diacetone alcohol has been elaborated and some of their chemical transformations have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, пер. с немец., Изд. «Мир», М., 1965, стр. 469.

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 249—253 (1984 г.)

УДК 547.497.1

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ И ГИДРАЗОНОТИАЗОЛИНОВ

Т. Р. ОВСЕПЯН, Э. Р. ДИЛАНЯН, Н. О. СТЕПАНЯН и Ж. М. БУНАТЯН

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

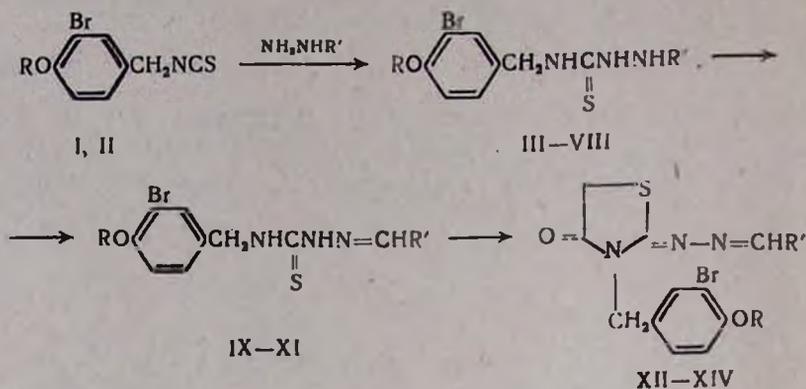
Поступило 28 IV 1983

Для испытания биологических свойств синтезирован ряд 4-(4-алкокси-3-бромбензил)тиосемикарбазидов, изучены некоторые их превращения, приводящие к замещенным тиосемикарбазонам и гидразонотиазолинам.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Ранее сообщалось о выраженной противосудорожной, гипогликемической, противовоспалительной и антибактериальной активности тиосемикарбазидов, тиосемикарбазонов и продуктов их циклизации, содержащих остатки алкоксифенилуксусной кислоты [1, 2]. В продолжение изучения связи строения соединений с их биологической активностью

определенный интерес представляло получение новых производных с 3-бромзамещенной бензильной группой. Синтезы осуществлены по схеме:



I. R = CH₃;

II. R = C₂H₅;

III. R = CH₃, R' = H;

IV. R = C₂H₅, R' = H;

V. R = CH₃, R' = C₂H₅;

VI. R = C₂H₅, R' = C₂H₅;

VII. R = CH₃, R' = $\begin{array}{c} \text{CHNH}_2 \\ || \\ \text{S} \end{array}$;

VIII. R = C₂H₅, R' = $\begin{array}{c} \text{CNH}_2 \\ || \\ \text{S} \end{array}$;

IX. R = CH₃, R' = $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array}$;

X. R = C₂H₅, R' = $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array}$;

XI. R = CH₃, R' = $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$;

XII. R = CH₃, R' = $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array}$;

XIII. R = C₂H₅, R' = $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array}$;

XIV. R = CH₃, R' = $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$;

Следует отметить, что известные в литературе синтезы аналогичных 4-арилзамещенных тиосемикарбазидов исходят из малодоступных первичных аминов и многостадийны [3]. В качестве исходных соединений в работе использованы замещенные бензилизоотиоцианаты, полученные по ранее разработанному нами способу [4] взаимодействием соответствующих бензилхлоридов с роданистым калием. Строение изотиоцианатов I, II подтверждено последующим их превращением в производные тиосемикарбазидов III—VIII, а также характеристическим поглощением в ИК спектре NCS группы в области 2110—2165 см⁻¹ (дублет). Реакцией изотиоцианатов I, II с гидразином и фенилгидразином в спиртовой среде синтезированы 4- и 1,4-замещенные тиосемикарбазиды III—VI, идентифицированные методами ТСХ и масс-спектрометрии. В аналогичных условиях реагируют изотиоцианаты I, II и с тиосемикарбазидом

дом, приводя к замещенным дитиомочевинам VII, VIII. При масс-спектрометрировании последних наблюдается частичная изомеризация молекулярного иона с последующим элиминированием сероводорода. Вместе с тем присутствие в спектрах пиков, характерных для фрагментов этих соединений, позволяет принять предполагаемые структуры.

Взаимодействием 4-(4-алкокси-3-бромбензил)тиосемикарбазидов (III, IV) с анисовым альдегидом и ванилином синтезированы хроматографически чистые тиосемикарбазоны IX—XI, идентифицированные масс-спектрометрически. Последние с монохлоруксусной кислотой в присутствии безводного ацетата натрия циклизованы в гидразонтиазолины XII—XIV. Наличие характеристических полос поглощения при 1750 ($C=O$) и 1640 cm^{-1} ($C=N$) и отсутствие поглощения NH группы в ИК спектре XII подтверждают приведенную структуру этих соединений.

Испытание антибактериальных (VI, X, XI, XIV), мутагенных (III, V, VII, IX, XII), противоопухолевых (VII, IX, XII) свойств соединений в биологических лабораториях ИТОХ АН Арм.ССР показало, что они не обладают активностью по указанным тестам.

Изучено также гипогликемическое действие соединений III—XII. Установлено, что тиосемикарбазиды III и V проявляют слабую гипогликемическую активность (13%). Наибольшую гипогликемическую активность оказывает тиосемикарбазид VI, понижающий содержание глюкозы в крови в дозе 100 мг/кг на 20%. Интересно отметить, что все эти соединения понижают содержание глюкозы в крови в дозе 100 мг/кг, а в дозе 250 мг/кг имеют даже тенденцию к повышению содержания глюкозы. Можно предположить, что испытуемые соединения в зависимости от дозы могут действовать на отдельные биологические противодействующие системы, вызывая их активацию или торможение. Тиосемикарбазид IV и дитиомочевина VIII достоверно повышают содержание глюкозы в крови в обеих применяемых дозах. Остальные соединения изученного ряда не активны.

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на апластинках силуфол УФ-254 в системе метанол—ацетон (2:1), проявление пятен—парами йода. Температуры плавления определены на микронагревательном столике Боециус. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эВ и температуре напуока на 30—40° ниже т. пл. вещества.

4-Алкокси-3-бромбензилтиоцианаты (I, II) синтезированы по [4]. Соединение I, выход 57,6%, т. кип. 147—149°/1 мм, d_4^{20} 1,3402, n_D^{20} 1.6210, R_f 0,66. Найдено %: N 5,64; S 12,06. C_9H_8BrNOS . Вычислено %: N 5,47; S 12,42. Соединение II, выход 53,1%, т. кип. 155—158°/1 мм, d_4^{20} 1,5244. n_D^{20} 1,5600. R_f 0,64. Найдено %: N 5,27; S 11,63. $C_{10}H_{10}BrNOS$. Вычислено %: N 5,15; S 11,78.

4-(4-Аллокси-3-бромбензил)-3-тиосемикарбазиды (III, IV). К теплому раствору 0,01 моля I, II в 10 мл этанола добавляют 0,012 моля гидрата гидразина и кипятят в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл.). III, масс-спектр, m/e : 289/291 (M^+), 258/260, 214/216, 199/201.

Таблица

Замещенные тиосемикарбазиды III—VIII, тиосемикарбазоны IX—XI
и гидразинотиазолины XII—XIV

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %		Вычислено, %	
				C	S	C	S
III	76	143—145	0,65	14,76	10,85	14,48	11,05
IV	65	115—116	0,62	14,24	10,61	13,81	10,54
V	64	118—120	0,67	11,25	9,08	11,47	8,75
VI	64	132—134	0,63	11,29	8,33	11,05	8,43
VII	60	221—223	0,72	16,16	18,56	16,04	18,36
VIII	50	203—205	0,70	15,13	16,33	15,42	16,51
IX	86	178—180	0,70	10,38	8,12	10,27	7,85
X	95	144—146	0,69	10,12	7,74	9,95	7,59
XI	74	162—164	0,73	9,76	7,62	9,90	7,56
XII	89	168—170	0,66	9,02	7,12	9,37	7,15
XIII	77	138—140	0,64	9,28	6,89	9,09	6,94
XIV	75	173—175	0,72	8,71	6,83	9,05	6,91

4-(4-Аллокси-3-бромбензил)-1-фенил-3-тиосемикарбазиды (V, VI). Получены аналогично вышеописанному из 0,05 моля I, II и 0,05 моля фенилгидразина (табл.).

1-(4-Аллокси-3-бромбензил)дитиомочевины (VII, VIII). Получены аналогично из 0,05 моля I, II и 0,05 моля 3-тиосемикарбазиды (табл.). VI, масс-спектр, m/e : 348/350 (M^+), 331/333, 314/316, 289/291, 273/275, 257/259, 214/216, 199/201, 185/187.

VIII, масс-спектр, m/e : 328/330 (M^+-34), 301/303, 287/289, 228/230, 213/215, 185/187.

4-(4-Аллокси-3-бромбензил)-1-(4-метоксибензилиден)-3-тиосемикарбазиды (IX—XI). К раствору 0,05 моля III, IV в 100 мл этанола прибавляют 0,05 моля 4-метокси- или 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида и кипятят 2 ч. Реакционную смесь концентрируют, твердую массу фильтруют и перекристаллизовывают из этанола (табл.).

IX, масс-спектр, m/e : 407/409 (M^+), 287/289, 258/260, 214/216, 199/201.

2-(4-Метоксибензилиденгидразино)-3-(4-метокси-3-бромбензил)-4-оксотиазолин (XII). Смесь 0,01 моля IX, 0,01 моля монохлоруксусной кислоты и 0,015 моля ацетата натрия в 15 мл уксусной кислоты после 6-часового кипячения вливают в ледяную воду и оставляют в холодильнике 2—3 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают несколько

ко раз водой, сушат и перекристаллизовывают из этанола. Гидразоны XIII и XIV получают аналогично вышеописанному (табл.).

XII, масс-спектр, m/e : 447/449 (M^+), 331/333, 313/315, 199/201.

ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ԹԻՈՍԵՄԻԱԿԱՐԱԶՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ՀԻԴՐԱԶՁԻՆԱԹԻԱԶՈՒԻՆՆԵՐԻ
ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Է. Ռ. ԴԻՍՆՅԱՆ, Ն. Հ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Ժ. Մ. ԲՈՒՆԻԱՔՅԱՆ

Կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով սինթեզված են մի շարք 4-(4-ալկոքսի-3-բրոմբենզիլ)թիոսեմիկարբազիդներ, իրականացված են նրանց մի քանի փոխարկումները, որոնք հանգեցրել են տեղափոխված թիոսեմիկարբազոնների և հիդրազինաթիազոլինների:

SYNTHESIS AND STUDY OF BIOLOGICAL PROPERTIES OF SUBSTITUTED THIOSEMICARBAZONES AND HYDRAZINOTHIAZOLINES

T. R. OVSEPIAN, E. R. DILANIAN, N. O. STEPANIAN and Zh. M. BUNATIAN

A number of 4-(4-alkoxy-3-bromobenzyl)thiosemicarbazides have been synthesized and their various transformations yielding substituted thiosemicarbazones and hydrazinethiazolines have been realized with the purpose of studying their biological properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Х. Аветисян, Т. Р. Овсепян, И. А. Джагацланиян, Н. Е. Акопян, А. Г. Акопян, Л. Г. Сапонджян, Р. В. Пароникян, Хим.-фарм. ж., 12, 40 (1978).
2. Т. Р. Овсепян, Э. Р. Диланян, Н. Е. Акопян, К. А. Чаушян, Ж. С. Мелконян, Ж. М. Бунатян, А. С. Агаронян, Г. М. Пароникян, Л. Г. Акопян, Депонирован ЦВНТИ мед. пром., Хим.-фарм. ж., вып. 1, 1983 г, рукопись № 136.
3. А. К. Dimri, S. S. Parmar, J. Het. Chem., 15, 335 (1978).
4. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, П. Р. Акопян, Арм. хим. ж., 22, 493 (1969).

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 253—257 (1984 г.)

УДК 541.69—547.89

СИНТЕЗ БЕНЗАЗЕПИНСПИРОЦИКЛОАЛКАНОВОЙ СИСТЕМЫ

IV. 1,2-ЗАМЕЩЕННЫЕ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОСПИРО-5- ЦИКЛОПЕНТАН-(5Н)-2-БЕНЗАЗЕПИНЫ

Л. П. СОЛОМИНА, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

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

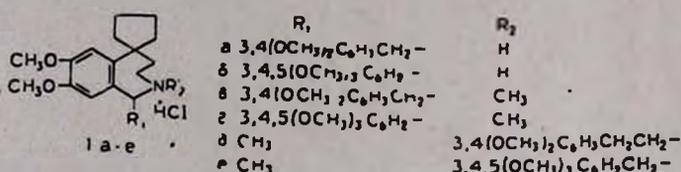
Поступило 28 IV 1983

Конденсацией 2[1-(3,4-диметоксифенил)циклопентан]этиламина (II) и 7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро Spiro-5-циклопентан-(5H)-2-бензазепина (III) с хлорангидридами 3,4-диметоксифенилуксусной и 3,4,5-триметоксibenзойной кислот (IV) получены соот-

ветствующие амиды V, VI. Циклодегидратацией амидов V с дальнейшим восстановлением боргидридом натрия синтезированы 1-замещенные тетрагидроспироциклопентан-2-бензазепины (Ia, б) и их N-метильные производные Iв, г. Амиды VI восстановлены алюмогидридом лития до соответствующих 2-замещенных тетрагидроспироциклопентан-2-бензазепинов (Iд, е).

Библ. ссылок 9.

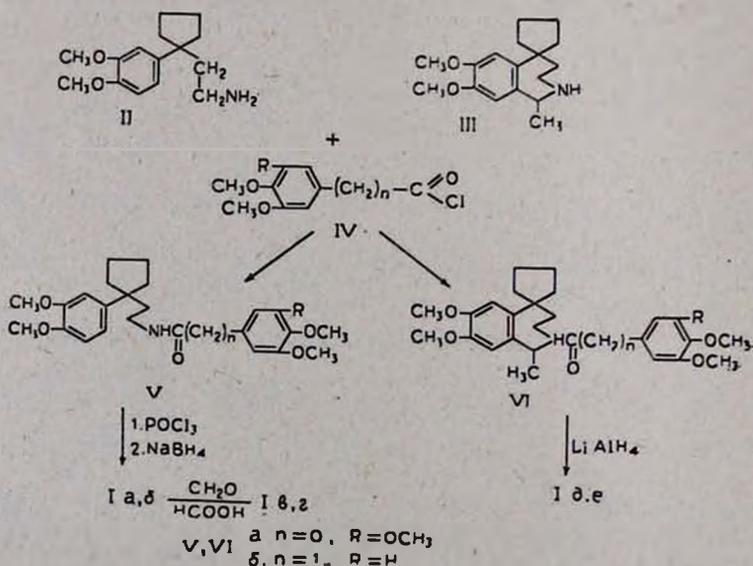
Ранее были синтезированы производные спироциклоалкализамещенных тетрагидроизохинолинов [1]. В продолжение этих исследований, учитывая высокую биологическую активность бензазепиновой системы [2, 3], нами предпринят синтез 1,2-замещенных тетрагидроспироциклопентан-2-бензазепинов (Ia-e), которые могут быть рассмотрены как гоомяналоги производных тетрагидроизохинолина. Соединения охарактеризованы в виде гидрохлоридов.



Синтез осуществлен на основе 2-[1-(3,4-диметоксифенил)циклопентан]этиламина (II) и 1-метил-7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроспиро-5-циклопентан-(5H)-2-бензазепина (III), описанных нами ранее [4].

Конденсацией аминов II и III с хлорангидридами 3,4-диметоксифенилуксусной- и 3,4,5-триметоксифенилуксусной кислот [5, 6] синтезированы амиды V, VI. Чистота амидов подтверждена хроматографически, строение — данными ИК и ПМР спектров.

В ПМР спектрах обнаружены сигналы протонов метоксильных групп в области 3,8—4,0 м. д. и ароматических протонов в области 6,6—6,9 м. д.



Циклизацией амидов V по Бишлеру-Напиральскому и дальнейшим восстановлением боргидридом натрия [7] получены гидрохлориды 1-замещенных бензазепинов Ia, б, основания которых действием смеси муравьиная кислота-формалин переведены в N-метильные производные I в, г [8]. Восстановлением же амидов VI алломогидридом лития синтезированы соответствующие 2-замещенные бензазепины 1 д, е. Чистота гидрохлоридов Ia-е проверена хроматографически, строение подтверждено данными ИК и ПМР спектров. В ИК спектрах соединений Ia, б, д, е отсутствует полоса поглощения карбонильной группы. В ПМР спектре бензазепина Ia в области 6,4—6,8 м. д. обнаружены сигналы, соответствующие пяти ароматическим протонам, в отличие от исходного амида Vб, у которого в этой же области наблюдается наличие шести протонов. В ПМР спектрах соединений I в, г присутствует сигнал протонов метильной группы в области 2,4—2,5 м. д.

Изучение коронарорасширяющих свойств показало, что гидрохлориды аминов I а-е в дозах 0,1; 1 и 3 мг/кг вызывают уменьшение оттока крови из коронарного синуса [9]. Противосудорожными и холинэлитическими свойствами вещества не обладают.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре NR-10 в вазелиновом масле, ПМР спектры—в дейтерированом хлороформе на спектрометре T-60 фирмы «Varian». Хроматография осуществлена на силуфоле, подвижная фаза бутанол—уксусная кислота—вода (4 : 1 : 3) для соединений I а-е, ацетон—спирт—бензол (1 : 2 : 10) для соединений V, VI; проявитель—пары йода.

Амиды V, VI. К смеси 0,01 моля амина II или III и 0,012 моля пиридина в 100 мл абс. бензола прибавляют по каплям 0,01 моля хлорангидрида IV в 50 мл абс. бензола. Смесь кипятят при перемешивании 4—6 ч, охлаждают и последовательно обрабатывают разбавленным раствором соляной кислоты (1 : 1), водой, 10% раствором карбоната натрия и снова водой, сушат сернистым натрием. Растворитель отгоняют. Амиды V—кристаллические вещества, перекристаллизовывают из смеси ацетон—эфир (2 : 1). Амиды VI—маслообразные, хроматографически чистые соединения.

Va: выход 70,0%, т. пл. 119—121°, R_f 0,57. Найдено %: С 67,40; Н 7,20; N 3,25. $C_{25}H_{33}NO_5$. Вычислено %: С 67,69; Н 7,49; N 3,15. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (NC=O), 1600 (C=C аром. связь), 3375 (NH).

Vб: выход 72,3%, т. пл. 99—100°, R_f 0,50. Найдено %: С 70,10; Н 7,78; N 3,71. $C_{25}H_{33}NO_5$. Вычислено %: С 70,20; Н 7,71; N 3,25. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1635 (NC=O), 1590 (C=C аром. связь), 3240 (NH).

VIa: выход 90,0%, масло, R_f 0,56. Найдено %: С 69,36; Н 7,90; N 2,98. $C_{27}H_{35}NO_5$. Вычислено %: С 69,06; Н 7,51; N 3,00. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1635 (NC=O), 1590 (C=C аром. связь).

VIб: выход 95,0%, масло, R_f 0,68. Найдено %: С 71,10; Н 7,85; N 2,96. $C_{27}H_{35}NO_5$. Вычислено %: С 71,49; Н 7,77; N 3,08. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630 (NC=O), 1590 (C=C аром. связь).

Гидрохлориды 1-[3,4-диметоксибензил(или 3,4,5-триметоксифенил)]-7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроспиро-5-циклопентан-(5H)-2-бензазепинов (I а, б). Смесь 0,006 моля амида V в 30 мл толуола и 7 мл свежеперепнанной хлорокиси фосфора кипятят 6 ч. Растворитель отгоняют, остаток растворяют в метаноле и при 0° добавляют 1,7 г боргидрида натрия. Осаждают на ночь, отгоняют метанол, остаток обрабатывают смесью бензол-вода. Водный слой дважды экстрагируют бензолом по 20 мл и сушат серноокислым натрием. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в абс. эфире, добавляют эфирный раствор хлористого водорода и получают гидрохлорид.

Iа: выход 56,2%, т. пл. 110—111° (спирт—эфир), R_f 0,43. Найдено %: N 2,74; Cl⁻ 7,51. C₂₅H₃₄NO₄Cl. Вычислено %: N 3,12; Cl⁻ 7,91.

Iб: выход 80,71%, т. пл. 136—137° (спирт—эфир), R_f 0,64. Найдено %: N 3,17; Cl⁻ 7,76. C₂₅H₃₄NO₅Cl. Вычислено %: N 3,01; Cl⁻ 7,64. ИК спектр основания, ν , см⁻¹: 3400 (NH).

Гидрохлориды N-метил-1[3,4-диметоксибензил(или 3,4,5-триметоксифенил)]-7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроспиро-5-циклопентан(5H)-2-бензазепинов (I в, г). Смесь 2,8 г муравьиной кислоты и 2,7 г формалина нагревают до 80° и добавляют по каплям 0,01 моля основания амина Iа (или Iб), продолжая нагревание еще 4 ч. Затем добавляют 10 мл 10% раствора едкого кали, экстрагируют бензолом, бензолные экстракты промывают водой, сушат серноокислым натрием. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в абс.эфире и, добавляя эфирный раствор хлористого водорода, получают гидрохлориды аминов I в, г.

Iв: выход 54,5%, т. пл. 130—131° (спирт—эфир), R_f 0,63. Найдено %: N 3,10; Cl⁻ 7,50. C₂₆H₃₆NO₄Cl. Вычислено %: N 3,03; Cl⁻ 7,67.

Iг: выход 70,0%, т. пл. 188—190° (спирт—эфир), R_f 0,82. Найдено %: N 2,52; Cl⁻ 7,21. C₂₆H₃₆NO₅Cl. Вычислено %: N 2,93; Cl⁻ 7,41.

Гидрохлориды 1-метил-2-[3,4-диметоксибензил(или 3,4,5-триметоксифенил)]-7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроспиро-5-циклопентан-(5H)-2-бензазепинов (I д, е). К 0,02 моля алюмогидрида лития в 100 мл абс. эфира прибавляют по каплям 0,005 моля амида VI в 50 мл абс. эфира. Смесь кипятят 18—20 ч, охлаждают, разлагают 7—10 мл 5% раствора едкого натра, осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Фильтрат промывают водой, сушат серноокислым натрием, эфир отгоняют. Остаток вновь растворяют в абс. эфире и добавлением эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид.

Iд: выход 50,0%, т. пл. 90—92° (спирт—эфир), R_f 0,50. Найдено %: N 2,75; Cl⁻ 7,00. C₂₇H₃₈NO₄Cl. Вычислено %: N 2,94; Cl⁻ 7,44.

Iе: выход 42,3%, т. пл. 92—95° (спирт—эфир), R_f 0,46. Найдено %: N 3,17; Cl⁻ 6,92. C₂₇H₃₈NO₅Cl. Вычислено %: N 2,84; Cl⁻ 7,20.

IV. 1,2-ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ 1,2,3,4-ՏԵՅՐԱԶԻՊԻՐՈՍՊԻՐՈ-5-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԱՆ-(5H)-2-ԲՆԵԶԱԶԵՊԻՆՆԵՐ

1. Պ. ՍՈԼՈՄԻՆԱ, Լ. Շ. ՊԻՐՋԱՆՈՎ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

2-[1-3,4-դիմեթօքսիֆենիլ]ցիկլոպենտան] էթիլամինի կամ 1-մեթիլ-7,8-դիմեթօքսի-1,2,3,4-տետրահիդրոսպիրո-5-ցիկլոպենտան-(5H)-2-բենզազեպինի փոխազդմամբ 3,4-դիմեթօքսիֆենիլ քացախաթթվի և 3,4,5-տրիմեթօքսիբենզոական թթվի ըլորանհիդրիդների հետ ստացված են ամիդներ: Ցիկլիզացիայից և վերականգնումից հետո ստացված են 1- և 2-տեղակալված տետրահիդրոսպիրոցիկլոպենտան-2-աղեպիններ:

SYNTHESIS OF BFNZAZEPINESPIROCYCLOALKANES

IV. 1,2-SUBSTITUTED-1,2,3,4-TETRAHYDROSPIRO-5-CYCLOPENTANE-(5H)-2-BENZAZEPINES

L. P. SOLOMINA, L. Sh. PIRJANOV and E. A. MARKARIAN

The corresponding amides have been prepared by the condensation of 2-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)cyclopentane]ethylamine and 7,8-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydrospiro-5-cyclopentane-(5H)-2-benzazepine with 3,4-dimethoxyphenylacetic and 3,4,5-trimethoxybenzoic acid chlorides. Subsequent cyclization and reduction have produced 1- and 2-substituted tetrahydrospirocyclopentane-2-benzazepines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Агекян, С. В. Восканян, Л. Ш. Пирджанов, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 34, 500 (1981).
2. Pat. 7454 ('67) (Japan), 1968 [С. А., 68, p26622u].
3. S. Uyeo, H. Shirai, A. Koshiro, T. Yashiro, K. Kagei, Chem. Pharm. Bull., 14, 9, 1033—1039 (1966);]С. А., 66, 18661p).
4. А. А. Агекян, Л. Ш. Пирджанов, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 30, 483 (1977).
5. I. A. Holmverg, Acta Chem. Scand., 8, 728 (1954).
6. W. Will, Ber., 21, 2020 (1888).
7. J. O. Jilek, J. Pomkacek, I. Jirkovsky, M. Protiva, Ceskoslov. farm., 13, 229 (1964).
8. T. Yashiro, K. Yamada, H. Shirai, Chem. Pharm. Bull., 23, 9, 2054 (1975).
9. P. Morawitz, A. Zahn, Dt. Arch. Klin. Med., 116 (1914).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.379+661.718.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БУТИЛ-2-АЛКЕНИЛСУЛЬФИДОВ
С ОРГАНОБОРАНАМИ

К. С. БАДАЛЯН, Г. Б. БАГДАСАРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

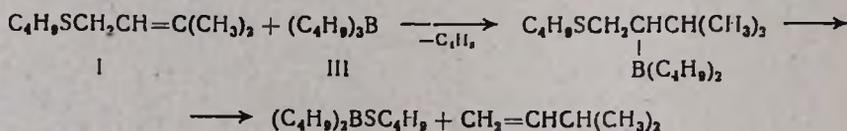
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 III 1983

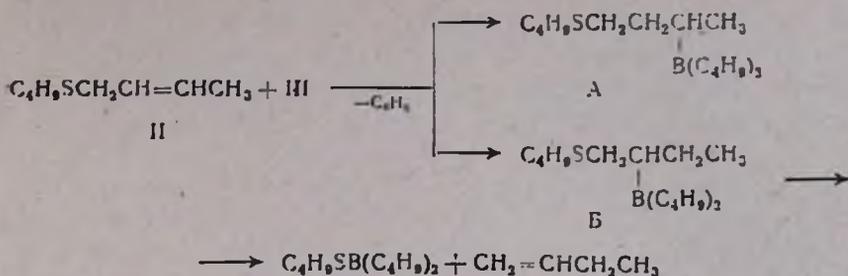
Ранее нами было установлено, что третичные амины, содержащие 2-бутенильную или 3-метил-2-бутенильную группу, при взаимодействии с три-*n*-бутилбораном изомеризуются в соответствующие енамины [1], сходно построенные же эфиры в аналогичных условиях образуют исключительно продукты гидроборирования-β-распада—алкен и алкокси(ди-*n*-бутил)боран. Исключения составляют третбутил(2-бутен)- и -(3-метил-2-бутен)иловые эфиры, образующие наряду с продуктами гидроборирования-β-распада соответствующие виниловые эфиры (10—15%) [2, 3].

В продолжение этих исследований нами изучено поведение непредельных сульфидов I, II по отношению к три-*n*-бутилборану (III) и тетра-*n*-бутилдидборану (IV).

Оказалось, что бутил(3-метил-2-бутенил)сульфид (I), аналогично сходно построенным эфирам, не реагирует при комнатной температуре с три-*n*-бутилбораном. При нагревании же их эквимольной смеси при 150° в течение 15 ч были получены бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)боран (51%) и соответствующее количество смеси 1-бутена и изоамилена. Образование этих продуктов, как и в случае аналогично построенных эфиров [2, 3], происходит через последовательные стадии гидроборирования-β-распада I.

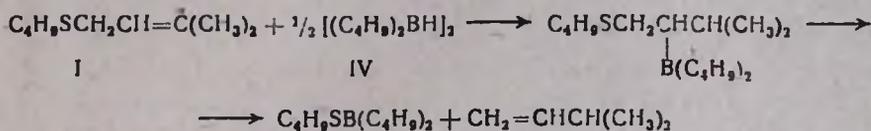


Несколько иная картина наблюдалась при взаимодействии бутил(2-бутенил)сульфида (II) и три-*n*-бутилборана. После нагревания их эквимольных количеств при 150° в течение 20 ч наряду с 1-бутеном и бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)бораном было выделено высококипящее соединение, соответствующее, по данным элементного анализа, продукту гидроборирования. Атом бора в последнем, по-видимому, находится в γ-положении к атому серы (γ-продукт, А), т. к. β-продукт (Б) в изменяемых условиях подвергается дальнейшему распаду.



Как в случае I, так и в II продукты изомеризации—соответствующие виниловые сульфиды—нами не были обнаружены.

Проведенные исследования показали, что I взаимодействует с половинным молярным количеством тетра-*n*-бутилдиборана уже при комнатной температуре (48 °C), образуя продукты как гидроборирования-β-распада, так и гидроборирования. Отсутствие последнего в специально поставленных аналогичных опытах с последующим нагреванием при 100° указывает на β-расположение в нем атома бора по отношению к атому серы.



Примерно аналогичная картина наблюдалась при переходе к соединению II. При взаимодействии последнего с половинным молярным количеством тетра-*n*-бутилдиборана при 100° в течение 12 ч. выходы продуктов β-распада составили 24%, а гидроборирования—43%, при повышении же температуры до 130° и увеличении продолжительности нагревания до 30 ч—75 и 15%, соответственно. По всей вероятности, в случае II в отличие от I получают как β-, так и γ-продукты гидроборирования исходного сульфида, количество последнего составляет ~ 15%.

На основании полученных данных можно заключить, что алкил-2-алкенилсульфиды ведут себя по отношению к органоборанам аналогично не диалкил-2-алкениламинам, а алкил-2-алкенилэфирам с той разницей, что продукты β-гидроборирования последних полностью подвергаются β-распаду уже при комнатной температуре, в случае же сульфидов они значительно устойчивее.

Экспериментальная часть

Чистота и строение, а в случае смеси и состав газовых продуктов установлены с помощью ГЖХ на приборе ЛХМ-8М с катарометром на колонке длиной 2 м и диаметром 4 мм, наполненной SE-30 на хроматоне N-AW. Скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин.

*Взаимодействие бутил(3-метил-2-бутенил)сульфида (I) с три-*n*-бутилбораном (III).* Смесь 7 г (0,0384 моля) III и 6,1 г (0,0386 моля) I нагревалась в колбе с обратным холодильником, соединенным с змеевиковым приемником, охлаждаемым при -70°, при 150° 15 ч. Собравшиеся

еся в змеевиковом приемнике вещество пропущено в газометр. Получено 870 мл (0,0388 моля, 50%) равномолекулярной смеси 1-бутена и изоамилена (ГЖХ). Перегонкой реакционной смеси получено 4,2 г (51%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 мм, n_D^{20} 1,4555 [4].

*Взаимодействие бутил(2-бутенил)сульфида (II) с три-*n*-бутилбораном (III).* Аналогично I из 5,7 г (0,0395 моля) II и 7,9 г (0,0434 моля) III получено 1131 мл (0,0505 моля, 64%) 1-бутена. Перегонкой реакционной смеси получено 4,8 г (56,7%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 мм, n_D^{20} 1,4555 и 2 г (18,7%) продукта гидроборирования II с т. кип. 135—140°/2 мм, n_D^{20} 1,4785. Найдено %: С 70,9; Н 12,59; В 3,6. $C_{16}H_{35}BS$. Вычислено %: С 71,11; Н 12,96; В 4,07.

*Взаимодействие бутил(3-метил-2-бутенил)сульфида (I) с тетра-*n*-бутилдибораном (IV).* а). При комнатной температуре. К 5,6 г (0,0222 моля) IV, находящегося в колбе с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлаждаемым до—70°, небольшими порциями прибавлено 7 г (0,0443 моля) I. Наблюдалось саморазогревание смеси (до 45°). После достижения комнатной температуры через смесь пропущен слабый ток аргона для удаления образовавшегося изоамилена. Через 47 ч от начала прикалывания собравшееся в змеевиковом приемнике вещество пропущено в газометр. Получено 571 мл (0,0255 моля, 57,5%) изоамилена. Перегонкой реакционной смеси получено 4,1 г (43,2%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 мм, n_D^{20} 1,4555 и 1,6 г (12,3%) гидроборированного продукта I с т. кип. 119—124°/0,25 мм, n_D^{20} 1,4790.

Остальные опыты этой серии проведены аналогично.

б) *При нагревании.* Из 4,6 г (0,0182 моля) IV и 5,7 г (0,036 моля) I, при комнатной температуре за 48 ч получено 477 мл (0,0212 моля, 58,8%) изоамилена. Смесь нагревалась при 100° 12 ч. Перегонкой получено 4,5 г (58%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 мм, n_D^{20} 1,4555.

*Взаимодействие бутил(2-бутенил)сульфида (II) с тетра-*n*-бутилдибораном (IV).* а). При нагревании до 100°. Из 6,6 г (0,0458 моля) II и 5,8 г (0,023 моля) IV при 100° за 12,5 ч выделено 226 мл (0,01 моля, 21,8%) 1-бутена. Перегонкой реакционной смеси получено 2,4 г (24%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 мм, n_D^{20} 1,4555 и 5,4 г (43,6%) гидроборированного продукта с т. кип. 135—140°/2 мм, n_D^{20} 1,4785.

б) *При нагревании до 130° (20 ч).* Из 4,4 г (0,017 моля) IV и 5,2 г (0,0361 моля) II при 130° за 20 ч выделено 327 мл (0,0146 моля, 40%) 1-бутена. Перегонкой реакционной смеси получено 3,3 г (42,7%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 мм, n_D^{20} 1,4555. Найдено %: С 67,00; Н 12,69; В 4,84; S 15,11. $C_{12}H_{27}BS$. Вычислено %: С 67,28; Н 12,61; В 5,14; S 14,95. Получено также 3 г (30,9%) гидроборированного продукта исходного сульфида с т. кип. 135—140°/2 мм, n_D^{20} 1,4785.

в) *При нагревании до 130° (30 ч).* Из 4,4 г (0,0174 моля) IV и 3,5 г (0,0243 моля) II при 130° за 30 ч выделено 421 мл (0,0188 моля,

77,2%) 1-бутена. Перегонкой реакционной смеси получено 3,6 г (69,2%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 мм, n_D^{20} 1,4555 и 1,1 г (16,7%) гидроборированного продукта II с т. кип. 133—136°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4785.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 24, 741 (1971); Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 929 (1973).
2. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 855 (1973).
3. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 116 (1975).
4. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, 1959, 172.

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 261—265 (1984 г.)

УДК 547.732+547.447.5+547.772

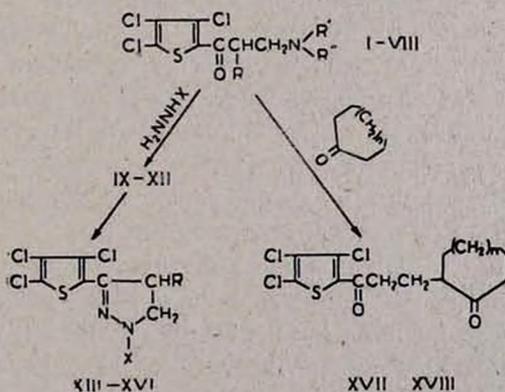
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

ХИМ. АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ 2-АЦИЛ-3,4,5-ТРИХЛОРТИОФЕНОВ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ОСНОВАНИЙ МАННИХА

А. М. СААКЯН, А. А. САФАРЯН и А. Н. АКОПЯН

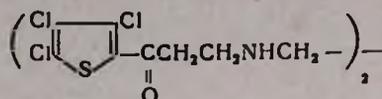
Ацилированием 3,4,5-трихлортиофена ранее были получены 2-ацетил- и 2-пропионил-3,4,5-трихлортиофены [1—2]. Настоящее сообщение посвящено аминометилированию синтезированных ацилтрихлортиофенов и превращениям получаемых гидрохлоридов оснований Манниха.

Аминометилированием ацилтрихлортиофенов параформом и гидрохлоридами ряда первичных и вторичных аминов в среде изопропилового спирта получены гидрохлориды оснований Манниха общей формулы I—VIII:



где R=H, CH₃; R'=R''=CH₃; R'R''=(CH₂)₂; R'R''=(CH₂)₄O; R'=H; R''=CH₃;
R'=H, R''=C₂H₅; R'=H, R''=CH₂C₆H₅; X=H; C₆H₅; n=0,1

В случае этилендиамина получается *бис*-продукт:



VIII

Ввиду значительных потерь оснований Манниха при их выделении охарактеризованы их гидрохлориды (табл.).

Сравнение результатов аминометилирования 2-ацетил-3,4,5-трихлортиофена с имеющимися в литературе данными по 2-ацетилтиофену [3] показывает, что наличие трех атомов хлора в тиофеновом цикле не оказывает существенного влияния на поведение в реакции Манниха.

Удлинение алкильной части в ацильной группе 2-ацетил-3,4,5-трихлортиофена отрицательно сказывается на реакции аминометилирования. Если реакция диметиламина с α -ацетилтрихлортиофеном завершается за 16 ч, то с α -пропионилпроизводным требуется более продолжительное нагревание до 30 ч.

Взаимодействием гидрохлоридов β -диметиламиноэтил- и β -диметиламиноизопропил-2,-(3,4,5-трихлортиенил)кетанов с гидразином или фенилгидразином через соответствующие гидразоны IX—XII получены трихлортиенилпиразольны XIII—XVI.

На примере гидрохлорида диметиламиноэтилтрихлортиенилкетона с использованием циклогексанона и циклопентанона с хорошими выходами получены дикетоны XVII, XVIII.

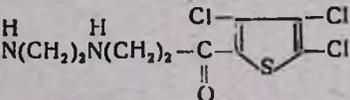
В случае циклопентанона выделен также продукт *бис*-замещения—трикетон XIX, идентифицированный в виде приоксима.

Экспериментальная часть

Общая методика синтеза гидрохлоридов аминосоединений по Манниху. Смесь 0,025 моля 2-ацетил-3,4,5-трихлортиофена, 0,032 моля гидрохлорида соответствующего амина, 0,022 моля параформальдегида и 15 мл изопропанола подкисляют 0,1 мл конц. соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане при перемешивании от 9 до 30 ч (в зависимости от активности). Контроль за ходом реакции осуществляют визуально по увеличению осаждающегося гидрохлорида амина, если он не растворим в кипящем изопропанол, или определением его количества в отбираемой пробе. По завершении реакции в первом случае гидрохлорид выделяют горячим фильтрованием, во втором—после остывания. Кристаллы гидрохлорида амина промывают ацетоном и перекристаллизовывают из метанола или этанола.

Гидразон гидрохлорида β -диметиламиноэтилтрихлортиенилкетона (IX). К раствору 1,65 г гидразингидрата в 10 мл абс. метанола добавляют раствор 4,5 г гидрохлорида I в 50 мл абс. метанола. Смесь перемешивают при комнатной температуре 12 ч, фильтрованием выделяют 1,8 г гидразона. После удаления метанола и экстракции остатка эфиром получают еще 1,3 г. Общий выход 3,1 г (63,7%), т. пл. 114—115° (CCl₄). Найдено %: N 11,97; S 9,65. C₉H₁₃Cl₄N₃S. Вычислено %: N 12,21; S 9,49.

Гидрохлориды оснований Манниха I—VIII

Соединение		Время реакции, ч	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %					Вычислено, %				
					C	H	Cl	N	S	C	H	Cl	N	R
I	$N(CH_3)_2$	16,5	86	209—210	32,98	3,16	44,01	4,50	10,29	33,43	3,40	43,96	4,33	6,90
II		34	42	184—186	40,03	4,43	38,80	3,82	9,10	39,66	4,13	39,11	3,85	8,81
III		26	47	196—197	36,51	3,64	39,60	3,90	8,99	36,11	3,56	38,90	3,83	8,76
IV	$HNCH_3$	10	47	247—250	31,04	2,90	46,09	4,68	10,80	31,06	2,91	45,93	4,53	10,35
V	HNC_2H_5	14	64	202—203	33,70	3,57	43,66	4,22	9,80	33,43	3,40	43,96	4,33	9,90
VI	$HNCH_2C_6H_5$	9	61	253—254	43,81	3,63	36,77	3,49	8,51	43,63	3,37	36,88	3,63	8,31
VII	$N(CH_3)_2$	30,5	45	172—174	35,60	4,03	41,94	3,99	9,90	35,60	3,35	42,13	4,15	0,49
VIII		19	10	240—242	31,20	2,38	46,19	4,70	10,10	31,16	2,59	46,10	4,61	10,38

3-(α -3,4,5-Трихлортиенил)пиразолин (XIII). 6-часовым кипячением смеси 2,5 г I и 1,2 мл гидразингидрата в 10 мл абс. метанола после отгонки большей части метанола и фильтрования получили 1 г (50,5%) бледно-желтых кристаллов пиразолина с т. пл. 109—110° (метанол). ИК спектр, см^{-1} : 1520 (тиофен. кольцо), 1550, (сопряж. —C=C—), 3280 (NH). Найдено %: C 33,10; N 10,93. $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}$. Вычислено %: C 32,87; N 10,95.

3-(α -3,4,5-Трихлортиенил)-4-метилпиразолин (XV). Вышеописанным способом из 1,5 г гидрохлорида VIII и 0,8 г гидразингидрата в 10 мл абс. метанола было получено 0,9 г (75%) пиразолина с т. пл. 95—96° (метанол). Найдено %: C 35,35; N 10,72. $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{NS}$. Вычислено %: C 35,62; N 10,3.

1-Фенил-3-(α -3,4,5-трихлортиенил)пиразолин (XIV). 10-часовым кипячением смеси 1,3 г гидрохлорида I и 1,5 г фенилгидразина в 10 мл абс. метанола получают 1,1 г (84,6%) XIV, т. пл. 171—172°. ИК спектр, см^{-1} : 1510, (тиофен. кольцо), 1585 (арен.) 1540 (сопряж. —C=C—). Найдено %: N 8,83; S 9,28. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}$. Вычислено %: N 8,44; S 9,65.

1-Фенил-4-метил-3-(α -3,4,5-трихлортиенил)пиразолин (XVI). 10-часовым кипячением смеси 1,5 г гидрохлорида VIII с 1,6 г фенилгидразина в 10 мл абс. метанола получают 0,9 г (60,4%) XVI с т. пл. 162—163° (изопропанол). Найдено %: C 48,75; S 9,41. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NS}$. Вычислено %: C 48,62; S 9,26.

1-(2-Циклогексаноил)-2-(3,4,5-трихлортиеноил)этан (XVII). Смесь 3 г гидрохлорида I и 3 г циклогексанола нагревают при 170° 1,5 ч. После добавления к охлажденному раствору эфира, смесь промывают слабой соляной кислотой, водой, эфирный слой сушат сульфатом магния и после удаления эфира вакуумом водоструйного насоса удаляют излишек циклогексанола, маслообразный остаток разбавляют этанолом, выпадает 2,2 г (70,9%) XVII с т. пл. 74—75° (этанол). Найдено %: C 45,52; H 4,20; Cl 31,80; S 10,00. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: C 45,90; H 3,80; Cl 31,30; S 9,40.

1-(2-Циклопентаноил)-2-(3,4,5-трихлортиеноил)этан (XVIII). Смесь 3 г I и 2,5 г циклопентанола нагревают 4 ч при 160—170°. После охлаждения кристаллы промывают слабой соляной кислотой, водой, затем обрабатывают горячим ацетоном. После удаления ацетона получают 2 г кристаллов дикетона с т. пл. 85—87° (этанол). Найдено %: C 44,32; H 3,00; Cl 32,82; S 9,47. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: C 44,20; H 3,30; Cl 32,71; S 9,83.

Не растворенные в ацетоне кристаллы (0,85 г) с т. пл. 140° (бензол) по анализу соответствуют бис- α, α' -2-(3,4,5-трихлортиеноилэтил)циклопентанону (XIX). Найдено %: C 40,46; H 2,58; Cl 37,57; S 11,36. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$. Вычислено %: C 40,21; H 2,40; Cl 37,56; S 11,28.

Триоксим бис- α, α' -2-(3,4,5-трихлортиеноилэтил)циклопентанола (XX). Кристаллы с т. пл. 78—80° (бензол+петр. эфир). Найдено %: C 37,71; H 3,10; N 6,95. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$. Вычислено %: C 37,25; H 2,77; N 6,86.

1. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян, ЖОрХ, 14, 1978 (1978).
2. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. А. Акопян, ЖОрХ, 13, 2428 (1977).
3. F. F. Blicke, J. H. Burchkalter, J. Am. Chem. Soc., 64, 451 (1942).

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 265—267 (1984 г.)

УДК 547.841+547.333,2+541.69

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

XVI. К СТРУКТУРЕ 2-АЦЕТИЛ-5(8)-ГИДРОКСИ-1,4-БЕНЗОДИОКСАНА

А. С. АВАКЯН, С. О. ВАРТАНЯН и Э. А. МАРКАРЯН

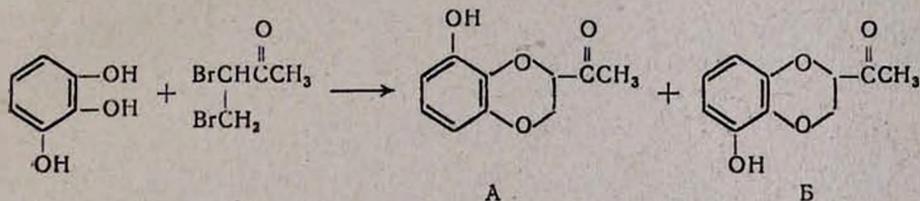
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 XII 1982

Ранее нами сообщалось [1] о синтезе группы N-арилалкиламещенных производных 5(8)-гидрокси-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламина. Однако положение гидроксильной группы не было определено, хотя было сделано предположение о том, что исходный гидрокси-2-ацетил-1,4-бензодиоксан, полученный конденсацией пирогаллола с 3,4-дибромбутаном, представляет собой не смесь, а индивидуальное соединение.

В настоящем сообщении представлено более подробное исследование продуктов указанной конденсации.

Как и следовало ожидать, в результате этой реакции образуются два изомера. Нам удалось разделить их, используя различную растворимость соответствующих фенолятов калия в абс. ацетоне.



Один из изомеров—А—выделен нами из фильтрата, другой—Б—из осадка. Полученные индивидуальные соединения имели разные температуры плавления и мало отличались по R_f . Установить положение гидроксильной группы в обоих изомерах удалось с помощью данных УФ спектров. Из сравнения экстинкций поглощения (E) выделенных изомеров, характерных для ароматического ядра при λ_{max} 270 мμ (табл.), с описанными в литературе 2-бутиламиноэтил-5-(8)гидрокси-1,4-бензодиоксанами [2] установлено, что изомер А представляет собой 2-ацетил-8-гидрокси-1,4-бензодиоксан, а изомер Б—2-ацетил-5-гидрокси-1,4-бензодиоксан.

Изучение данных ИК спектров также подтвердило этот вывод. Частота валентных колебаний карбонильной группы в изомере А (1710 см^{-1}) оказалась ниже, чем в изомере Б (1720 см^{-1}) и в 2-ацетил-

1,4-бензодиоксане (1728 см^{-1}), в котором отсутствует фенольный гидроксил. Этот факт указывает на то, что $\text{C}=\text{O}$ группа участвует в образовании водородной связи [3]. Поскольку исследуемые вещества не растворяются в инертных растворителях, выяснить характер этой связи невозможно принятым способом, а именно, изучением спектров растворов различной концентрации. В подобных случаях для сходных молекул при одинаковых условиях можно проводить анализы и по поглощениям связанной гидроксильной группы [4]. Для поглощения фенольного гидроксила в изомере А (3440 см^{-1}) обнаружено меньшее уширение и смещение относительно полосы поглощения свободного гидроксила, чем в изомере Б (3380 см^{-1}). И так как межмолекулярная водородная связь не исключена и вероятна для обоих изомеров, то можно предположить, что обнаруженное различие, вероятно, обусловлено существованием в одном из изомеров (А) еще и слабого внутримолекулярного взаимодействия, что возможно лишь в 8-гидрокси-2-ацетил-1,4-бензодиоксане

Таблица

Данные УФ спектров (в этаноле)

Соединение	$\lambda_{\text{max}}, \text{ м}\mu$	ϵ
2-Бутиламинометил-5-гидрокси-1,4-бензодиоксан	268	658
2-Бутиламинометил-8-гидрокси-1,4-бензодиоксан	267	422
2-Ацетил-8-гидрокси-1,4-бензодиоксан (А)	270	408
2-Ацетил-5-гидрокси-1,4-бензодиоксан (Б)	270	777

Поскольку описанный ранее гидрокси-2-ацетил-1,4-бензодиоксан был выделен нами из фильтрата и имел ту же температуру плавления, что и изомер А, он представлял собой 8-гидрокси-изомер. В соединениях, ранее полученных на его основе [1], фенольная гидроксильная группа также занимает восьмое положение.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, УФ спектры—на приборе «Сресорд UV-VIS». Температуры плавления определены на микронагревательном столике. ТСХ осуществлена на силуфоловых пластинках марки UV-240, подвижная фаза—бензол : ацетон, 4 : 7, проявитель—пары йода.

2-Ацетил-5(8)-гидрокси-1,4-бензодиоксаны, (А, Б). К раствору 12,6 г (0,1 моля) пирогаллола в 100 мл абс. ацетона в атмосфере азота двумя порциями прибавляют 41,4 г (0,3 моля) сухого поташа и медленно прикапывают 23,0 г (0,1 моля) 3,4-дибромбутанона в 100 мл абс. ацетона. Смесь кипятят 9—10 ч, охлаждают и отфильтровывают. Из фильтрата отгоняют досуха ацетон, прибавляют 100 мл воды и эфира. Отделяют водный слой, подкисляют разбавленной соляной кислотой (1 : 3) и экстрагируют эфиром, сушат сернокислым натрием. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в 30 мл абс. эфира и прибавляют по каплям к 150 мл петролейного эфира. Выпавшие кристаллы перекристаллизовы-

вают из смеси эфир-гексан. 1 : 3. Т. пл. 133—134°. Выход изомера А 8,5 г (44,2%). Найдено %: С 61,60; Н 5,32. $C_{10}H_{10}O_4$. Вычислено %: С 61,88; Н 5,15. R_f 0,74. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3440 (ОН ассоц.), 1710 (C=O), 1600, 1470 (C=C аром.).

Осадок, промытый 20 мл ацетона, растворяют в воде, подкисляют разбавленной соляной кислотой (1 : 3) и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сернистым натрием. Отгоняют растворитель, остаток кристаллизуют и перекристаллизовывают, как описано для изомера А. Т. пл. 115—116°. Выход изомера Б 8,1 г (42,1%). Найдено %: С 61,72; Н 5,28. $C_{10}H_{10}O_4$. Вычислено %: С 61,88; Н 5,15. R_f 0,73. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3380 (ОН ассоц.), 1720 (C=O кетона), 1600, 1465 (C=C аром.).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. О. Виргинян, А. С. Авакян, Э. А. Маркарян, А. В. Погосян, Р. М. Вартамян. Арм. хим. ж., 34, 148 (1981).
2. R. E. McMahon, J. Am. Chem. Soc., 81, 5199 (1959).
3. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, под ред. А. Вайсбергера. Изд. «Химия», М., 1967, кн. 1, стр. 175.
4. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. ИЛ, М., 1957, стр. 120.

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 267—268 (1984 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНИТИ

УДК 547.412+542.944.9

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ, ИНИЦИИРОВАННОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 1,2,2,3,4-ПЕНТАХЛОРБУТАНА

Э. М. АЙВАЗЯН, Н. А. ПАПАЗЯН, Н. Ц. ТАТЕВОСЯН и Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Разработан способ получения 1,2,2,3,4-пентахлорбутана с 93,5% выходом путем хлорирования хлоропрена (2-хлор-1,3-бутадиена) при 50—85° в инертном растворителе в присутствии избытка хлора. При этом в отличие от обычного хлорирования (хлорирование при низких температурах с постепенной подачей хлора) осмоления хлоропрена практически не происходит.

Предполагается, что при постоянной подаче хлора при низких температурах (—70÷—5°) образующиеся в малом количестве радикалы хлора инициируют полимеризацию хлоропрена, тогда как при сравнительно высокой температуре и избытке хлора из-за образования большого количества радикалов доминирует присоединение хлора.

Указанная выше возможность полного хлорирования хлоропрена в определенный продукт—пентахлорбутан—позволила осуществить одностадийное хлорирование хлоропрена в гексахлорбутаны (с выходом ~ 90%), при котором стадия хлорирования пентахлорбутана в гексахлорбутаны инициируется реакцией хлорирования самого хлоропрена.

Показано, что хлорирование 1,2,2,3,4-пентахлорбутана в гексахлорбутаны происходит избирательно и в вышеуказанных условиях приводит к 1,1,2,2,3,4-, 1,1,2,3,3,4- и 1,2,2,3,3,4-гексахлорбутанам в соотношениях 80 : 18 : 2. Незначительный выход 1,2,2,3,3,4-гексахлорбутана объясняется наличием пространственных затруднений в пентахлорбутане у C_3 . В связи с этим представляет интерес поведение 1,2,3,3-тетрахлорбутана, у которого в отличие от 1,2,2,3,4-пентахлорбутана отсутствует хлор у C_1 . Хлорированием этого соединения при 100° получены ожидаемые 1,2,2,3,4-1,2,2,3,3-, 1,1,2,3,3-пентахлорбутаны в процентных соотношениях 17,5 : 54 : 29,5 (по ГЖХ). Таким образом, в тетрахлорбутане в значительной степени замещается водород у C_2 , что является результатом отсутствия пространственных затруднений.

Все полученные пента- и гексахлорбутаны идентифицированы методом ГЖХ. Эталонные 1,1,2,3,3-пента- и 1,1,2,3,3,4-гексахлорбутаны получены встречным синтезом из 1,3-дихлор-1,3-бутадиена.

Гидрохлорированием 1,3-дихлор-1,3-бутадиена конц. соляной кислотой в присутствии полухлористой меди и хлористого аммония получена смесь 1,1,3-трихлор-2-бутена и 1,3,3-трихлор-1-бутена, хлорированием которой в свою очередь получен 1,1,2,3,3-пентахлорбутан.

1,1,2,3,3,4-Гексахлорбутан получен непосредственным хлорированием 1,3-дихлор-1,3-бутадиена.

На основании полученных данных предложен непрерывный способ получения вышеуказанной смеси гексахлорбутанов, пригодных для получения мономера 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена.

При непрерывной подаче в реактор колонного типа (содержащий заранее насыщенный хлором пентахлорбутан) хлора и смеси хлоропрена с пентахлорбутаном (в весовых соотношениях 1 : 5) при 100° с учетом времени пребывания подаваемой смеси в реакторе 4 ч конверсия пентахлорбутана достигает 30%. При этом расход пентахлорбутана на образование гексахлорбутанов компенсируется количеством пентахлорбутана, образующимся из подаваемого количества хлоропрена.

Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Поступило 15 I 1982

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 130—84 Деп.

от 3 января 1984 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ КРОТОНОВЫЙ АЛЬДЕГИД— УКСУСНАЯ КИСЛОТА

А. В. ТАТЕВОСЯН, Э. В. ОВСЕПЯН, С. С. ХАЧАТРЯН и Ю. П. КУЛЕШОВА

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Кротоновый альдегид является одним из наиболее нежелательных побочных продуктов в производстве винилацетата. Вместе с возвратной (регенерированной) уксусной кислотой обратно в отделение синтеза поступает кротоновый альдегид, который увеличивает дезактивацию катализатора, а попадание ничтожно малого его количества в винилацетат-ректификат отрицательно влияет на качество товарного винилацетата.

Смесь кротоновый альдегид-уксусная кислота является близкок кипящей, и разделение компонентов обычной ректификацией практически невозможно.

В настоящее время очистку уксусной кислоты от кротонowego альдегида в производстве винилацетата ведут в присутствии воды и азота, подаваемого в куб ректификационной колонны.

Нами изучено парожидкостное равновесие системы кротоновый альдегид—уксусная кислота в отсутствие и в присутствии азота. Равновесие изучалось циркуляционным методом на приборе типа Свентославского. Азот в прибор подавался через капиллярную трубку, впаянную в нижнюю часть куба. В работе использовались кротоновый альдегид и уксусная кислота квалификации «чистый» и азот газообразный согласно ГОСТ 9293—74. Температура измерялась с точностью до $\pm 0,05^\circ$ с помощью ртутного термометра. Контроль внешнего давления производился барометром—анероидом типа МД-49—2 (точность измерения $\pm 0,05$ тор). Равновесные составы системы кротоновый альдегид—уксусная кислота определялись на хроматографе ЛХМ-8МД.

Экспериментальные данные о составах равновесных фаз показывают существенное влияние азота на процесс разделения системы кротоновый альдегид—уксусная кислота.

В работе проведена аппроксимация экспериментальных данных по уравнениям Вильсона и NRTL на ЭВЦМ ЕС-1033. В качестве критерия оценки принята дисперсия составов паровой фазы.

Табл. 2, библиограф. ссылки 2.

Поступило 12 V 1983

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 258—84 Деп.

от 9 января 1984 г.



Ֆիզիկական Բիմիա

- Գրիգորյան Ա. Ա., Մանրաշյան Ա. Հ. — Տարբեր տեսակի հյուղավորումներ ընդ-
գրկող շղթայական հյուղավորված սեակցիանների մոդելների կենտրոնական
հատկությունները 207
- Սարգսյան Ա. Լ., Ղազարյան Հ. Ա., Աղասարյան Ա. Վ., Ասրյան Է. Ս., Ղա-
զարյան Ս. Ա. — Անկանոն սիմպլիքսներով սիմպլիքս-մեթոդով օպտիմի-
զացումը ըստ ուղղակիության ածանցյալի օգնությամբ 214

Սևօրգանակաճ Բիմիա

- Հովհաննիսյան Է. Բ., Դալստյան Վ. Դ., Ափյան Ս. Ս., Գրիգորյան Կ. Գ. —
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ համակարգի ուսումնասիրությունը 0 և 25°-ում 219

Օրգանակաճ Բիմիա

- Բաղանյան Շ. Հ., Մինասյան Տ. Տ., Քիչոյուն Յ. Ս., Փանոսյան Հ. Ա. — Չհաղեցած
միացությունների սեակցիաներ, CXVI. Ծնիններև և նրանց ֆունկցիոնալ
տեղակալված ածանցյալների փոխադրեցությունը զբոմիլի ջլորդի հետ 224
- Մաճեիշյան Հ. Ա., Գրիգորյան Ա. Գ., Փանոսյան Հ. Ա., Հարությունյան Ա. Վ.,
Դավթյան Մ. Մ., Մարդոյան Մ. Բ., Նիկողոսով Վ. Ն. — Չբուսարդիլային
սպիրտի և նրա ածանցյալների կառավարիչ փոխարկումները 233
- Խաչիկյան Ռ. Ջ., Գրիգորյան Ռ. Տ., Արաշյան Ս. Մ., Փանոսյան Հ. Ա., Աղբալյան
Ս. Գ. — Քիմիզանյութի հետ β-արոնիակրիլաթթուների սեակցիանների
ուսումնասիրությունը, III. 5-Արոնիլմեթիլթիոզիդանոններին վերախմբա-
վորումը 5-արսիլմեթիլթիոզիդիններին 237
- Դավթյան Ս. Մ., Պապայան Հ. Լ., Օհանյան Մ. Հ., Գրիգորյան Շ. Ա. — Օքսազո-
լիդինի ածանցյալների սինթեզը և կենսաբանական հատկությունների
ուսումնասիրությունը 242
- Ավետիսյան Ռ. Ա., Ղահրամանյան Ա. Ա., Նազարյան Ռ. Հ., Մելիքյան Գ. Ս. —
Ուսումնասիրությունը չհաղեցած լակտանների բնագավառում, XXXV.
Ծ-Լակտանների սինթեզը դիսպեպսիային սպիրտի և տեղակալված ցիան-
քսացիաթթվի էսթերների կոնդենսացումով 246
- Հովսեփյան Ք. Ռ., Դիլանյան Է. Ռ., Ստեփանյան Ն. Հ., Բունիարյան Ժ. Մ. — Տե-
ղակալված քիտոսմիկաբազոնների և հիդրազենաթիազոլինների սինթեզը
և կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրությունը 249
- Սալոմիան Լ. Պ., Ղիրջանով Լ. Շ., Մարգարյան Է. Ա. — Բենզոլակտիմապիրոցինի-
լայլանային միացությունների սինթեզը, IV. 1,2-Տեղակալված 1,2,3,4-
տետրահիդրոպիրո-5-ցիկլոպենտան-(5H)-2-բենզոպիրիններ 253

Կարճ եռադրոզումներ

- Բաղալյան Կ. Ս., Բաղդասարյան Հ. Բ., Ինճիկյան Մ. Հ. — Բուտիլ-2-ալկենիլսուլ-
ֆիդինների փոխադրեցությունը բորօրգանական միացությունների հետ 268
- Սահակյան Ա. Մ., Սաֆարյան Ա. Ա., Հակոբյան Ա. Մ. — Ուսումնասիրություն-
ներ օրգանական միացությունների ջլորաքման և ջլորածանցյալների
փոխարկումների բնագավառում, XIX. 2-Ալիլ-3,4,5-արիլջլորթիոֆենների
ամինոմեթիլացումը և Մանիլի հիմքերի մի բանի սեակցիանները 261
- Ավագյան Ա. Ս., Վարդանյան Ս. Հ., Մարգարյան Է. Ա. — Բենզոլիօքսանի
ածանցյալներ, XVI. 2-Արետիլ-5 (կամ 8)-հիդրօքսի-1,4-բենզոլիօքսանի
կառուցվածքի վերաբերյալ 265

ԳԵՑԻԼԻ-ՈՒՄ ՂԵՎՈՆԱՎՈՐՎԱԾ ԻՈՉՎԱՌՈՆԵՐԻ ՈՆՖԻԵՐԱՏՆԵՐ

- Ալվազյան Է. Մ., Փափազյան Ն. Հ., Քաղևոսյան Ն. Ց., Մկրյան Գ. Մ. — 1,3,2,
3,4-Պենտաքլորոուսանի ընտրողական, հարուցված ջլորացումը 267
- Քաղևոսյան Ա. Վ., Հովսեփյան Է. Վ., Խայատրյան Ս. Ս., Կուլեշովա Ցու. Պ. —
Կրտսոնային ալգինիդ-քսացիաթթու երկհիմպոնենտ համակարգի զօ-
լորդի-հեղուկ հավասարակշռության ուսումնասիրությունը 269

Общая и физическая химия

- Григорян А. А., Мантян А. А.* — Кинетические свойства моделей цепных разветвленных реакций, включающих разветвления различных типов 207
- Саркисян А. Л., Казарян Г. А., Агасарян А. В., Асрян Э. С., Казарян С. А.* — Оптимизация симплекс-методом с нерегулярными симплексами при помощи производной по направлению 214

Неорганическая химия

- Оганвсян Э. Б., Галстян В. Д., Алян С. С., Григорян К. Г.* — Исследование системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C 219

Органическая химия

- Баданян Ш. О., Минасян Т. Т., Киноян Ф. С., Паносян Г. А.* — Реакции неопределенных соединений. СХVI. Взаимодействие енинов и их функционально замещенных производных с хромил хлоридом 224
- Матиншян А. А., Григорян С. Г., Паносян Г. А., Арутюнян А. В., Давтян М. М., Мардоян М. К., Никогосов В. Н.* — Каталитические превращения пропаргилового спирта и его производных 233
- Хачикян Р. Дж., Григорян Р. Т., Аташян С. М., Паносян Г. А., Агбалян С. Г.* — Исследование реакции β -ароилакриловых кислот с тиомочевинной. III. Рецаклизация 5-арилметилтиогидантоинов в 5-ароилметилтиазолидиндионы 237
- Давтян С. М., Папаян Г. Л., Оганян М. А., Григорян Ш. А.* — Синтез и изучение биологических свойств производных оксазолидина 242
- Аветисян А. А., Каграманян А. А., Назарян Р. Г., Мелikian Г. С.* — Исследования в области ненасыщенных лактонов. ХХХV. Синтез δ -лактонов конденсацией диацетонового спирта с замещенными циануксусными эфирами 246
- Овсебян Т. Р., Диланян Э. Р., Степанян Н. О., Бунатян Ж. М.* — Синтез и изучение биологических свойств замещенных тиосемикарбазонов и гидразонотиазолинов]. 249
- Соломина Л. П., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А.* — Синтез бензазепин-спироциклоалкановой системы. IV. 1,2-Замещенные 1,2,3,4-тетрагидро-спиро-5-циклопентан-(5H)-2-бензазепины 253

Краткие сообщения

- Бадалян К. С., Багдасарян Г. Б., Инджикян М. Г.* — Взаимодействие бутил-2-алкенилсульфидов с органиборанами 258
- Саакян А. М., Сафарян А. А., Акопян А. Н.* — Исследования в области хлорирования органических соединений и превращений хлорпроизводных. XIX. Амидометилирование 2-ацил-3,4,5-трихлортофенов и изучение некоторых реакций оснований Манниха 261
- Авакян А. С., Вартамян С. О., Моркарян Э. А.* — Производные бензодиоксиана. XVI. К структуре 2-ацетил-5(8)-гидрокси-1,4-бензодиоксиана 265

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- Айвазян Э. М., Паразян Н. А., Татевосян Н. Ц., Мкрян Г. М.* — Избирательное, нияцированное хлорирование 1,2,2,3,4-пентахлорбутана 267
- Татевосян А. В., Овсебян Э. В., Хачатрян С. П., Кулешова Ю. П.* — Исследование равновесия жидкость—пар бинарной системы кротоновый альдегид—уксусная кислота 269

CONTENTS

Physical Chemistry

- Grigorian A. A., Mantashian A. A.* — Kinetic Features of Chain Reaction Models Including Different Types of Branching 207
- Sarkissian A. L., Kasarian G. A., Agassarian A. B., Asrlan E. S., Kazarian S. A.* — Symplex-Method Optimization with Irregular Symplexes with the Help of Directional Derivatives 214

Inorganic Chemistry

- Ovanesian E. B., Galstian V. D., Aplan S. S., Grigorian K. G.* — Solubility Studies in the System Na_2CO_3 — $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O at 0 and 25°C 219

Organic Chemistry

- Badanian Sh. O., Mnassian T. T., Kinoyan F. S., Panossian G. A.* — Reactions of Unsaturated Compounds. CXVI. Interaction of Enynes and Their Functionally Substituted Derivatives with Chromyl Chloride 224
- Mainishian A. A., Grigorian S. G., Panossian G. A., Arutyunian A. V., Davtian M. M., Mardoyan M. K., Nikogosov V. N.* — Synthesis of Dioxane Derivatives and Their Properties 233
- Khachikyan R. J., Grigorian R. T., Panossian G. A., Atashian S. M., Agbabnian S. G.* — Investigation of Reactions Between β -Aroylacrylic Acids and Thiourea. III. Rearrangement of 5-Aroylmethylthiohydantoin into 5-Aroylmethylthiazolidinones 237
- Davtian S. M., Papayan G. L., Oganian M. A., Grigorian Sh. A.* — Synthesis and Investigation of Biological Properties of Oxazolidine Derivatives 242
- Avetissian A. A., Kagramanian A. A., Melikian G. S., Nazarian R. G.* — Investigations in the Field of Saturated Lactones. XXXV. Synthesis of δ -lactones by the Condensation of Diacetone Alcohol with Alkyl-Substituted Cyanoacetic Esters 246
- Ooseplan T. R., Dilanian E. R., Stepanian N. O., Bunatian Zh. M.* — Synthesis and Study of Biological Properties of Substituted Thiosemicarbazones and Hydrazinothiazolines 249
- Solomina L. P., Pirjanov L. Sh., Markarian E. A.* — Synthesis of Benzazepinespirocycloalkanes. IV. 1,2-Substituted-1,2,3,4-tetrahydrospiro-5-cyclopentane-(5H)-2-Benzazepines 253

Short Communications

- Badalian K. S., Bagdassarian G. B., Injikian M. G.* — The Interaction of Butyl-2-alkenylsulphides with Organoboranes 258
- Saakian A. M., Safarian A. A., Akopian A. N.* — Investigations in the field of Chlorination Reactions of Organic Compounds and the Chemical Transformations of the Chlorinated Products thus Formed. XIX. Preparation of Hydrochlorides of Aminocompounds Obtained by the Aminomethylation of 2-Acetyl-3,4,5-trichlorothiophenes and Their Transformations 261
- Avakian A. S., Vartanian S. O., Markarian E. A.* — Benzodioxane Derivatives. XVI. Concerning the Structure of 2-Acetyl-5 (or 8)-hydroxy-1,4-benzodioxane 265

Annotations of Papers Deposited at the AUISTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)

- Ayuzian E. M., Papazian N. A., Tatevosian N. T., Mkrtian G. M.* — Selective Initiated Chlorination of 1,2,2,3,4-Pentachlorobutane 267
- Tatevosian A. V., Ouseplan E. V., Khachatryan S. S., Kuleshova Ya. P.* — Investigation of Liquid-Vapour Equilibria in Crotonaldehyde—Acetic Acid Binary Systems 269