

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

Ե Մ Ր Ա Գ Բ Ա Վ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Վ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իճեհյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Նա-
կոբյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ-
խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (գլխ. փոխադար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.21+543.422.25

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В СИСТЕМЕ ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИД—ВОДА
МЕТОДОМ ЯМР

Ш. А. МАРКАРЯН, В. С. ДАВТЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 XI 1983

Изучена концентрационная зависимость изменения химических сдвигов ЯМР— ^1H и ^{13}C в системе диэтилсульфоксид (ДЭСО)—вода. В зависимости от мольной доли ДЭСО имеет место как гидрофобная, так и гидрофильная гидратации. В спектрах ЯМР— ^1H выявлено изменение мультиплетной структуры CH_2 группы ДЭСО в зависимости от его концентрации.

Рис. 2, библиографические ссылки 8.

Изучение системы ДЭСО—вода является продолжением ранее выполненной нами работы по гидратации неэлектролитов типа EtX (системы триэтиламин—вода, диэтиловый эфир—вода) [1].

Гидрофобная гидратация неэлектролитов в спектрах ПМР проявляется сдвигом сигналов углеводородных групп в сторону слабого поля [1, 2]. Этот сдвиг не более 0,2 м. д. и его точная оценка с использованием стандартных веществ связана с определенными трудностями. В случае неэлектролитов типа $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ можно без использования стандарта более точно оценить эффекты гидрофобной гидратации. Изменение величины $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = \delta_{\text{CH}_2} - \delta_{\text{CH}_3}$ (сдвиг этильной группы) в растворе по сравнению с чистым неэлектролитом является прямым доказательством гидратации этильной группы. Таким образом, в системах EtX —вода можно одновременно следить за изменениями химических сдвигов воды (информация о гидрофильной гидратации) и алкильной группы (прямая информация о гидрофобной гидратации). Поэтому изучение с помощью ЯМР системы ДЭСО—вода даст более подробное представление о характере межмолекулярных взаимодействий и гидратации диалкилсульфоксидов по сравнению с системой ДМСО—вода [3].

При увеличении концентрации ДЭСО наблюдаемый наибольший сдвиг сигнала $\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CH}_2}$ в сторону сильного поля составляет 80 Гц. Одновременно с этим происходит уменьшение величины $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ на 6 Гц. На рис. 1 приведены зависимости $\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CH}_2}$ и $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ от мольной доли ДЭСО при разных температурах.

В общем случае повышение температуры приводит к разрыву межмолекулярных водородных связей. В результате при данной концентрации ДЭСО химические сдвиги $\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CH}_2}$ и $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ уменьшаются (сдвиг в сторону сильных полей, кр. II и III на рис. 1). Подробно рассмотрим кр. I, полученные при низкой температуре ($t = +34^\circ$),

т. к. в этом случае наиболее заметно проявляется влияние гидрофобной гидратации на $\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CH}_3}$ и $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$, и более четко различаются участки концентрационного влияния. Добавление ДЭСО (молярная доля до 0,01) приводит к сдвигу сигнала воды в сторону слабого поля (участок 1 на рис. 1а). Одновременно сохраняется постоянство сдвига этильной группы $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 95,2 \text{ Гц}$.

Исходя из общей картины строения водных растворов неэлектролитов [4], сдвиг сигнала воды в сторону слабого поля можно объяснить структурообразованием воды за счет внедрения двух этильных групп в межглобульное пространство. Действительно, в этом же концентрационном интервале $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ имеет наибольшее значение. Это означает, что имеет место гидрофобная гидратация ($\text{CH}_2 \cdots \text{OH}_2$), приводящая к дезэкранированию протонов этильной группы и к их сдвигу в сторону слабого поля по сравнению с чистым ДЭСО. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными при изучении влияния сульфоксидов на температуру максимальной плотности (θ) воды [5]. Появление максимума на кривой зависимости $\Delta\theta$ от молярной доли ДЭСО при $m_{\text{дэсо}} = 0,007$ авторы также объясняют структурообразованием воды за счет гидрофобного взаимодействия ДЭСО с водой. При высоких температурах ассоциаты воды разрушаются. Вместе с этим должно уменьшаться структурообразование воды за счет уменьшения гидрофобной гидратации. Действительно, кривые II ($t = +60^\circ$) и III ($t = +80^\circ$) на участке 1 (рис. 1а) уже не имеют максимума, т. е. смещения сигнала воды в сторону слабого поля при низких концентрациях ДЭСО не происходит.

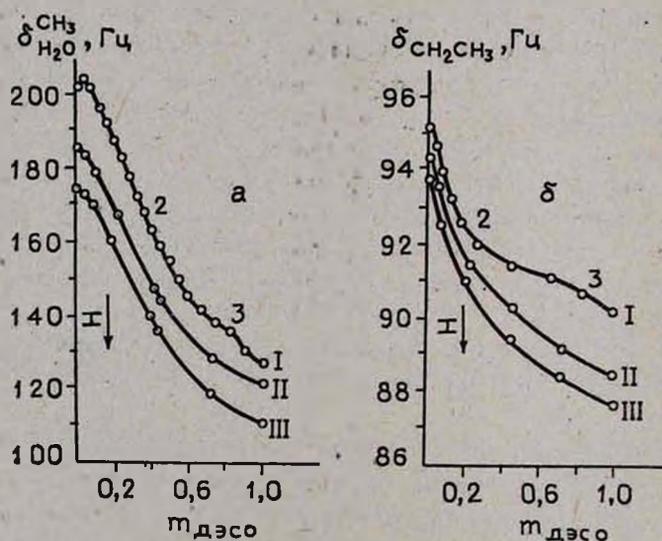


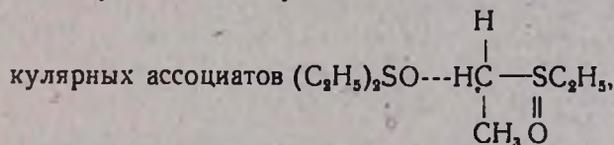
Рис. 1. Зависимость химических сдвигов протонов воды $\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CH}_3}$ (а) и диэтилсульфида, $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ (б) от молярной доли диэтилсульфида ($m_{\text{дэсо}}$) в системе ДЭСО—вода: I — 34, II — 60, III — 80°С.

При увеличении молярной доли ДЭСО до 0,5 происходит сдвиг сигнала воды в сторону сильного поля приблизительно на 60 Гц (рис. 1а, участок 2). В этом случае происходит разрыв межмолекулярных водо-

родных связей вода—вода и образование связей $\text{>S=O} \cdots \text{NON}$ [6]. Этот процесс гидрофильного взаимодействия молекул ДЭСО с водой $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} + \text{NON} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} \cdots \text{NON}$ сопровождается уменьшением гидрофобного взаимодействия (рис. 16, участок 2). Этильные группы ДЭСО начинают освобождаться от гидратной оболочки, и С—Н связи становятся менее поляризованными. В результате увеличивается электронное экранирование протонов этильной группы и наблюдается сдвиг сигналов в сторону сильного поля (по сравнению с участком 1). Начиная с мольной доли 0,5 ($C_{\text{ДЭСО}} = 8 \text{ м/л}$) происходит распад глобул и значительный сдвиг сигнала воды в сторону сильного поля (рис. 1а, участок 3). Процесс перехода от гидрофобной гидратации к гидрофильной (микрорасплаивание водных растворов неэлектролитов [4]) сопровождается не только распадом глобул воды, но и самоассоциацией ДЭСО [7].

При больших количествах воды гидрофильная гидратация может приводить к протонированию ДЭСО. Действительно, из данных ЯМР— ^{13}C , полученных для системы ДЭСО—вода, следует, что добавление воды ($C_{\text{ДЭСО}}$ от 2 до 0,2 моль/л) приводит к уменьшению величины $\Delta\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ на 0,5 м. д. Это обусловлено сдвигом углеродов CH_2 и CH_3 групп в сторону сильного поля из-за протонирования кислорода ДЭСО [8].

Другой отличительной чертой системы ДЭСО—вода является проявление сигнала CH_2 группы в спектрах ЯМР— ^1H в виде сложного мультиплета, число линий которого зависит от концентрации ДЭСО (рис. 2). Нами [7] уже сообщалось об особенностях спектров ЯМР— ^1H ДЭСО в апротонных растворителях и анализе спектров. Неэквивалентность геминальных метиленовых протонов, обусловленная существованием межмолекулярных ассоциатов



устраняется в очень разбавленных растворах. Эти два протона становятся эквивалентными (A_2) и сигнал CH_2 группы превращается в кватрет, характерный для спиновой системы A_2X_2 (рис. 2—1).

В заключение следует отметить, что при больших содержаниях ДЭСО в воде, $C_{\text{ДЭСО}} \approx 4 \text{ моль/л}$, триплетный сигнал CH_2 группы ДЭСО расщепляется на два триплета. Этот эффект был обнаружен нами и в апротонных растворителях при высокой концентрации ДЭСО [7].

Спектры ЯМР сняты на приборах „Hitachi—Perkin—Elmer R20B“, 60 МГц и „Varian XL-200“, 200 МГц для ^1H и 50 МГц для ^{13}C .

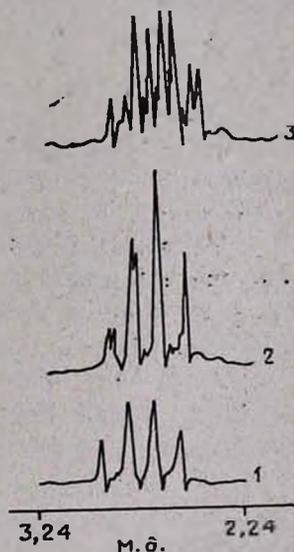


Рис. 2. Спектры ЯМР— ^1H 60 МГц CH_2 группы ДЭСО для системы ДЭСО—вода, $t=34^\circ\text{C}$: 1—0,1, 2—3,5 моль/л, 3—чистый ДЭСО.

ԳԻԷԹԻԼՍՈՒԼՅՕՔՍԻԳ-ՋՈՒՐ ՄԻՍՏԵՄՈՒՄ ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ
ՓՈՒՍԱԶԳԻՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՄՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ, Վ. Ս. ԳԱՎԹՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Գիէթիլսուլֆօքսիդ-ջուր սխտեմի համար ուսումնասիրված է ՄՄՌ- ^1H և ^{13}C քիմիական շեղումների կախվածությունը գիէթիլսուլֆօքսիդի կոնցենտրացիայից տարբեր ջերմաստիճաններում: Կախված գիէթիլսուլֆօքսիդի կոնցենտրացիայից ջրի մոլեկուլների փոխազդեցությունը գիէթիլսուլֆօքսիդի հետ տեղի է ունենում ինչպես ածխաջրածնային ռադիկալի միջոցով (հիդրոֆոր հիդրատացիա), այնպես էլ սուլֆօքսիդ խմբի միջոցով (հիդրոֆիլ հիդրատացիա):

Ցույց է տրված, որ ՄՄՌ- ^1H սպեկտրում CH_2 խմբի բարդ սպեկտրի տեսքը կախված է գիէթիլսուլֆօքսիդի կոնցենտրացիայից:

INVESTIGATION OF INTRAMOLECULAR INTERACTIONS IN
DIETHYLSULFOXIDE-WATER SYSTEMS BY A METHOD OF
NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

Sh. A. MARKARIAN, V. S. DAVTIAN, A. S. ARAKELIAN and N. M. BEYLERIAN

The dependence of NMR- ^1H and ^{13}C chemical shifts on the concentration of diethylsulfoxide in diethylsulfoxide-water systems at various temperatures has been studied.

Interaction of water molecules with diethylsulfoxide occurs both with the hydrocarbon radical (hydrophobe hydration) and the sulfoxide group (hydrophile hydration) depending upon the concentration of diethylsulfoxide.

It has been found that the multiplet structure of the CH_2 group in NMR- ^1H spectra depends on the concentration of diethylsulfoxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Ա. Մարկարյան, Դ. Ա. Ստրոյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, *ՋԽՄ*, 19, 460 (1978).
2. W. J. Wen, H. G. Hertz, *J. Solut. Chem.*, 1, 17 (1972); C. J. Clemett, *J. Chem. Soc.*, (A), 455 (1969); A. Fratello, D. C. Douglass, *J. Molec. Spectr.*, 11, 465 (1963); Ю. А. Волохов, Н. Г. Довбыш, В. Б. Лебедев, В. Е. Миронов, *ՋԽՄ*, 16, 1019 (1975).
3. W. Karzijn, J. B. F. N. Engberts, *Rec. trav. chim.*, 96, 95 (1977); M. C. R. Symons, J. M. Harvey, S. E. Jackson, *J. C. S. Faraday Trans.*, 76, 258 (1980); W. Koehler, R. Radeglia, *Z. phys. Chem. (DDR)*, 243, 127 (1970); 283, 219 (1982). W. Drinkard, D. Kivelson, *J. Phys. Chem.*, 62, 1494 (1958).
4. Ю. И. Наберухин, В. А. Рогов, *Усп. хим.*, 40, 369 (1971). Н. Л. Лаврик, Ю. И. Наберухин, *ՋԽՄ*, 17, 466 (1976).
5. D. D. MacDonald, M. D. Smith, J. B. Hune, *Can. J. Chem.*, 49, 2817 (1971).
6. A. Bertoluzza, S. Bonoza, M. A. Battaglia, P. Monti, *J. Raman Spectr.*, 8, 231 (1979).
7. Մ. Ա. Մարկարյան, Վ. Ս. Դավթյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, *ՋԽՄ*, 25, № 3, 155 (1984); *Արմ. քիմ. թ.*, 37, 343 (1984).
8. G. Gatti, A. Levi, V. Lucchini, G. Modena, G. Scorrano, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1973, 251.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НАФТЕНАТ МЕДИ—ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ ПРИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Г. Т. МАРТИРОСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. АСАТРЯН, Н. Л. СААКЯН,
В. А. КОСТАНДЯН, Г. Г. МАРДЖАНЫАН и Г. Г. АРУНЯНЦ

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Поступило 2 VI 1983

Изучено влияние соотношения компонентов каталитической системы (нафтенат меди—окись алюминия) на изомеризацию 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен.

С целью прогнозирования эффективности каталитической системы реализован *D*-оптимальный план на симплексе. В результате определен оптимальный состав каталитической системы, обеспечивающий максимальный выход 3,4-дихлор-1-бутена в условиях реакции.

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

Изомеризация 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1), катализируемая нафтенатом меди, является одной из стадий промышленного способа получения хлоропрена из бутадиена.

Важнейшим условием интенсификации каталитических процессов является решение проблемы разработки новых, эффективных катализаторов. В последнее время для решения таких задач широко используются методы математической статистики и теории распознавания [1], позволяющие существенно сократить время на изыскание каталитической системы.

Лабораторные исследования показали [2], что добавка к нафтенату меди окиси алюминия (Al_2O_3) увеличивает содержание 3,4-ДХБ-1 в прореагировавшей смеси.

Целью настоящей работы являлось определение с помощью математического аппарата планирования эксперимента на диаграммах состав-свойство оптимального соотношения нафтенат меди : Al_2O_3 , обеспечивающего максимальный выход 3,4-ДХБ-1.

Прогнозируемая каталитическая система (нафтенат меди + Al_2O_3) рассматривается, согласно [3], как система, состоящая из смеси q различных компонентов, а переменные X_i ($i = \overline{1, q}$) системы являются пропорциями (относительным содержанием) i -ых компонентов смеси и удовлетворяют условию:

$$\sum_{i=1}^q X_i = 1, \quad (X_i \geq 0) \quad (1)$$

Геометрическое место точек, удовлетворяющих условию нормированности суммы переменных (1), представляет $(q-1)$ -мерный правильный симплекс, каждой точке которого соответствует смесь определенно-

го состава, и, наоборот, любой комбинации относительных содержаний q компонентов соответствует определенная точка симплекса.

В работе [4] предложены D - и G -оптимальные планы на симплексе для канонических полиномов. Задача построения D -оптимальных планов для q -компонентных смесей сводится к поиску координат точек плана

$$X_u = (X_{1u}, X_{2u}, \dots, X_{qu}), \quad (2)$$

максимизирующих абсолютную величину определителя [3]:

$$\Delta = \prod_{1 \leq i < j \leq n+1} (\alpha_i - \alpha_j), \quad (3)$$

где α_i — координата i -ой точки плана.

Для двухкомпонентной смеси ($q=2$) уравнение регрессии имеет вид [4]:

$$\hat{y} = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \sum_{m=2}^n \beta_{12}^{(m)} X_1 X_2 (X_1 - X_2)^{m-2}, \quad (4)$$

где X — относительное содержание компонента в смеси; n — порядок плана.

Для прогнозирования эффективности каталитической системы был реализован D -оптимальный план четвертого порядка (табл.). Уравнение (4) при этом преобразуется в:

$$\hat{y}_k = \beta_{1,k} X_1 + \beta_{2,k} X_2 + \beta_{12,k}^{(m-2)} X_1 X_2 + \beta_{12,k}^{(m-3)} X_1 X_2 (X_1 - X_2) + \beta_{12,k}^{(m-4)} X_1 X_2 (X_1 - X_2)^2, \quad (5)$$

где \hat{y}_k — содержание k -го продукта в прореагировавшей смеси; X_1 , X_2 — содержание нафтената меди и окиси алюминия в каталитической системе, соответственно.

Таблица

Матрица планирования эксперимента

Матрица планирования		Матрица режимов		Результаты эксперимента, %									Y
нафтенат меди X_1	Al_2O_3 , X_2	нафтенат меди, г	Al_2O_3 , г	100°			120°			140°			
				3,4-ДХБ-1	цис-1,4-ДХБ-2	транс-1,4-ДХБ-2	3,4-ДХБ-1	цис-1,4-ДХБ-2	транс-1,4-ДХБ-2	3,4-ДХБ-1	цис-1,4-ДХБ-2	транс-1,4-ДХБ-2	
0	1	0	0,06	1,80	33,40	64,76	2,13	33,23	64,64	3,56	33,58	62,84	Y_1
0,1727	0,8273	0,06	0,2874	19,33	28,73	51,90	19,61	24,35	56,03	25,29	16,16	58,55	Y_{1223}
0,5	0,5	0,06	0,06	10,99	32,50	56,49	15,55	29,26	55,18	27,41	19,2	53,30	Y_{12}
0,8273	0,1727	0,06	0,0125	7,79	31,91	60,30	13,95	30,70	55,35	24,56	25,78	50,22	Y_{1112}
1	0	0,06	0	4,75	32,80	62,44	13,30	30,80	55,90	24,50	24,35	51,10	Y_1

Формулы расчета полиномов (5) имеют вид [4]:

$$\beta_{j,k} = y_{i,k}, \quad (6)$$

$$\beta_{ij,k}^{(m-2)} = 4y_{ij,k} - 2y_{i,k} - 2y_{j,k}, \quad (7)$$

$$\beta_{ij,k}^{(m-3)} = \frac{7}{6} [3(-y_{i,k} + y_{j,k}) + \sqrt{21} (y_{ij,k} - y_{ijj,k})], \quad (8)$$

$$\beta_{ij,k}^{(m-4)} = \frac{7}{6} [-3(y_{i,k} + y_{j,k}) - 8y_{ij,k} + 7(y_{ijj} + y_{ijjj})]. \quad (9)$$

Уравнения, прогнозирующие выход 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси в зависимости от состава каталитической системы для различных температур, имеют вид:

при $T = 100^\circ$

$$Y_{3,4\text{-ДХБ-1}} = 4,75X_1 + 1,8X_2 + 30,86X_1X_2 - 72,02X_1X_2(X_1 - X_2) + 108,58X_1X_2(X_1 - X_2)^2, \quad (10)$$

при $T = 120^\circ$

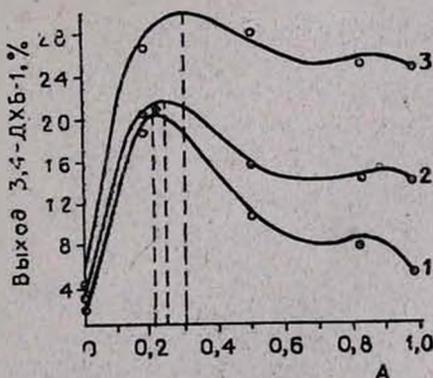
$$Y_{3,4\text{-ДХБ-1}} = 13,3X_1 + 2,13X_2 + 31,34X_1X_2 - 69,35X_1X_2(X_1 - X_2) + 89,85X_1X_2(X_1 - X_2)^2, \quad (11)$$

при $T = 140^\circ$

$$Y_{3,4\text{-ДХБ-1}} = 24,5X_1 + 3,56X_2 + 53,52X_1X_2 - 76,97X_1X_2(X_1 - X_2) + 73,75X_1X_2(X_1 - X_2)^2, \quad (12)$$

Адекватность уравнений регрессии, прогнозирующих выход 3,4-ДХБ-1, проверялась по известной методике [3].

Рис. Расчетные кривые и соответствующие им экспериментальные точки выхода 3,4-ДХБ-1 в зависимости от состава катализатора. 1 — 100, 2 — 120, 3 — 140°. ● — контрольный эксперимент при 120°.



На рисунке приводятся прогнозируемые по уравнениям (10), (11), (12) выходы 3,4-ДХБ-1 в прореагировавшей смеси в зависимости от относительного содержания нафтената меди (X_1) в каталитической системе при разных температурах и соответствующие им экспериментальные точки.

Анализ полученных результатов выявил наличие оптимума относительно содержания нафтената меди в каталитической системе, обеспечивающего максимальное содержание 3,4-ДХБ-1 в прореагировавшей смеси. При этом величина x_1^{opt} зависит от температуры ведения процесса и меняется от 0,21 до 0,3 при повышении температуры от 100 до 140°.

Прогнозируемое значение $x_1^{opt} = 21,6\%$ в каталитической системе для 120°, обеспечивающее максимальное содержание в смеси 3,4-ДХБ-1, оказалось близким к экспериментальному (рис.), равному 21,02%.

Экспериментальная часть

Смесь 6,0 г 1,4-ДХБ-2, 1,0 вес. % (по 1,4-ДХБ-2) раствора нафтената меди в уайт-спирите, содержащем 5% Cu, 0—0,2874 г или 0—4,79% (по 1,4-ДХБ-2) окиси алюминия перемешивали в стеклянном реакторе с обогревающей рубашкой. Заданную температуру поддерживали с помощью термостата. Через 15, 30, 45, 60, 90 и 120 мин отбирали пробы и подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов проводилось методом внутренней нормализации.

Обработка экспериментальных данных проводилась на ЭВМ ЕС-1033 на алгоритмическом языке PL/I ОС ЕС.

1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ ԻԶՈՄԵՐԱՑՄԱՆ, ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՍԻՍՏԵՄԻ ՊԴՆՁԻ ՆԱՅՏՆԱՏ-ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՕՊՏԻՄԱԼ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍՏՐԻԱՆ, Ն. Լ. ՍԱԿԿԻԱՆ,
Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԴԻԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՐԺԱՆՅԱՆ Ե Գ. Գ. ԱՐՈՒՆԻԱՆՏ

Ուսումնասիրված է կատալիտիկ սիստեմի (պղնձի նաֆտենատ-ալյումին-ին օքսիդ) բաղադրիչների հարաբերության ազդեցությունը 1,4-դիքլոր-2-բուտենը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերացման ռեակցիայի վրա:

Կատալիտիկ սիստեմի էֆեկտիվության կանխորոշման նպատակով իրականացված է Դ-օպտիմալ պլան սիմպլեքսի վրա: Արդյունքում որոշված է կատալիտիկ սիստեմի օպտիմալ բաղադրությունը, որը ռեակցիայի պայմաններում ապահովում է 3,4-դիքլոր-1-բուտենի առավելագույն ելքը:

DETERMINATION OF THE OPTIMAL COMPOSITION OF THE CATALYTIC SYSTEM CUPRIC NAPHTHENATE-ALUMINUM OXIDE IN THE ISOMERIZATION REACTION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE INTO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE

G. T. MARTIROSSIAN, A. Ts. MALKHASSIAN, E. M. ASSATRIAN,
N. L. SAHAKIAN, V. A. KOSTANDIAN, G. G. MARJANIAN and G. G. ARUNIANTS

The effect of the ratio of the components of the catalytic system cupric naphthenate-aluminum oxide upon the isomerization reaction of

1,4-dichloro-2-butene into 3,4-dichloro-1-butene has been investigated. A D-optimal plan has been realized on a simplex with the purpose of predicting the effectivity of the catalytic system, As a result the optimal composition of the catalytic system providing maximum yields of 3,4-dichloro-1-butene under reaction conditions has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. И. Иоффе, В. А. Решетов, А. М. Добротворский, Расчетные методы в прогнозировании активности гетерогенных катализаторов, Изд. «Химия», Л., 1977, стр. 203.
2. А. Ц. Малхасян, Л. А. Хачатрян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 35, 595 (1982).
3. И. Г. Зедгизидзе, Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем, Изд. «Наука» М., 1976, стр. 389.
4. Л. И. Комиссарова, Т. А. Чемлева, В. М. Шацкий, ДАН СССР, 191, 611 (1970).

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 487—490 (1984 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ XС. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ЦИАН-3-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

А. А. АВETИСЯН, А. В. ГАЛСТЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 VI 1983

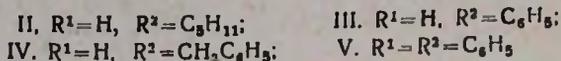
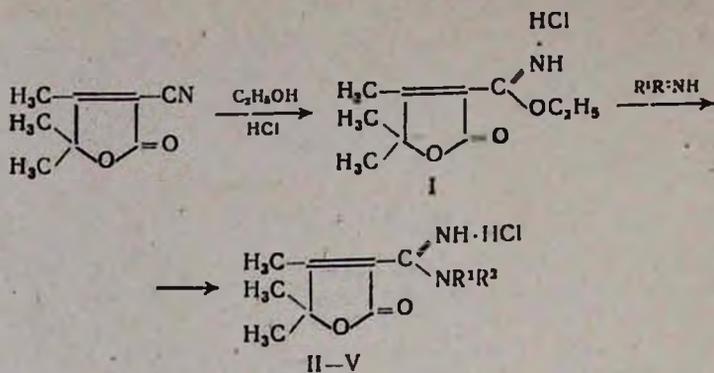
Исходя из 3-циан-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида получен гидрохлорид соответствующего иминоэфира. Реакцией иминоэфира с аминами получены линейные и циклические эмидины.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований в области биологически активных соединений, содержащих непредельное γ -лактонное кольцо [1, 2].

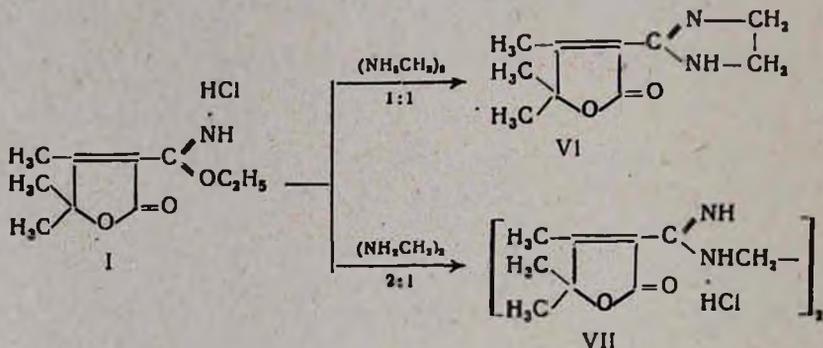
Известно, что иминоэфиры являются исходными соединениями для получения ряда ценных и труднодоступных соединений [3]. Гидрохлорид иминоэфира Δ^3 -бутенолида I был получен нами взаимодействием 3-циан-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида [4] с этиловым спиртом в абсолютном эфире при насыщении хлористым водородом при 0°. Выход ~52%. Взаимодействие гидрохлорида полученного иминоэфира с водой приводит к исходному нитрилу.

Нами осуществлен также синтез непредельных γ -лактонов, содержащих в качестве заместителей амидинную группу. Известно, что амидины, являясь интересным классом соединений, обладают рядом ценных свойств [5]. Гидрохлориды амидинов Δ^3 -бутенолидов II—V были получены взаимодействием I с аммиаком или аминами в среде абс. спирта.



Строение II—V доказано данными ИК спектроскопии.

Интересным представлялось также получение Δ³-бутенолидов, содержащих в качестве заместителя имидазолиновое кольцо [6]. Реакция была осуществлена кипячением I с этилендиамином при эквимолярном соотношении реагентов. При 2-кратном избытке I был выделен дилактон VII.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Чистота синтезированных амидинов проверена хроматографированием на силуфолу УФ-254 в системе бензол—ацетон, 3 : 2. Обнаружение—парами йода.

Гидрохлорид иминоэтилового эфира 3-карбокситриметил-Δ³-бутенолида (I). Раствор 5,8 г (0,033 моля) 3-циан-4,5,5-триметил-Δ³-бутенолида, 1,5 г (0,033 моля) абс. этанола и 30 мл эфира насыщали хлористым водородом при 0° в течение 5 ч. Реакционную смесь оставляли на сутки при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали. Получили 8,0 г (52%) I с т. пл. 75° (эфир), R_f 0,65. Найдено %: С 50,98; Н 6,47; N 5,69. C₁₀H₁₆NO₃Cl. Вычислено %: С 51,39; Н 6,85; N 6,00.

Гидрохлориды 3-амидин-4,5,5-триметил-Δ³-бутенолидов II—V. Раствор 1,2 г (0,005 моля) I и 0,005 моля соответствующего амина в 8 мл

абс. этанола оставляли на сутки при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали. Выходы и физико-химические константы амидинов II—V приведены в табл. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (C=C), 1650 (C=N), 1760 (CO лакт.), 3250 (NH).

Таблица

Гидрохлориды 3-амидин-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолидов (II—V)

Соединение	R ¹	R ²	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
					C	H	N	C	H	N	
II	H	C ₃ H ₁₁	55	129—130 (эфир)	57,02	8,48	10,37	56,83	8,38	10,02	0,75
III	H	C ₆ H ₅	37	121—122 (спирт)	59,63	5,71	10,40	59,89	6,06	9,98	0,70
IV	H	CH ₂ C ₆ H ₅	87	114 (вода)	61,60	6,01	9,78	61,12	6,45	9,51	0,65
V	C ₂ H ₅	C ₃ H ₅	51	132—133 (бензол)	55,62	7,43	10,90	55,23	8,06	10,75	0,75

Взаимодействие I с этилендиамином: а) при соотношении реагентов 1:1. Раствор 5,5 г (0,05 моля) I, 3,3 г (0,055 моля) этилендиамина и 45 мл абс. этанола кипятили 8 ч. После отгонки спирта промывали 20% раствором гидроокиси натрия и перекристаллизовывали из эфира. Получили 3,8 г (74%) VI с т. пл. 122°, R_f 0,75. Найдено %: C 62,24; H 7,49; N 14,80. C₁₀H₁₄N₂O₂. Вычислено %: C 61,86; H 7,22; N 14,43. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1625 (C=C), 1660 (C=N), 1740 (CO лакт.), 3250 (NH).

б) при соотношении реагентов 2:1. Раствор 2,3 г (0,01 моля) I и 0,33 г (0,005 моля) этилендиамина в 20 мл безводного спирта оставляли 3 дня при комнатной температуре. После отгонки спирта остаток перекристаллизовывали из спирта. Получили 1,3 г (65%) VII с т. пл. 110°, R_f 0,7. Найдено %: C 49,93; H 6,24; N 13,14. C₁₈H₂₈N₄O₄Cl₂. Вычислено %: C 49,51; H 5,96; N 12,87; ИК спектр, ν , см^{-1} : 1630 (C=C), 1660 (C=N), 1760 (CO лакт.), 3180, 3310 (NH).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XC. 2-ՏԻԱՆ-2-ՔՈՒՏԵՆ-4-ՕՒԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԱԼՍՅԱՆ Ե Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-ցիան-2-բուտեն-4-օլիգների փոխազդեցությունն էթիլ սպիրտի հետ քլորաչրածնի ներկայությամբ բերում է համապատասխան իմինոէպիմերների քլորհիդրատների: Իմինոէպիմերը փոխազդելով ամինների հետ առաջացնում է գծային և ցիկլիկ ամիդիններ:

A. A. AVETISSIAN, A. V. GALSTIAN and G. S. MELIKIAN

The interaction of the title compounds with ethyl alcohol in the presence of hydrogen chloride leads to the formation of the corresponding imino-ester hydrochlorides. The latter form linear and cyclic amidines on interaction with amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, А. В. Галстян, Арм. хим. ж., 36, 738 (1983).
2. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, Б. К. Каспарян, Арм. хим. ж., 36, 713 (1983).
3. R. Roger, D. G. Nellson. Chem. Rev., 61, 179 (1961).
4. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, Г. С. Меликян, С. Г. Мацолян, ЖОрХ, 7, 964 (1971).
5. R. L. Shriner, F. W. Neumann, Chem. Rev., 35, 351 (1944).
6. N. W. Bristow, J. Chem. Soc., 1957, 513.

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 490—493 (1984 г.)

УДК 547.589+547.76

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ β -АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

IV. СИНТЕЗ СОЛЕЙ 5-АРОИЛМЕТИЛ-2-ИМИНОТИАЗОЛИДИНОВ-4

Р. ДЖ. ХАЧИКЯН, Э. В. САФАРЯН, Г. В. ГРИГОРЯН, С. Г. АГБАЛЯН
и С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XII 1982

Взаимодействием β -ароилакриловых кислот с тиомочевинной в присутствии соответствующих кислот получены гидрохлориды, гидробромиды и сульфаты 5-ароилметил-2-иминотиазолидинонов-4.

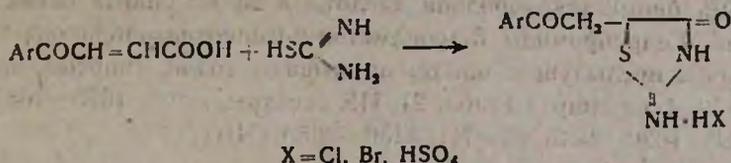
Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Известны способы получения гидрохлоридов 5-ароилметил-2-иминотиазолидинонов-4, заключающиеся во взаимодействии 5-ароилметил-2-иминотиазолидинонов-4 при комнатной температуре с избытком 20% соляной кислоты [1, 2].

На одном примере показано промежуточное образование гидрохлорида 5-бензоилметил-2-иминотиазолидинона-4 при взаимодействии β -бензоил- α -хлорпропионовой кислоты с тиомочевинной [2]. Гидробромиды, сульфаты, фосфаты этих соединений неизвестны.

Нашими опытами показано, что некоторые соли 5-ароилметил-2-иминотиазолидинона-4 могут быть синтезированы взаимодействием β -ароилакриловых кислот с тиомочевинной и минеральными кислотами в спирте при комнатной температуре.

Этим способом были получены гидрохлориды, сульфаты и гидро-бромиды с высокими выходами [табл. 1—3].



Попытка получения фосфорнокислых солей не увенчалась успехом, при проведении реакции в присутствии фосфорной кислоты были получены не ожидаемые соли, а основания, соответствующие 5-ароилметил-2-иминотиазолидиноны-4. Таким образом, показано, что фосфорная кислота может служить катализатором при получении 5-ароилметил-2-иминотиазолидинонов-4, причем в отличие от работы [3], где в качестве катализатора применялась уксусная кислота, реакция идет даже при комнатной температуре.

Азот определяли по модифицированному методу Дюма-Прегля [4], при этом деструкцию солей проводили в медной пробирке, являющейся одновременно и восстановителем оксидов азота.

Экспериментальная часть

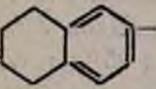
ИК спектры получили на приборе UR-20, в вазелиновом масле. УФ спектры сняты на спектрофотометре «Спекорд».

Гидрохлориды 5-ароилметил-2-иминотиазолидинона-4. К смеси 1,78 г (0,01 моля) β-бензоилакриловой кислоты и 1,52 г (0,02 моля) тиомочевинны в 20 мл спирта добавляют 1,5 мл конц. соляной кислоты. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 3—4 дня. Образовавшийся осадок отфильтровывают, затем кипятят его с 5 мл спирта, отфильтровывают и высушивают при комнатной температуре. Выход гидрохлорида 5-бензоил-2-иминотиазолидинона-4 2,1 г (78%), т. пл. 238°. ИК спектр, см⁻¹: 1680 (NC=O, C=O), 1640 (C=N), 3220, 3450 (NH). УФ спектр, λ_{max} (CH₃OH), нм: 220, 245.

Аналогично получены все гидрохлориды, приведенные в табл. 1, депрессии т. пл. с полученными в работе [2] гидрохлоридами не дают.

Таблица 1

Гидрохлориды 2-имино-5-ароилметилтиазолидинонов-4

Ar	Выход, %	Т. пл., °С (спирт)	Найдено, %				Вычислено, %			
			C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
C ₆ H ₅	78	238	49,1	4,2	9,5	—	48,8	4,1	9,3	12,7
<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	81	244	50,2	4,6	9,9	11,8	50,6	4,6	10,0	12,4
	88	237	55,4	5,7	8,6	11,1	55,4	5,3	8,6	10,8
<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	79	268	38,2	2,9	8,3	10,7	37,8	2,9	8,0	10,1

Гидробромиды 5-ароилметил-2-иминотиазолидинона-4. Смесь 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты, 1,52 г (0,02 моля) тиомочевины, 1 мл 40% бромистоводородной кислоты в 25 мл спирта оставляют на 1—2 дня. Гидробромиды 5-ароилметил-2-иминотиазолидинона-4 выделяют как в предыдущем опыте, промывают водой, спиртом, затем кипятят в 3—4 мл спирта (табл. 2). ИК спектры, $см^{-1}$: 1675—1685 (NC=O, C=O), 1620—1645 (C=N), 3150—3250 (NH).

Таблица 2
Гидробромиды 2-имино-5-ароилметилтиазолидинонов-4

Лг	Выход, %	Т. пл., °C (спирт)	Найдено, %		Вычислено, %	
			N	Br	N	Br
C ₆ H ₅	60	237	8,6	24,9	8,9	25,4
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	54	242	8,3	24,7	8,5	24,3
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	53	259	7,9	43,8	7,7	44,1
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	56	255	8,2	23,3	8,3	23,5

Сульфаты 5-ароилметил-2-иминотиазолидинонов-4. К 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты, растворенной в 15 мл спирта, добавляют 1,52 г (0,02 моля) тиомочевины, а затем прикапывают 1 мл конц. серной кислоты. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 3 дня. К реакционной массе добавляют 20 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают (табл. 3). ИК спектры, $см^{-1}$: 1670—1680 (C=O, NC=O, C=N), 3220, 3330 (NH), 1060—1080, 1120 (SO₄²⁻).

Таблица 3
Сульфаты 5-ароилметил-2-иминотиазолидинонов-4

Лг	Выход, %	Т. пл., °C (спирт)	Найдено, %		Вычислено, %	
			N	S	N	S
C ₆ H ₅	56	152	9,4	17,1	9,9	16,9
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	94	150	8,9	19,5	8,7	19,9
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	63	230	6,6	13,3	6,8	13,1

5-Ароилметил-2-иминотиазолидиноны-4. К смеси 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты и 1,52 г (0,02 моля) тиомочевины в 10 мл метанола добавляют 1 мл фосфорной кислоты. Почти сразу же начинается помутнение, выпадает осадок. Через 4—5 дней осадок отфильтровывают, промывают метанолом. Для очистки от примесей кипятят в метаноле. Этим способом получили 5-бензоилметил-2-иминотиазолидинон-4, выход 73%, т. пл. 222° [2], 5-толуилметил-2-иминотиазолидинон-4, выход 95%, т. пл. 250° [2] и 5-(*n*-бромбензоилметил)-2-иминотиазолидинон-4, выход 77%, т. пл. 250° [1].

ԹԻՈՄԻՉԱԼՅՈՒԹԻ ԶԵՏ β -ԱՐՈՒՎԱԿՐԻԱԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

IV. 5-ԱՐՈՒՎՄԵԹԻԼ-2-ԻՄԻՆՈՒԹԻԱԶՈԼԻՆ-4-ՈՆԵՐԻ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ռ. Տ. ԿԱԶԻԿՅԱՆ, Է. Վ. ՍԱՏԱՐԻԱՆ, Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱԼԻԱՆ Ե Ս. Մ. ԱՔԱՇԵԱՆ

Ցույց է տրված, որ համապատասխան թթուների ներկայությամբ β -արոիլ-ակրիլաթթուները թիոմիզանյութի հետ առաջացնում են 5-արոիլմեթիլ-2-իմին-նոթիազոլիդինների հիդրոքլորիդներ, հիդրոբրոմիդներ և սուլֆատներ:

INVESTIGATION OF THE REACTION BETWEEN
 β -AROYLACRYLIC ACIDS AND THIOUREA

IV. A SINGLE STAGE SYNTHESIS OF 5-AROYLMETHYL-2-IMINO-
THIAZOLIDIN-4-ONES

R. S. KHACHIKIAN, E. V. SAFARIAN, G. V. GRIGORIAN,
S. G. AGHBALIAN and S. M. ATASHIAN

It has been shown that β -aroylacrylic acids form 5-aroylmethyl-2-iminothiazolidinone hydrochlorides, hydrobromides and sulphates with thiourea in the presence of mineral acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Bougault, C. Chabrier, Compt. rend., 224, 656 (1947).
2. Ս. Գ. Աղբալյան, Ք. Զ. Խաչիկյան, Ս. Մ. Ատաշյան, Արմ. քիմ. շ., 34, 569 (1981).
3. A. Sammour, M. I. B. Sellm, E. A. Soliman, Egypt J. chem., 15, 311 (1972—1973).
4. Ա. Ա. Աբրաмяն, Ա. Խ. Խանզադյան, Արմ. քիմ. շ., 31, 790 (1978).

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 493—497 (1984 г.)

УДК 547.814.1

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХРОМАНА

VII. СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ
N-АРИЛАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 1-ИЗОХРОМАНАЛКИЛАМИНОВ

Ա. Գ. ՍԱՄՈԴՈՐՈՎԱ, Ա. Տ. ՇԱԿԻՅԱՆ, Զ. Տ. ԶԱՏՄԻՍՅԱՆ և Յ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

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

Поступило 6 VII 1983

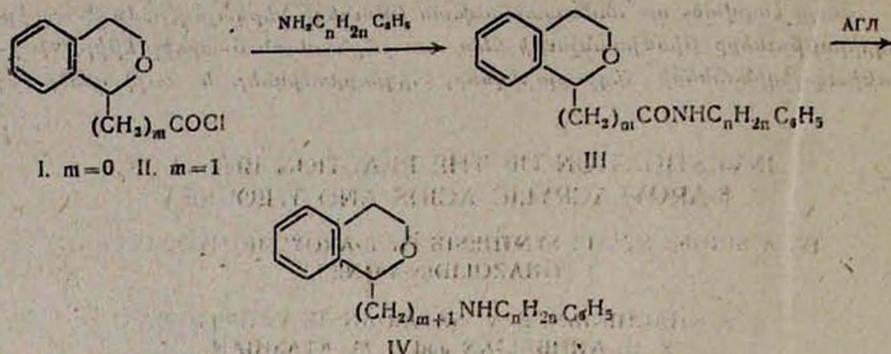
Восстановлением амидов 1-изохроманкарбоновой и 1-изохромануксусной кислот альмогидридом лития получены N-арилалкилзамещенные 1-изохроманалкиламины IV.

Табл. 2, библиографические ссылки 6.

Фармакологические исследования ранее синтезированных соединений ряда 1-[(алкил-N-арилалкиламино)метил]изохромана показали четкое симпатолитическое действие, а также некоторые симптомы, характерные для веществ, возбуждающих ЦНС [1].

Учитывая эти данные, мы сочли целесообразным синтезировать N-арилалкиламещенные 1-аминоалкизохромы IV на основе производных 1-изохроманкарбоновой и 1-изохромануксусной кислот с целью изучения биологических свойств.

Синтез аминов IV проведен по схеме:

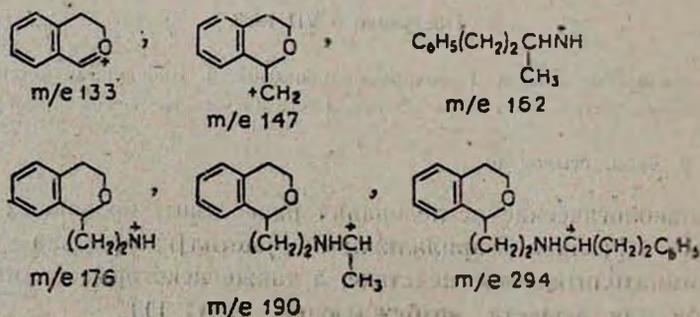


- a. $m=0$, $\text{C}_n\text{H}_{2n} = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$; b. $m=0$, $\text{C}_n\text{H}_{2n} = \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2$;
 c. $m=1$, $\text{C}_n\text{H}_{2n} = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$; d. $m=1$, $\text{C}_n\text{H}_{2n} = \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2$

Взаимодействием арилалкиламинов с хлорагидридами 1-изохроманкарбоновой (I) или 1-изохромануксусной (II) кислот получены амиды III, восстановленные алюмогидридом лития (АГЛ) в среде абс. бензола или тетрагидрофурана (ТГФ) в соответствующие амины IV.

Структура полученных соединений III, IV подтверждена ИК спектрами и масс-спектрометрией. Чистота проверена ТСХ. Диастереоизомерные формы амидов III в используемых нами нескольких системах не удалось разделить. Проявляются они на силуфоловой пластинке в виде несколько удлиненных пятен.

При хроматографировании аминов IV выявлены два пятна, соответствующие диастереоизомерам. Для доказательства того, что эти пятна соответствуют диастереоизомерам, соединение IVd было подвергнуто препаративному разделению в тонком слое окиси алюминия. Выявлены два пятна с R_{f_1} 0,43 и R_{f_2} 0,67. В масс-спектрах разделенных изомеров имеется пик молекулярного иона m/e 309. Кроме того, при диссоциативной ионизации молекулярных ионов возникает ряд характеристических осколков, позволяющих однозначно идентифицировать данные соединения.



Биологические исследования показали, что введенные мышам в дозе 100 мг/кг гидрохлориды IVc и IVd вызывают каталепсию и экзофтальм [2]. Значительное понижение температуры животных (на 6,6°) вызывает гидрохлорид IVa. Все соединения, введенные за 1 ч до резерпина в дозе 100 мг/кг, предупреждают развитие каталепсии у мышей и крыс. Исследованные соединения в опытах *in vitro* [3] не влияют на активность моноаминоксидазы мозга крыс в отношении серотонина. Гидрохлориды IVa и IVb тормозят дезаминирование норадреналина на 15 и 55%, соответственно.

Исследованием адрено- и симпатолитических свойств гидрохлоридов аминов IV в конечной концентрации 0,05 ммоль/мл по [4] показано, что все они обладают в той или иной степени адренолитической активностью. Исключение составляет гидрохлорид амина IVd, который не обладает вышеуказанным свойством, но проявляет адреносенсибилизирующее действие.

Гидрохлориды аминов IV испытаны на коронарорасширяющую активность. Соединения оказались неактивными.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на силуфоловой пластинке UV-254, проявитель— пары йода. ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, масс-спектры—на приборе МХ-1320 при 60—65 эВ и температуре на 15—20° ниже их температур плавления.

Хлорангидрид 1-изохроманкарбоновой кислоты (I) получен по [5]. выход 85%, т. кип. 115—117°/2 мм, n_D^{20} 1,5578, d_4^{20} 1,2512.

Хлорангидрид 1-изохромануксусной кислоты (II). К раствору 13,7 г (0,07 моля) 1-изохромануксусной кислоты [6] в 100 мл абс. бензола приливают 8,7 г (0,073 моля) хлористого тионила. Кипятят 6—7 ч, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Выход II 12,4 г (82%), т: кип. 110—112°/0,2 мм, n_D^{20} 1,5582, d_4^{20} 1,2327. Найдено %: С 62,50; Н 5,55; Cl 16,08. $C_{11}H_{11}O_2Cl$. Вычислено %: С 62,71; Н 5,26; Cl 16,53. ИК спектр: 1805 cm^{-1} (C=O).

Амиды III получены конденсацией хлорангидридов I, II с соответствующими арилалкиламинами аналогично [1]. Амиды перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают из абс. эфира (табл. 1). Чистота проверена хроматографированием на силуфоловой пластинке в системе бензол—ацетон (5 : 1). ИК спектр III ($m=1$, $C_nH_{2n}=CHCH_2CH_2$), cm^{-1} : 1080, 1115 (СОС цикл.), 1580, 1615 (C=C аром.), 1640—1660 (C=O), 3270—3280 (NH). Масс-спектр III ($m=1$, $C_nH_{2n}=CHCH_2CH_2$) $M^+=309$.

Амины IV. К раствору 0,015 моля АГД в 50 мл абс. эфира медленно прибавляют 0,01 моля амида III в 40 мл абс. ТГФ или бензола. Смесь кипятят 10—12 ч, разлагают 10% раствором едкого натра, осадок отфильтровывают. Отгоняют растворитель, к остатку добавляют соляную кислоту (1:4) до кислой реакции и экстрагируют эфиром. Водный слой подщелачивают раствором едкого натра до щелочной реакции и экстрагируют эфиром. Сушат серноокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 2). ИК спектр IVc, cm^{-1} : 1115—1120

Таблица 1

N-Арилалкиламиды 1-изохроманкарбоновой и 1-изохромануксусной кислот III

ш	C _n H _{2n}	Выход, %	Т. пл., °C (т. кип., °C/мм)	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
				С	Н	N	С	Н	N	
0	CH(CH ₃)CH ₃	84	(210/3)	76,91	7,30	4,38	77,25	7,17	4,38	0,69
0	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂	94	98—99	77,45	7,38	4,47	77,64	7,49	4,53	0,62
1	CH(CH ₃)CH ₂	82	154—156	77,20	7,36	4,51	77,64	7,49	4,53	0,48
1	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂	78	109—110	78,06	7,84	4,21	77,99	7,79	4,33	0,36

Таблица 2

N-Арилалкил-1-изохроманалкиламиды IV

Соединение	ш	C _n H _{2n}	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида, °C	R _f
						С	Н	N	С	Н	N		
IVa	0	CH(CH ₃)CH ₃	52	172—175/1	1,5468	80,98	8,27	4,94	81,10	8,24	4,98	213—214	0,44; 0,52*
IVb	0	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂	68	185—186/1,5	1,5428	81,02	8,52	4,64	81,32	8,53	4,74	185—186	0,29; 0,44
IVc	1	CH(CH ₃)CH ₂	55	194—197/2	1,5641	81,40	8,62	4,68	81,32	8,53	4,74	207—208	0,67; 0,73**
IVd	1	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂	63	210—215/2	1,5815	81,63	8,92	4,53	81,50	8,79	4,53	192—193	0,59; 0,64**

* ТСХ в системе бутанол—уксусная кислота—вода, 10:1:3.

** ТСХ в системе бутанол—уксусная кислота—вода, 5:3:3.

(СОСцикл), 1590—1610 (C = C аром.), 3330—3350 (NH). Масс-спектр $V_{1c} M^+$ 295.

Амин IVd подвергнут препаративному разделению в тонком слое окиси алюминия I степени активности с подвижной фазой эфир—хлороформ—метанол (10:2:0,3). Из 550 мг амина выделено 100 мг одного изомера с R_f 0,43, M^+ 309, т. пл. гидрохлорида 169—170°, другого — 120 мг с R_f 0,67, M^+ 309, т. пл. гидрохлорида 207—208°.

ԻՉՈՔՐՈՄԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

VII. ՈՐՈՇ N-ԱՐԻԼԱԿԻԼՏԵՂԱԿԱԿԱԾ 1-ԻՉՈՔՐՈՄԱՆԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿՆՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Գ. ՍԱՄՈԴՐՈՎԱ, Ա. Ս. ԾԱՏԻՆԻԱՆ, Ժ. Ս. ԶԱՍՏՈՒԿՈՎԱ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

Իզոքրոման-1-կարբոնաթթվի և իզոքրոմանիլ-1-քացախաթթվի ամիդների վերականգնման միջոցով սինթեզված են N-արիլալկիլտեղակալված 1-իզոքրոմանիլալկիլամիններ: Ուսումնասիրված են նրանց կենսաբանական հատկությունները:

ISOCHROMANE DERIVATIVES

VII. SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF SOME N-ARYLALKYLSUBSTITUTED 1-ISOCHROMANYLALKYLAMINES

A. G. SAMODUROVA, A. S. TSATINIAN, Zh. S. ZASTUKHOVA
and E. A. MARKARIAN

N-Arylalkylsubstituted 1-isochromanylalkylamine have been synthesized by reduction of isochroman-1-carboxylic and isochromanyl-1-acetic acid amides. The biological properties of the obtained products have been studied.

Լ Ի Թ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. А. Г. Самодурова, С. О. Варганян, М. Р. Бархударян, Э. А. Арзанунц, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 32, 481 (1979).
2. Р. Р. Сафразбекян, Э. А. Арзанунц, Биол. ж., Армения, 25, (2), 102 (1972).
3. Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Вопр. мед. химии, 16, 623 (1970).
4. О. М. Авакян, Биол. ж. Армения, 21, 8 (1968).
5. А. Л. Минджоян, В. Е. Бадалян, А. Н. Садатиев, А. Г. Самодурова, Арм. хим. ж., 36, 486 (1973).
6. Пат. США, № 3438995 (1969); [С. А., 71, 13126г, (1969)].

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XVIII. СИНТЕЗ НОВЫХ 1-ЦИКЛОГЕКСЕНИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО- β -КАРБОЛИНОВ

С. А. ПОГОСЯН, Л. Л. ОГАНЕСЯН, Э. М. АРЗАНУНЦ и И. С. САРКИСЯН

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

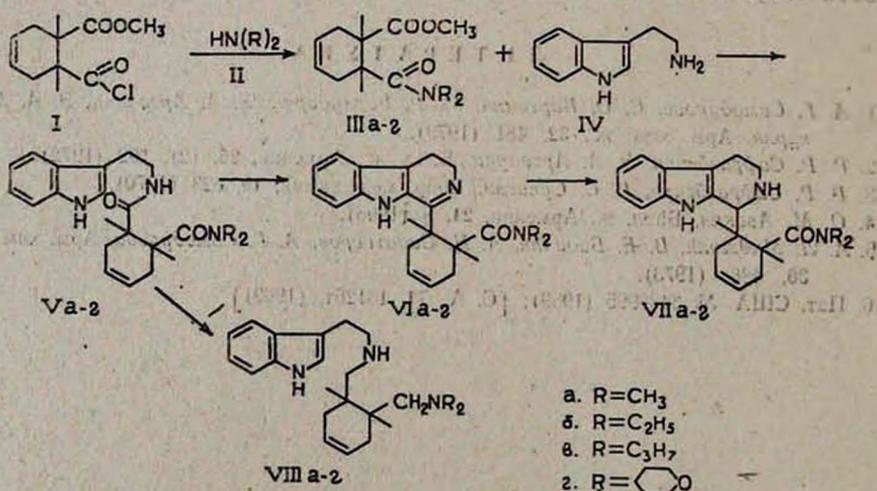
Поступило 26 VII 1983

Циклизацией диамидов V получены производные дигидрокарболинов, переведенные в соответствующие β -карболины VII, имеющие амидную группу в циклогексеновом кольце. Получены также нециклические аналоги—диамины VIII.

Табл. 5, библиографические ссылки 3.

О биологических свойствах β -карболинов с циклогексановыми заместителями в первом положении почти ничего не известно. Нами уже сообщалось о синтезе β -карболинов, содержащих сложноэфирную группу у циклогексенового кольца и их превращении в пентациклические нохимбиноиды [1]. Представлялось интересным заменить сложноэфирную группу на амидную, а также перейти к соответствующим аминам.

При взаимодействии вторичных аминов II с хлорангидридом монометилового эфира Δ^1 -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты в присутствии пиридина образуются амиды III, представляющие собой аморфные вещества и при перегонке изомеризующиеся частично в транс-амиды. Амиды III конденсированы с триптамином при 180—200°. В ИК спектрах образовавшихся диамидов V обнаружены два пика, характерные для двух амидных карбониллов с интервалом от 60 до 75 см^{-1} , один из которых сохраняется в соединении VI после циклизации диамидов V.



Циклизация диамидов V в β -дегидрокарболины VI проведена по Бишлеру-Напиральскому. Восстановлением гидрохлоридов VI избытком боргидрида натрия синтезированы тетрагидро- β -карболины VII, в ИК спектрах которых отсутствуют полосы поглощения $C=N$. Восстановлением диамидов V алюмогидридом лития (АГЛ) получены диамины VIII, родственные по своему строению некоторым биогенным аминам индольного ряда [2, 3]. Строение полученных соединений доказано ИК и ЯМР спектрами, а чистота проверена на пластинках силуфола и окиси алюминия.

Изучена психотропная активность 1-циклогексенил- β -карболинов в экспериментах на беспородных мышах и крысах обоего пола. Соединение VII в ($R = C_3B_7$), введенное крысам в дозах 50 и 100 мг/кг, вызывает повышение тактильной чувствительности, не изменяя существенно температуру и поведение животных. Введенное мышам подкожно в дозе 50 мг/кг за 1 ч до внутрибрюшинной инъекции резерпина (1 мг/кг) соединение противодействует развитию каталептогенного эффекта нейрорелептиха. При введении через 18 ч после резерпина VII не влияет на депримирующие эффекты алкалоида. В условиях введения соединений VII а-в и VIIIг в дозе 50 мг/кг за 1 ч до комбинации резерпина (1,5 мг/кг) с гексеналом (70 мг/кг) отмечено достоверное укорочение сна ($p < 0,05$). Остальные соединения не оказывают существенного влияния на центральную нервную систему животных.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на приборе «Vagian T-60», в качестве стандарта применен тетраметилсилан. ТСХ проводилась на пластинках силуфол UV-254 в системе хлороформ—ацетон (9 : 1, А) и на Al_2O_3 (II ст. активности) в системе хлороформ—ацетон (8 : 2, В).

Диалкиламиды монометилового эфира Δ^4 -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты (III а-г). К 0,8 моля диалкиламина в 70 мл сухого бензола прибавляют 4 мл пиридина и при охлаждении до 10° добавляют по каплям раствор 0,4 моля хлорангидрида монометилового эфира Δ^4 -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты в 50 мл бензола. Смесь оставляют 1 ч при комнатной температуре, далее нагревают 2 ч и после охлаждения добавляют 70 мл воды. Бензольный слой обрабатывают раствором 10% соляной кислоты, водой, 10% раствором едкого натра, водой и высушивают над сернистым натрием. Бензол отгоняют и чистоту остатка проверяют ТСХ (табл. 1).

N-[β -(3-Индоллил)этил]-*N'*-(диалкил)диамины Δ^4 -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты (Va-г). Смесь 0,03 моля IIIа-г и 0,03 моля триптамина IV нагревают при 180 — 200° 6 ч. Остаток растворяют в этилацетате, обрабатывают раствором 10% соляной кислоты, водой, 10% раствором едкого натра, водой и сушат над сернистым натрием. Отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из метилового спирта (табл. 2). ПМР спектр, Va, δ . м. д.: 2,25м (CH_2CH_2), 2,80с ($3H, CH_3$), 2,96с ($3H, CH_3$), 5,78м ($3H, =CH$), 6,8—7,6м ($4H, \text{аром.}$), 8,15с (1H, NH).

Диалкиламиды монометилового эфира Δ^4 -циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты (IIIa-г)

Соедине- ние	R ₂	Выход, %	P _f (система А)	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ч. см ⁻¹
				С	Н	N	С	Н	N	
IIIa	(CH ₃) ₂	42	0,48	62,83	8,32	6,51	62,51	8,05	6,63	1660, 1740
IIIб	(C ₂ H ₅) ₂	40	0,51	65,27	8,78	5,94	65,11	8,31	6,20	1660, 1750
IIIв	(C ₃ H ₇) ₂	58	0,7/0,3	68,01	9,19	5,14	78,41	8,95	4,92	1650, 1740
IIIг		59	0,45	61,66	7,50	5,53	61,89	8,06	6,02	1650, 1750

Диалкиламиды 2[1-(3,4-дигидро-β-карболинил)]- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновой кислоты (VIa-г). К смеси 0,01 моля диамида Va-г в 150 мл бензола прибавляют 15,0 г хлорокиси фосфора и кипятят в токе азота 2 ч. Избыток хлорокиси фосфора и бензол отгоняют, остаток разлагают углекислым натрием, экстрагируют бензолом и осаждают гидрохлорид, который отфильтровывают, растворяют в воде, подщелачивают едким натром, экстрагируют этилацетатом и высушивают над сернокислым натрием. После отгонки растворителя (более половины) остаток перегоняют через колонку с окисью алюминия (80 г), отгоняют растворитель и вещество перекристаллизовывают из эфира (табл. 3).

Диалкиламиды 2-[1-(1,2,3,4-тетрагидро-β-карболинил)]- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновой кислоты (VIIa-г). К 0,01 моля гидрохлорида VIa-г в 200 мл абс. метилового спирта при охлаждении и перемешивании порциями прибавляют 0,08 моля боргидрида натрия. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Избыток боргидрида натрия разлагают ледяной уксусной кислотой и отгоняют метиловый спирт. Остаток экстрагируют этилацетатом и высушивают над сернокислым натрием. После отгонки растворителя образуются кристаллы, которые перекристаллизовывают из эфира (табл. 4). ПМР спектр, VIIa, δ, м. д.; 2,20м (CH₂ CH₂), 2,80с (3H, CH₃), 290с (3H, CH₃), 5,80м (2H, =CH), 6,8—7,2м (4H, аром.).

N-[(2-Диалкиламинометил- Δ^4 -циклогексенил-1)метил]-N[β-(3-индолил)этил]амины (VIIIa-г). К 3,8 г (0,1 моля) АГЛ в 150 мл абс. эфира прибавляют по каплям раствор 0,01 моля диамида Va-г в 50 мл абс. тетрагидрофурана. Смесь нагревают 18 ч. После обычной обработки вещество растворяют в небольшом количестве этилацетата и очищают через колонку с окисью алюминия (80 г) (табл. 5).

Таблица 2

N-[β-(3-Индолил)этил]-N'-(диалкил)диамиды Δ⁴-циклогексен-цис-1,2-дикарбоновой кислоты (Va-г)

Соединение	R ₂	Выход, %	R _f (система А)	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν, см ⁻¹
					С	Н	N	С	Н	N	
Va	(CH ₃) ₂	54	0,78	133—135	70,94	7,06	12,38	70,79	7,37	12,38	1610, 1710, 1780, 3350
Vб	(C ₂ H ₅) ₂	89	0,73	132—134	71,91	8,28	11,15	71,93	7,90	11,45	1640, 1710, 1780, 3350
Vв	(C ₃ H ₇) ₂	85	0,78	142—148	73,01	8,33	10,41	72,91	8,35	10,65	1630, 1700, 1775, 3340
Vг		60	0,76	134—135	69,41	7,05	11,60	69,29	7,08	11,02	1600, 1700, 1780, 3350

Таблица 3

Диалкиламиды 2-[1-(3,4-дигидро-β-карболинил)]-Δ⁴-циклогексен-1-карбоновой кислоты (VIa-г)

Соединение	R ₂	Выход, %	R _f (система В)	Т. пл., °С (гидрохлоридов)	Найдено, %				Вычислено, %				ИК спектр, ν, см ⁻¹
					С	Н	N	Cl	С	Н	N	Cl	
VIa	(CH ₃) ₂	30	0,78	80—81 (188—189)	74,62	7,00	12,65 11,75*	0,56	74,73	7,21	13,08 11,74	9,92	1620, 1690, 1700, 3390
VIб	(C ₂ H ₅) ₂	57	0,80	106—110 (208—212)	76,42	7,88	12,31 10,89*	9,35	76,64	7,73	12,03 10,89	9,20	1610, 1660, 1710, 3400
VIв	(C ₃ H ₇) ₂	48	0,89	111—112 (166—167)	77,12	7,98	11,04 10,30*	8,33	76,39	8,48	11,14 10,20	8,56	1610, 1670, 1700, 3400
VIг		69	0,76	137—138 (229—230)	72,96	7,28	11,84 9,88*	8,30	72,22	6,68	11,57 10,51	8,87	1620, 1660, 1690, 3390

* Приведены данные гидрохлоридов.

Диалкиламиды 2-[1-(1,2,2,4-тетрагидро- β -карболинил)]- Δ^4 -циклогексен-1-карбоновой кислоты (VIIa-г)

Таблица 4

Соединение	R ₂	Выход, %	R ₁ (система B)	Т. пл., °C (гидрохлоридов)	Найдено, %				Вычислено, %				ИК спектр, ν , см ⁻¹
					C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
VIIa	(CH ₃) ₂	81	0,74	140—141 (190—196)	74,81	7,38	13,08 11,33*	9,81	74,53	7,45	13,04 11,74	9,90	1620, 1690, 3360
VIIб	(C ₂ H ₅) ₂	78	0,73	114—115 (260—262)	75,50	7,80	11,48 10,82*	9,15	75,12	8,32	11,95 10,65	9,05	1620, 1700, 3300, 3350
VIIв	(C ₃ H ₇) ₂	95	0,77	142—143 (198—199)	75,57	8,50	11,02 10,10*	8,52	75,98	8,70	11,07 10,10	8,20	1610, 1620, 1670, 3350
VIIг		30	0,81	219—220 (235—236)	71,98	6,90	11,82 9,98	8,50	72,32	7,39	11,50 10,46	8,34	1595, 1630, 1710, 3300

* Приведены анализы гидрохлориды.

N'-(2-Диалкиламинометил- Δ^4 -циклогексенил-1)-метил-N-[β -(3-индолл)этил]амины (VIIIa-г)

Таблица 5

Соединение	R ₂	Выход, %	R ₁ (система B)	Т. пл., °C (оксалатов)	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν , см ⁻¹
					C	H	N	C	H	N	
VIIIa	(CH ₃) ₂	82	0,7	82—83 (96—99)	77,29	8,96	13,46	77,12	9,38	13,50	1640, 3200, 3300—3420
VIIIб	(C ₂ H ₅) ₂	62	0,72/0,36	87—89 (62 с разл.)	78,31	9,62	12,51	77,87	9,88	12,38	1620, 1640, 3200, 3410
V IIIв	(C ₃ H ₇) ₂	77	0,54	83—84 (66—67)	79,76	9,84	11,60	79,29	10,08	11,44	1630, 1590, 3200, 3410
VIIIг		85	0,79	120—121 (92 с разл.)	74,54	8,62	12,44	74,78	8,78	11,69	1590, 1650, 3200—3300

ԻՆԴՈՒԼԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XVIII. ՆՈՐ 1-ՑԻԿԼՈՇԵՔՍԵՆԻԼ-1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԿՏՐՈՆ Զ-ԿԱՐԲՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՆՏԵՐԸ

Ս. Հ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Լ. Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Է. Մ. ԱՐԶԱՆՈՒՆՏ և Ի. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Կենսաբանական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով ըստ Բիշլեր-Նապլերալսկու ռեակցիայի սինթեզված են մի շարք 2-ցիկլոհեքսենիլ-1,2,3,4-տետրահիդրո-β-կարբոլիններ համապատասխան միջանկյալ դիամիդների ցիկլացումով և նատրիումի բորհիդրիդով վերականգնումով:

Δ¹-ցիկլոհեքսեն-ցիս-1,2-դիկարբոնաթթուների դիալկիլ դիամիդների վերականգնումը լիթիումալյումին հիդրիդով բերել է ինդոլի շարքի ամինների առաջացմանը:

INDOLE DERIVATIVES

XVIII. SYNTHESIS OF NEW 1-CYCLOHEXENYL-β-CARBOLINES

S. H. POGHOSSIAN, L. L. HOVHANISSIAN, E. M. ARZANUNTS
and I. S. SARKISSIAN

A series of 1-cyclohexenyl-1,2,3,4-tetrahydro-β-carbolines have been synthesized according to the Bischler-Napleralski reaction by cyclization of the corresponding intermediate diamides and subsequent reduction with sodium borohydride with the purpose of studying their biological properties. Reduction of Δ¹-cyclohexene-*cis*-1,2-bicarboxylic acid dialkyl diamides with lithium aluminum yielded amines of the indole series.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Погосян, А. С. Мелик-Оганджян, Э. В. Казарян, Арм. хим. ж., 37, 453 (1984).
2. J. R. Vane, Brit. J. Pharm. Chemotherapy, 14, 87 (1959).
3. A. B. Lerner, J. D. Case, V. Takahasi, T. H. Lee, W. Mort, J. Am. Chem. Soc., 80, 2587 (1958).

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 503—508 (1984 г)

УДК 547833.3+547.59

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

XXII. СИНТЕЗ 1- и 2-АЛКИЛ-6,7-ДИМЕТОКСИ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО-ИЗОХИНОЛИН-4-СПИРО-4'-ЦИКЛОГЕКСАНОЛОВ

А. А. АГЕКЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

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

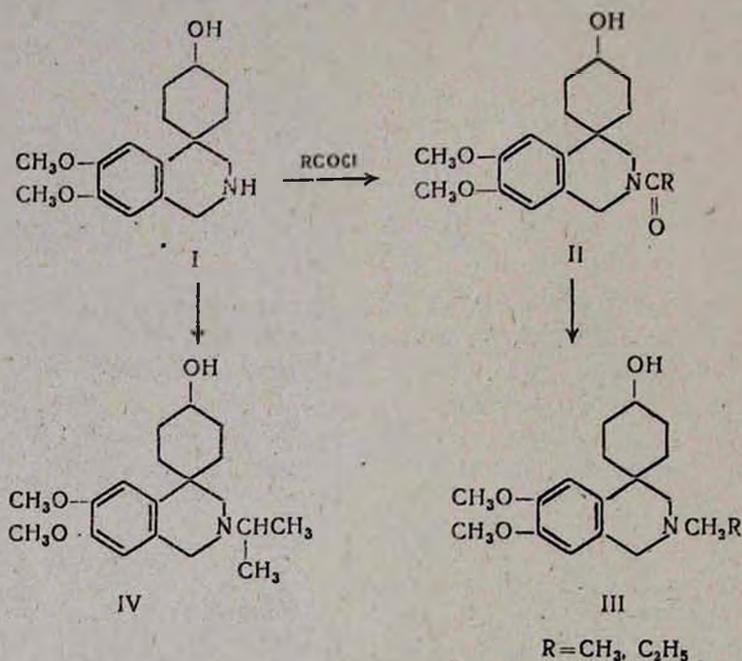
Поступило 6 VII 1983

Взаимодействием 6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-4-спиро-4'-циклогексанола (I) с хлорангидридами уксусной и пропаноной кислот получены амиды II, восстановленные до соответствующих аминов III. Реакцией Бишлера-Напиральского синтезирован дигидропрозохинолин VII, восстановленный до тетрагидропрозохинолина VIII.

Библ. ссылка 5.

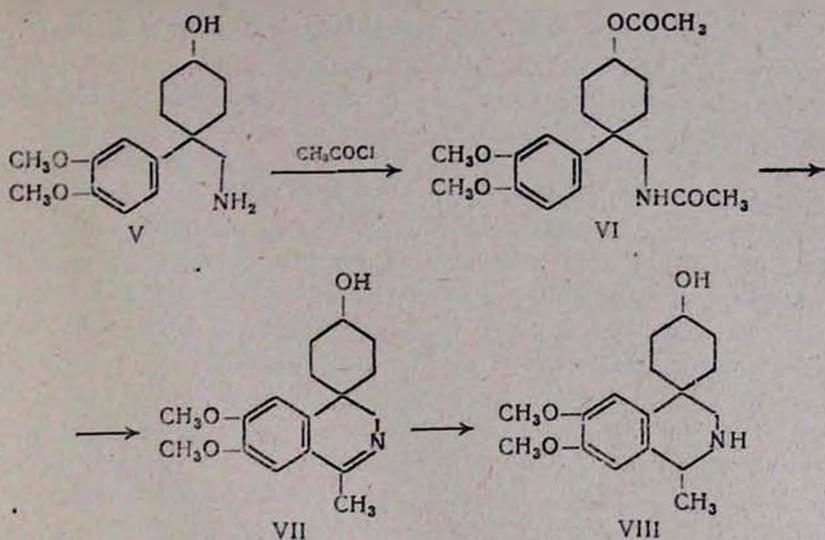
Из проведенных ранее работ известно, что производные тетрагидроизохинолина, содержащие спироциклоалкановые заместители в 4 положении, обладают широким спектром фармакологического действия [1—3].

Продолжая работы в этой области, мы задались целью ввести заместители в положения 1 и 2 гетероциклического кольца, имея в спиро-заместителе гидроксильную группу. Синтез осуществлен на основе ранее полученных 6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-4-спиро-4'-циклогексанола (I) [4] и 4-(3,4-диметокси)фенил-4-аминометилциклогексанола (V) [5].



Изопропильное производное IV получено нагреванием изохинолина I с изопропилбромидом. Этильное и пропильное производные III синтезированы восстановлением амидов II, полученных взаимодействием амина I с хлорангидами уксусной и пропионовой кислот в присутствии пиридина. Синтезированные амины охарактеризованы в виде гидрхлоридов.

С целью синтеза производных тетрагидроизохинолина с метильным заместителем в первом положении взаимодействием амина V с хлористым ацетилом в присутствии пиридина получен амид VI. Циклодегидратацией этого амида выделен дигидроизохинолин VII. Реакцию проводили как с хлорокисью, так и с пятиокисью фосфора, более высокий выход обеспечивает применение пятиокиси фосфора, использование же хлорокиси фосфора приводит к значительному осмолению, и выход целевого продукта не превышает 45%.



Восстановление дигидроизохинолина VII проводили как алюмогидридом лития, так и боргидридом натрия. Максимальный выход обеспечивает первый метод. В результате получен 1-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-4-спиро-4-циклогексанол (VIII).

Испытания коронарорасширяющих и холинолитических свойств гидрохлоридов III, IV, VII, VIII показали, что они проявляют слабую активность, то есть введение гидроксильной группы не привело к эффективным биологически активным соединениям.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках «Silufol», подвижная фаза для всех аминов бутанол—уксусная кислота—вода, 5 : 3 : 3, проявитель—пары йода. ИК спектры снимали в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на спектрометре «Varian T-60» (в качестве стандарта использовался ТМС), масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температуре напуска на 20—30° ниже температуры плавления образцов.

6,7-Диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-4-спиро-4'-циклогексаноламиды уксусной и пропионовой кислот (II). К смеси 0,01 моля изохинолина I и 0,01 моля пиридина в 30 мл бензола прибавляют по каплям 0,01 моля хлорангидрида уксусной (или пропионовой) кислоты в 15 мл бензола, поддерживая температуру 15°, и перемешивают при этой температуре 3 ч. Отфильтровывают гидрохлорид пиридина, фильтрат промывают 5% соляной кислотой до кислой реакции, водой, сушат сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Остаток перегоняют в вакууме.

II. R=CH₃, выход 61%, т. кип. 190—195°/1 мм, R_f 0,51 (бензол—ацетон, 4 : 1). Найдено %: С 67,58; Н 7,67; N 4,12. C₁₈H₂₅NO₄. Вычислено %: С 67,70; Н 7,89; N 4,38. ИК спектр, см⁻¹: 3300 (ОН) 1635 (NC=O).

II. $R = \text{CH}_2\text{CH}_3$, выход 61%, т. кип. 198–200°/1 мм. R_f 0,53 (бензол–ацетон, 4:1). Найдено %: С 68,27; Н 8,01; N 4,28. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_4$. Вычислено %: С 68,46; Н 8,14; N 4,20. ИК спектр, см^{-1} : 3300 (ОН), 1640 (NC=O).

Гидрохлорид N-алкил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-4-спиро-4'-циклогексанолов (III). К 0,03 моля АГЛ в 30 мл абс. эфира прибавляют по каплям 0,015 моля амида II в 15 мл тетрагидрофурана и кипятят 10 ч. После охлаждения и разложения водой фильтруют. Отгоняв растворитель, остаток растворяют в 30 мл эфира и обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода. Выделившиеся гидрохлориды очищают перекристаллизацией из смеси спирт–эфир.

III. $R = \text{CH}_3$, выход 56%, т. пл. 222–224°, R_f 0,57. Найдено %: Cl 10,01; N 3,85. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$. Вычислено %: Cl 10,37; N 4,07. ИК спектр: 3350 см^{-1} (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,95 и 6,75 с (2Н, ароматика), 4,3 с (2Н, NCH_2Ar), 3,9 м (2Н, CHOH), 3,81 и 3,8 с (6Н, $2\text{CH}_2\text{O}$), 3,7 и 3,3 м (4Н, CH_2NCH_2), 2–1,3 м (11Н, циклогексан и CH_3).

III. $R = \text{CH}_2\text{CH}_3$, выход 61%, т. пл. 225–227°; R_f 0,43. Найдено %: Cl 9,75; N 4,15. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$. Вычислено %: Cl 9,68; N 3,94. ИК спектр: 3320 см^{-1} (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 7,0 и 6,7 с (2Н, ароматика), 4,3 с (2Н, NCH_2Ar), 3,9 м (2Н, CHOH), 3,82 и 3,81 с (6Н, $2\text{CH}_2\text{O}$), 3,7–3,1 м (4Н, CH_2NCH_2), 2,2–1,6 (8Н, циклогексана), 1,6–1,6 м (5Н, CH_2CH_3).

Гидрохлорид N-изопропил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-4-спиро-4'-циклогексанола (IV). Смесь 2,8 г (0,01 моля) изохинолина I и 1,8 г (0,015 моля) изопропилбромид в 15 мл спирта нагревают 10 ч при 55°. Отгоняют растворитель, остаток обрабатывают 40% раствором едкого кали, экстрагируют бензолом 2 раза по 30 мл, промывают водой, сушат сернистым натрием, отгоняют растворитель и перегоняют при 178–183°/1 мм. Действием эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид, который очищают 3-кратной перекристаллизацией из смеси спирт–эфир (1:2). Выход 1,1 г (30%), т. пл. 154–156°, R_f 0,48. Найдено %: N 4,08; Cl 9,78. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$. Вычислено %: N 3,93; Cl 9,96. ИК спектр: 3400 см^{-1} (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 7,8 и 6,8 с (2Н, ароматика), 4,38 с (2Н, NCH_2Ar); 4,0 м (2Н, CHOH), 3,9 и 3,87 с (6Н, $2\text{CH}_2\text{O}$); 3,8–3,6 м (3Н, CHNCH_2); 2,2–1,3 (14Н, м. циклогексана и с. CH_2CCH_3).

N,O-Диацетил-4-(3,4-диметокси)фенил-4-аминометилциклогексанол (VI). К смеси 5,3 г (0,02 моля) аминок спирта V и 3,2 г (0,04 моля) пиридина в 40 мл бензола прибавляют по каплям 3,2 г (0,04 моля) хлористого ацетила. Смесь кипятят 5 ч, отфильтровывают гидрохлорид пиридина. Фильтрат промывают 5% соляной кислотой до кислой реакции, водой, сушат сернистым натрием и отгоняют растворитель. Остаток кристаллизуется в эфире. Выход 5,1 г (72%), т. пл. 150–151° (бензол–эфир), R_f 0,42 (бензол–ацетон, 1:1). Найдено %: С 65,08; Н 7,60; N 4,33. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_5$. Вычислено %: С 65,34; Н 7,73; N 4,01. ИК спектр, см^{-1} : 1725 (OC=O), 1680 (NC=O). М 349 (масс-спектрометрически). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,65 (3Н, аром). 5,0–4,5 (2Н CHO и NH), 3,75 (6Н $2\text{CH}_2\text{O}$), 3,3 (2Н NCH_2), 2,0–1,7 (14Н циклогексана и 2CH_3).

1-Метил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин-4-спиро-4'-циклогексанола (VII). А. Смесь 10,5 г (0,03 моля) амида VI и 35 мл хлорокиси фосфора в 100 мл толуола кипятят 3 ч. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в воде и подщелачивают едким кали. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси спирт-бензол, 1 : 1. Выход 3,9 г (45%), т. пл. 221—223°, R, 0,44. Найдено %: С 70,34; Н 7,75; N 4,62. $C_{17}H_{23}NO_3$. Вычислено %: С 70,58; Н 7,97; N 4,84. ИК спектр, cm^{-1} : 3200 (ОН), 1650 (C=N). ПМР спектр, δ , м. д.: 7,0 и 6,9 (2Н ароматич.), 3,9 (6Н $2CH_3O$), 3,8 (2Н СНОН), 3,65 (2Н NCH_2C), 2,4 (3Н CCN_3); 2,0—1,6 (8Н циклогексана). Масс-спектр: M^+ 289, m/e 272 (M-17), 244 (M-45), 230 (M-59), 218 (M-71).

Б. Смесь 7 г (0,02 моля) амида VI и 24 г пятиокси фосфора в 100 мл толуола кипятят 6 ч. Декантируют толуол, остаток растворяют в 30 мл воды и далее обрабатывают как в методе А. Выход 4,5 г (79%), т. пл. 221—223°.

1-Метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-4-спиро-4'-циклогексанола (VIII). А. К 0,76 г (0,02 моля) АГЛ в 30 мл абс. эфира прибавляют по каплям 2,9 г (0,01 моля) дигидроизохинолина VII в 30 мл тетрагидрофурана. Смесь кипятят 18—20 ч. Разлагают водой, отфильтровывают осадок, отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 2,1 г (72%), т. пл. 155—157°, R, 0,51. Найдено %: С 70,48; Н 8,50; N 4,65. $C_{17}H_{25}NO_3$. Вычислено %: С 70,1; Н 8,59; N 4,81. ИК спектр, cm^{-1} : 3280 (ОН); 3200 (NH). Масс-спектр: M^+ 291, m/e 276 (M-15), 262 (M-29), 218 (M-59), 203 (M-88). Т. пл. гидрохлорида 253—255°.

Б. К раствору 1,5 г (0,005 моля) VII в 10 мл метанола при 0° прибавляют 1 г боргидрида натрия, оставляют на ночь при комнатной температуре. После отгонки растворителя к остатку добавляют воду и экстрагируют бензолом (2×15 мл). Экстракт сушат сернистым натрием и отгоняют. Выход 0,8 г (55,1%), т. пл. 155—157°.

ԻԶՈՔԻՆՈՒՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXII. 1- եւ 2-ԱԿԻԼ-6,7-ՊԵՐՔՐՍԻ-1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԶԻՏՐՈՒԹՅՈՒՆՈՒՆԻ-4-ՍՊԻՐՈ-4'-ՅԻԿԼՈՅԵԿՍԱՆՈՒՆԵՐԻ ՍԵՆՅԵԸ

Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ, Լ. Ե. ԳԻՐԶԱՆՈՎ և Է. Ա. ՄԱՐԳՍՐՅԱՆ

6,7-Դիմեթօքսի-1,2,3,4-տետրահիդրօիզօքինոլին-4-սպիրո-4'-ցիկլոհեքսանոլի և քացախաթթվի, պրոպիոնաթթվի ջլորանհիդրիդների փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան ամիդներ, որոնք լիթիումալյումինհիդրիդի միջոցով վերագանգնված են ամինների:

Բիշեր-նապիրալսկոս ռեակցիայով ստացված է դիհիդրոիզօքինոլին, որը վերականգնված է մինչև տետրահիդրօիզօքինոլին:

ISOQUINOLINE DERIVATIVES

XXII. SYNTHESIS OF 1- AND 2-ALKYL-6,7-DIMETHOXY-1,2,3,4-TETRAHYDRO-ISOQUINOLINE-4-SPIRO-4'-CYCLOHEXANOLS

A. A. AGHEKIAN, L. Sh. PIRJANOV and E. A. MARKARJAN

The corresponding amides have been prepared by the interaction of 6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-4-spiro-4'-cyclohexanol with acetic and propionic acid chlorides. The amides thus obtained have been reduced to amines with lithium aluminum hydride.

Dihydroisoquinoline has been obtained by the reaction of Bischler-Napieralski and subsequently reduced to tetrahydroisoquinoline.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Shiral, T. Yashiro, T. Sato, Chem. Pharm. Bull., 17, 8, 1564 (1969).
2. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арутюнян, Арм. хим. ж., 27, 779 (1974).
3. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Васильян, Арм. хим. ж., 28, 829 (1975).
4. А. А. Агекян, Л. Ш. Пирджанов, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 31, 9 (1978).
5. А. А. Агекян, С. В. Восканян, Л. Ш. Пирджанов, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 34, 6 (1981).

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 508—512 (1984 г.)

УДК 678.744+66.022.38: 53

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННОГО ПЕРЛИТОМ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Э. В. ПОКРИКЯН, С. М. АЙРАПЕТЯН, Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 III 1984

Исследованы физико-механические свойства материалов на основе полимеризационно наполненного перлитом поливинилацетата в зависимости от метода наполнения, гранулометрического состава наполнителя и структурирующих добавок.

Табл. 4, библиограф. ссылок 7.

Поливинилацетат (ПВА) широко используется в виде водных дисперсий в качестве клея [1], однако из-за низкой температуры стеклования он не нашел применения как пластик. По патентным данным, ПВА может использоваться в композициях с неорганическими наполнителями [2, 3]. В смеси со вспученным перлитовым песком и триметилолмеламином (модификатор) ПВА предложен в качестве легкого, пористого термоизоляционного материала [4]. Изготовление пресс-материалов на основе указанной смеси затруднено из-за выделения воды в процессе термообработки.

Ранее нами была разработана методика полимеризационного наполнения ПВА перлитовым песком [5], позволяющая получать порошкообразные композиты с широким интервалом соотношений полимер-наполнитель. Исследования показали, что материалы, полученные горячим прессованием наполненных пресс-порошков, полученных указанным методом, имеют приемлемые для конструкционных материалов физико-механические свойства, причем эти показатели выше, чем у материалов из пресс-порошков того же состава, полученных механическим смешением перлитового песка и поливинилацетатных готовых дисперсий (табл. 1). Это объясняется более равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице при полимеризационном наполнении.

Таблица 1

Некоторые физико-механические свойства материалов, полученных из ПВА (50 масс. %) - перлитовых (50 масс. %) композитов, наполненных разными методами

Метод наполнения	Прочность на изгиб, кг/см ²	Предельный угол изгиба, град	Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²	Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	Теплостойкость по Вика, °С
Полимеризационное наполнение	410	10	5,9	12,8	47
Механическое смешение дисперсии и наполнителя	200	8	2,8	—	53

Известно, что полимеры, полученные в присутствии неионогенных эмульгаторов, имеют более высокие физико-механические показатели, чем полученные в присутствии ионогенных. Такая же картина наблюдается и в случае материалов на основе полимеризационно наполненного перлитом ПВА (табл. 2), причем в данном случае это может быть обусловлено как пластифицирующим действием олеата натрия (ионогенный эмульгатор), так и возможностью вхождения поливинилового спирта (неионогенный защитный коллоид) в состав полимера путем акта передачи цепи с частичным структурированием [6].

Таблица 2

Некоторые физико-механические свойства материалов на основе ПВА-перлитовых композитов, полученных полимеризационным наполнением в присутствии разных эмульгаторов

Соотношение ПВА : перлит, масс. %	Эмульгатор	Прочность на изгиб, кг/см ²	Предельный угол изгиба, град	Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²	Твердость по Бринеллю, кг/мм ²
25 : 75	олеат Na	9	—	1,7	5,5
то же	ПВС	116	8,5	2,5	8,9
35 : 65	олеат Na	98	12,0	6,1	9,2
то же	ПВС	327	9,0	6,1	18,1
50 : 50	олеат Na	107	21,0	3,0	13,6
то же	ПВС	410	10,0	5,9	12,8
60 : 40	ПВС	311	21,0	3,2	17,3

Из табл. 2 видно также, что оптимальным соотношением ПВА-перлит является 35—50 : 65—50.

На физико-механические свойства пресс-материалов слабо влияет гранулометрический состав используемого при полимеризационном наполнении перлитового песка, при этом некоторое повышение свойств материалов наблюдается при уменьшении размеров частиц наполнителя (табл. 3).

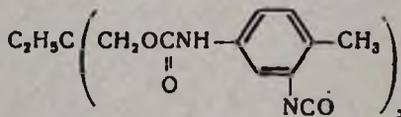
Таблица 3
Зависимость физико-механических свойств пресс-материалов от гранулометрического состава вспученного перлитового песка. Состав компонента 50ПВА — 50 перлит

Размер частиц перлита, мм	Прочность на изгиб, кг/см ²	Предельный угол изгиба, град	Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²	Теплостойкость по Вика, °С
—50	485	12	4,9	42
50—75	482	12	4,0	38
80—100	460	16	4,3	40
150—200	395	15	3,8	39

Дальнейшего улучшения свойств материалов на основе наполненного ПВА можно добиться путем структурирования полимера в процессе прессования или в готовом материале. Как известно, ПВА трудно поддается структурированию. Наши попытки осуществить структурирование наполненного материала радиационным методом не увенчались успехом; увеличение дозы радиации (Co^{60}) до 22 Мрад на воздухе и в атмосфере азота не влияло ни на растворимость, ни на физико-механические свойства.

Сшивку удается проводить добавлением к пресс-материалу перекиси бензоила [7], однако при этом резко падают физико-механические свойства из-за появления микродефектов (трещин и пустот) вследствие выделения легколетучих и газообразных продуктов.

Положительные результаты были получены при использовании в качестве модификатора



Модифицирование указанным триизоцианатом значительно повышает физико-механические показатели пресс-материалов. Исследования показали, что роль триизоцианата сводится не только к созданию собственной сетки, но и к вовлечению в трехмерную структуру основного полимерного связующего—ПВА на 40—60% (судя по растворимости). Такой эффект можно объяснить наличием в композите поливинилового спирта (табл. 4).

Физико-механические свойства пресс-материалов на основе наполненного перлитом ПВА, модифицированного триизоцианатом

Состав композита		Прочность на изгиб, кг/см ²	Предельный угол изгиба, град	Удельная ударная вязкость, кг-см/см ²	Твердость по Бриггелю, кг/мм ²	Теплостойкость по Вика, °С
ПВА	35,0					
перлит	65,0	370	10	5,5	12	59
триизоцианат	6,7					
ПВА	35,0					
перлит	65,0	445	9	6,8	26	80
триизоцианат	13,4					
ПВА	50,0					
перлит	50,0	833	12	7,8	22	74
триизоцианат	20,0					

Экспериментальная часть

Полимеризационное наполнение ПВА вспученным перлитовым песком в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта проводили по ранее описанной методике [5]. Полимеризационное наполнение с использованием олеата натрия в качестве эмульгатора осуществляли аналогично с заменой поливинилового спирта тем же количеством олеата натрия.

Наполнение ПВА вспученным перлитовым песком из готовой дисперсии. В реактор загружали 10 масс. ч. аппретированного хлорсиланами перлитового песка, добавляли 20 масс. ч. воды и перемешивали до получения равномерной суспензии. Затем медленно добавляли в условиях перемешивания 75 масс. ч. 13,3% заранее приготовленной водной дисперсии ПВА (готовили по ранее описанной для полимеризационного наполнения рецептуре без перлита). В суспензии доля ПВА составляет 10 масс. ч. После часового перемешивания добавляли коагулянт (40 мл 10% водного раствора хлористого натрия), перемешивали еще 20 мин, фильтровали и сушили готовый композит при 54° и 12 тор.

Пресс-материал готовили следующим образом. В предварительно нагретую до 140° пресс-форму загружали пресс-порошок, создавали давление 100 кг/см² и выдерживали при этих условиях 30 мин. Затем температуру понижали до 50° и вынимали из пресс-формы готовый материал.

Испытания на физико-механические свойства проведены в СПКБ Ереванского политехнического института по соответствующим ГОСТ.

ՊԵՐԼԻՏՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻՈՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԼՑՈՆՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ
ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊԱՏՐԱՍՏՎԱԾ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Վ. ՓՈՔՐԻԿՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են փրեցված պերլիտի փոշով պոլիմերիզացիոն եղանակով լցոնված պոլիվինիլացետատի հիման վրա պատրաստված նյութերի մի շարք ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունների կախվածությունը լցոնման եղանակից, օգտագործվող էմուլգատորի տեսակից, պերլիտի մանրահատիկությունից և մոդիֆիկատորի բնույթից:

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF MATERIALS
PREPARED ON THE BASIS OF POLYVINYLACETATE
IMPREGNATED WITH PERLITE

E. V. POKRIKIAN, S. M. AYRAPETIAN, L. A. AKOPIAN and S. G. MATSOYAN

Certain physico-mechanical properties of materials prepared on the basis of polyvinylacetate dilled by a polymerization method with perlite powder, depending of the filling technique, the kind of the emulsifier used, the perticle size of the perlite powder and the nature of the modifier have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 202.
2. Пат. Австрия № 174468; С. А. 47, 5660 (1953).
3. Пат. ГДР № 102612; РЖХим, 20С680 (1974).
4. Авт. свид. СССР № 532594. Бюлл. изобр. № 39 (1976).
5. Л. А. Акопян, Э. В. Покрикян, С. М. Айрапетян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 754 (1982).
6. F. D. Hartley, J. Polymer. Sci., 34, 397 (1959).
7. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, М.-Л., 1960, т. 1, стр. 258.

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 512—517 (1984 г.)

УДК 615.462 : 615.451.35/0,3 : 617

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ
МАСЛОРАСТВОРИМЫЕ ПРЕПАРАТЫ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ф. Л. САРҚИСЯН, С. А. ҚАРАПЕТЯН և Э. С. ГАБРИЕЛЯН

Ереванский медицинский институт

Поступило 22 VII 1983

Получены гомогенные эмульсии с облепиховым маслом, прополисом, цереброзидом и жирорастворимыми витаминами. На их основе получены биосовместимые самоклеющиеся полимерные пленки направленного действия.

Библ. ссылок 11.

Ранее нами была получена самоклеющаяся, двухслойная, гидрофобная полимерная пленка, которая при контакте с живой тканью с гидрофильной стороны прочно приклеивается к ней и хорошо фиксируется на поверхности раны или поврежденного участка [1, 2]. Технология получения пленки позволяла вводить в ее гидрофильный слой водорастворимые препараты. При попытке введения в состав пленок маслорастворимых препаратов возник ряд затруднений. В пленках, отлитых из водно-полимерных растворов лекарственных веществ, последние распределялись неравномерно, и пленки имели слабую клеящую способность. В дальнейшем пленки готовились из тонкодисперсных водно-эмульсионных растворов этих препаратов. Поскольку эти пленки предназначались для применения в медицине, то трудность приготовления таких эмульсий, кроме правильного выбора полимерных материалов, заключалась и в подборе биосовместимых, нетоксичных эмульгаторов, круг которых весьма ограничен. Эмульгаторы выбирались на основании гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) [4, 5]. Испытывались в основном пеноногенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [6—10]. Готовили ряд эмульсий данного масла с разными парами эмульгаторов в/м и м/в с известными ГЛБ, учитывая, что для получения стабильных эмульсионных систем типа масло—вода значение критического ГЛБ (ГЛБмасла) должно быть в пределах 6—13 [3].

Поскольку пленки разрабатывались на длительный срок хранения (не менее 2 лет), важным являлось также применение стабилизаторов (консервантов) для лекарств и масел, задерживающих рост плесневых грибов, свето- и термораспад препаратов.

В состав вводили следующие стабилизаторы: метабисульфит, тиосульфат, бисульфат, сульфат, пиросульфат натрия и калия, лимонную кислоту, метиловый эфир *n*-оксибензойной кислоты, α -токоферол и др.

В качестве пролонгирующего полимера для лекарств в состав гидрофильного слоя вводили поливинилпирролидон (ПВП), смесь пролонгирующих полимеров различного характера и с разной молекулярной массой—частично омыленный поливинилацетат марки «Солвар», полиэтиленгликоли различной молекулярной массы (ПЭГ), оксиэтилированные производные сорбитана и высших жирных кислот (твинны) и другие. Указанные полимеры, вступая в комплексообразование с вводимыми в состав пленки веществами, также стабилизировали их как в эмульсии, так и в пленке.

Экспериментальная часть

Методика приготовления эмульсий, содержащих маслорастворимые вещества

В стеклянный сосуд для эмульгирования отвешивали маслорастворимые препараты, эмульгаторы, пластификатор, стабилизатор и заранее приготовленный водный раствор биосовместимого полимера. Смесь нагревали на водяной бане до 70° и перемешивали с помощью мешалки 15 мин при скорости перемешивания 150—200 об/мин, затем удаляли во-

длую баню и продолжали перемешивать еще 15 мин с той же скоростью до полного охлаждения смеси.

Составы для эмульсий готовили по следующим прописям.

1. Составы, содержащие облепиховое масло и другие маслорастворимые препараты

Состав № 1. 0,5 г облепихового масла с 0,5 г ПВП хорошо перетирается, добавляется 0,15 г твина-80 (или твин-20, ОС-20, тритон X-100), 0,15 г моностеарата глицерина, 2 капли моноэтаноламина. Смесь перемешивается и после добавления 30 мл раствора «Солвара» эмульгируется.

Состав № 2. 0,05 г витамина В₂ растворяется в 1 мл дистиллированной воды, добавляется 1 мл 6% раствора витамина В₁, 1 мл 5% раствора витамина В₆ и 0,5 г облепихового масла, хорошо перемешивается. К этой смеси добавляется 0,5 г ПВП и растирается. Добавляется 0,05 г тиосульфата натрия, 0,15 г тритона X-100 (или твин-20, ОС-20, твин-80), 0,15 г моностеарата глицерина, 2 капли моноэтаноламина и все это хорошо перемешивается. Добавляется 30 мл раствора «Солвара» и смесь эмульгируется.

Состав № 3. К 0,5 г облепихового масла добавляется и хорошо растирается 0,5 г ПВП, затем добавляется 0,5 мл дистиллированной воды, 1 мл витамина А (100000 МЕ), 0,15 г моностеарата глицерина, 0,1 г витамина Е, 0,15 г твина-80 (или твин-20, ОС-20, тритон X-100), 2 капли моноэтаноламина. Все перемешивается и добавляется 30 мл «Солвара» с дальнейшим эмульгированием.

2. Составы, содержащие прополис, цереброзиды

Цереброзиды для опытов были выделены из бычьего мозга методом Вейса [11], а также применялись препараты фирмы «Мегк».

Экстракт прополиса получали по следующей методике. Свежий прополис в количестве 20 г мелко нарезали и добавляли к нему 100 мл 96° этилового спирта. Экстрагировали при 20° в течение 10 дней, встряхивая содержимое каждый день в течение 5—10 мин. Полученный экстракт фильтровали, в течение 2 суток фильтрат держали при температуре—3°, затем декантировали и верхний слой оставляли в течение 2 суток при —3°. Стеклянную чашу заливали экстрактом и при комнатной температуре (20°) проводили упаривание растворителя в вакууме. Маслянистый остаток применяли для приготовления эмульсии вышеописанным методом.

Состав № 4. 0,8 г прополиса, 0,96 г твина-80 (или твин-20), 4,8 мл дьюпонола и 0,8 г ПВП растирается до получения гомогенной массы, затем добавляется 0,8 мл дистиллированной воды, 30 мл «Солвара» и проводится эмульгирование.

Состав № 5. 0,8 г прополиса растирается с 0,8 г ПВП. Добавляется 0,96 г твина-80 и 4,8 мл дьюпонола, перемешивается, добавляется 0,05 г метабисульфита, 2 капли моноэтаноламина и 0,8 мл дистиллированной воды. После перемешивания вводится 100000 МЕ витамина А

и 0,1 г витамина Е, добавляется 30 мл «Солвара» и смесь эмульгируется.

Состав № 6. 0,8 г прополиса и 0,8 г ПВП растираются. Добавляются эмульгаторы—0,96 г твина-80 и 4,8 мл дьюпонола. После тщательного перемешивания добавляется 0,8 мл дистиллированной воды, 0,6 г моноэтаноламина, 0,001 г метилпарабена, смесь вновь перемешивается. После добавления 30 мл раствора «Солвара» полученная смесь эмульгируется.

Состав № 7. С 0,3 г церезида растирается с 0,3 г ПВП. Добавляются эмульгаторы—0,6 г твина-80 и 1,8 мл дьюпонола, 0,3 мл дистиллированной воды, смесь перемешивается. К полученной смеси добавляется 30 мл «Солвара» и проводится эмульгирование.

Обсуждение результатов

С целью проверки гомогенности и стабильности полученных эмульсий проводили визуальные наблюдения (кремаж, коалесценция) на 1, 3, 7 день приготовления эмульсий. У нерасслоившихся эмульсий определяли степень дисперсности с помощью микроскопа с окуляр-микрометром. Была определена также абсолютная кинематическая вязкость этих эмульсий на вискозиметре типа ВЗ-4 (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика эмульсий облепихового масла в зависимости от природы эмульгатора

Эмульгаторы		Число ГЛБ	Моностеарат глицерина		
химическое название	торговая марка		критический ГЛБ	степень дисперсности, мк	вязкость, сСт
Оксиэтилированный монолаурат ангидросорбита	твин-20	16,7	11,1	0,43	1865
	твин-21	13,3			
оксиэтилированный моностеарат ангидросорбита	твин-60	14,9	—	—	—
оксиэтилированный моноолеат ангидросорбита	твин-61	9,6	—	—	—
оксиэтилированный тристеарат ангидросорбита	твин-65	10,5	—	—	—
оксиэтилированный моноолеат ангидросорбита	твин-80	15,0	10,25	0,07	1810
оксиэтилированный <i>n</i> -октилфенол	тритон X-100	12,8	9,15	0,19	1810
оксиэтилированный лауриловый спирт	брий-35	16,9	—	—	—
оксиэтилированный жирный спирт (цетиловый)		15,7	—	—	—
« <i>n</i> =20	ОС-20	13,4	9,45	0,43	1784
лаурилсульфат натрия	дьюпонол	40,0	—	—	—

Все перечисленные гидрофильные эмульгаторы сочетались в паре с гидрофобным эмульгатором—глицеринмоностеаратом с ГЛБ-5,5 и цетиловым спиртом с ГЛБ-5. Составы с цетиловым спиртом быстро расслои-

лись, следовательно, данные сочетания эмульгаторов не пригодны для получения стойких гомогенных эмульсий. Лучшие результаты были получены при сочетании тех же эмульгаторов с глицеринмоностеаратом. Сочетание эмульгаторов твин-20, твин-80, тритон X-100 и ОС-20 с глицеринмоностеаратом привело к диспергированию масел в водном растворе «Солвара» так, что получалась стойкая гомогенная эмульсия с критическим ГЛБ масла в пределах 9,5—11. Критические ГЛБ находили расчетным путем [4].

При сравнительном анализе полученных нерасслоившихся эмульсий наиболее стойкой и гомогенной для облепихового масла оказалась эмульсия на основе твина-20 и твина-80 с глицеринмоностеаратом.

В случае двух других исследованных маслорастворимых веществ—прополиса и церроброзиды—хорошие результаты были получены при сочетании твина-80 или твина-20 с Na-лаурилсульфатом. При длительном хранении (в течение месяца) полученных эмульсий не наблюдалось икремажа, ни коалесценции.

Как видно из табл. 1, вязкости полученных эмульсий с маслорастворимыми препаратами находятся в пределах 1750—1870 сСт, что близко к вязкости раствора «Солвара», используемого для отлития гидрофильного слоя пленки. Таким образом обеспечиваются оптимальные условия отлития и необходимая клейкость пленки.

Двухслойные биосовместимые пленки получали по методике [1].

В полученных пленках было подсчитано содержание масел и витаминов на см². Данные занесены в табл. 2.

Таблица 2

Количество масел и витаминов на см² пленок

Пленки, содержащие	Количество масла, мг	Количество витаминов, мг
I. облепиховое масло		
а) состав № 1	0,25	
б) состав № 2	0,16	В ₁ — 0,016 В ₂ — 0,016 В ₆ — 0,02
в) состав № 3	0,15	Е — 0,034 А — 34МЕ алоз — 0,015
II. прополис		
а) состав № 4	0,27	
б) состав № 5	0,27	Е — 0,034 А — 34МЕ алоз — 0,015
в) состав № 6	0,27	мопостаноламин — 0,41
III. церроброзид		
состав № 7	0,12	

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.138.2.547

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ 3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА С МЕТАЛЛАМИ РАЗНЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ

Н. М. АРАКЕЛЯН, К. С. МАРГАРЯН, С. А. ПАПАЯН и С. А. САРГИСЯН

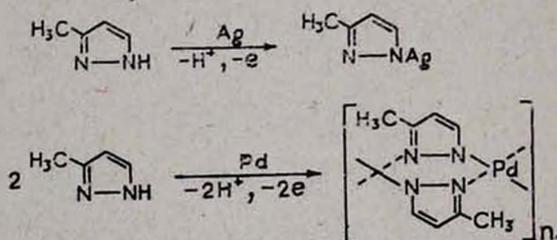
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VI 1983

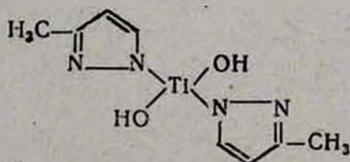
Ранее нами было показано, что электрохимическим методом можно синтезировать пиразольные полихелаты различных металлов [1, 2] и 3(5)-метилпиразолат одновалентной меди [3].

В настоящей работе приводятся результаты электрохимических реакций 3(5)-метилпиразола с разными металлами (Ag, Pd, Ti) в органических растворителях.

При контролируемой анодной плотности тока анод растворяется с образованием катионов металла, которые в межэлектродном пространстве соединяются с анионами исходного соединения, образованными на катоде. Получение металлокомплекса в межэлектродном пространстве доказано экспериментально с помощью электролизера с диафрагмой. Продукт осаждался у диафрагмы в катодной камере, а на катоде выделялся водород.



Титан в химических соединениях в основном четырехвалентен и в спиртовых средах растворяется в виде Ti^{4+} [4]. В условиях электролиза в присутствии исходного лиганда в метанольном растворе в результате электрохимической реакции, по-видимому, получается неустойчивый диметокси бис[3(5)-метилпиразолил-1]титан, который имеет темно-серый цвет и при контакте с воздухом гидролизуется, превращаясь в продукт светло-желтого цвета, соответствующий дигидрокси-бис[3(5)-метилпиразолил-1]титану.



Экспериментальная часть

В электролитическую ячейку емкостью 45 мл помещался раствор, содержащий 3(5)-метилпиразол (0,012 моля), и электролит NaCl (0,002 моля). В ячейку опускался электродный пакет из металла (Ag, Pd, Ti). После включения постоянного электрического тока плотностью $1,0 \text{ A/dm}^2$, начиналось образование продукта реакции в виде порошка, который осаждался на дне ванны. Процесс проводился при комнатной температуре, количество электричества 0,32 А. ч. Продукт фильтровался, промывался растворителем и высушивался. Из примененных растворителей (метанол, этанол, пиридин, ацетонитрил, ДМСО) реакция идет только в метаноле и этаноле, однако наиболее удобным оказался метанол, где выходы получаются выше.

3(5)-Метилпиразолат серебра, светло-серого цвета. Выход по веществу 30%. Найдено %: С 25,6; Н 2,7; N 15,0; Ag 58,0. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{Ag}$. Вычислено %: С 25,4; Н 2,6; N 14,8; Ag 57,07.

3(5)-Метилпиразольный полихелат палладия, кремового цвета. Выход по веществу 75%. Найдено %: С 36,8; Н 3,8; N 20,0; Pd 39,0. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Pd}$. Вычислено %: С 36,2; Н 3,7; N 20,9; Pd 39,4.

Дигидрокси-бис[3(5)-метилпиразолил-1]титан, светло-желтого цвета. Выход по веществу 62%. Найдено %: С 19,1; Н 4,2; N 22,36; Ti 18,96. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ti}$. Вычислено %: С 19,08; Н 4,3; N 22,63; Ti 19,63. ИК спектры сняты на приборе UR-10. В ИК спектрах конечных продуктов не обнаружено поглощения в области 3200 см^{-1} ((NH), которое наблюдается в кольце исходного пиразола. Обнаружены области поглощения 3120, 3140 (CH), 1500, 1490 см^{-1} (C=N). В ИК спектрах титанового соединения наблюдается также широкая область поглощения $3100\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$, которая специфична для OH группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Аракелян, С. А. Папаян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян *Арм. хим. ж.*, 35, 406 (1982).
2. Н. М. Аракелян, С. А. Папаян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян, *Электрохимия*, 19, 940 (1983).
3. Н. М. Аракелян, С. А. Папоян, С. Е. Исабекян, *Арм. хим. ж.*, 35, 202 (1982).
4. Л. Е. Цыганкова, В. И. Вигдорович, Т. В. Корнеева, Е. К. Оше, *Электрохимия*, 19, 109 (1983).

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИБУТИЛФОСФИНА С ФЕНИЛАЛЛЕНОМ

Г. Ц. ГАСПАРЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН, Т. А. АБРАМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

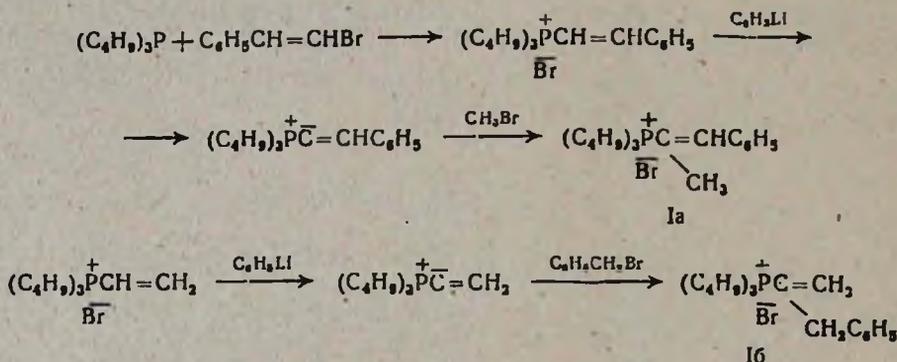
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XI 1983

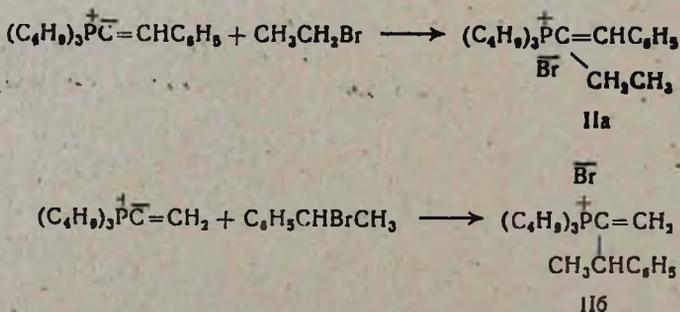
Ранее нами были описаны аддукты третичных фосфинов с ацетиленовыми соединениями [1, 2].

В настоящей работе найдено, что фенилаллен при 70° образует с трибутилфосфином 1 : 1 аддукт, который, как и в случае аддуктов с ацетиленами, легко реагирует с электрофилами—бромистоводородной кислотой, бромистыми метилом и аллилом, приводя к образованию в каждом случае смеси двух четвертичных фосфониевых солей. В УФ спектре аддукта отсутствует поглощение, характерное для биполярных соединений. Молекулярный вес, определенный спектрометрически, равен 318.

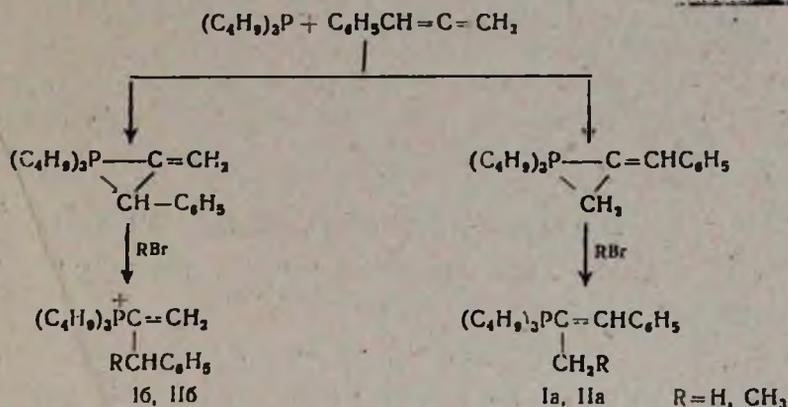
Смесь солей, полученных из аддукта и бромистого водорода, была разделена на пластинке. При этом были выделены и идентифицированы встречным синтезом бромистые соли трибутил- α -метилстирил- (Ia) и α -бензилвинилфосфония (Iб). Встречный синтез проведен по схеме:



В случае взаимодействия аддукта с бромистым метилом полученные бромистые соли трибутил- α -этилетирал- (IIa) и α -метил- β -метил(фенилэтил)фосфония (IIб) разделены на колонке и идентифицированы встречным синтезом по схеме:



На основании приведенных данных можно заключить, что полученный аддукт является смесью двух трехчленных гетероциклических фосфоранов.



Экспериментальная часть

Взаимодействие трибутилфосфина с фенилалленом. К 5,9 г (0,029 моля) трибутилфосфина, нагретого до 70°, добавили 3,4 г (0,029 моля) фенилаллена, и смесь нагревали при той же температуре 4ч. После отгонки непрореагировавших трибутилфосфина и фенилаллена под вакуумом осталось 5,1 г (55%) 1:1 аддукта трибутилфосфина с фенилалленом. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1595, 3030, 3065, 3090.

Взаимодействие с бромистоводородной кислотой. К раствору 4,5 г (0,014 моля) аддукта в 10 мл эфира добавили 4,3 мл 40% водного раствора НВг. Эфирный слой отделили, остаток экстрагировали хлороформом. Хлороформный слой высушили и перегнали. После удаления хлороформа остаток тщательно промыли эфиром и высушили под вакуумом. Получили 2,5 г (45%) смеси солей Ia и Ib. Найдено %: $\overline{B\Gamma}$ 20,72. $C_{21}H_{36}PB\Gamma$. Вычислено %: $\overline{B\Gamma}$ 20,05. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600, 3030, 3070. ТСХ, силуфол, *изо*-бутиловый спирт : вода : уксусная кислота—4 : 1 : 2. R_f 0,76 и 0,47, что совпадает с R_f Ia и Ib, полученных встречным синтезом.

Взаимодействие с бромистым метилом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 2,6 г (0,081 моля) аддукта и 9 г (0,095 моля) бромистого метила получили 1 г смеси солей IIa и IIб с R_f 0,8 и 0,74 в системе вода : гептан : уксусная кислота : бутиловый спирт—1 : 1 : 2 : 5 (ТСХ). Найдено %: С 64,42; Н 9,03; $\overline{B\Gamma}$ 19,87. $C_{22}H_{38}PB\Gamma$. Вычислено %: С 63,92; Н 9,20; $\overline{B\Gamma}$ 19,37. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590, 1620, 3030, 3065. Соли разделили на колонке диаметром 40 мм, наполненной силикагелем марки Л 100/160, элюент—бутиловый спирт : уксусная кислота : гептан : вода—5 : 2 : 1 : 1. Из 1 г смеси солей выделили 0,5 г соли IIб с R_f 0,74 и 0,2 г соли IIа с R_f 0,8, что совпадает с R_f специально синтезированных образцов.

Взаимодействие с бромистым аллилом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 1,4 г (0,004 моля) аддукта и 0,4 г (0,044 моля) бромистого аллила получили 0,5 г (28%) бромаллилата аддукта. Найдено %: $\overline{B\Gamma}$ 17,74. $C_{24}H_{40}PB\Gamma$. Вычислено %: $\overline{B\Gamma}$ 18,22. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1595, 1640, 3030, 3065.

1. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).
 2. Г. Ц. Гаспарян, Г. Г. Минасян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 36, 456 (1983).

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 522—525 (1984 г.)

УДК 547—471,1

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ
 XXI. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА НИТРИЛОМ
 КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

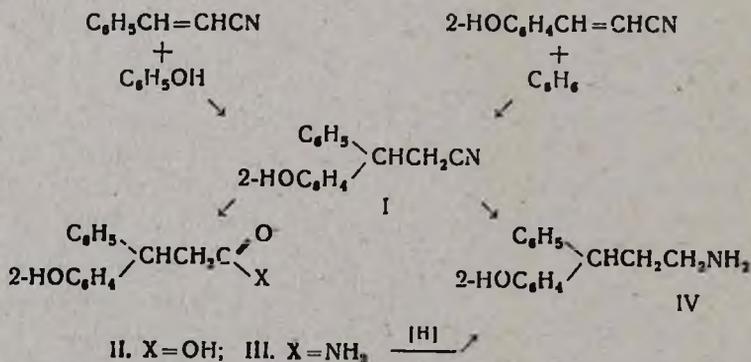
Э. Л. АСОЯН, Р. С. БАЛАЯН и Э. А. МАРҚАРЯН

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

Поступило 2 III 1983

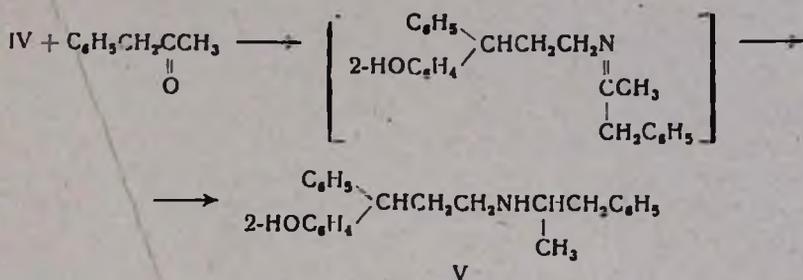
В продолжение исследований по алкилированию фенолов электрофильными олефинами [1—3] изучено взаимодействие нитрила коричной кислоты с фенолом в присутствии треххлористого алюминия.

Использование стехиометрических количеств катализатора [1—3] в данном случае неэффективно, однако применение 3-кратного избытка треххлористого алюминия, согласно [4], приводит с хорошим выходом к нитрилу I. Предполагалось, что, как и в предыдущих работах [3, 5], алкилирование произойдет в орто-положение к оксигруппе. Подтверждением явилась идентификация продукта омыления нитрила I сравнением с известным образцом—3-о-гидроксибензил-3-фенилпропионовой кислотой [3, 5].



Таким образом, орто-ориентирующее влияние гидроксильной группы при алкилировании электрофильными олефинами носит общий характер. Восстановлением нитрила I как алюмогидридом лития, так и над никелем Ренея получен 3-о-гидроксибензил-3-фенилпропиламин (IV). Последний получен также восстановлением амида III, синтезированного пропуская аммиака через бензольный раствор хлорангидрида кислоты II. Идентичность соединений, полученных этими способами, уста-

получена ТСХ. Из амина IV через соответствующее основание Шиффа получен известный своей высокой активностью 3-о-гидроксифенил-3-фенил-N-(2-фенилпропил)пропиламин (V), идентифицированный в виде гидрохлорида. Восстановление основания Шиффа проводилось алюмогидридом лития или боргидридом натрия. Идентичность аминов, полученных обоими путями, подтверждена сравнением с известным образцом [3, 6].



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ проводилась на пластинках «Silufol», проявитель—пары йода.

Нитрил 3-о-гидроксифенил-3-фенилпропионовой кислоты (I). А. К раствору 45 г (0,3 моля) AlCl_3 в 200 мл нитробензола добавляют 9,4 г (0,1 моля) фенола при 20° и перемешивают 20—25 мин, после чего прикапывают 12,9 г (0,1 моля) нитрила коричной кислоты при $20\text{--}25^\circ$. Смесь нагревают 12—13 ч при 70° , затем охлаждают льдом и разлагают 50 г толченого льда, перемешивают 30 мин, прибавляют 200 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты до растворения образовавшегося осадка. Водный слой экстрагируют 2—3 раза эфиром по 100 мл. Растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при $196\text{--}200^\circ/2\text{--}3$ мм. Выход 9,7 г (41%). R_f 0,84 (бензол—ацетон, 7 : 4).

Б. К раствору 45 г (0,3 моля) AlCl_3 в 150 мл нитробензола при $20\text{--}25^\circ$ прибавляют 14,5 г (0,1 моля) нитрила о-оксикоричной кислоты в 50 мл бензола. Смесь нагревают 10—12 ч при 70° и затем обрабатывают аналогично А. Выход 7,2 г (31%), т. кип. $196\text{--}200^\circ/2\text{--}3$ мм. Найдено %: С 80,80; Н 5,70; N 5,90. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено %: С 80,71; Н 5,82; N 6,27. ИКС, ν , см^{-1} : 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3000—3500 (ОН). R_f 0,83 (система А).

3-о-Гидроксифенил-3-фенилпропионовая кислота (II). Смесь 6 г (0,026 моля) нитрила I, 3,2 г (0,08 моля) NaOH в 18 мл воды кипятят при 100° 8—10 ч до получения гомогенного раствора. По охлаждении прибавляют 30—40 мл воды и экстрагируют эфиром. Осаждают кислоту II из водного раствора разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Выделившееся маслообразное вещество кристаллизуют из бензола. Выход 5,7 г (90%), т. пл. $95\text{--}96^\circ$ (из бензола) [3, 5]. R_f 0,57 (бензол—ацетон, 1 : 1).

Амид 3-о-гидроксифенил-3-фенилпропионовой кислоты (III). Смесь 4,5 г (0,018 моля) кислоты II, 2 мл хлористого тионила и 100 мл бензола кипятят 6 ч, отгоняют растворитель и остаток хлористого тионила. Оставшийся хлорангидрид растворяют в 100 мл бензола и при охлаждении пропускают аммиак до насыщения. Полученный осадок отфильтровывают и на фильтре промывают водой. Выход 4 г (89%), т. пл. 119—120° (из бензола). Найдено %: С 74,50; Н 6,38; N 5,81. $C_{15}H_{15}NO_2$. Вычислено %: С 74,68; Н 6,22; N 5,80. ИКС, ν , cm^{-1} : 1650 (C=O амид.), 3000—3500 (ОН, NH ассоц.). R_f 0,4 (бензол—ацетон, 7:3).

3-о-Гидроксифенил-3-фенилпропиламин (IV). А. К раствору 5 г (0,021 моля) пиптрила I в 100 мл абс. эфира прибавляют раствор 2,3 г (0,06 моля) алюмогидрида лития в 100 мл абс. эфира. Смесь нагревают 9—10 ч, затем при охлаждении разлагают 10 мл воды. Осадок на фильтре промывают эфиром, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход маслообразного продукта 3 г (60%), т. кип. 218—220°/2 мм. R_f 0,77 (бензол—ацетон, 7:4). Т. пл. гидрохлорида 260—262° (из ацетона).

Б. Смесь из 7 г (0,031) пиптрила I, 4 г никеля Ренея, 150 мл метилового спирта, насыщенного аммиаком, нагревают при 100° под давлением водорода в 120 ат в автоклаве 12—13 ч. После фильтрования катализатора и отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 3 г (42%), т. кип. 217—220°/2 мм. R_f 0,77. Т. пл. гидрохлорида 260—262° (из ацетона).

В. Смесь из 3 г (0,012 моля) амида III в 100 мл абс. эфира, 1,4 г 0,036 моля) алюмогидрида лития в 100 мл абсолютного эфира нагревают 10—12 ч. Обработка аналогична А. Выход 1,6 г (76%), т. кип. 218—220°/2 мм. Найдено %: С 79,18; Н 7,80; N 6,5. $C_{15}H_{17}NO$. Вычислено %: С 79,29; Н 7,56; N 6,12. ИКС, ν , cm^{-1} : 3150—3450 (NH, ОН ассоц.). R_f 0,77. Т. пл. гидрохлорида 260—262° (из ацетона).

Гидрохлорид 3-о-гидроксифенил-3-фенил-N-(2-фенилизопропил)пропиламина (V). Раствор 1,6 г (0,007 моля) IV, 0,9 г (0,007 моля) фенилщетона в 100 мл бензола кипятят с водоотделителем 6—7 ч, отгоняют растворитель и оставшееся основание Шиффа восстанавливают.

А. Смесь 1 г (0,003 моля) основания Шиффа в 50 мл абс. эфира и 0,5 г (0,01 моля) алюмогидрида лития в 100 мл абс. эфира нагревают 10—12 ч, разлагают 10 мл воды. Осадок на фильтре промывают эфиром, отгоняют растворитель, а оставшееся маслообразное основание переводят в гидрохлорид. Выход 0,6 г (60%), т. пл. 250—252° [3, 6].

Б. К раствору 1 г (0,003 моля) основания Шиффа в 100 мл метилового спирта присыпают при охлаждении 0,5 г (0,01 моля) боргидрида натрия при 4—5°, затем смесь перемешивают при комнатной температуре 8—9 ч. Отгоняют растворитель, к остатку добавляют 10—15 мл воды, экстрагируют эфиром. Оставшееся после отгонки растворителя маслообразное основание переводят в гидрохлорид. Выход 0,55 г (55%), т. пл. 250—252°.

1. А. Л. Миджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатикян, Арм. хим. ж., 24, 791 (1971).
2. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатикян, Арм. хим. ж., 29, 37 (1976).
3. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Арм. хим. ж., 32, 673 (1979).
4. А. Д. Гребенюк, В. М. Виноградова, ЖОрХ, 9, 85 (1973).
5. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Авт. свид. СССР № 572045 (1977), Бюлл. изобр. № 4 (1979); Англ. пат. 1532191 (1979); Франц. пат. 2377994 (1979).
6. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Авт. свид. СССР № 696009 (1979), Бюлл. изобр. № 41 (1979); Англ. пат. 1541197 (1979); Франц. пат. 2381021 (1981).

Армянский химический журнал, т. 57, № 8, стр. 525—527 (1984 г.)

УДК 531.10+661.494

ВЛИЯНИЕ ВСПУЧЕННОГО ПЕРЛИТА НА РАСПАД ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Э. В. ПОКРИКЯН, И. С. ЦАТУРЯН, С. М. АИРАПЕТЯН, Л. А. АКОПЯН
и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 III 1984

Полимеризационное наполнение полимеров—удобный метод получения наполненных композитов с равномерным распределением наполнителя в полимере. Ранее нами было сообщено о полимеризационном наполнении поливинилацетата (ПВА) вспученным перлитом в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта (ПВС) [1, 2]. Для контролируемого проведения полимеризационного наполнения необходимо выяснение закономерностей процесса, в частности, влияния наполнителя на скорость отдельных актов полимеризации и на молекулярную массу наполненного полимера.

Настоящая статья посвящена изучению влияния аппретированного вспученного перлитового песка на распад инициатора полимеризации—персульфата калия (ПК). Показано, что аппретированный триметилхлорсиланом перлитовый песок существенно не влияет на скорость распада ПК, причем гранулометрический состав перлитового песка в интервале размеров частиц $50 \div 125$ мкм не играет роли (рис., кр. 2,3) (размельчение в указанных пределах из-за вспученности перлита не приводит к резкому увеличению удельной поверхности) и поэтому дальнейшие исследования проводились с одной фракцией наполнителя размером 50 мкм.

Как отмечалось выше, полимеризационное наполнение ПВА проводилось с использованием в качестве эмульгатора ПВС. В литературе имеются противоречивые данные по влиянию ПВС на распад ПК. В сообщениях [3, 4] показано, что ПВС ускоряет распад ПК, причем концентрация ПВС входит в общее уравнение в степени 0,5. Позже авторы

работы [5] приводят аналогичную цепную схему взаимодействия ПК с ПВС. Согласно другим авторам, изучившим реакцию спектрофотометрически с использованием дифенилпикрилгидразида, ПВС не влияет на распад ПК [6].

Результаты наших экспериментов показали, что в условиях полимеризационного наполнения в присутствии ПВС скорость распада ПК также возрастает (кр. 4); при добавлении стабильного радикала (СР) — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидилоксила — кинетика распада ПК описывается кривой (кр. 5), начальный участок которой по наклону ближе к кинетической кривой распада ПК в отсутствие ПВС, а второй участок симбиотен кривой распада ПК в присутствии ПВС. В присутствии СР его реакция с ПК преобладает над реакцией ПК+ПВС, и ПК распадается со скоростью, близкой к скорости распада в отсутствие ПВС. По израсходованию СР начинает доминировать цепная реакция ПК+ПВС, и скорость распада ПК возрастает, приближаясь к скорости распада в присутствии ПВС.

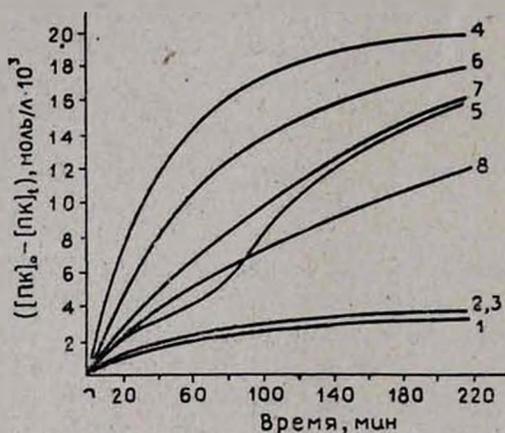
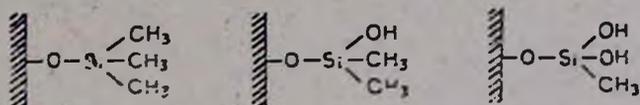


Рис. Кинетические кривые распада персульфата калия в водном растворе: 1 — в отсутствие ПВС и перлита, 2, 3 — в присутствии перлитового песка размером частиц — 50 и 100–125 мкм, аппретированных $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, 4 — в присутствии ПВС. 5 — в присутствии ПВС с добавкой стабильного радикала, 6 — в присутствии ПВС и перлитового песка, аппретированного $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, 7, 8 — то же, аппреты $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ и Cl_3SiCH_3 , соответственно; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,021$ моль/л, $[\text{ПВС}] = 0,26$ моль/л, $[\text{СР}] = 0,0055$ моль/л, количество перлита 142,8 г/л, температура 60°C.

Интересно отметить, что в присутствии ПВС аппретированный перлитовый песок приводит к снижению скорости распада ПК (кр. 6). Наблюдаемое явление может быть обусловлено уменьшением гомогенной концентрации ПВС вследствие его адсорбции на поверхности аппретированного перлита, т. е. частичной гетерогенизацией. В пользу такого объяснения говорит усиление замедляющего действия перлитового песка при использовании в качестве аппретов $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ и Cl_3SiCH_3 (кр. 7,8) вместо $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ (кр. 6), когда на приобретенной органической поверхности перлита возможно образование гидроксильных

групп (за счет гидролиза атомов хлора, не участвовавших в образовании связи с перлитом),



дополнительно способствующих адсорбции ПВС путем образования водородных связей:

Экспериментальная часть

Аппретирование вспученного перлитового песка проводили по ранее описанной методике [1].

Кинетику распада ПК (3-кратно перекристаллизованного [7]) исследовали методом йодометрического титрования [8]. Условия проведения экспериментов приводятся под рисунком.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, Э. В. Покрикян, С. М. Айрапетян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 754 (1982).
2. Л. А. Акопян, Э. В. Покрикян, А. Е. Сардарян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян, С. М. Айрапетян, Арм. хим. ж., 36, 262 (1983).
3. Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, Л. А. Варданян, Арм. хим. ж., 20, 338 (1967).
4. А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 43, 32 (1966).
5. Y. Jochito, N. Jasuko, S. Ichiro, J. Polym. Sci., Polym. chim. Ed., 12, 1829 (1974); РЖХим., 4С235 (1975).
6. A. S. Dupp, C. J. Tonge, Nuova chim., 49, 77 (1973).
7. А. М. Торонцева, В. М. Белгородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 83.
8. С. А. Маширо, М. А. Шапино, Аналитическая химия, Изд. «Высшая школа», М., 1963, стр. 288.

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 527—530 (1984 г.)

УДК 547.94

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

Х. ГИДРИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУГАПАВИНА

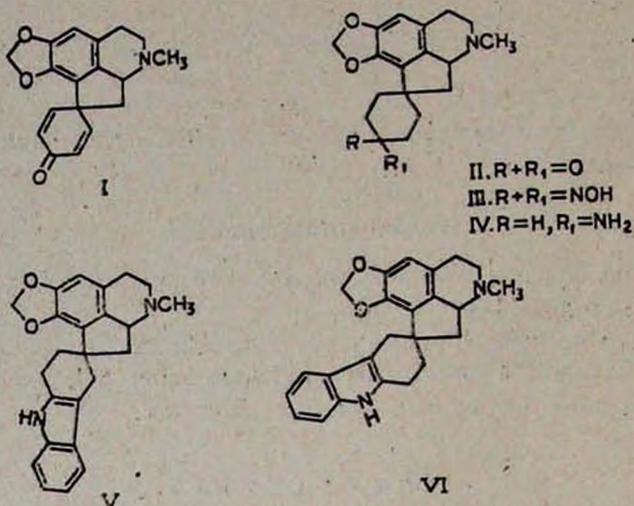
В. А. МНАЦАКАНЯН и М. А. МАНУШАКЯН

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

Поступило 3 VIII 1983

Алкалоид проапорфинового типа—фугапавин (I) [1, 2] (синоним — мекамбрин) [3], одно из главных оснований мака легучего, обладает антинаркотической активностью и относительно высокой токсичностью

[4]. С целью понижения токсичности и изучения биологической активности нами получены гидрированные производные этого алкалоида II—VI.



Ранее было показано, что гидрирование фугапавина (I) над палладием на угле приводит к тетрагидрофугапавину II [5]. Исходя из последнего нами получен оксим III, восстановление которого боргидридом натрия привело к амину IV. Конденсацией тетрагидрофугапавина (II) с фенилгидразином получена почти с количественным выходом примерно равная смесь двух изомерных карбазольных соединений V и VI. Образование V и VI однозначно доказано методами ПМР и масс-спектрографии, однако имеющиеся данные не позволяют однозначно отнести синтезированные изомеры к конкретным структурам V и VI.

Исследование соединений II—VI в отделе биологии ИТОХ АН АрмССР показало, что гидрирование I приводит к понижению токсичности (в 2—5 раз), появлению слабой антикоразоловой активности, потенцирующего влияния на действие резерпина (у соединений II и III) и проводниковой анестезии (у соединений II и IV).

Экспериментальная часть

Температуру плавления определяли на микронагревательном столике Боэциус. ИК спектры снимали на приборе UR-20 в $CHCl_3$, спектры ПМР—на приборе «Varian 60—A» в $CDCl_3$, масс-спектры—на приборе MX-1320. ТСХ проводили на незакрепленном слое Al_2O_3 II ст. активности (по Брокману) в системе растворителей $CHCl_3$ —EtOH 25 : 2, проявление—парами йода. Фугапавин получили обработкой мака летучего, собранного в Севанском районе в фазе цветения.

Тетрагидрофугапавин (II) получили по [5] с выходом 99%, т. пл. 144—146°. Найдено %: С 72,62; Н 7,01; N 5,10. М 299 (масс-спектрометрически). $C_{18}H_{21}NO_3$. Вычислено %: С 72,21; Н 7,07; N 4,67. М 299,35. ИК спектр, ν, cm^{-1} : 1710 (C=O); ПМР спектр, $\delta, m. d.$: 6,45 с (1H), 5,82 м (2H), 2,42 с (3H), 3,50—1,50 (15H). R_f 0,75.

Добавлением к 10% спиртовому раствору II последовательно конц. H_2SO_4 до pH 4—3, затем эфира получена сернокислая соль с т. пл. 207—209°.

Оксим тетрагидрофугапаина (III). К 1,2 г (0,004 моля) II и 0,46 г (0,0065 моля) солянокислого гидроксилamina в 15 мл этанола и 5 мл воды прибавили 0,6 г (0,15 моля) едкого натра. Смесь кипятили с обратным холодильником 20 мин, растворитель отогнали при пониженном давлении, остаток разбавили 50 мл воды и экстрагировали $CHCl_3$. Хлороформный раствор сушили Na_2SO_4 и растворитель отогнали. Остаток перекристаллизовали из смеси $CHCl_3$ -эфир (3 : 1). Получили 1,1 г (87%) III с т. пл. 220—222°. Найдено %: С 68,55; Н 6,69; N 9,26. M 314 (масс-спектрометрически). $C_{18}H_{22}N_2O_3$. Вычислено %: С 68,76; Н 7,05; N 8,91. M 314,37. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3200—3400 (ОН). R_f 0,25.

При добавлении к 5% спиртовому раствору III насыщенного спиртового раствора шавелевой кислоты до pH 4 выпал кристаллический оксалат, т. пл. 219° (с разл.) (из смеси спирт-эфир, 4 : 1).

Амин IV. К раствору 0,94 г (0,003 моля) III в 30 мл метанола прибавили 2,5 г (0,065 моля) $NaBH_4$. Смесь перемешивали 3 ч, оставили на ночь, разбавили 100 мл воды, упарили до объема 50 мл (при пониженном давлении) и экстрагировали $CHCl_3$. Хлороформный раствор сушили Na_2SO_4 , хлороформ отогнали. Остаток растворили в 20 мл хлороформа и хроматографировали на колонке с Al_2O_3 (50 г, II ст. активности). Колонку элюировали смесью $CHCl_3$ -EtOH 30 : 1. Фракции, содержащие одно вещество с R_f 0,18, объединили, упарили. Получили 0,36 г (40%) IV в виде светло-кремового аморфного порошка. Найдено %: С 72,22; Н 8,14; N 8,89. $C_{18}H_{24}N_2O_2$. Вычислено %: С 71,96; Н 8,05; N 9,32. M 300,39. Масс-спектр, m/z (% относительной интенсивности): 300 (65), 299 (100), ($M^+ - H$), 285 (15), ($M^+ - CH_3$), 283 (15) ($M^+ - NH_3$), 257 (52) [$M^+ - N(CH_3)CH_2$], 240 (45) [283 - $N(CH_3)CH_2$], 203 (40).

При добавлении к спиртовому раствору IV эфирного раствора HCl выпадает легко растворимый в воде аморфный гидрохлорид.

Конденсация II с фенилгидразином. К раствору 2,09 г (0,007 моля) II в 7 мл ледяной $AsOH$ прибавили 0,84 г (0,007 моля) фенилгидразина. Смесь кипятили 1 ч, охладили, разбавили 200 мл воды, подщелочили 8% раствором $NaOH$ и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор сушили Na_2SO_4 , эфир отогнали, остаток растворили в 10 мл хлороформа и хроматографировали на колонке Al_2O_3 (100 г), элюируя хлороформом. Получили 1,22 г (47%) вещества с R_f 0,70 и 1,28 г (49%) вещества с R_f 0,45.

Вещество с R_f 0,70, т. пл. 146—148° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{25} = -113,6^\circ \pm 1$ (с 5,1; $CHCl_3$). Найдено %: С 77,75; Н 6,20; N 7,11. $C_{24}H_{24}N_4O_2$. Вычислено %: С 77,39; Н 6,49; N 7,52. M 372,45. ПМР спектр, δ , м. д.: 8,4 с (1H), 7,5—6,9 ш. м. (4H), 6,5 с (1H), 5,8 с (2H), 2,5 с (3H). Масс-спектр, m/z (% относительной интенсивности): 372 (100) (M^+), 329 (50) [$M^+ - N(CH_3)CH_2$], 228 (25), 203 (20), 186 (15), 143 (20). Гидрохлорид, полученный прибавлением к спиртовому раствору вещества эфирного

раствора HCl, т. пл. 232—235° (из смеси спирт-эфир, 2:1). Найдено %: Cl 9,1. C₂₄H₂₅ClN₂O₂. Вычислено %: Cl 8,7.

Вещество с R, 0,45, т. пл. 264—267° (из CH₃OH), $[\alpha]_D^{21} = -112,4^\circ \pm 2$ (с 5,0: CHCl₃). Найдено %: C 77,07; H 6,21; N 7,85. ПМР спектр, δ , м. д.: 7,90 с (1H), 7,4—6,8 ш. м. (4H), 6,4 с (1H), 5,7 с (2H), 2,3 с (3H). Масс-спектр, m/z (% относительной интенсивности): 372 (100) (M⁺), 329 (40), 228 (20), 203 (40), 186 (15), 143 (15). Растворимую в воде сернокислую соль получили прибавлением к раствору вещества в смеси спирт-эфир (1:1) конц. H₂SO₄ до pH 4—3, т. пл. 200° (с разл.).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ю. Юнцов, В. А. Мнацаканяна, С. Т. Акрамов, ДАН Узб.ССР, № 7, 43 (1961).
2. В. А. Мнацаканян, А. Р. Мкртчян, Арм. хим. ж., 19, 466 (1966).
3. J. Slavik, Z. Slavikova, Coll., 28, 1720 (1963).
4. С. Ф. Фахрутдинов, М. К. Камбаров, в сб. «Фармакология алкалоидов», Изд. АН Уз. ССР, Ташкент, 1962, стр. 29.
5. T. Nakasato, Sh. Asada, Yakugaku Zasshi, 86, 1205, 1966; [С. А., 66, 65671 (1967)].

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 530—531 (1984 г.)

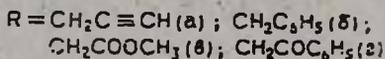
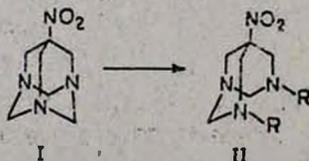
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.859.5.07(088.8)

РАСКРЫТИЕ КОЛЬЦА 1,3,5-ТРИАЗАДАМАНТАНА АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ

Известно, что 7-нитро-1,3,5-триазаадамантан (I) с йодистыми алкилами образует соответствующие йодаalkилаты [1—3].

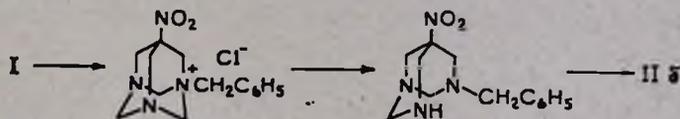
Нами установлено, что при взаимодействии I в водно-щелочной среде с соединениями, содержащими в α -положении к галоиду кетонную, сложноэфирную, фенильную группы или тройную углерод-углеродную связь, имеет место раскрытие кольца 1,3,5-триазаадамантана с образованием соответствующего 3,7-диалкильного производного 1,3,7-триазабицикло[3.3.1]нонана.



Реакция проведена в смеси диоксан-вода (3:1) в присутствии NaHCO₃ при 70—80° в течение 4—8 ч с постепенным добавлением ал-

килгалогенида к I (соотношение 2 : 1) до исчезновения последнего (ТСХ контроль). Получены: IIа, выход 68,5%, т. пл. 98—99° (этанол), R_f 0,62 [силуфол, пропанол-вода, 7 : 3, (A)]; IIб, выход 59,7%, т. пл. 125—126° (этанол), R_f 0,65 (A); IIв, выход 69,6%, т. пл. дигидрохлорида 170—171° (с разл., абс. этанол), R_f 0,65 (A); IIг, выход 62,9%, т. пл. 157—158° (этанол-вода, 1 : 2), R_f 0,75 (A).

При кипячении раствора I с бензилхлоридом в соотношении 1 : 1 в сухом хлороформе в течение 15 ч выпадает хлоробензилат I—соединение III, выход 48,3%, т. пл. 272—273° (с разл.), R_f 0,35 (A). Последнее в водно-щелочной среде при комнатной температуре в течение 1 ч образует 3-бензил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло[3.3.1]нонан (IV), выход 69,6%, т. пл. 70—71° (этанол-вода, 1 : 2), R_f 0,6 (A), превращающийся в IIб под действием 1 моля бензилхлорида при нагревании в течение 4 ч при 80° в диоксане в присутствии триэтиламина.



Данные элементного анализа соответствуют вычисленным значениям. В масс-спектрах IIа-г, IV имеются пики молекулярных ионов. В ИК спектрах в соответствии с характером использованного алкилгалогенида, кроме поглощения нитрогрупп (1540 см^{-1}), имеются поглощения в областях соответствующих $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ аром. (IIб, г, IV — 1600 см^{-1}), $\text{C}\equiv\text{CH}$ связям (IIа — $2110, 3290\text{ см}^{-1}$), $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной (IIв — 1740 см^{-1}), кетонной (IIг — 1680 см^{-1}) и NH группе (IV — 3310 см^{-1}). ПМР спектры, δ , м. д.: IIа (CDCl_3) — 2,57—4,0 м (14H, CH_2), 2,33 с (2H, $\equiv\text{CH}$); IIб (CDCl_3) — 7,33 с (10H, C_6H_5), 2,33—4,7 м (14H, CH_2); IIг (CDCl_3) — 7,7 с (10H, C_6H_5), 2,67—4,13 м (14H, CH_2); IV (CD_2Cl_2) — 7,2 с (5H, C_6H_5), 2,5—4,0 м (13H, CH_2 , NH).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. И. Кузнецов, О. Т. Бурделев, Б. В. Унковский. Химия и химическая технология, Тр. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1972, стр. 163.
2. M. Safai, V. Galik, Z. Kafka, S. Landa, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 2179 (1975).
3. V. Galik, Z. Kafka, L. Vodička, Sb. VSCHT Praze, D36, 109 (1977).

Ц. Е. АГАДЖАНЯН,
Г. Г. МИНАСЯН,
Р. А. МОВСЕСЯН

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

Поступило 10 V 1984

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 542.952/954

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *m*-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДА
С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ВИНИЛОВЫМИ
МОНОМЕРАМИ

А. А. ДУРГАРЯН и А. С. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Исследования катионной сополимеризации *m*-нитробензальдегида (*m*-НБА) со стиролом, α -метил и α ,*n*-диметилстиролами показали, что *m*-НБА—активный мономер, и его содержание в сополимере может быть до 67%. Поскольку шитые сополимеры стирола, содержащие нитрогруппу, являются сырьем для получения анионитов с аминогруппой, и учитывая труднодоступность нитростирола, нами получены нерастворимые полимеры, содержащие нитрогруппу, сополимеризацией *m*-НБА с полифункциональными соединениями.

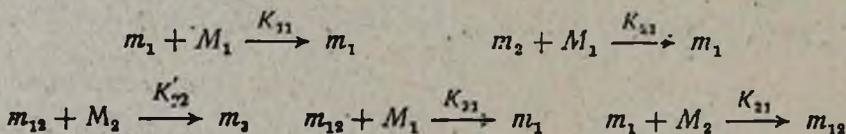
В качестве сополимера использованы *n*-диизопропенилбензол и его смесь со стиролом, а также смесь дивинил- и этилвинилбензолов. Соплимеризация *m*-НБА с *n*-диизопропенилбензолом проведена в толуоле и в хлорбензоле при 0 и 20° под действием эфирата фтористого бора. Для получения растворимых полимеров реакция остановлена при относительно малом проценте превращения. Во всех случаях получен растворимый полимер с характеристической вязкостью 0,05—0,09 дл/г. Для определения констант сополимеризации использовано следующее уравнение состава сополимера:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r_1' + 2S)(2r_1S + 1)}{2(r_2' + S)}$$

где

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad r_2 = \frac{K_{21}}{K_{22}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Это уравнение соответствует следующей схеме роста цепи:



в том случае, когда мономер M_1 имеет две независимые реакционно-способные группы (*n*-диизопропенилбензол) с равной реакционной способностью. Определены $r_1=0,4$ и $r_2=4,0$, равные в случае α -метилстирола 0,25 и 0,40 при 25. Эти данные показывают, что *m*-НБА активнее *n*-диизопропенилбензола.

Исследована также сополимеризация этих мономеров при высоких процентах превращения. В этом случае получают нерастворимые по-

лимеры с высокими выходами при содержании альдегида в смеси мономеров ниже 45 мол.%. С повышением количества альдегида в смеси мономеров количество сшитого полимера уменьшается. Замена толуола на хлорбензол не влияет на выход сшитого полимера, снижение температуры реакции от 20 до 0° благоприятствует его образованию.

Таким образом, при сополимеризации *m*-НБА с *n*-диизопропенилбензолом можно получить сшитый полимер с содержанием *m*-НБА до 40 мол.% с высоким выходом. Исследована также сополимеризация *m*-НБА со смесью дивинилбензолов (30%) и с этилстиролами в толуоле при 0 и 20°. Во всех случаях получены растворимые полимеры с характерической вязкостью 0,06—0,08 дЛ/г. Аналогичные данные получены при сополимеризации тройной смеси: *m*-НБА, диизопропенилбензол, стирол, если количество первого в реакционной смеси выше 65 мол.%, а количество *n*-диизопропенилбензола ниже 10 мол.%. Только в том случае, когда количество *m*-НБА составляет 74 мол.%, стирола 13 мол.%, *n*-диизопропенилбензола 13 мол.%, образуется малое количество сшитого полимера.

Определены обменная емкость сшитого восстановленного полимера, содержащего 6,8% азота—2,12 мг. экв/г по 0,1 N HCl, химическая стойкость—88,2% и насыпной вес—0,42 г/мл.

Табл. 5, библиографических ссылок 10.

Поступило 1 IV 1982

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 1226—84 Деп.

от 2 марта 1984 г.

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 533 (1984) г.

УДК 547.833

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

XXIV. СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1- И 2-АРИЛАЛКЕНИЛ-6,7-ДИМЕТОКСИ-4,4-ДИЭТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОХИНОЛИНА И ИХ НЕЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

Г. К. АЙРАПЕТЯН, А. С. АВЕТИСЯН, Э. А. МАРҚАРЯН и А. В. ПОГОСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна

АН Армянской ССР, Ереван

Осуществлен синтез гидрированных производных изохинолина с арилалкенильными заместителями в положениях 1 и 2 двумя этильными заместителями в положении 4. Получены также соответствующие нециклические аналоги 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов—N-замещенные арилалкениламины. Для синтеза целевых продуктов было применено избирательное восстановление амидной и иминной групп, сопряженных с углерод-углеродной двойной связью алюмогидридом лития и гидридом алюминия. Изучены адрено-симпатолитические свойства полученных соединений.

Табл. 3, библиографических ссылок 8.

Поступило 24 II 1984

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 3943—84 Деп.

от 14 июня 1984 г.

Խ Ր ՈՒ Ե Կ Ս.

ՄՆԵՐԵԼԵԿՏԱՆ ՏԱՍԻԵՐԵՔՆԵՐՈՐԴ ՀԱՄԱԳՈՒՄԱՐԸ

Այս տարվա փետրվարի 8-ին լրացավ ռուս աշխարհահռչակ գիտնական Դմիտրի Իվանովիչ Մենդելևեի ծննդյան 150-ամյակը։ Սովետական միության գիտնականները, ամբողջ առաջադեմ մարդկությունը մեծ շուքով նշեցին մեծագույն գիտնական-էնցիկլոպեդիստի, տեսական և կիրառական քիմիայի միջաբն ուղղությունների հիմնադրի, էլեմենտների պարբերական համակարգի հայտնաբերողի հոբելյանը։

Այդ փառապանծ տարելիցին էր նվիրված ընդհանուր և կիրառական քիմիայի Մենդելևեյան XIII համագումարը, որի հանդիսավոր բացումը տեղի ունեցավ Լենինգրադում մայիսի 22-ին։

Հոբելյանին նվիրված ներկա համագումարը բացեց ՍՍՀՄ ԳԱ փոխ-պրեզիդենտ, ակադեմիկոս Յու. Ա. Օվչիննիկովը։ Նա նշեց Դ. Ի. Մենդելևեի անդնահատելի դերը գիտության, արդյունաբերության, գյուղատնտեսության, մշակութային և ժողովրդական կրթության զարգացման գործում։ Այդ թեմաներով կարգազավեցին մի շարք հետաքրքիր զեկուցումներ։ 2000-ից ավելի պատգամավորներից բացի, համագումարին մասնակցում էին արտասահմանյան բազմաթիվ հյուրեր, գիտնականներ և պետական գործիչներ։

ՍՄԿԿ Լենինգրադի մարզկոմի քարտուղար Լ. Ն. Զայկովը հրապարակեց ՍՄԿԿ Կենտկոմի ողջույնը՝ ուղղված համագումարի պատգամավորներին և հյուրերին, որը համագումարի մասնակիցների կողմից ընդունվեց շքմորեն։

Ինչպես նշված էր ՍՄԿԿ Կենտկոմի ողջույնում՝ սովետական քիմիկոսները մեծ ներդրում ունեն ժողովրդական տնտեսության արագ զարգացման գլխավոր գործոններից մեկի՝ քիմիացման գործում։

Քիմիական արդյունաբերության արագ զարգացումը կարևոր նշանակություն ունի գիտա-տեխնիկական առաջընթացի գործում, այն նպաստում է պարենային և էներգետիկ ծրագրերի, XXVI համագումարի և ՍՄԿԿ Կենտրոնական կոմիտեի հետագա պլանումների որոշումների անթերի կատարմանը։

Մեր երկրում քիմիական գիտության և արդյունաբերության զարգացման բարձր մակարդակով է պայմանավորված արտասահմանյան նշանավոր գիտնականների, միջազգային գիտական կազմակերպությունների, սոցիալիստական երկրների քիմիական արդյունաբերության մասնագետների մասնակցությունը համագումարին։

Հետաքրքիր զեկուցումներով հանդես եկան ՍՍՀՄ քիմիական արդյունաբերության մինիստր Վ. Վ. Լիստովը «Քիմիական արդյունաբերության զարգացման պրոբլեմները և հեռանկարները» թեմայով, ՍՍՀՄ ԳԱ Հնդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտի դիրեկտոր, ակադեմիկոս Ն. Մ. Փավորոնկովը «Դ. Ի. Մենդելևե—գիտնական և մտածող» թեմայով, Լենինյան մերցանակի դափնեկիր, Համամիութենական քիմիական ընկերության պրեզիդենտ, ակադեմիկոս Ա. Վ. Ֆոկինը «Դ. Ի. Մենդելևե—ռուսական ֆիզիկա-քիմիական ընկերության կազմակերպող» թեմայով, ԳԴՀ ազգային ճակատի ազգային խորհրդի նախագահ, ԳԴՀ ԳԱ անօրգանական քիմիայի ինստիտուտի դիրեկտոր, ակադեմիկոս Լ. Կոլդիցան «Դ. Ի. Մենդելևեի կողմից կանխատես-

ուծ էլեմենտների քիմիայի ժամանակակից վիճակը» թեմայով, Սոցիալիստական աշխատանքի հերոս Վ. Ի. Սպիցինը «Դ. Ի. Մենդելևեի սլարբերական օրենքը նյութի կառուցվածքի ժամանակակից պատկերացման լույսի տակ» թեմայով, ՍՍՀՄ ԳԱ փոխ-պրեզիդենտ, ակադեմիկոս Վ. Ա. Կապտյուզը «ԷՆՇՄ կիրառման վիճակը և հեռանկարները օրգանական քիմիայի խնդիրների լուծման ժամանակ» թեմայով, ճասպոնացի պրոֆեսոր Կ. Սախտոն «Դ. Ի. Մենդելևեի: գազափարենների զարգացումը ժամանակակից անօրգանական քիմիայում» թեմայով, ՍՍՀՄ նավթամշակման և նավթարդյունաբերության մինիստր Վ. Ս. Ֆեոդորովը «Դ. Ի. Մենդելևեի և նավթաքիմիայի ու նավթամշակման պրոբլեմները» թեմայով և ուրիշներ:

Մեր հանրապետությունից համագումարին մասնակցում էին քիմիական գիտության և քիմիական արդյունաբերության զարգացման գործում նշանակալից ներդրում ունեցող մի խումբ անվանի գիտնականներ՝ ՀՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոսներ Ա. Բաբայանը, Ս. Մացոյանը, Ս. Վարդանյանը, թղթակից-անդամներ Ա. Գալոյանը, Կ. Կոստանյանը, Դ. Մենդելևեի անվան Համամիութենական քիմիական ընկերության Հայկական հանրապետության վարչության նախագահ, պրոֆ. Հ. Բաբայանը: Հայաստանի բուհերը ներկայացնում էր տուրիստական հեղինակը:

Արտասահմանյան գիտնականների կողմից համագումարին ողջունեց Եվրոպական քիմիական ընկերության և ԳՖՀ քիմիական ընկերության գլխավոր քարտուղար, դոկտոր Ռ. Ֆրիշը:

Ս. Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ, պրոֆեսոր

Տիգրիկական Բիւհիւ

Մարգարյան Շ. Ա., Դավթյան Վ. Ս., Առաքելյան Ա. Ա., Բեյլերյան Ն. Մ. — Դի-
էթիլսուլֆուրիդ—շուր սիւսեմում միջնուկուլային փոխադրուցութեան
ներքէ ուսումնասիրութեանը ՄՄՌ մեթոդով 479

Մարտիրոսյան Գ. Թ., Մարտայան Ա. Յ., Առաքելյան Է. Մ., Սահակյան Ն. Լ., Կոս-
տանդյան Վ. Ա., Մարտնայան Գ. Գ., Արուսեանց Գ. Գ. — 1,4-Դիքլոր-2-բու-
տանի 3,6-դիքլոր-1-բուտանի իզոմերացման սեպտիլայի կատալիտիկ սիւ-
տանի՝ պղնձի նաֆտանատ—սայումիներ օքսիդի օպտիմալ բազալրութեան
որոշումը 483

Օրգանական Բիւհիւ

Ավետիսյան Ա. Ա., Գալստյան Ա. Վ., Մելիքյան Գ. Ս. — Հետազոտութեան
չնայեցած լակտոնների բնագումարում: XC. 3-Ցիան-3-բուտան-4-օլիգ-
ների քիմիական փոխարկումները 487

Եսաշիկյան Ռ. Տ., Սաֆարյան Է. Վ., Գրիգորյան Գ. Վ., Աղլայան Ս. Գ., Արաշյան
Ս. Մ. — Քիմիականութի հետ ֆարմակոլոգիալութեան ներքին ուսումնասիրութեանը IV. 5-Արոբիմեթիլ-2-իմինոթիազոլիդին-4-աների
ազերի սինթեզը 490

Մամադուրովա Ա. Գ., Մատինյան Ա. Ս., Զաստուխովա ժ. Ս., Մարգարյան Է. Ա. —
Իզոբրոմանի անոնցյալներ: VII. Որոշ N-արիլալկիլազակալիված 1-իզո-
բրոմանիլալկիլադինների օինթեզը և կենսաբանական ակտիվութեանը 493

Պոզոսյան Ա. Հ., Հովհաննիսյան Լ. Լ., Արզանունց Է. Մ., Սարգսյան Ի. Ս. — Լու-
ղուի անոնցյալներ: XVIII. Նոր 1-ցիկլուկսեպտինի-1,2,3,4-տետրահիդրո-3-
կարբոլինների օինթեզը 498

Աղեկյան Ա. Ա., Պիրսուցով Լ. Շ., Մարգարյան Է. Ա. — Իզոբրիմոլինի անոնցյալ-
ներ: XXII. 1- և 2-Ալկիլ-6,7-դիմեթիլ-1,2,3,4-տետրահիդրոիզոբրիմո-
լին-4-օպերո-4'-ցիկլուկսեպտանների սինթեզը 503

Փօքրիկյան Է. Վ., Հայրապետյան Ս. Մ., Հակոբյան Լ. Ա., Մացոյան Ս. Գ. — Պեր-
լիտով պոլիմերիզացիոն եզանակով լցունված պոլիվինիլացետատի հիման
վրա պատրաստված նյութի հատկութեանների ուսումնասիրութեանը 508

Զուխաջյան Գ. Ա., Սարգսյան Յ. Ա., Կարապետյան Ս. Ա., Գաբրիելյան Է. Ս. —
Յուզալուժ պրեսիւրատներ պարունակող պոլիմերային թաղանթների
ստացումը 512

Կարն Եւզոբրուժներ

Առաքելյան Ն. Մ.] Մարգարյան Կ. Ս., Պասյան Ս. Հ., Սարգսյան Ս. Հ. — Տար-
բեր վախճանականութեան մետաղների հետ 3(5)-մեթիլպիրազոլի էլեկտրա-
քիմիական սեպտիանները 518

Գառարյան Գ. Մ., Հովակիմյան Մ. ժ., Ինճիկյան Մ. Հ. — Ֆենիլալկիլի հետ արի-
բուտիլֆոսֆինի փոխադրութեան մասին 520

Ասոյան Է. Լ., Բալայան Ռ. Ս., Մարգարյան Է. Ա. — Արիլալկիլադինների անոնց-
յալներ: XXI. Ֆենալի ալկիլացումը գառնաթթի ներքինով 522

Փոքրիկյան Է. Վ., Մատուրյան Ի. Ս., Հայրապետյան Ս. Մ., Հակոբյան Լ. Ա., Մա-
ցոյան Ս. Գ. — Փռեցված պերլիտի ազդեցութեանը կալիումի պերուլ-
ֆատի քայքայման վրա 525

Մնացականյան Վ. Հ., Մանուշակյան Մ. Ա. — Ալկալոիդների կառուցվածքի մոդե-
ֆիկացիա: X. Ֆուզապալիների հիդրացված անոնցյալները 527

Նամակներ Խմբագրութեանը

Ալաջանյան Յ. Ե., Մինասյան Հ. Գ., Մովսեսյան Ռ. Հ. — 1,3,5-Տրիպտապտման-
տանի օդակի բացումը ալկիլալկոլներիցներով 530

Գուրգարյան Ա. Է., Դրիգորյան Ա. Ս. — Մեխանիկական և ֆիզիկական համադրվածություններ 532

Հայրապետյան Գ. Կ., Ավետիսյան Ա. Ա., Մարգարյան Է. Ա., Պողոսյան Ա. Վ. — Իզոմերիզացիայի արդյունքները XXIV. 1- և 2-Արիլալիկոնի-8,7-դիմեթիլ-4,4-դիմեթիլառիլալիկոնի ֆոնոլիկոնի ֆոնոլիկոնի արդյունքները և նրանց ոչ ցիկլոպոլիմերի արդյունքները և կենսաբանական հետազոտությունները 533

Խ ր ա ճ Ի կ ւ

Ավագյան Ա. Ն. — Մենդելևիչի XIII համադրվածությունները 534

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Физическая химия

Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Аракелян А. С., Бейлерян Н. М. — Изучение межмолекулярных взаимодействий в системе диэтилсульфоксид—вода методом ЯМР 479

Миртиросян Г. Т., Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Саджян Н. Л., Костандян В. А., Марджанян Г. Г., Арунякц Г. Г. — Определение оптимального состава каталитической системы нафтенат меди—окись алюминия при изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен 483

Органическая химия

Аветисян А. А., Галстян А. В., Меликян Г. С. — Исследование в области ненасыщенных лактонов. ХС. Химические превращения 3-циан-3-бутен-4-олидола 487

Хачикян Р. Дж., Сафарян Э. В., Григорян Г. В., Агбалян С. Г., Аташян С. М. — Исследование реакции β-ароилакриловых кислот с тиомочевинной. IV. Синтез солей 5-ароилметил-2-иминотиазолидинонов-4 490

Самодурова А. Г., Цатинян А. С., Застухова Ж. С., Маркарян Э. А. — Производные изохромана. VII. Синтез и биологическая активность некоторых N-арилалкиламещенных 1-изохроманнлакиламинов 493

Погосян С. А., Оганесян Л. Л., Арзануцц Э. М., Саркисян И. С. — Производные индола. XVIII. Синтез новых 1-пиклогексена-1,2,3,4-тетрагидро-β-карболинов 498

Агекян А. А., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А. — Производные изохинолина. XXII. Синтез 1- и 2-алкил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-4-спиро-4'-циклогексанолов 503

Покриакян Э. В., Айрапетян С. М., Акопян Л. А., Мацолян С. Г. — Исследование свойств материалов на основе полимеризационно наполненного перлитом поливинилацетата 508

Чухаджян Г. А., Саркисян Ф. А., Карапетян С. А., Габриелян Э. С. — Получение полимерных пленок, содержащих маслорастворимые препараты 512

Краткие сообщения

Аракелян Н. М., Маргарян К. С., Папян С. А., Саргисян С. А. — Электрохимические реакции 3(5)-метилпиразола с металлами разных валентностей 518

Гаспарян Г. Ц., Овакимян М. Ж., Абрамян Т. А., Инджикян М. Г. — О взаимодействии трибутилфосфина с фениладленом 520

Асоян Э. Л., Балалян Р. С., Маркарян Э. А. — Производные арилалкиламинов. XXI. Алкилирование фенола нитрилом коричной кислоты 522

<i>Покрякян Э. В., Цатурян И. С., Айрапетян С. М., Акопян Л. А., Мацюк С. Г.</i> — Влияние вспученного перлита на распад персульфата калия	525
<i>Мнацаканян В. А., Манушакян М. А.</i> — Модификация структур алкалоидов. X. Гидрированные производные фугапарина	527

Письма в редакцию

<i>Агаджанян Ц. Е., Микасян Г. Г., Мовсесян Р. А.</i> — Раскрытие кольца 1,3,5-триазаадамантиана алкилгалогенидами	530
--	-----

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Дургарян А. А., Григорян А. С.</i> — Сополимеризация <i>m</i> -нитробензальдегида с полифункциональными виниловыми мономерами	532
<i>Айрапетян Г. К., Аветисян А. С., Миркарян Э. Л., Позогин А. В.</i> — Производные изохинолина. XXIV. Синтез и биологические свойства 1- и 2-арилалкенил-6,7-диметокси-4,4-диэтиламзамещенных гидрированных производных изохинолина и их бензильных аналогов	533

Х р о н и к а

<i>Авакян С. Н.</i> — XIII Менделеевский съезд	534
--	-----

C O N T E N T S

Physical Chemistry

<i>Markarian Sh. A., Davtian V. S., Arakellian A. S., Beylerian N. M.</i> — Investigation of Intramolecular Interactions in Diethylsulfoxide-Water Systems by a Method of Nuclear Magnetic Resonance	479
<i>Martirosian G. T., Malkhassian A. Ts., Assatryan E. M., Sahakian N. L., Kostandian V. A., Marjanian G. G., Aruniants G. G.</i> — Determination of the Optimal Composition of the Catalytic System Cupric Naphthenate—Aluminum Oxide in the Isomerization Reaction of 1,4-Dichloro-2-butene into 3,4-Dichloro-1-butene	483

Organic Chemistry

<i>Avetissian A. A., Galstian A. V., Melikian G. S.</i> — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. XC. Chemical Transformations of 3-Cyano-3-butene-4-olides	487
<i>Khachikyan R. S., Safarian E. V., Grigorian G. V., Aghballian S. G., Atashian S. M.</i> — Investigation of the Reaction Between β -Aroylacrylic Acids and Thiourea. IV. A Single Stage Synthesis of 5-Aroylmethyl-2-iminothiazolidin-4-ones	490
<i>Samodurova A. G., Tsatnlian A. S., Zastukhova Zh. S., Markarian E. A.</i> — Isochromane Derivatives. VII. Synthesis and Biological Activity of Some N-Arylalkylsubstituted 1-Isochromanyllalkylamines	493
<i>Poghossian S. H., Hovhannissian L. L., Arzanunts E. M., Sarkissian I. S.</i> — Indole Derivatives. XVIII. Synthesis of New 1-Cyclohexanyl- β -carboline	498
<i>Aghekian A. A., Pirjanov L. Sh., Markarian E. A.</i> — Isoquinoline Derivatives. XXII. Synthesis of 1- and 2-Alkyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-4-spiro-4'-cyclohexanols	503
<i>Pokrikian E. V., Ayrapetian S. M., Akopian L. A., Matsoyan S. G.</i> — Investigation of Properties of Materials Prepared on the Basis of Polyvinylacetate Impregnated with Perlite	508
<i>Choukhajian G. A., Sarkissian F. A., Karapetian S. A., Gabriellian E. S.</i> — Elaboration of a Preparative Method for Polymer Films Containing Oil Dissolving Materials	512

Short Communications

Arakellon N. M. , <i>Margarlan K. S., Paplan S. H., Sargsian S. H.</i> — Electrochemical Reactions of 3(5)-Methylpyrazol with Metals of Different Valences	518
<i>Gasparian G. Ts., Hovakimian M. Zh., Injiklan M. H.</i> — About Interaction of Tributylphosphine with Diphenylacetylene and Phenylallene . . .	520
<i>Assoyan E. L., Balayan R. S., Markarian E. A.</i> — Derivatives of Arylalkylamines. XXI. Alkylation of Phenol with Cinnamic Acid Nitrile . . .	522
<i>Pokrikhian E. V., Tsatourian I. S., Ayrapetian S. M., Akopian L. A., Matsosyan S. G.</i> — The Effect of Swollem Perlite on the Decomposition of Potassium Persulphate	525
<i>Mnatsakanian V. A., Manushakian M. A.</i> — Modification of the Structure of Alkaloids. X. Hydrogenated Derivatives of Fugapavine	527

Letters of the Editor

<i>Aghajanian Ts. Ye., Minassian H. G., Movsessian R. A.</i> — Ring Opening of 1,3,5-Triazaadamantanes with Alkylhalogens	530
---	-----

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

<i>Durgarian A. A., Grigorian A. S.</i> — Copolymerization of <i>m</i> -Nitrobenzaldehyde with Polyfunctional Vinyl Monomers	532
<i>Hayrapetian G. K., Avetissian A. S., Markarian E. A., Poghosian A. V.</i> — Isoquinoline Derivatives. XXIV. Synthesis and Biological Properties of 1- and 2-Arylalkenyl-6,7-dimethoxy-4,4-diethylsubstituted Hydrogenated Isoquinoline Derivatives and of their Non-Cyclized Analogues	533

C h r o n i c l e

<i>Avakian S. N.</i> — XIII Mendeleev congress	534
--	-----