

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Կ Ր Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մանուկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Յ. Գ. Մազոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Յ. Ա. Տեր-Պետրոսյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РЕАКЦИИ ТРЕТИЧНЫХ  
БУТИЛПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С КОМПЛЕКСАМИ  
СТЕАРАТОВ Со (II) и Mn (II) С ФЕНАНТРОЛИНОМ  
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Л. А. ТАВАДЯН, В. А. МАРДОЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VII 1985

В температурном интервале 210—253 К кинстическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов измерены константы скорости реакции третбутилпероксильных радикалов с комплексами стеаратов Со (II) и Mn (II) с *орто*-фенантролином в смеси гептана и бутилового спирта (20 : 1). Получены соответственно следующие выражения для констант скорости данных реакций:

$$\lg k_{\text{Co(II)}} = (5,3 \pm 0,4) - (1,8 \pm 0,3)/\theta$$

$$\lg k_{\text{Mn(II)}} = (4,9 \pm 0,5) - (2,0 \pm 0,4)/\theta$$

где  $\theta = 2,303 RT$  ккал/моль.

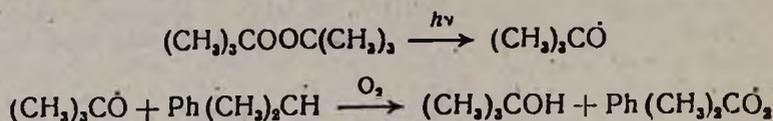
Определено отношение стехиометрических коэффициентов реагентов брутто-реакции:  $f = \nu_{\text{RO}_2} / \nu_{\text{M}^{2+}}$ . Для комплексов стеаратов Со (II) и Mn (II) с *орто*-фенантролином оно равно соответственно  $0,20 \pm 0,03$  и  $0,18 \pm 0,04$ . Рассмотрен механизм взаимодействия третбутилпероксильных радикалов с вышеуказанными комплексами.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Для детализации механизма и количественного изучения процессов окисления органических веществ в жидкой фазе необходимо непосредственное измерение констант скоростей реакций с участием ведущих активных центров—пероксильных радикалов, в частности, реакции пероксильных радикалов с ионами металлов, играющей важную роль в катализе и ингибировании окислительных процессов [1, 2]. Определение констант скорости реакции пероксильных радикалов с ионами металлов известными методами формальной кинетики цепной инициированной реакции [1] во многих случаях затруднительно вследствие участия ионов металлов практически во всех стадиях окислительной реакции. Данные об аррениусовских параметрах констант скорости этих реакций прямым измерением их значений в литературе практически отсутствуют [3].

В настоящей работе, используя кинетический метод ЭПР с импульсным введением реагентов [4, 5] и метод стационарной фотохимии, исследовано взаимодействие третбутилпероксильных радикалов с комплексами *орто*-фенантролина со стеаратами ионов Со (II) и Mn (II). Рассмотрен механизм вышеуказанных реакций.

Экспериментальная техника кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов, с помощью которого определены значения констант скорости и отношение стехиометрических коэффициентов реагентов реакции третбутилпероксильных радикалов с некоторыми комплексами металлов переменной валентности, описана в работе [5]. Источником третбутилпероксильных радикалов служил раствор третбутилгидропероксида с концентрацией  $2 \cdot 10^{-3} + 10^{-2}$  моль/л. Для исследования химических превращений в реакции пероксильных радикалов изопропилбензола с комплексом стеарата Со (II) с орто-фенантролином раствор, содержащий источник пероксильных радикалов и комплекс Со (II) с орто-фенантролином, облучался светом  $\lambda > 320$  нм. Кумилпероксильные радикалы генерировались при фоторазложении третичного бутилпероксида с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л в смеси изопропилбензол-хлорбензол (1 : 1) в атмосфере кислорода:



Спектры поглощения комплексов Со (II) и Со (III) с орто-фенантролином в ультрафиолетовой и видимой областях сняты с помощью спектрометра СФ-26. Характерное поглощение для комплекса Со (III) с орто-фенантролином соответствует длине волны  $\lambda = 590$  нм.

Гептан, хлорбензол, изопропилбензол очищены стандартными методами [6]. Содержание основных продуктов в третичном бутилпероксиде составляет 97%.

### Результаты и их обсуждение

Стеараты Со (II), Сг (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II) и ацетилацетонаты Со (III), Fe (II), Cu (II) проявляли слабую активность при взаимодействии с третбутилпероксильными радикалами. Для стеарата Со (II) и его комплекса с орто-фенантролином показано, что присутствие в реакционной системе третбутилпероксильных радикалов не приводит к изменению вида и интенсивности спектров в видимой и УФ областях. Оцененная верхняя граница значений эффективных констант скорости реакции, определенная по падению концентрации третбутилпероксильных радикалов в реакции с вышеуказанными металлокомплексами, составляет 50 л/моль·с при  $T = 250$  К. При введении в реакционную систему активатора—орто-фенантролина только для стеаратов Mn (II) и Со (II) величина константы скорости реакций превзошла вышеуказанную величину для верхнего предела, что позволило более детально изучить их реакции с третбутилпероксильным радикалом.

На рис. 1 приведена типичная кинетика взаимодействия третбутилпероксильных радикалов с ионами металлов, в частности, с комплексом стеарата Со (II) с орто-фенантролином. Скорость падения концентрации третбутилпероксильных радикалов при их взаимодействии с комплек-

сами стеаратов Mn (II) и Co (II) с *орто*-фенантролином пропорциональна концентрациям иона металла Mn (II) и третбутилпероксильных радикалов (RO<sub>2</sub>).

$$-d[RO_2]/dt = k_{\text{фФ}} [RO_2] [Me(II)]$$

Константы скорости третбутилпероксильных радикалов с комплексами стеаратов Mn (II) и Co (II) с *орто*-фенантролином, измеренные в интервале температур 210 ÷ 253 К при [Me<sup>+2</sup>]/[*о*-фен] = 0,4, имеют следующие значения:

$$\lg k_{Co(II)} = (5,3 \pm 0,4) - (1,8 \pm 0,3)/\theta,$$

$$\lg k_{Mn(II)} = (4,9 \pm 0,5) - (2,0 \pm 0,4)/\theta,$$

где  $\theta = 2,303 RT$  ккал/моль. Растворителем является смесь гептана и бутилового спирта в соотношении 20 : 1.

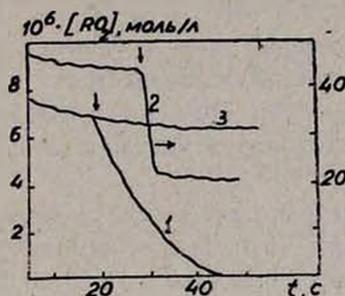


Рис. 1. Кинетическая кривая (1) расходования третбутилпероксильного радикала при взаимодействии с комплексом стеарата Co (II) с *орто*-фенантролином, кривая титрования (2) пероксильных радикалов комплексом стеарата Co (II) с *орто*-фенантролином, кинетическая кривая (3) расходования третбутилпероксильного радикала при введении растворителя, не содержащего комплекса стеарата Co (II) с *орто*-фенантролином. Растворитель — смесь гептана с *н*-бутиловым спиртом (20 : 1).  $T = 231$  и  $220$  К,  $Co(Si)_2 = 2,4 \cdot 10^{-5}$  М и  $1,25 \cdot 10^{-4}$  М в случаях (1) и (2), соответственно.  $[Co(II)]/[o\text{-фен}] = 0,4$ . Стрелкой отмечен момент введения раствора реагента.

В УФ спектрах *орто*-фенантролина обнаружено смещение ветви  $\lambda = 300$  нм в длинноволновую область  $\lambda = 330$  нм при введении стеарата Co (II), что указывает на образование комплекса между ними. Как видно из зависимости  $K_{\text{фФ}}$  от отношения  $[o\text{-фен}]/[Me^{+2}]$  (рис. 2), активным соединением, взаимодействующим с пероксильным радикалом, является комплекс иона металла с *орто*-фенантролином состава 1 : 1. Дальнейшее увеличение концентрации *орто*-фенантролина не влияет ни на величину определяемой константы скорости реакции, ни на вид спектра поглощения комплекса. Видимо, независимо от отношения  $[o\text{-фен}]/[Me(II)]$  в смеси главным образом присутствуют комплексы Co(II) с *орто*-фенантролином только состава (1 : 1).

В реакции третбутилпероксильного радикала с комплексом Co (II) с *орто*-фенантролином наблюдали превращение Co (II) в Co (III), и раствор быстро окрашивался в зеленый цвет. Отдельно показано, что гидро-

пероксид третбутила, который присутствует в реакционной системе в количествах  $10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л в условиях проводимых экспериментов, практически не вступает в химическую реакцию с Co (II).

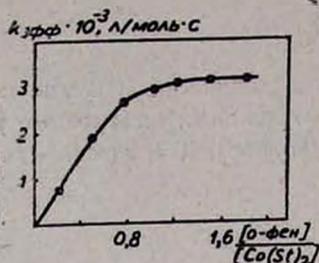
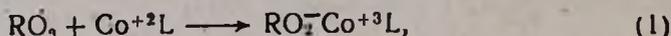


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости реакции третбутилпероксильного радикала с комплексом стеарата Co (II) с *орто*-фенантролином от отношения  $[o\text{-фен}]/[Co(II)]$ . Растворитель — смесь гептана с *n*-бутиловым спиртом (20 : 1), температура реакции  $T = 220$  К.  $[Co(II)] = 2,4 \cdot 10^{-5}$  М.

Переход Co (II) в Co (III) указывает на то, что реакция протекает с переносом электрона от иона металла к пероксильному радикалу



где L — лигандное окружение иона кобальта.

В пользу реакции с переносом электрона указывает также тот факт, что наиболее активными в реакции с третбутилпероксильными радикалами были комплексы ионов металлов с большей способностью к окислению.

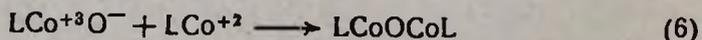
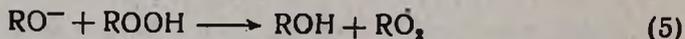
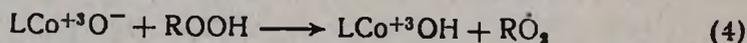
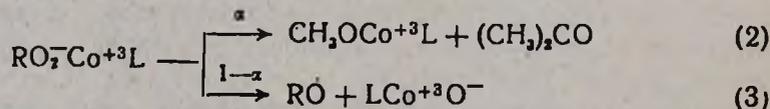
Отношения стехиометрических коэффициентов  $f$  брутто-реакции, измеренные по методике [5] (рис. 1) для комплексов Co (II) и Mn (II) с *орто*-фенантролином, равны  $0,20 \pm 0,03$  и  $0,18 \pm 0,04$ , соответственно.

$$f = \nu_{RO_2} / \nu_{Me^{+2}} = \Delta [RO_2] / [Me^{+2}]_0,$$

где  $[M^{+2}]_0$  — исходная концентрация комплекса металла;  $\Delta [RO_2]$  — изменение концентрации третбутилпероксильных радикалов в процессе реакции. Величина  $f$  не зависит от отношения  $[Me(II)]/[o\text{-фен}]$ .

Значения  $f < 1$  были получены также при взаимодействии третбутилпероксильных и цианизопропилпероксильных радикалов с ацетилацетонатом Co (II) [3, 7]. Значение  $f < 1$  не связано с неполным участием ионов Co (II) в реакции, поскольку экспериментально установлено полное превращение Co (II) в Co (III) при условии, что  $[Co(II)]_0 < [RO_2]_0$ .

Низкое значение  $f$  указывает на лабильность структуры (1), которая быстро распадается с образованием активных частиц, трансформирующихся в пероксильный радикал. Дальнейшие превращения можно представить совокупностью следующих реакций:



Состав продуктов реакции пероксильного радикала изопропилбензола, подобного по строению третбутилпероксильным радикалам с комплексом Co (II) с *орто*-фенантролином, указывает на доминирование превращения структуры (1) по реакции (3). Образующийся в реакции (3) алкоксильный радикал с константой скорости  $k=4 \cdot 10^6$  л/моль·с [8] очень быстро взаимодействует с гидропероксидом по реакции (5), регенерируя третбутилпероксильный радикал, что приводит в конечном счете к наблюдаемым значениям  $f < 1$ .

Таким образом, в цепной реакции окисления органических соединений комплексы Co (II) могут участвовать в стадиях гибели и продолжения цепи соответственно по реакциям (2) и (3).

Согласно вышеприведенной схеме реакций, используя принцип квазистационарности для структуры (1),  $RO\cdot$ ,  $LCo^{+3}O^-$  имеем:

$$-d[RO_2]/dt = \left( ak_1 - \frac{(1-a)k_1k_4[ROOH]}{k_6[Co^{+2}] + k_4[ROOH]} \right) [RO_2][Co^{+2}] \quad (7)$$

$$f_A = d[RO_2]/d[Co^{+2}] = \frac{ak_1 - (1-a)k_1k_4[ROOH]/(k_6[Co^{+2}] + k_4[ROOH])}{k_1 + (1-a)k_1k_4[Co^{+2}]/(k_6[Co^{+2}] + k_4[ROOH])} \quad (8)$$

Условия  $a < 0,5$ ,  $d[RO_2]/dt < 0$ , а также экспериментальное наблюдение независимости значений  $f$  и  $d[RO_2]/dt$  от концентраций гидропероксида в пределах  $10^{-3} + 10^{-2}$  моль/л указывают на наличие соотношения  $k_4[ROOH] \ll k_6[Co^{+2}]$ . Таким образом, частица  $LCo(III)O^-$  главным образом участвует в рекомбинации с Co (II) по реакции (6). Тогда

$$-d[RO_2]/dt = ak_1[RO_2][Co^{+2}] \quad (9)$$

$$f_A = a/(2-a) \quad (10)$$

Из уравнения (9) следует, что спад концентрации третбутилпероксильных радикалов в реакции с комплексом стеаратов Co (II) и Mn (II) с *орто*-фенантролином обусловлен реакцией (2), приводящей к образованию молекулярных продуктов, т. е.  $k_{эфф} = k_2$ .

Таблица

Продукты реакции пероксильного радикала изопропилбензола с комплексом Co (II) с *орто*-фенантролином состава 1:1.

$[Co(II)]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.,  $[(CH_3)_2COOC(CH_2)_2]_0 = 10^{-2}$  моль/л.,

$[O_2] = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л., концентрации изопропилбензола и хлорбензола равны 3,5 и 4,9 моль/л. соответственно,  $\lambda > 320$  нм

| Время реакции, t, с | Ацетофенон ( $>O=O$ ) $\times 10^4$ мол/л | Метилфенилкарбинол ( $+OH$ ) $\times 10^4$ моль/л | $[>C=O]/[+OH]$ |
|---------------------|---|---|----------------|
| 45                  | 1,0                                       | 2,5   | 0,4            |
| 90                  | 2,1                                       | 5,3   | 0,4            |

Учитывая, что  $W_{>CO}/W_{+OH} = 0,4$  (табл.), из уравнения (10) получим  $f_A = 0,17$ . Рассчитанное значение  $f_A$  находится в хорошем согласии с экспериментально определенным значением  $f$ . Из значения  $f_A$  можно вычислить значения

$$k_1 = k_{3\Phi} (f + 1)/2.$$

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼՊԵՐՈՔՍԻԼԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԵՎ Co (II) ՈՒ Mn (II)-Ի ՍՏԵԱՐԱՏՆԵՐԻ ՕՐՏՈ-ՖԵՆԱՆՏՐՈԼԻՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԻՆԵՏԻԿ ԷՊՈՒ ՄԵԹՈԴՈՎ

Լ. Ա. ԲԱՎԱԴՅԱՆ, Վ. Ա. ՄԱՐՈԴՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ռեակցենտների իմպուլսային ներարկումով կինետիկ էՊՈՒ մեթոդի օգնությամբ 210—253 Կ շերմաստիճանային տիրույթում չափված են երրորդային բուտիլպերօքսիլային ռադիկալների և Co (II) ու Mn (II)-ի ստեարատների օրտո-ֆենանտրոլինային կոմպլեքսների փոխազդեցության ռեակցիաների արագության հաստատունները: Նշված ռեակցիաների արագության հաստատունների համար ստացվել են համապատասխանաբար հետևյալ արտահայտությունները՝

$$\lg k_{Co(II)} (5,3 \pm 0,4) - (1,8 \pm 0,3)/\theta,$$

$$\lg k_{Mn(II)} (4,9 \pm 0,5) - (2,0 \pm 0,4)/\theta,$$

որտեղ  $\theta = 2,303 RT$  կկալ/մոլ:

Ստացվել է ռեակցենտների բրուտո-ռեակցիայի ստեխիոմետրիկ գործակիցների հարաբերությունը: Այն Co (II)-ի և Mn (II)-ի ստեարատների օրտո-ֆենանտրոլինային կոմպլեքսների համար համապատասխանաբար հավասար է  $0,20 \pm 0,03$  և  $0,18 \pm 0,04$ :

Դիտարկված է երրորդային բուտիլպերօքսիլային ռադիկալների և վերը նշված կոմպլեքսների փոխազդեցության մեխանիզմը:

## INVESTIGATION OF THE REACTION BETWEEN TERT-BUTYL PEROXY RADICALS AND COMPLEXES OF ORTHO-PHENANTROLINE WITH Co (II) AND Mn (II) STEARATES IN THE LIQUID PHASE BY A KINETIC ESR METHOD

L. A. TAVADYAN, V. A. MARDOYAN and A. B. NALBANDYAN

The rate constants of the reactions between tert-butyl peroxy radicals and complexes of Co (II) and Mn (II) stearates with ortho-phenantrolin in a mixture of heptane and butyl alcohol (20:1) have been measured by a kinetic ESR method with impulsive injection of reagents at a temperature interval of 210—253 K. The following expressions for the rate constants of the noted reactions have been obtained, respectively:

$$\lg k_{Co(II)} = (5,3 \pm 0,4) - (1,8 \pm 0,3)/\theta$$

$$\lg k_{Mn(II)} = (4,9 \pm 0,5) - (2,0 \pm 0,4)/\theta$$

where  $\theta = 2,303RT$  kcal/mol.

The ratios of the stoichiometric coefficients of the overall reaction have been determined:  $f = \nu_{\text{RO}_2} / \nu_{\text{M}_c+2}$  for the complexes of Co(II) and Mn(II) stearates with ortho-phenantroline are equal to  $0,20 \pm 0,03$  and  $0,18 \pm 0,04$ , respectively. The mechanism of the interaction of tert-butyl peroxy radicals with the above-mentioned complexes has been discussed.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с. 186.
2. Эмануэль Н. М., Гал Д. — Окисление этилбензола. М., Наука, 1984, с. 293.
3. Howard J. A., Tong S. B. — Can. J. Chem., 1980, vol. 58, p. 1962.
4. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 53, № 5, с. 1143.
5. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Химическая физика, 1985, т. 4, № 8, с. 1107.
6. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 441.
7. Щедрин В. П., Денисов Е. Т. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1428.
8. Howard J. A., Ingold K. U. — Can. J. Chem., 1969, vol. 47, p. 3797.

Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 143—147 (1986 г.)

#### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934 : 661.842.532

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ МЕДЛЕННО ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ ФОСФОПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

III. ГИДРАТАЦИЯ МЕДЛЕННО ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ  
ФОСФОПОЛУГИДРАТА В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ  
КИСЛОТЫ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaCO}_3$

Г. О. ГРИГОРЯН, А. П. ЗАХАРОВА, Л. Г. БАГИНОВА, Л. А. ГЮЛАМИРЯН,  
А. Н. АЗНАУРЯН, А. Б. МУРАДЯН и А. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VI 1984

Изучен процесс гидратации медленно гидратирующегося фосфополугидрата сульфата кальция (МГФП) в присутствии фосфорной кислоты, моно-, дикальцийфосфатов и карбоната кальция.

Установлено, что  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  являются замедлителями процесса гидратации, а  $\text{CaCO}_3$  в зависимости от продолжительности выдерживания может служить и ускорителем гидратации.

Рис. 5, библи. ссылки 6.

В работе [1] нами было изучено влияние щелочей на гидратацию МГФП.

О роли фосфорной кислоты и ее солей в процессе гидратации фосфополугидрата сульфата кальция в литературе имеются противоречивые данные. В работе [2] при изучении механизма гидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,

автор пришел к выводу, что указанные вещества, в основном, являются замедлителями процесса. Однако авторы работы [3] в результате исследования влияния  $H_3PO_4$  на процесс гидратации полугидрата сульфата кальция, полученного из природного гипса, показали, что  $H_3PO_4$  до концентрации  $P_2O_5$  0,25% ускоряет процесс схватывания, выше же этой концентрации наблюдается постепенное незначительное увеличение времени схватывания. Ускоряющая роль  $H_3PO_4$  в процессе гидратации полугидрата сульфата кальция объясняется наличием в природном гипсе карбоната кальция. В работе [3] изучено влияние добавок  $Ca(OH)_2$  и  $H_3PO_4$  на синтетический  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  при двух значениях концентрации  $P_2O_5$ : 0,75 и 1,5%. При изменении весового соотношения  $Ca(OH)_2/P_2O_5$  обнаружены три области схватывания: до 0,5—незначительное ускорение схватывания, от 0,5 до 1,5—резкое замедление процесса и выше 1,5 время схватывания приближается к схватыванию полугидрата без добавки. В работе показано, что при нейтрализации  $H_3PO_4$  в гипсе  $Ca(OH)_2$  в  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  ( $Ca(OH)_2/P_2O_5=0,5$ ) процесс гидратации ускоряется.

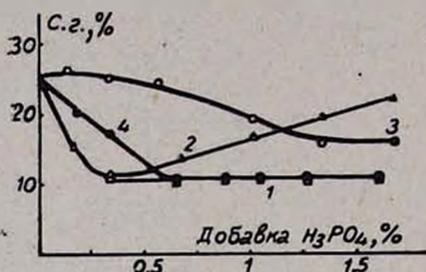


Рис. 1. Влияние добавки  $H_3PO_4$  на скорость фазового превращения непрямого фосфополугидрата в дву- гидрат в зависимости от времени: 1 — 3 ч, 2—6 ч, 3 — 24 ч, 4—10 суток. с. г. — степень гидратации.

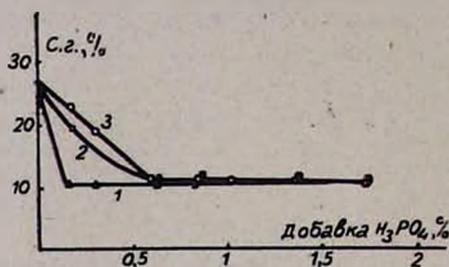


Рис. 2. Влияние добавки  $H_3PO_4$  на скорость фазового превращения прямого фосфополугидрата в дву- гидрат в зависимости от времени: 1 — 3 ч, 2 — 6 ч, 3 — сутки.

В литературе отсутствуют исследования по гидратации МГФП в присутствии  $H_3PO_4$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  и  $CaCO_3$ . Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

Опыты проводились по методике, описанной в работе [1].

**Гидратация в присутствии  $H_3PO_4$ .** Гидратация исходного непрямого фосфополугидрата представлена кривыми на рис. 1, из которого видно, что добавка  $H_3PO_4$  от 0,15 до 1,6% приводит к снижению степени гидратации независимо от продолжительности выдерживании образцов, т. е.  $H_3PO_4$  является замедлителем процесса гидратации. В случае прямого фосфополугидрата (рис. 2) получается аналогичный результат. Характер кривых рис. 1 и 2 объясняется замедляющим действием  $H_3PO_4$ , а также образованием фосфорной кислоты с фосфополугидратом или с содержащимися в нем примесями промежуточного продукта, задерживающего процесс гидратации.

Для установления влияния моно- и дикальцийфосфатов на процесс гидратации МГФП эти соли добавлялись в пределах от 0,25 до 1%

(рис. 3 и 4). Как видно из кривых рис. 4, указанные соединения являются замедлителями гидратации аналогично полифосфату натрия.

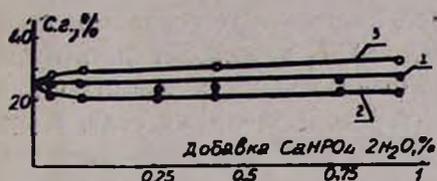


Рис. 3. Влияние добавки  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на скорость фазового превращения фосфополугидрата в дигидрат в зависимости от времени: 1—3 ч, 2—6 ч, 3—24 ч.

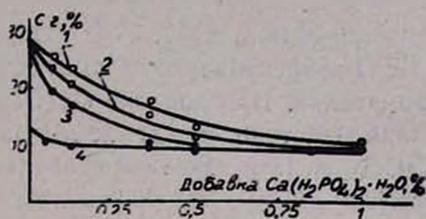
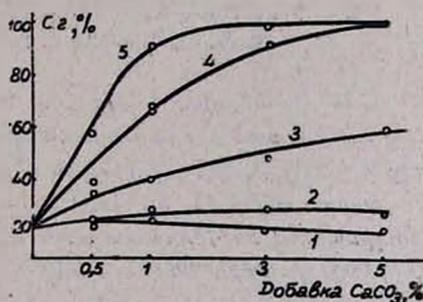


Рис. 4. Влияние добавки  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на скорость фазового превращения фосфополугидрата в дигидрат в зависимости от времени: 1—3 ч, 2—6 ч, 3—24 ч, 4—добавка  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ —24 ч.

*Гидратация непромытого МГФП в присутствии  $\text{CaCO}_3$ .* На рис. 5 представлена гидратация в присутствии  $\text{CaCO}_3$ . В опытах был использован измельченный Араратский известняк (остаток на сите 032—5,6%) хим. состава (масс. %):  $\text{CaO}$ —54,0;  $\text{CO}_2$ —43,4;  $\text{MgO}$ —2,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —0,63.

Рис. 5. Влияние добавки  $\text{CaCO}_3$  на скорость фазового превращения непромытого фосфополугидрата в дигидрат в зависимости от времени: 1—3 ч, 2—6 ч, 3—сутки, 4—3 суток, 6—7 суток.



Как видно из кривых,  $\text{CaCO}_3$  может являться инициатором гидратации только при достаточном времени выдерживания. После 3- и 6-часового выдерживания степень гидратации при его добавлении практически не меняется, после же 1, 3 и 7 суток при добавке 1%  $\text{CaCO}_3$  степень гидратации соответственно составляет (%): 40, 68, 92, а 5%—60, 100 и 100, соответственно.

### Обсуждение результатов

Одной из причин снижения активации МГФП является присутствие примесей в виде  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и редкоземельных элементов. Попытка объяснить замедление процесса гидратации МГФП образованием на его поверхности пленок  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  или  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$  [4] не согласуется с современными представлениями о механизме гидратации полугидрата сульфата кальция [5].

Ранее [6] нами было показано, что активность фосфогипса зависит также от положения молекул воды в решетке образца. В решетке  $\alpha$ -полугидрата молекула воды занимает более жесткое положение и имеет менее свободную ориентацию, чем в  $\beta$ -полугидрате, т. е.  $\alpha$ -полу-

гидрат—термодинамически более устойчивое соединение. Поэтому гидратация  $\alpha$ -полугидрата происходит медленнее, чем  $\beta$ -полугидрата. Если же исходить из предположения, что для гидратации полугидрата в нем должны присутствовать активные центры, то можно предположить, что примеси  $H_3PO_4$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  или комплексные соли типа  $CaFeAl_x(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$  хемосорбируются на этих центрах, затрудняя тем самым процесс гидратации. При добавке  $Ca(OH)_2$  или  $CaCO_3$  происходит химическое взаимодействие между хемосорбированными ионами и известью или  $CaCO_3$ , в результате чего образуются труднорастворимые соли, к активным центрам же присоединяются группы  $OH^-$  или молекулы воды, что и приводит к активации процесса гидратации. Снижение степени гидратации при увеличении концентрации гидроокиси кальция [1] и отсутствие этого эффекта при добавлении карбоната кальция показывают, что скорость гидратации замедляют гидроксильные ионы.

**ԴԱՆԴԱԳ ՀԻԴՐԱՏԱՑՎՈՂ ԿԱՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ (ՖՈՍՖՈԿԻՍԱԼՀԻԴՐԱՏ) ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

III. ԴԱՆԴԱԳ ՀԻԴՐԱՏԱՑՎՈՂ ԿԱՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ (ՖՈՍՖՈԿԻՍԱԼՀԻԴՐԱՏ) ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՉՈՍՏՈՐԱԿԱՆ ԹԹՎԻ,  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ;  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  ԻՎ  $CaCO_3$ -Ի ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԸ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Պ. ԶԱԽԱՐՈՎԱ, Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ, Լ. Ա. ԳՅՈՒԼԱՄԻՐՅԱՆ, Ա. Ն. ԱԶՆԱՈՒՐՅԱՆ Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է դանդաղ հիդրատացվող կալցիումի սուլֆատի (ֆոսֆոկիսահիդրատ) հիդրատացման պրոցեսը ֆոսֆորական թթվի,  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ;  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , ինչպես և կալցիումի կարբոնատի ներկայությամբ: Հաստատված է, որ  $H_2PO_4$ -ը,  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ -ը և  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ -ը հանդիսանում են հիդրատացման պրոցեսի դանդաղեցուցիչներ, իսկ  $CaCO_3$ -ը կախված պրոցեսի տևողությունից կարող է հանդես գալ որպես հիդրատացման պրոցեսի արագացուցիչ:*

**INVESTIGATION OF THE HYDRATION PROCESS OF CALCIUM SULPHATE (PHOSPHOSEMIHYDRATE) UNDERGOING SLOW HYDRATION**

III. HYDRATION OF CALCIUM SULPHATE (PHOSPHOSEMIHYDRATE) UNDERGOING SLOW IN THE HYDRATION IN THE PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID,  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , AND  $CaCO_3$

G. H. GRIGORIAN, A. P. ZAKHAROVA, L. G. BEGIONOVA, L. A. GULAMIRIAN, A. N. AZNAOURIAN, A. B. MOURADIAN and A. A. KHACHATRIAN

The hydration process of calcium sulphate (phosphosemihydrate) undergoing slow hydration has been studied in the presence of the title reagents.

It has been found that  $H_2PO_4$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  and  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  retard the hydration process, while  $CaCO_3$  may reveal itself as an accelerator of the hydration process, depending on the duration of the process,

## ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Захрова А. П., Паронян Г. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 542.
2. Симановская Р. Э. — Влияние примесей на скорость фазового превращения гидрата в гипс. В кн.: Гипс и фосфогипс, М., Тр. НИУИФ, 1958, вып. 160.
3. Berry E. E. — J. Appl. Chem. Biotechnol., 1972, vol. 22, p. 667.
4. Позин М. Е., Зинюк Р. Ю. — ЖПХ, 1976, т. 49, с. 2361.
5. Теймуров Г. С., Мустафаев Н. М., Чиранов М. М., Мамедов Х. С. — Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1979, № 15, с. 1489.
6. Абрамян Р. М., Григорян Г. О., Григорян О. В., Копцев А. В. — ЖНХ, 1977, т. 22, № 3, с. 622.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 147—150 (1986 г.)*

УДК 543.544(088.8)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ СИЛИКАГЕЛЯ ЦЕТИЛТРИХЛОРСИЛАНОМ

А. А. ИСАКОВ, Р. С. МИРЗОЯН, С. Г. ЧАЙЛЯН,  
Л. Г. ГЕВОРКЯН и А. М. АРУТЮНЯН

Ереванский отдел неорганических материалов ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 10 III 1985

С использованием метода дисперсионного анализа определены уровни влияния некоторых факторов на процесс модифицирования твердого носителя цетилтрихлорсиланом.

Табл. 3, библиографических ссылок 6.

В высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) широко используются силикагели, модифицированные различными функциональными группами.

Как правило, модифицирование производится путем обработки силикагеля органическими производными хлорсиланов в среде различных абсолютных растворителей [1], а исходный силикагель подвергается глубокой осушке под вакуумом с целью удаления адсорбированной влаги, вызывающей частичный гидролиз модификатора.

В отдельных работах [2, 3], однако, указывается на целесообразность использования для модифицирования силикагелей, предварительно обработанных водой. Указывается [3], что присутствие воды стимулирует процесс модифицирования.

Модификатор используется, как минимум, в 3—5-кратном избытке от теоретически необходимого для модифицирования количества. В отдельных работах [4] утверждается, что лучшие результаты достигаются при обработке силикагеля в кипящем модификаторе, т. е. при весьма большом избытке последнего.

Такая противоречивость имеющихся литературных данных заставляет с большой осторожностью подходить к выбору условий модифицирования тем или иным модификатором и требует экспериментальной проверки в каждом отдельном случае.

Нами было исследовано влияние на процесс модифицирования поверхности силикагеля цетилтрихлорсиланом следующих факторов: типа растворителя, отношения количества силикагеля к объему растворителя (Т:Ж), избытка модификатора по отношению к теоретически необходимому количеству для полного модифицирования поверхности и влажности силикагеля.

Модифицирование производили при температуре кипения соответствующих растворителей, продолжительность процесса была выбрана равной 8 ч, т. к. в предварительных опытах было установлено, что этого времени достаточно для завершения реакции в наиболее низкокипящем из использованных растворителей—бензоле.

Для получения статистически достоверной информации о степени влияния факторов был использован дисперсионный анализ [5]. Эксперимент проводился по схеме греко-латинского квадрата 3×3.

В табл. 1 приведены обозначения и уровни факторов, в табл. 2—план эксперимента, средние значения содержания углерода в модифицированном носителе и соответствующие значения содержания цетильных групп на поверхности силикагеля ( $\beta$ ), рассчитанные из трех параллельных опытов.

Таблица 1

Уровни и обозначения факторов

| Фактор                                | Обозначения | Уровни факторов |        |        |
|---------------------------------------|-------------|-----------------|--------|--------|
|                                       |             | 1               | 2      | 3      |
| Тип растворителя                      | A           | бензол          | ксилол | толуол |
| Отношение Т:Ж                         | B           | 0,023           | 0,05   | 0,11   |
| Избыток модификатора, моль, кратность | C           | 3,0             | 5,0    | 7,0    |
| Влажность силикагеля, масс. %         | D           | 3,0             | 7,0    | 11,0   |

После обработки результатов эксперимента выявлено, что статистически значимы эффекты факторов D, B и A (проверка по критерию Фишера для уровня значимости 0,05). Таким образом было установлено, что в условиях эксперимента на степень модифицирования влияют влажность силикагеля, отношение Т:Ж и тип растворителя (факторы перечислены в порядке убывания степени влияния).

Проверка различия средних по критерию Дункана для уровня значимости 0,05 показала, что степень модифицирования закономерно убывает с увеличением влажности силикагеля.

Наихудшие результаты получаются при Т:Ж=0,023; при Т:Ж=0,05 и Т:Ж=0,11 достигаемые результаты статистически эквивалентны.

Наилучшей средой для модифицирования является ксилол; между использованием бензола и толуола значимой разницы нет.

С целью проверки корректности выводов, касающихся влияния рассмотренных факторов, были изучены свойства сорбента, модифицированного цетилтрихлорсиланом с учетом результатов эксперимента, в.

условиях высокоэффективной жидкостной обращеннофазовой хроматографии.

Образец силикагеля (фракция  $10 \pm 2$  мкм, средний диаметр пор 10 нм) был высушен до остаточной влажности 1,7 масс.%. Более глубокая осушка не производилась из-за опасности частичного дегидроксилирования поверхности в результате взаимодействия vicинальных гидроксильных групп, начинающегося уже при 473 К [6].

Модифицирование проводили в ксилоле при 3-кратном избытке модификатора и  $T:Ж=0,15$ .

Таблица 2

План и результаты эксперимента

| A | B | C | D | C, масс. % | $\beta$ , г/мм <sup>3</sup> |
|---|---|---|---|------------|-----------------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 10,95      | 1,45                        |
| 1 | 2 | 2 | 2 | 5,15       | 0,74                        |
| 1 | 3 | 3 | 3 | 2,75       | 0,39                        |
| 2 | 1 | 2 | 3 | 2,90       | 0,41                        |
| 2 | 2 | 3 | 1 | 13,60      | 1,63                        |
| 2 | 3 | 1 | 2 | 7,00       | 1,01                        |
| 3 | 1 | 3 | 2 | 4,00       | 0,52                        |
| 3 | 2 | 1 | 3 | 2,55       | 0,37                        |
| 3 | 3 | 2 | 1 | 11,00      | 1,50                        |

Модифицированный образец содержал 16,10 масс.% углерода, что соответствует  $1,87$  г/мм<sup>2</sup>. Хроматографические свойства колонки размерами  $150 \times 4$  мм, заполненной этим сорбентом, приведены в табл. 3.

Из приведенных данных следует, что как по степени модифицирования, так и по эффективности сорбент полностью удовлетворяет требованиям современной ВЭЖХ.

Таблица 3

Анализ тестовой смеси на колонке с сорбентом, модифицированным цетилтрихлорсиланом (элюент — метанол : вода = 80 : 20, скорость элюента 0,6 мл/мин, давление 42 бар)

|   | Ацетон<br>$k' = 0,16$ | Ацетофенон<br>$k' = 0,39$ | Нафталин<br>$k' = 1,74$ | Антрацен<br>$k' = 4,5$ |
|---|-----------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------|
| N | 3642                  | 4100                      | 5900                    | 6790                   |

N — эффективность, выраженная числом теоретических тарелок;

$k'$  — массовое отношение распределения.

### Экспериментальная часть

В экспериментах использовался силикагель АРМСОРБ-Сил 10 с удельной поверхностью  $250$  м<sup>2</sup>/г и средним диаметром пор 10 нм. Со-

держание влаги варьировалось высушиванием силикагеля в сушильном шкафу при 453—473 К до заданной остаточной влажности.

Навеска сорбента (7 г) помещалась в трехтубусную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, соединенным с атмосферой через влагопоглотитель, и заливалась необходимым количеством растворителя. Затем добавлялось рассчитанное количество модификатора и эквивалентное количество пиридина, содержимое колбы нагревалось до кипения и выдерживалось при перемешивании 8 ч.

По завершении процесса содержимое отфильтровывалось, осадок на фильтре промывался 50 мл сухого бензола, затем 60 мл подкисленной водно-ацетоновой (3:1 по объему) смеси, после чего переносился в колбу, заливался 60 мл водно-ацетоновой смеси и перемешивался 2 ч при комнатной температуре.

Сорбент отфильтровывался и промывался свежеприготовленной водно-ацетоновой смесью до нейтральной реакции промывных вод, затем высушивался при 453—473 К в течение 6 ч и обрабатывался триметилхлорсиланом с целью блокирования остаточных гидроксильных групп. Промывка и сушка модифицированного сорбента проводились аналогично методике модифицирования цетилтрихлорсиланом.

ՏՐԻԷԼՈՐԶԵՔՍԱԴԵԿԱՆՍԻԼԱՆՈՎ ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՁԵՎԱՓՈՆՄԱՆ ՀԵՂՈՒԿԱՅԱԶ  
ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԻՍԱԿՈՎ, Ռ. Մ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ս. Գ. ԶԱՅԼՅԱՆ, Լ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Լ Ա Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Բարձր էֆեկտիվությամբ հեղուկ բրոմատոգրաֆիայի համար ձևափոխված կրիչի սինթեզման նպատակով օգտագործելով ցրման անալիզի մեթոդի հունա-լատինական սխեման՝ ուսումնասիրվել է լուծիչների, խոնավության և ձևափոխիչի բնույթի որոշ տիրույթների ազդեցությունը:

INVESTIGATION OF THE SILICA GEL LIQUID-PHASE  
MODIFICATION PROCESS WITH CETYL TRICHLOROSILANE

A. A. ISAKOV, R. S. MIRZOYAN, S. G. CHAYLIAN, L. G. GUEVORKIAN  
and A. M. HAROUTYUNIAN

The influencing levels of several factors upon the modification process of solid carriers by cetyl trichlorosilane have been determined using the method of dispersion analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. № 857855, СССР. — Бюлл. изобр. № 31, 1961.
2. Авт. свид. № 204016, СССР. — Бюлл. изобр. № 21, 1967.
3. Majors R. E., Happer H. J. — J. Chromatogr. Sci., 1974, vol. 12, p. 767.
4. Борисенко И. В., Киселев А. В., Петров Р. С., Чудкина В. К., Шербакова К. Д. — ЖФХ 1965, vol. 39, p. 2685.
5. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. — Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., Высшая школа, 1978, 319 с.
6. Unger K. K. — Porous Silica, its Properties and use as Support in Column Liquid Chromatography, Elsevier Scient Publishing Co. Amsterdam — Oxford — New York, 1979, p. 8.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 615.213 : 547.703

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДАНТОИНОВ

I. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГИДАНТОИНОВ

С. А. АВЕТИСЯН, Л. В. АЗАРЯН и С. Л. КОЧАРОВ

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

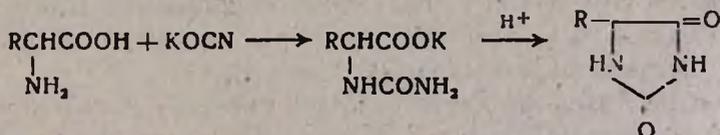
Поступило 6 VII 1984

Первая обзорная статья по химии гидантоинов появилась в печати в 1950 г. [1]. Учитывая постоянный интерес химиков, биологов и фармакологов к данному классу химических соединений, связанный с его применением в лабораторном синтезе, химической промышленности и медицине, нами обобщен литературный материал по синтезу и свойствам гидантоинов, опубликованный в 1950—1985 гг. Настоящая часть обзора посвящена методам получения гидантоинов.

Библ. ссылок 182.

1. Синтез из аминокислот (или производных) и алкалицанатов

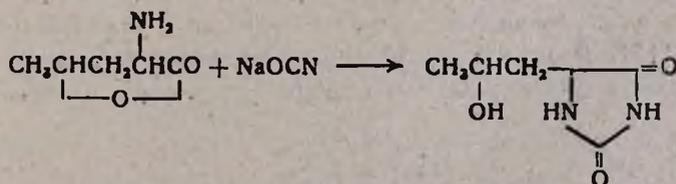
Один из методов получения гидантоинов—взаимодействие  $\alpha$ -аминокислот с цианатом калия, при котором образуется калиевая соль гидантоиновой кислоты. В кислой среде гидантоиновая кислота циклизуется в соответствующий гидантоин.



Данный метод был применен в работе [2] для синтеза 5-( $\beta$ -гидроксизетил)гидантоина из  $\alpha$ -амино- $\gamma$ -гидроксимасляной кислоты.

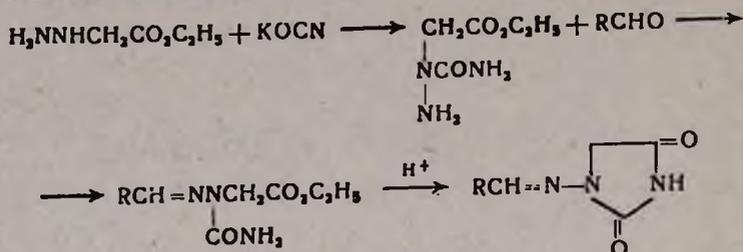
Взаимодействие *m*- или *p*-нитрофенилглицина с цианатом калия приводит к образованию 5-нитрофенилгидантоинов, восстановлением которых 5% палладием на угле получены соответствующие 5-аминофенилгидантоины [3].

В работе [4] описано получение 5-( $\beta$ -гидроксипропил)гидантоина из  $\alpha$ -амино- $\gamma$ -валеролактона.



Взаимодействием *N*-фенилфенилглицина с цианатом калия получен 1,5-дифенилгидантоин [5].

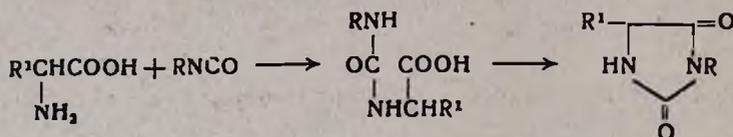
Предложен метод синтеза гидантоинов с фурансодержащими заместителями в положении 1 на основе гидразиноуксусного эфира [6].



Описано получение 1,5-дизамещенных гидантоинов из аминонитрилов [7—9]. Использование N-замещенных аминонитрилов, содержащих OH- и NH<sub>2</sub>-группы, позволяет получить функционально замещенные гидантоины и их многочисленные аналоги.

## 2. Синтез из аминокислот (или производных) и алкил-, алкил- и арилизоцианатов

Реакция α-аминокислот с изоцианатами протекает в основном в водно-щелочной среде; образующаяся вначале уреидокислота при нагревании с минеральной кислотой легко циклизуется в гидантоин.



Этим способом из α-фенилаланина и фенилизоцианата получен 3,5-дифенилгидантоин, а из N-фенил-α-фенилаланина и циановой кислоты—1,5-дифенилгидантоин [5].

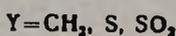
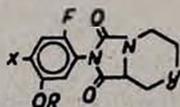
В работе [10] описано получение 5-(2-бромэтил)гидантоина из α-амино-γ-гидроксимасляной кислоты с применением в качестве циклизующего агента бромистоводородной кислоты.

Взаимодействием фенилизоцианата с глицином, L-цистином, 2-аминогексановой кислотой и α-этилсерином синтезированы 3-фенилгидантоин [11], бис(5-фенил-3-метил)гидантоиндисульфид [12], 1,3-дифенил-5-бутилгидантоин [13] и 3-фенил-5-этил-5-гидроксиметилгидантоин [14], соответственно.

Аналогично синтезированы гидантоины из аланина, 2-метилаланина, фенилглицина и о-толил- и о-хлорфенилизоцианатов [15].

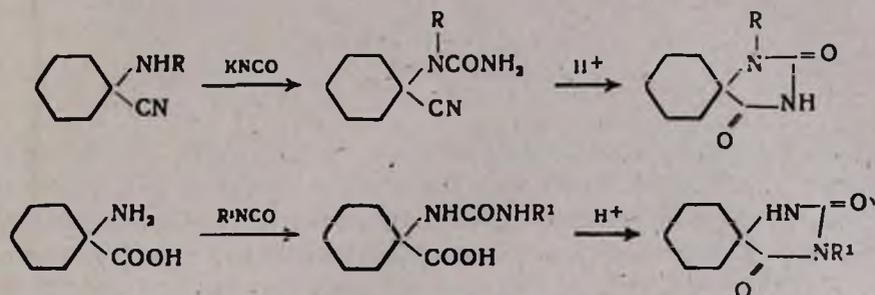
В работе [16] описано получение 1-гидрокси-3-п-хлорфенилгидантоина из N-гидроксиаминоуксусной кислоты и п-хлорфенилизоцианата.

Осуществлен синтез N-(2-фтор-4-галоген-5-замещенных фенил)гидантоинов из N-замещенных α-аминонитрилов и замещенных арилизоцианатов [17]. Реакцией последних с гетероциклическими кислотами получены конденсированные гидантоины следующего строения [18]:

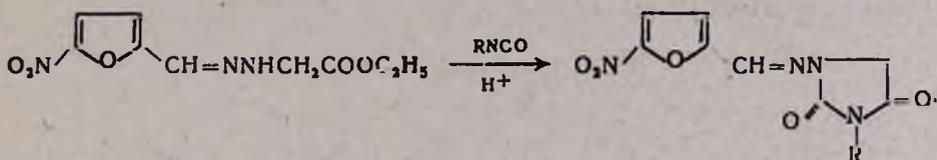


Взаимодействие нитрила (эфира) N-гидроксибензил- $\alpha$ -аминоизомасляной кислоты с изоцианатом калия приводит к образованию 1-гидроксибензил-5,5-диметилгидантоина [19], а из нитрила  $\alpha$ -аминоизомасляной кислоты и замещенных фенилизотиоцианатов получены 3-замещенные 5,5-диметилгидантоины [20].

Синтезирован большой ряд гидантоинсодержащих спирянов взаимодействием соответствующих аминонитрилов и аминокислот с изоцианатами [21].

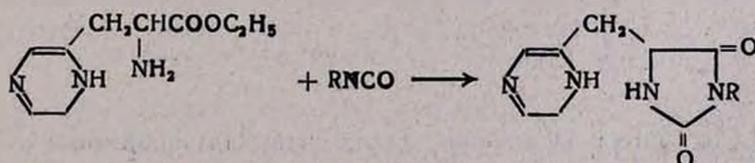


1-(5-Нитрофурфурилиден)аминогидантоин и ряд его 3-замещенных производных получены конденсацией 2-(5-нитрофурфурилиден)гидразиноуксусного эфира с алкил- и арилизоцианатами [22].



Осуществлен синтез 1,3-дизамещенных гидантоинов взаимодействием эфиров N-арилглицинов с фенилизотиоцианатом [23] и N-фенилглицина с алкил-, алкенил- и циклоалкилизотиоцианатами [24]. Конденсацией эфира 5-нитро-2-тиазолилглицина с алкил- и арилизоцианатами получены 1-(5-нитро-2-тиазолил)-3-аралкил(арил)гидантоины [25].

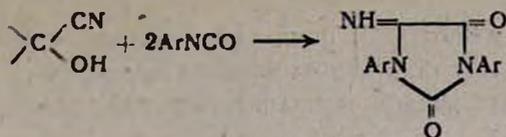
Реакция эфиров аминокислот с алкилизотиоцианатами была использована для получения некоторых 3,5-дизамещенных гидантоинов следующего строения [26]:



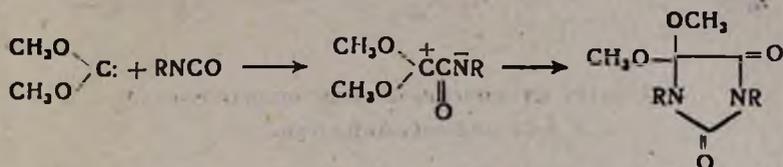
Из диэтилового эфира N-метиласпарагиновой кислоты и метилизоцианата синтезирован 1,3-диметил-5-карбоксиметилгидантоин, а декарбоксилированием последнего—1,3,5-триметилгидантоин [27].

Для синтеза большого ряда 1,3,5-тризамещенных гидантоинов была использована реакция арилизоцианатов с N-замещенными аминокислотами, их эфирами и нитрилами [28]. Из N-замещенных  $\alpha$ -аланинов и алкил-, алкенил-, фенил- и бензилизотиоцианатов синтезированы соответ-

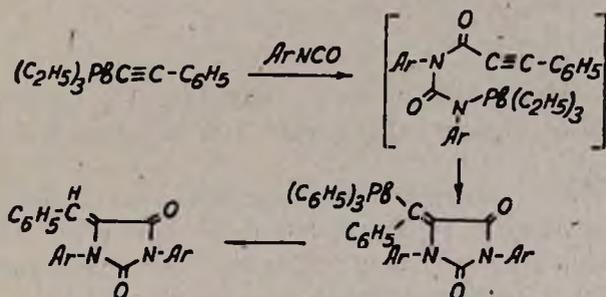




Взаимодействием арилизоцианатов с диметоксикарбеном синтезированы 5,5-диметоксигидантоины [42].



Показано, что фенилэтилтриэтилсвинец, реагируя с арилизоцианатами, образует 1,3-диарил-5-бензилиденгидантоины [43]. При этом установлено, что замена свинца на другой металл не приводит к желаемым результатам.



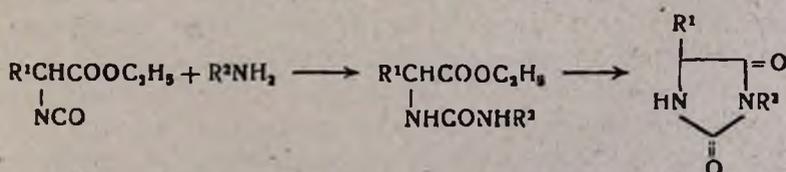
Описан метод получения 5-бензил(метоксибензил)-5-метоксифенилгидантоинов из бензилметоксифенилкетона и метоксибензилметоксифенилкетона, соответственно [44].

Авторы работ [45, 46] осуществили синтез 1,3-дизамещенных 5-ацетилгидантоинов из диацетила и различных арилизоцианатов в присутствии метилфосфита и предложили механизм реакции.

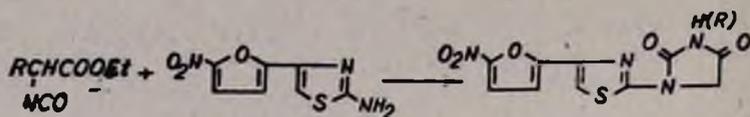
Показано образование 4-бензилиден-1,3-дифенилгидантоина при взаимодействии фенилизоцианата с фенилацетиленом в присутствии пентакарбонилжелеза [47].

#### 4. Синтез из $\alpha$ -изоциановых эфиров и аминов

Одними из широко применяемых в синтезе гидантоинов полупродуктов являются эфиры  $\alpha$ -изоциановых кислот, которые переводят в 3,5-дизамещенные гидантоины нагреванием с аминами [28, 48—53].

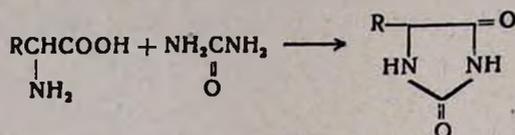


Например, в работе [52] описано получение 3-замещенных 1-[4-(5-нитро-2-фурил)-2-тиазолил]гидантоинов из 2-амино-4-(5-нитро-2-фурил)-тиазола и этиловых эфиров изоцианатууксусной кислоты и ее производных.



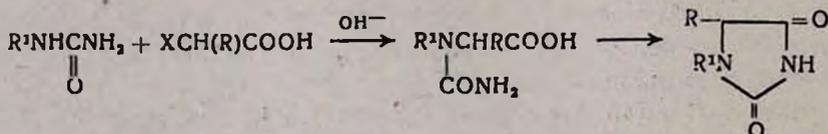
### 5. Синтез из мочевины (или производных) и $\alpha$ -галогено(амино)-кислот

Мочевина и ее производные при конденсации с  $\alpha$ -аминокислотами образуют гидантоины.



Так, из N-(*o*-толил)аланина был получен 1-(*o*-толил)-5-метилгидантоин, а из N-(*o*-хлорфенил)аланина—1-(*o*-хлорфенил)-5-метилгидантоин [15].

Монозамещенные мочевины и  $\alpha$ -галогенокислоты в водно-щелочной среде конденсируются с образованием промежуточных урендокислот, которые при обработке хлористым тионилем или треххлористым фосфором циклизируются в соответствующие гидантоины (табл. 1).



### 6. Синтез из мочевины (или производных) и $\alpha$ -дикарбонильных соединений

Еще в 1908 г. Бильц описал получение 5,5-дифенилгидантоина (I), конденсацией мочевины с бензолом в щелочной среде [68]. Он показал, что использование 2-кратного избытка мочевины приводит к образованию 3,6а-дифенилгликолурила (II). По мнению Бильца, реакция протекает с образованием промежуточного 4,5-дифенил-4,5-дигидрокси-2-имидазолсина (III), который в результате пинаколиновой перегруппировки превращается в гидантоин I, а соединяясь со второй молекулой мочевины, образует гликолурил II. Для подтверждения этого механизма автор осуществил синтез соединения III, из которого перегруппировкой в спиртовом растворе гидроксида калия получил гидантоин I, а конденсацией с мочевиной был получен гликолурил II. Однако выделить соединение III из реакционной среды при конденсации бензила с мочевиной не удалось. Оно было выделено при конденсации глиоксала с мочевиной и переведено в гидантоин [70, 71].

В дальнейшем Фишером и сотр. было показано образование 5-фенил-4,5-дигидрокси-2-имидазолон при взаимодействии мочевины с фенилглиоксалем; выделенный имидазолон подвергали перегруппировке в соответствующий гидантоин как в кислой, так и в щелочной среде [72]. Авторы, однако, не затронули вопроса об образовании гликолурила.

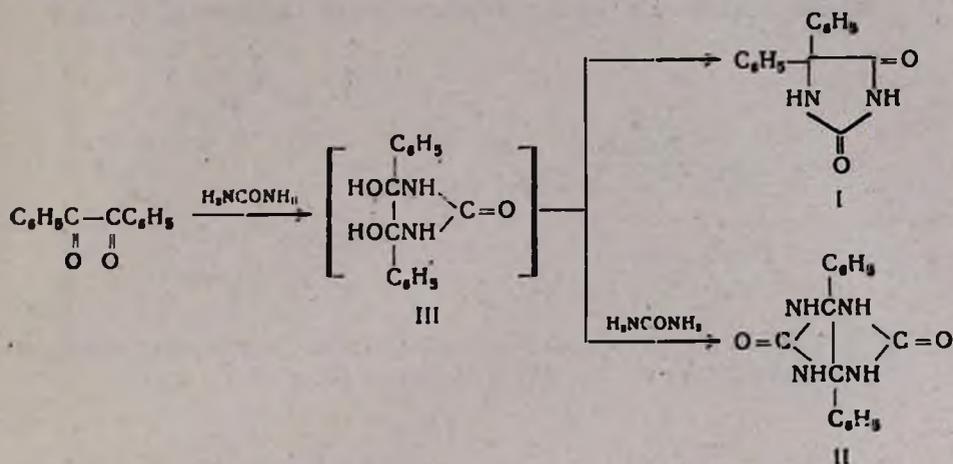


Таблица 1

Гидантоины, синтезированные из  $\alpha$ -галогенокислот и мочевины и ее производных

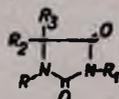
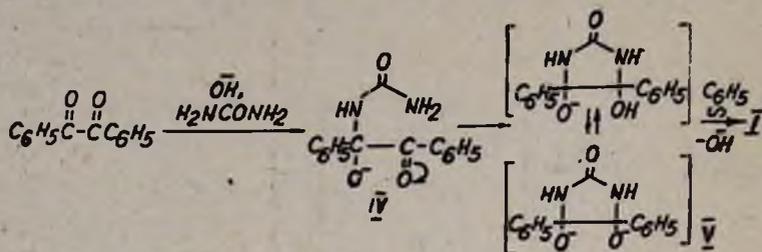


Табл. 1

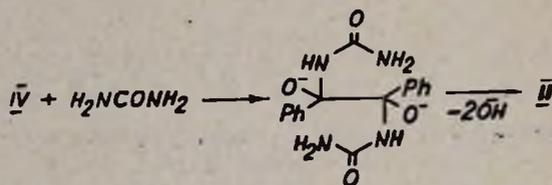
| R  | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>     | R <sub>3</sub> | литература |
|--|---|--------------------|----------------|------------|
| $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n\text{O}$<br>$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdot\text{OH}$ | H   | H, CH <sub>3</sub> | H              | 54         |
|  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . Бензил                          | H                  | H              | 55         |
|  | H   | H                  | H              | 56-59      |
| n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NEt  | H   | H                  | H              | 60         |
| H, CH <sub>3</sub> . Ph  | H, CH <sub>3</sub>  | Ph                 | H              | 61         |
| H, CH <sub>3</sub> . Ph  | H, Ph   | Ph                 | Ph             | 62, 63     |
|  | H   | H                  | H              | 64-66      |
|  | n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> | H                  | H              | 67         |

Дуннавент и Джеймс синтезировали ряд новых 5,5-диарилгидантоинов и 3а,6а-диарилгликолурилов конденсацией 4,4'-дизамещенных

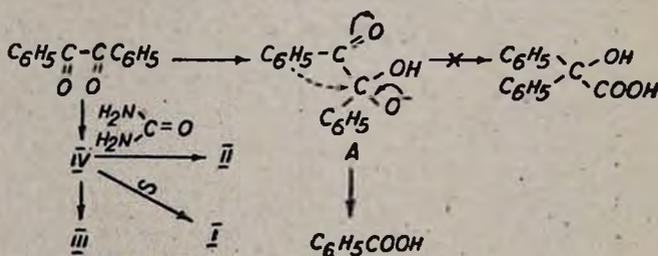
бензилов с мочевиной [73]. Они пришли к заключению, что в ходе взаимодействия осуществляется бензильная (а не пинаколиновая) перегруппировка. Авторами предложен следующий механизм реакции: в результате нуклеофильной атаки мочевины по одному из карбонильных углеродов образуется интермеднат IV, циклизация которого с последующей перегруппировкой приводит к образованию гидантоина I.



Образование гликолурила II возможно при конденсации мочевины как с соединением V, так и с интермеднатом IV.



Позже при получении новых гидантоинов из метокси-, галоген-, метилбензилов и мочевины также был исследован механизм реакции [74]. При этом было отмечено образование соответствующих гликолурилов, гидантоинов или имидазолонов в зависимости от соотношения исходных веществ, характера и положения заместителей в бензольных кольцах. Показано образование следующих продуктов реакции между бензилом и мочевиной, проводимой в спиртово-щелочной среде.



Отсутствие среди продуктов реакции бензиловой кислоты не может служить доказательством ее полного превращения в гидантоин. Это предположение было высказано Бильцем, попытка которого получить гидантоин нагреванием бензиловой кислоты с мочевиной в спиртово-щелочной среде оказалась безуспешной [68]. Таким образом, соединения I—III получают из соединения IV. Наличие в реакционной среде интермедната А, в свою очередь, подтверждается появлением бензойной кислоты.

Данный метод синтеза гидантоинов нашел широкое применение. Так, из бензальацетофенона, его метоксильного аналога и мочевины были получены 5-фенил-5-бензилгидантоин и его метоксипроизводное [75], а из арилглиокселей и арилмочевин—ряд 3,5-замещенных гидантоинов [76].

Реакцией мочевины с бензоном и замещенными бензилами синтезированы 5,5-дифенилгидантоин [77] и большой ряд 5,5-диарилгидантоинов [78, 79].

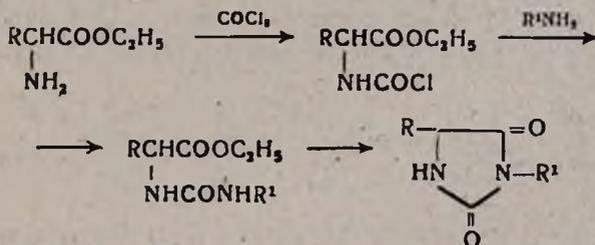
Взаимодействие  $\alpha$ -пиридила с мочевиной и ее производными приводит к образованию 5,5-ди(2-пиридил)гидантоина и его аналогов [80, 81].

Удобными исходными веществами являются также кетокислоты. Например, из пировиноградной кислоты получен 5-метил-5-гидрокси-гидантоин и далее—5-метилгидантоин [82]. В работе [83] описан синтез 3-замещенных 5-этоксикарбонилалкилиденгидантоинов из  $\alpha$ -кетозэфиров и замещенных мочевины.

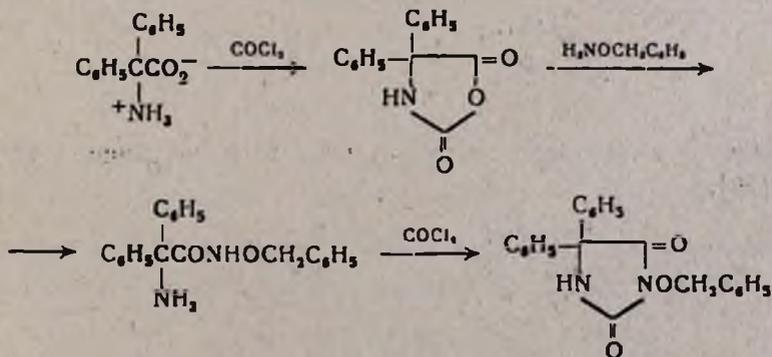
В качестве дикарбонильного соединения для синтеза 3-фенил-5-метоксигидантоина был применен бутиловый эфир глиоксиловой кислоты [84].

### 7. Синтез из аминокислот, аминов и фосгена

Этим методом получают 3-моно-, 3,5-ди- и 3,5,5-тризамещенные гидантоины. Аминокислота, реагируя с фосгеном, образует N-хлороформилпроизводное, которое взаимодействием с амином превращают в гидантоиновую кислоту, далее циклизирующуюся в гидантоин.



В случае дифенилглицина реакция протекает иначе: сначала образуется 4,4-дифенилоксазолидин-2,5-дион, взаимодействие которого с O-бензилгидроксиламином приводит к амиду дифенилглицина; последний под действием фосгена циклизуется в 3,5,5-тризамещенный гидантоин [85].

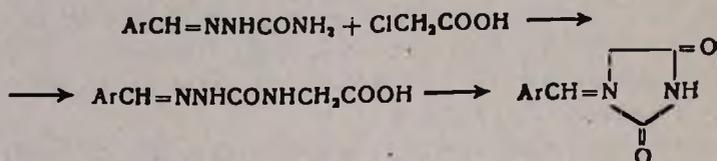


Описан синтез 5,5-дизамещенных 3-алкил (аллил, циклогексил, бензил, фенил)гидантоинов [86].

Кроме фосгена, может быть использован трихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты [87].

### 8. Синтез из карбазонов и галогенуксусных кислот

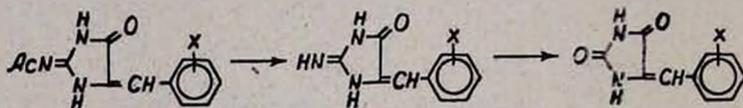
Взаимодействие 1-арилиденсемикарбазидов с хлоруксусной кислотой приводит к 1-арилиден-2-семикарбазидоуксусным кислотам, которые в присутствии серной кислоты циклизируются в 1-ариліденаминогидантоины [88].



Этот метод был успешно применен для синтеза 1-(5-нитрофурфурлилденамино)гидантоина [89] и его 3-замещенных производных [90].

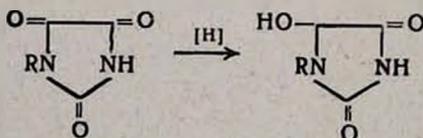
### 9. Синтез из гетероциклических соединений

В литературе описано несколько способов получения гидантоинов из различных гетероциклических соединений—циклических производных мочевины. Например, 2-N-ацетил-5-бензилиденкреатинин при обработке соляной кислотой превращается в свой деацетилированный аналог, который затем гидролизуют до соответствующего гидантоина [91].

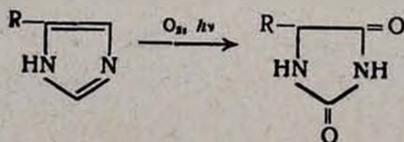


Аналогично синтезированы из креатининов 3-замещенные 1-(*n*-толуолсульфонил)гидантоины [92].

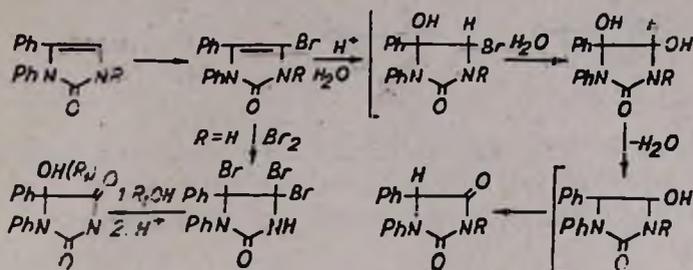
В качестве исходных гетероциклических соединений могут быть использованы замещенные парабановые кислоты, восстановление которых с высокими выходами приводит к 5-гидроксигидантоинам [93—95].



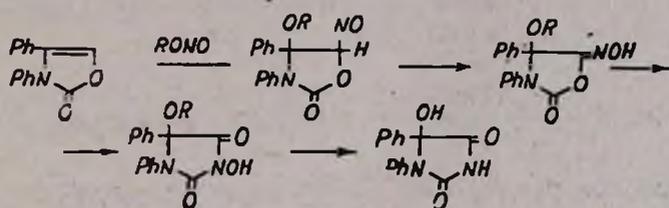
Окисление имидазолов до гидантоинов проходит лишь с 15% выходом [96].



Заслуживает внимания новый метод синтеза гидантоинов из 1-замещенных 3,4-дифенил-4-имидазолин-2-онов [97, 98]. Авторами предложены следующий механизм реакции:

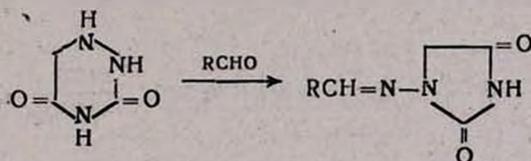


Оригинальный способ превращения 3,4-дифенил-4-оксазолин-2-она в 5-алкокси- и 5-бензилокси-1,5-дифенил-3-гидрокси-гидантоины описан в работе [99].

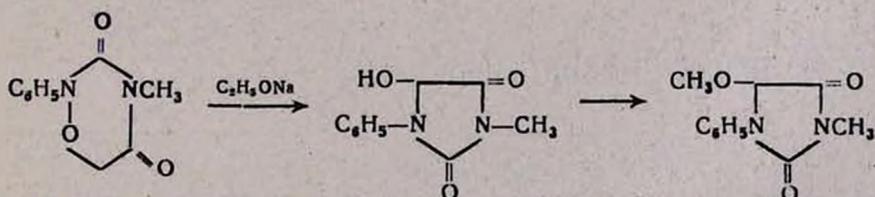


Бромирование 3-замещенных 4-фенил-4-оксазолин-2-онов и последующее взаимодействие полученных производных с первичными аминами приводит к соответствующим гидантоинам [100].

Показано, что гексагидро-1,2,4-триазин-3,5-дион с ароматическими альдегидами образует 1-(арилиденамино)гидантоины [101].

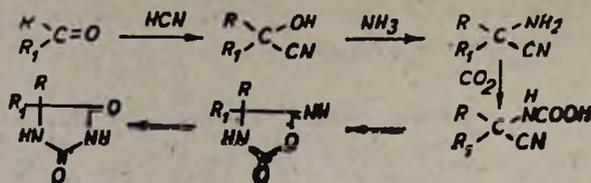


Осуществлен синтез 3-гидрокси- и 3-метил-1-фенил-5-метоксигидантоинов из 2-фенил-4-метил-1,2,4-оксадиазиндиона-3,5 [102].



## 10. Синтез из карбонильных соединений по Бухереру-Бергу

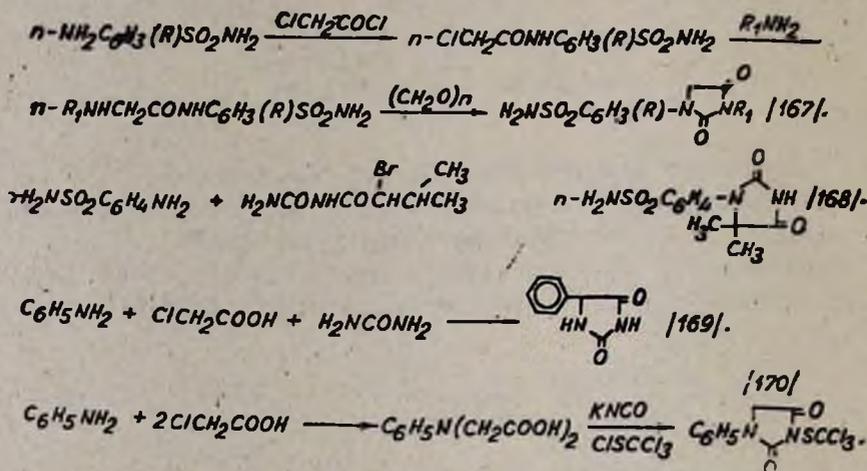
Данный метод позволяет получить 5-моно- и 5,5-дизамещенные гидантоины из альдегидов и кетонов и осуществляется по схеме [1]:



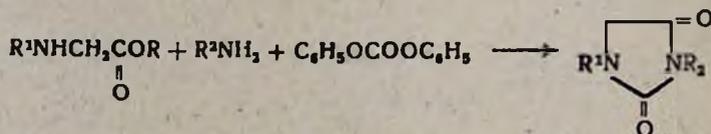
Синтез проводят с использованием либо карбоната аммония и цианистого калия (натрия) при атмосферном давлении, либо углекислого газа, цианистого водорода и аммиака при повышенном давлении (табл. 2).

## 11. Другие методы синтеза

В литературе описаны методы получения ряда замещенных гидантоинов на основе ароматических аминов, мочевины, хлоруксусной кислоты и их производных [167—170].



1,3-Дизамещенные гидантоины можно синтезировать конденсацией производных  $\alpha$ -аминокислот, первичных аминов и дифенилкарбоната [171].



Оригинальный способ синтеза 5-аминогидантоина на основе фенилаланина предложен авторами работы [172].





21. *Oldfield W., Cashin C. H.* — J. Med. Chem., 1965, vol. 8, № 2, p. 239—249.
22. *Van Stelt C., Hofman P. S., Nauta W. T.* — Arzneimittel-Forsch., 1967, vol. 17, № 10, p. 1331—1333.
23. *Eckstein Z., Plenkiewicz J., Sak M.* — Roczn. chem., 1967, vol. 41, № 3, p. 493—502.
24. Пат. 4464387 (1984), США—РЖХ, 1985, № 12, О 404 П.
25. *Werbil L. M., Battaglia J. R.* — J. Med. Chem., 1971, vol. 14, № 1, p. 10—16.
26. *Lombardino J. G., Gerber C. F.* — J. Med. Chem., 1964, vol. 7, № 1, p. 97—101.
27. *Рутковский Г. В., Невк Б. А., Социлин Е. Г., Церетели И. Ю.* — ЖОХ, 1970, т. 40, вып. 2, с. 389—395.
28. Пат. 371222 (1976), Япония — РЖХ, 1977, № 14, О 3845.
29. Пат. 5647 (1979), Европа—С. А., 1980, vol. 96, 71772.
30. Пат. 4230709 (1980), США—С. А., 1981, vol. 94, 103378.
31. Пат. 8259873 (1982), Япония—С. А., 1982, vol. 97, 182419.
32. Пат. 3222523 (1963), ФРГ—РЖХ, 1984, № 21, О 407 П.
33. *Востоков И. А.* — ЖОХ, 1984, т. 54, вып. 4, с. 880—885.
34. *Arct B., Lorenz M., Prellez D., Sedzik-Hibner D.* — J. Environ. Sci. Health, part B, 1983, vol. 18, № 4-5, p. 569—577; С. А., 1984, vol. 100, 6391.
35. *Хохлов П. С., Кашемиров Б. А., Микитюк А. Д., Стрелухеев Ю. А.* — ЖОХ, 1983, т. 53, вып. 9, с. 2146—2147.
36. *Reinhard S., Howard H. R., Kelbaugh P. R.* — J. Org. Chem., 1982, vol. 47, № 21, p. 4081—4085.
37. *Washburne S. S., Park K. K.* — J. Heterocycl. Chem., 1975, vol. 12, № 2, p. 369—371.
38. *Whitehead C. W., Traverso J.* — J. Am. Chem. Soc., 1958, vol. 80, № 3, p. 962—965.
39. *Bredereck H., Stmchen G., Göknel E.* — Chem. Ber., 1970, B. 103, H. 1, S. 236—244.
40. *Иванова И. А., Федоров Б. П., Столянович Ф. М.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 3, с. 576—583.
41. *Patton T. L.* — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, № 2, p. 383—388.
42. *Hoffmann R. W., Steinhach K., Dittrich B.* — Chem. Ber., 1973, B. 106, H. 7, S. 2174—2184.
43. *Davies A. G., Puddephat R. J.* — J. Chem. Soc. (c). 1968, № 3, p. 317—322.
44. *Novelli A., Santis A.* — Bol. Soc. Quim. Peru, 1964, vol. 30, № 4, p. 155—160; С. А., 1966, vol. 64, 5069.
45. *Ramirez F., Bhatia S. B., Smith C. P.* — J. Am. Chem. Soc., 1967, vol. 89, № 12, p. 3030—3033.
46. *Ramirez F., Bhatia S. B., Telefus C. D., Smith C. P.* — Tetrah., 1969, vol. 25, № 4, p. 771—782.
47. *Ohshiro Y., Kinugasa K., Minami T., Agawa T.* — J. Org. Chem., 1970, vol. 35, № 7, p. 2136—2140.
48. Пат. 10929962 (1967), Великобрит. — С. А., 1968, vol. 69, 10439.
49. *Raul R., Poplit S. P., Dhar M. L.* — J. Sci. Ind. Res., 1959, vol. 18, p. 21—24; С. А., 1959, vol. 53, 22730.
50. Пат. 3806510 (1974), США — С. А., 1974, vol. 81, 13558.
51. Пат. 3326661 (1967), США—С. А., 1968, vol. 68, 39622.
52. *Closler M. D., Istip P. J.* — J. Med. Chem., 1970, vol. 13, № 4, p. 638—640.
53. *Knabe J., Wunn W.* — Arch. Pharm., 1980, vol. 313, № 6, p. 538—543.
54. *Simet L., Reinsner D. B., Ludwig B. J., Dürsch F., Berger F. M.* — J. Med. Chem., 1970, vol. 13 № 6, p. 1067—1071.
55. *Joshi K. C., Gupta J. S.* — J. Indian Chem. Soc., 1966, vol. 43, № 12, p. 808—809; С. А., 1967, vol. 66, 115647.
56. *Tiwari S. S., Swaroop A.* — J. Indian Chem. Soc., 1963, vol. 40, № 8, p. 693—696; С. А., 1963, vol. 59, 15276.
57. *Joshi K. C., Gupta J. S.* — Indian J. Chem., 1966, vol. 4, № 3, p. 130—132; С. А., 1966, vol. 65, 2246.
58. *Abou Ouof A. A., El-Dawy M. A., El-Hawary A. M.* — Egypt. J. Pharm. Sci., 1972, vol. 13, № 2, p. 215—223; С. А., 1974, vol. 81, 152150.

59. *Abu-Ouf A. A., El-Ghamrawi A. M., Metry R.* — Drug Res., 1968, vol. 1, № 1, p. 189—196; C. A., 1971, vol. 75, 35880.
60. *Abou Ouf A. A., El-Kerdawy M. M., Tantawy A. S.* — Drug Res., 1972, vol. 4, № 1-2, p. 117—122; C. A., 1973, vol. 79, 137037.
61. *Aspelund H.* — Finska Kemistsamfundets Medd., 1961, vol. 69, p. 123—132; C. A., 1962, vol. 56, 4747.
62. *Aspelund H.* — Finska Kemistsamfundets Medd., 1961, vol. 69, p. 133—149; C. A., 1962, vol. 56, 4742.
63. *Aspelund H., Andersson A.* — Acta Acad. Abo., Math. Phys., 1961, vol. 22, № 6, p. 14; C. A., 1962, vol. 57, 11189.
64. *Tiwari S. S., Swaroop A.* — J. Indian Chem. Soc., 1964, vol. 41, № 2, p. 129—132.
65. *Zaidi S. M., Sansangi R. K., Nasir P., Agarwal R., Tiwari S. S.* — Pharmazie, 1980, vol. 35, № 12, p. 755—756.
66. *Shukla J. S., Agarwal K. K.* — Arch. Pharm., 1983, vol. 316, № 9, p. 796—801.
67. *Giri S., Singh H.* — J. Indian Chem. Soc., 1966, vol. 43, № 7, p. 477—480.
68. *Blitz H.* — Chem. Ber., 1908, B. 41, H. 7, S. 1379—1393.
69. *Blitz H.* — Chem. Ber., 1908, B. 41, H. 2, S. 167—173.
70. *Pauly H., Sauter H.* — Chem. Ber., 1930, B. 63, H. 8, S. 2063—2069.
71. *Stemonsen L.* — Lieb. Ann., 1904, B. 333, S. 101—141.
72. *Fisher H., Ekely J., Ronzlo A.* — J. Am. Chem. Soc., 1932, vol. 54, p. 4116.
73. *Dunnivant W. R., James F. L.* — J. Am. Chem. Soc., 1956, vol. 78, № 12, p. 2740—2743.
74. *Dietz W., Mayer R.* — J. pr. Chem., 1968, B. 37, H. 4, S. 78—90.
75. *Eneback C., Alberty J. E.* — Arzneimittel-Forsch., 1965, vol. 15, № 10, p. 1231—1234.
76. *Joshi K. C., Pathak V. N., Goyal M. K.* — J. Heterocycl. Chem., 1981, vol. 18, № 8, p. 1651—1653.
77. Пат. 3646056 (1972), США — C. A., 1972, vol. 76, 140814.
78. *Novelli A., De Santis A. M.* — J. Med. Chem., 1968, vol. 11, № 1, p. 176—178.
79. *Kapadia B., Shah M. H., Deliwala C. V.* — Bull. Haflkia Inst., 1973, vol. 1, № 2, p. 43—49; C. A., 1974, vol. 81, 3832.
80. Пат. 945510 (1958), ФРГ — C. A., 1958, vol. 52, 16374.
81. *Klosa J.* — Arch. Pharm., 1956, vol. 289, № 4, p. 223—226.
82. *Murahashi Sh., Juki H., Kosat K., Doura F.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, vol. 39, № 7, p. 1559—1562.
83. *Glerk-Bory M. C., Mentzer C.* — Bull. soc. chim. France, 1958, vol. 1, p. 436—438.
84. *Ben-Ishai D., Goldstein E.* — Tetrah., 1971, vol. 27, № 14, p. 3119—3127.
85. *Call L.* — Monatsh. Chem., 1970, B. 101, S. 228—239.
86. Пат. 49841 (1982), Европа — C. A., 1982, vol. 97, 92281.
87. Пат. 5759874 (1982), Япония — РЖХ, 1983, № 8, О 34 П.
88. Авт. свид. 523897 (1976), СССР/Мелберг Я. В., Боколдере Р. П., Лиешиня А. Я., Хвойницкая Э. Т. — Булл. изобр. 1976, № 29.
89. Пат. 32277 (1964), ФРГ — C. A., 1965, vol. 63, 9952.
90. *Banci F., Tubaro E., Ferappt M.* — J. Med. Chem., 1964, vol. 7, № 4, p. 564—567.
91. *Franca A. R., Dennier E. B.* — Chem. Ind. (London), 1965, vol. 38, № 18, p. 1631.
92. *Budesinsky Z., Letovsky V., Zikmund E.* — Ceskoslov. Pharm., 1960, vol. 9, p. 466—470; C. A., 1961, vol. 55, 10435.
93. *White R. L., Schwan T. J.* — J. Pharm. Sci., 1976, vol. 65, № 1, p. 135—136.
94. Пат. 3748326 (1973), США — C. A., 1973, vol. 79, 92228.
95. Пат. 1324884 (1973), Великобрит. — C. A., 1973, vol. 79, 155584.
96. *Wasserman H. H., Stiller K., Floyd M. B.* — Tetrah. Lett., 1968, № 29, p. 3277—3280.
97. *Marsill A., Nuti V., Saettone M. F.* — Tetrah., 1969, vol. 25, № 16, p. 3267—3275.
98. *Saettone M. F., Nuti V.* — J. Pharm. Sci., 1968, vol. 57, № 10, p. 1798—1801.
99. *Marsill A., Saettone M. F., Buccì E.* — J. Org. Chem., 1968, vol. 33, № 7, p. 2884—2887.
100. *Saettone M.F.* — J. Org. Chem., 1966, vol. 31, № 6, p. 1959—1962.

101. *Gat J., Novacek A., Fiedler P.* — Coll. Czech. Chem. Commun., 1968, vol. 33, № 7, p. 2087—2096.
102. *Баскаков Ю. А., Фаддеева М. И., Тибаков П. В., Негребетский В. В., Васильев А. Ф.* — ХГС, 1971, № 2, с. 245—248.
103. *Ago M., Shimotsuma K.* — Nippon Kagaku Zasshi, 1967, vol. 88, № 8, p. 881—885; C. A., 1968, vol. 69, 2907.
104. *Aspelund H., Wasellus P.* — Acta Acad. Abo., Math. Phys., 1967, vol. 27, № 6, p. 18; C. A., 1969, vol. 68, 49512.
105. Заявка 7304465 (1973), Япония — С. А., 1973, vol. 78, 111317.
106. Пат. 7400819 (1974), Япония — С. А., 1974, vol. 81, 13788.
107. Заявка 7305763 (1973), Япония — С. А., 1973, vol. 78, 84406.
108. Пат. 3923826 (1974), США — РЖХ, 1975, № 4, Н 235 П.
109. Пат. 7337033 (1973), Япония — С. А., 1974, vol. 80, 120949.
110. Пат. 6903445 (1970), Нидерл. — С. А., 1971, vol. 74, 42362.
111. Пат. 1540774 (1968), Франция — С. А., 1969, vol. 71, 80697.
112. *Maeda I. Yoshida R.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, vol. 41, № 12, p. 2975—2978.
113. Пат. 3142036 (1983), ФРГ — РЖХ, 1984, № 15, Н 204 П.
114. Заявка 7329226 (1973), Япония — С. А., 1974, vol. 80, 14925.
115. Пат. 7005265 (1970), Япония — С. А., 1970, vol. 72, 111470.
116. Пат. 1067 (1961), Франция — С. А., 1963, vol. 58, 13964.
117. *Barrto J. R., Barrto M. C. G., Vernengo M. J.* — J. Med. Chem., 1971, vol. 14, № 9, p. 898.
118. *Yung D. K., Forrest T. P., Gilroy M. L., Vohra M. M.* — J. Pharm. Sci., 1973, vol. 62, № 11, p. 1764—1768.
119. *Henze H. R., Isbell A. F.* — J. Am. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4152—4156.
120. *Азарян Л. В., Аветисян С. А., Акопян Н. Е., Джагацпаян И. А., Чаушян К. А., Миджоян О. Л.* — Хим.-фарм. ж., 1978, т. 12, № 8, с. 55—58.
121. *Wagner G., Voigt B., Lischke J.* — Pharmazie, 1981, vol. 36, № 7, p. 467—470.
122. Пат. 3410865 (1968), США — С. А., 1969, vol. 70, 37815.
123. *Dudley K. H., Bius D. L., Butler T. C.* — J. Pharmacol. Exp. Ther., 1970, vol. 175, № 1, p. 27—37.
124. Пат. 3651079 (1972), США — С. А., 1972, vol. 77, 19649.
125. *Henze H. R., Knowles M. B.* — J. Org. Chem., 1954, vol. 19, № 7, p. 1127—1135.
126. Пат. 4110536 (1978), США — С. А., 1979, vol. 90, 121596.
127. Пат. 3752821 (1973), США — С. А., 1973, vol. 79, 92221.
128. Пат. 936664 (1963), Великобрит. — С. А., 1964, vol. 60, 2948.
129. Пат. 1675492 (1969), Франция — С. А., 1970, vol. 72, 121536.
130. *Ishii Y., Ito T., Kato Sh.* — Kogyo Kagaku Zasshi, 1958, vol. 61, p. 1254—1257; C. A., 1962, vol. 56, 467.
131. Пат. 127852 (1968), СССР — С. А., 1969, vol. 70, 106514.
132. Пат. 2999863 (1961), США — С. А., 1962, vol. 57, 737.
133. Пат. 7015011 (1970), Япония — С. А., 1970, vol. 73, 44909.
134. *Takamura N., Terashima Sh., Yamada S.* — Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 1968, vol. 16, № 10, p. 2059—2064.
135. *Robba M., Moreau R.* — Bull. soc. chim. France, 1961, p. 2161—2165.
136. *Skinner C. G., Fienze H. R.* — J. Am. Chem. Soc., 1955, vol. 77, № 14, p. 3810—3813.
137. Пат. 1549728 (1968), Франция — С. А., 1970, vol. 72, 12388.
138. Пат. 697453 (1953), Великобрит. — С. А., 1955, vol. 49, 1786.
139. Пат. 5677 (1968), Франция — С. А., 1969, vol. 71, 38963.
140. Пат. 7006537 (1970), Япония — С. А., 1970, vol. 72, 132732.
141. Пат. 3790673 (1974), США — С. А., 1974, vol. 81, 126797.
142. *Ko H.-Ch., Chiang Sh.-H.* — Hua Hsueh Hsueh Pao, 1964, vol. 30, № 5, p. 509—512; C. A., 1965, vol. 62, 7746.
143. *Sund E. H., Henze H. R.* — J. Chem. Eng. Data, 1970, vol. 15, № 1, p. 200—201.
144. *Saari W. S., Williams J., Britcher S. F., Wolf D. E., Kuehl F. A.* — J. Med. Chem., 1967, vol. 10, № 6, p. 1008—1014.

145. Пат. 151744 (1974), СССР — С. А., 1974, vol. 81, 63633.
- 146 Пат. 3478058 (1969), США — С. А., 1970, vol. 72, 44120.
147. *Garrett R. D., Henze H. R.* — J. Med. Chem. 1966. vol. 9. № 4, p. 634.
148. Пат. 3452040 (1969), США — С. А., 1969, vol. 71, 81367.
149. *Teague P. C., Ballentine A. R., Rushton G. L.* — J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, № 14, p. 3429—3430.
150. *Chu C.-C., Teague P. C.* — J. Org. Chem., 1958, vol. 27, № 10, p. 1578.
151. *Krottinger D. L., Schumacher R. M., Sund E. H., Weaver T. J.* — J. Chem. Eng. Data, 1974, vol. 19, № 4, p. 392—393; С. А., 1974, vol. 81, 120401.
152. *Campagne E. E., Thomas H. L.* — J. Am. Chem. Soc., 1955. vol. 77, № 20, p. 5365—5369.
153. Пат. 2591103 (1952), США — С. А., 1952, vol. 46, 11247.
154. *Spurlock J. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, № 5, p. 1115—1117.
155. *Smitsman E. E., Chien P. L., Robinson R. A.* — J. Org. Chem., 1970, vol. 35, № 11, p. 3818—3820.
156. *Henze H. R., Gayler C. W.* — J. Am. Chem. Soc., 1952, vol. 74, № 14, p. 3615—3617.
157. *Hoskins J. A.* — J. Labelled Compounds and Radiopharm., 1984, vol. 21, № 7, p. 667—668; РЖХ, 1985, № 10, Ж 244.
158. *Dudley K. H., Blus D. L.* — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, № 4, p. 1133—1136.
159. Пат. 1191043 (1970), Великобрит.—С. А., 1970, vol. 73, 35377.
160. *Novell A., Barrio J. R.* — Biol. Soc. Quim Peru, 1969. vol. 35, № 4, p. 118—120; С. А., 1970, vol. 73, 25361.
161. *Deshpande R. N., Nargund K. S.* — Indian J. Chem., 1970, vol. 8, № 11, p. 1043—1044; С. А., 1971, vol. 74, 76368.
162. *Азарян Л. В., Миджоян О. Л., Аветисян С. А., Акопян Н. Е., Джагацпаян И. А., Акопян А. Г.* — Хим.-фарм. ж., 1983, т. 17, № 7, с. 808—813.
163. Пат. 6407 (1980), Европа — С. А., 1980, vol. 93, 114516.
164. *Winters G., Arest V., Nathansohn G.* — Farmaco, Ed. Sci., 1970, vol. 25, № 9; p. 681—693; С. А., 1970, vol. 73, 98869.
165. Пат. 7025293 (1970), Япония — С. А., 1970, vol. 73, 131000.
166. *Trigo G. G., Galvez E., Avendano C.* — J. Heterocycl. Chem., 1978, vol. 15, № 6, p. 907—912.
167. Пат. 2357591 (1974), ФРГ — С. А., 1974, vol. 81, 63631.
168. *Мазовер Я. Г.* — ЖОрХ, 1952, т. 22, вып. 9, с. 1700—1702.
169. Авт. свид. 509587 (1976), СССР/Кочкаян Р. О., Заритовский А. Н., Баранов С. Н., Израелян Ю. А. — Булл. изобр. 1976, № 13.
170. Пат. 2165225 (1973), Франция — С. А., 1974, vol. 80, 27297.
171. *Iwata K., Hara S.* — J. Heterocycl. Chem., 1978, vol. 15, № 7, p. 1231—1234.
172. *Lucente G., Zanotti G.* — J. Heterocycl. Chem., 1971, vol. 8, № 6, p. 1027—1030.
173. Пат. 3144701 (1983), ФРГ — РЖХ, 1984, № 11, Н 196 П.
174. Пат. 3144698 (1983), ФРГ — РЖХ, 1984, № 14, Н 182 П.
175. Пат. 3144697 (1983), ФРГ — РЖХ, 1984, № 14, Н 183 П.
176. Пат. 3144700 (1983), ФРГ — РЖХ, 1984, № 14, Н 184 П.
177. *Ладна Л. Я., Бойко А. Л.* — Фарм. ж., 1966, т. 21, № 3, с. 10—13.
178. Пат. 3134663 (1964), США — С. А., 1964, vol. 61, 3117.
179. *Климавичюс К.-А. В., Луценко В. В., Паулаускайте Г. В., Микюльскис П. П., Бальчюлис Г. А., Яонушаускас С. Л.* — ХГС, 1984, № 10, с. 1404—1406.
180. *Gillis B. T., Dain J. G.* — J. Heterocycl. Chem., 1971, vol. 8, № 2, p. 339.
181. *Milne H. B., Kilday W. D.* — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, № 1, p. 67—71.
182. *Milne H. B., Fish D. W.* — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, № 9, p. 3177—3182.

## ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛОКИСЛОТ

### XXXIII. СИНТЕЗ ДИАЛКИЛАМИНОАЛКИЛАМИДОВ ФЕНОЛОКИСЛОТ

С. А. МИНАСЯН, Е. А. АРАКЕЛЯН, А. В. ПОГОСЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 5 III 1985

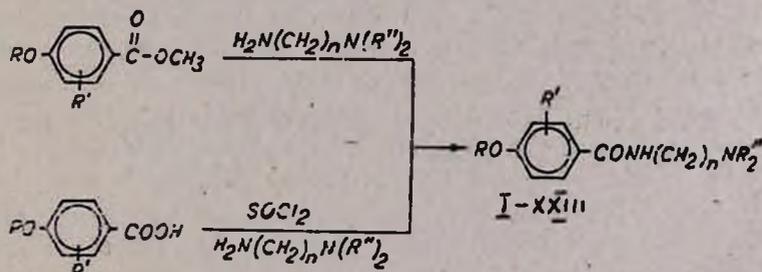
Взаимодействием метиловых эфиров 4-гидрокси-, 2,4- и 3,4-дигидроксibenзойных кислот с диалкиламиноалкиламинами различного строения получены соответствующие амиды. Синтез амидов 4-алкокси-2-гидроксibenзойных кислот осуществлен исходя из хлорангидридов соответствующих кислот.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

В ранее опубликованных работах нами было показано, что некоторые аминоэфиры бензойных кислот с алкокси- и окси-группами в бензольном кольце проявляют высокую биологическую активность [1, 2]. Известно также, что их амидные аналоги аминобензойного ряда являются эффективными анальгетиками и противоаритмическими средствами [3, 4].

Исходя из этого нам представлялось интересным получить аминокислоты гидроксибензойных кислот. С этой целью метиловые эфиры гидроксибензойных кислот были подвергнуты аминолизу диалкиламиноалкиламинами при высокой температуре (150—160°) и получены соответствующие аминокислоты I—XII.

Хлорангидридный метод для получения амидов I—XII неприменим из-за образования депсидов [5]. Однако для синтеза аминокислот 4-алкокси-2-гидроксibenзойных кислот удалось использовать соответствующий хлорангидрид, который без выделения ставился во взаимодействие с диаминами. Это можно объяснить наличием характерной для салицилатов сильной внутримолекулярной водородной связи, затрудняющей образование депсидов в условиях эксперимента.



$R = H, CH_3, C_2H_5, C_4H_9$ ;  $R' = H, 2-OH, 3-OH$ ,  $R'' = (C_2H_5)_2$ ;   $n = 2, 3$

Строение полученных соединений подтверждено данными масс-, ИК и ПМР спектральных анализов.

Масс-спектрометрическое изучение аминоксидов показало, что, как и в аминоксифирах *p*-оксисбензойной кислоты [6], основные пики во всех спектрах обусловлены аммониевыми ионами  $\text{H}_2\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{R}_2$  ( $m/e$  86 при

$\text{R}_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $m/e$  98 при  $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_{11}$  и  $m/e$  100 при  $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_7$ ) и ионами

$\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ . У соединений с гидроксильной группой в *орто*-положении, помимо перечисленных, появляются также пики фрагментов

$[\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}]^+$ , характерные для салицилатов [7].

Пики молекулярных ионов синтезированных соединений по сравнению с соответствующими аминоксифирами более интенсивны, что согласуется с сравнительно большей устойчивостью амидов.

Спектроскопические исследования гидроксидов аминоксидов I—XXIII показали, что наличие в молекулах синтезированных соединений гидроксильных, амидных и аминоксигрупп затрудняет интерпретацию ИК спектров, особенно в их высокочастотной области, где проявляется очень широкая полоса поглощения в области  $2400\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ , характерная для гидроксильных групп в соединениях с очень сильными водородными связями. На фоне этой полосы для аминоксидов 4-гидрокси-, 2,4- и 3,4-дигидроксибензойных кислот проявляются два поглощения NH группы в областях  $3220$  и  $3340\text{ см}^{-1}$ .

В ИК спектрах аминоксидов 4-алкокси-2-гидроксибензойных кислот проявляется одно довольно интенсивное поглощение с максимумом в области  $3350\text{—}3380\text{ см}^{-1}$ . Наличие только одного сильного поглощения в этих соединениях, вероятно, связано с отсутствием гидроксильной группы в *пара*-положении бензольного кольца, вклад которой в образование межмолекулярной водородной связи с амидной группой несомненен. В ИК спектрах всех соединений имеются также полосы поглощения амидного карбонила при  $1640\text{—}1650$  и ароматического кольца при  $1595\text{—}1610\text{ см}^{-1}$ .

Изучение коронарорасширяющих, антиаритмических и психотропных свойств показало, что у гидроксидов синтезированных соединений эти свойства выражены или слабо, или вовсе отсутствуют. Было установлено также, что гидроксиды XIII—XVI и XX проявляют умеренное блокирующее действие на  $\alpha$ -адренорецепторы, которое усиливается через 1 ч после введения.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на «Varian T-60», масс-спектры—на спектрометре МХ-1303 прямым вводом в ионизационную область. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-240». Проявление проведено парами йода и ультра-

трафиолетовыми лучами. Элюент—бутанол—уксусная кислота—вода (5 : 2 : 3).

*Диалкиламиноалкиламиды 4-гидрокси-, 2,4-дигидрокси- и 3,4-дигидроксибензойных кислот I—XII.* В стеклянную ампулу помещают 0,04 моля метилового эфира соответствующей гидроксibenзойной кислоты и 0,06 моля диалкиламиноалкиламина. Ампулу запаивают и нагревают при 160° 6 ч. Затем содержимое ампулы переносят в перегонную колбу и перегоняют под пониженным давлением или перекристаллизовывают из соответствующего растворителя.

*Диалкиламиноалкиламиды 2-гидрокси-4-алкоксибензойных кислот XIII—XXIII.* К 0,01 моля 2-гидрокси-4-алкоксибензойной кислоты, растворенной в 50 мл абс. бензола, добавляют 0,012 моля хлористого тионила и кипятят на водяной бане 6 ч. Затем избыток хлористого тионила и растворитель отгоняют. Для полного удаления следов хлористого тионила трижды прибавляют и отгоняют по 30 мл абс. бензола. Оставшийся хлорангидрид растворяют в 30 мл абс. бензола, прибавляют 0,025 моля соответствующего диалкиламиноалкиламина и смесь кипятят 6—8 ч. После охлаждения фильтруют образовавшийся гидрохлорид диамина, из фильтра отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

Выходы и некоторые физико-химические данные диалкиламиноалкиламидов I—XXIII приведены в таблице.

X. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1590 (аром.), 1640 (C=O), 3220, 3340 (NH). ПМР спектр (в ДМСО),  $\delta$ , м. д.: 1,0 (6H, CH<sub>3</sub>), 2,5 (6H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,25 (2H, HNCH<sub>2</sub>), 6,2 (1H, 2-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,6 (2H, 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 9,0 (1H, NH), 10,45 (1H, OH).

XXIII. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1610 (аром.), 1650 (C=O), 3350 (NH), ПМР спектр (в ДМСО),  $\delta$ , м. д.: 1,0 (9H, -CH<sub>3</sub>), 2,6 (6H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,45 (2H, HNCH<sub>2</sub>), 3,9 (2H, O-CH<sub>2</sub>), 6,35 (1H, 2-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,2 (2H, 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 8,25 (1H, NH), 10,2 (1H, OH).

### ՖԵՆՈԼԱԲՔՈՒՆԵՐԻ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

#### XXXIII. ՖԵՆՈԼԱԲՔՈՒՆԵՐԻ ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱԿԻԼԱՄԻՆԵՐԻ ՍՐԵՑԵԸ

Ս. Ա. ՄԻԱՍՅԱՆ, Ե. Ա. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Վ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ

4-Հիդրօքսի-, 2,4- և 3,4-դիհիդրօքսի բենզոյական թթուների մեթիլէսթերների և դրալիլամինաակիլամինների փոխազդեցութամբ ստացվել են համապատասխան ամիդներ: 4-Ալկօքսի-2-հիդրօքսի բենզոյական թթուների ամիդների սինթեզը իրականացվել է ելնելով համապատասխան քլորանհիդրիդներից:

## Диалкилампиноалкиламиды I—XXXIII

| Соединение | R | R'   | R <sub>2</sub>  | n | Выход, % | Т. пл., °C<br>Т. кип., °C/мм | R <sub>f</sub> | Найдено, % |      |       | Вычислено, % |      |       | Гидро-хлорид, т. пл., °C |
|------------|---|------|---|---|----------|------------------------------|----------------|------------|------|-------|--------------|------|-------|--------------------------|
|            |   |      |   |   |          |                              |                | C          | H    | N     | C            | H    | N     |                          |
| I          | 2 | 3    | 4   | 5 | 6        | 7                            | 8              | 9          | 10   | 11    | 12           | 13   | 14    | 15                       |
| I          | H | H    | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                       | 2 | 53       | 210—214,2                    | 0,40           | 66,38      | 8,79 | 12,48 | 66,07        | 8,53 | 11,85 | *                        |
| II         | H | H    |    | 2 | 66       | 130                          | 0,42           | 67,67      | 7,80 | 11,23 | 67,71        | 8,12 | 11,28 | *                        |
| III        | H | H    |    | 2 | 60       | 190—192                      | 0,53           | 62,23      | 7,42 | 11,43 | 62,38        | 7,24 | 11,19 | *                        |
| IV         | H | H    | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                       | 3 | 42       | 216—220,2                    | 0,37           | 67,35      | 8,76 | 11,16 | 67,17        | 8,86 | 11,19 | *                        |
| V          | H | H    |    | 3 | 77       | 240—244/1                    | 0,54           | 68,80      | 8,24 | 11,11 | 68,67        | 8,45 | 10,68 | *                        |
| VI         | H | H    |    | 3 | 52       | 163—165                      | 0,55           | 63,55      | 7,80 | 10,80 | 63,62        | 7,63 | 10,60 | *                        |
| VII        | H | 2-OH | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                       | 2 | 53       | 85—86                        | 0,54           | 61,37      | 7,56 | 10,72 | 61,85        | 7,99 | 11,11 | *                        |
| VIII       | H | 2-OH |    | 2 | 54       | 95—99                        | 0,45           | 64,04      | 7,90 | 10,75 | 63,62        | 7,63 | 10,60 | 234—236                  |
| IX         | H | 2-OH |    | 2 | 38       | 68—72                        | 0,58           | 59,01      | 7,20 | 10,21 | 58,63        | 6,81 | 10,52 | 267—269                  |
| X          | H | 2-OH | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                       | 3 | 63       | 61—65                        | 0,56           | 63,52      | 7,95 | 10,54 | 63,13        | 8,33 | 10,52 | *                        |
| XI         | H | 3-OH |  | 2 | 76       | 142—145                      | 0,39           | 63,96      | 8,02 | 10,70 | 63,62        | 7,63 | 10,60 | *                        |

| 1     | 2                             | 3    | 4   | 5 | 6  | 7         | 8    | 9     | 10   | 11    | 12    | 13   | 14    | 15      |
|-------|-------------------------------|------|---|---|----|-----------|------|-------|------|-------|-------|------|-------|---------|
| XII   | H                             | 3-OH |  | 2 | 63 | 83—85     | 0,33 | 59,05 | 7,07 | 10,43 | 58,63 | 6,81 | 10,52 | *       |
| XIII  | CH <sub>3</sub>               | 2-OH | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                     | 2 | 45 | 119—120   | 0,53 | 63,62 | 8,51 | 10,10 | 63,13 | 8,33 | 10,52 | 184—187 |
| XIV   | CH <sub>3</sub>               | 2-OH |  | 2 | 80 | 177—179   | 6,43 | 64,60 | 7,56 | 9,80  | 64,72 | 7,96 | 10,06 | 167—169 |
| XV    | CH <sub>3</sub>               | 2-OH |  | 2 | 43 | 175/2     | 0,50 | 60,01 | 7,33 | 10,24 | 59,98 | 7,19 | 9,98  | 115—117 |
| XVI   | CH <sub>3</sub>               | 2-OH | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                     | 3 | 65 | 150—155/1 | 0,49 | 64,87 | 8,53 | 10,15 | 64,26 | 8,60 | 9,99  | 95—97   |
| XVII  | CH <sub>3</sub>               | 2-OH |  | 3 | 68 | 159—161/1 | 0,40 | 65,20 | 8,80 | 9,85  | 65,73 | 8,27 | 9,58  | 145—149 |
| XVIII | CH <sub>3</sub>               | 2-OH |  | 3 | 53 | 167—169/1 | 0,45 | 61,70 | 8,81 | 9,76  | 61,53 | 7,72 | 9,61  | 139—142 |
| XIX   | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 2-OH |  | 2 | 56 | 180—182/1 | 0,48 | 66,99 | 8,00 | 8,63  | 66,64 | 8,55 | 9,14  | 186—189 |
| XX    | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 2-OH |  | 2 | 62 | 189—191/1 | 0,52 | 62,54 | 7,90 | 9,43  | 62,32 | 7,84 | 9,08  | 187—191 |
| XXI   | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 2-OH |  | 2 | 44 | 202—205/1 | 0,48 | 64,31 | 8,53 | 8,40  | 64,26 | 8,38 | 8,33  | *       |
| XXII  | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 2-OH |  | 2 | 53 | 218—220/2 | 0,55 | 63,50 | 8,51 | 8,73  | 63,13 | 8,42 | 8,66  | 146—149 |
| XXIII | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 2-OH | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                     | 3 | 52 | 210—213/1 | 0,46 | 67,60 | 9,65 | 9,18  | 67,06 | 9,38 | 8,69  | 97—99   |

\* Гидрохлорид гигроскопичен.

## DERIVATIVES OF PHENOLIC ACIDS

### XXXIII. SYNTHESIS OF DIALKYLAMINOALKYLAMIDES OF PHENOLIC ACIDS

S. A. MINASSIAN, S. A. ARAKELIAN, A. V. POGHOSIAN,  
and E. A. MARKARIAN

The corresponding amides have been prepared by the interaction of methyl 4-hydroxy, 2,4- and 3,4-dihydroxybenzoates with various dialkylaminoalkylamines. The synthesis of 4-alkoxy-2-hydroxybenzoic acid amides has been realized starting from the corresponding acid chlorides.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Синтез новых физиологически активных соединений, под ред. Э. А. Маркаряна. Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1980 г., стр. 11—50.
2. Аракелян Е. А., Аджибекян Л. С., Минасян С. А., Маркарян Э. А., Калтрикян А. А., Власенко Э. В. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 731.
3. Харкевич Д. А. — Фармакология. М., Медицина, 1980, с. 58—59.
4. Харкевич Д. А. — Фармакология. М., Медицина, 1980, с. 220—223.
5. King H. G., White T. — J. Chem. Soc., 1961, p. 3231.
6. Минасян С. А., Аракелян Е. А., Марашян Э. А., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 4, с. 294.
7. Органикум, под ред. А. Н. Коста. Мир, М., 1979, т. 1, с. 153.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 174—177 (1986 г.)*

УДК 547.379.461+66.095

## АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

### XXVIII. АЛКИЛИРОВАНИЕ АМИДОВ ЦИАНОУКСУСНОЙ И АММОНИЙУКСУСНОЙ КИСЛОТ

С. А. ГРИГОР, Г. Г. ГЕКЧЯН, Г. О. ТОРОСЯН,  
К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1985

Изучено алкилирование амидов циан- и триметиламмонийуксусных кислот в условиях МФК и в суперосновной среде. Установлено, что амид циануксусной кислоты моно-С-алкилируются в системе «твёрдая фаза—жидкость». Амид аммонийуксусной кислоты в суперосновной среде подвергается алкилированию-расщеплению при взаимодействии с хлористым бензолом.

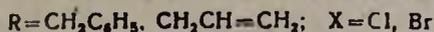
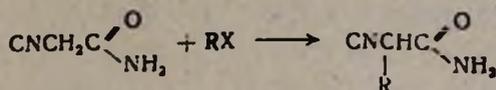
Библ. ссылок 11.

В продолжение работ по алкилированию амидов карбоновых кислот, содержащих разные функциональные группы у  $\alpha$ -углеродного атома [1—3], изучено алкилирование амидов циан- и триметиламмонийуксусной кислот.

В литературе описано алкилирование амидов и эфиров циануксусной кислоты с применением анионообменных полимеров «Amberlite IRA-

400 ( $\overline{\text{OH}}$ )» [4]. Выходы продуктов алкилирования невысокие (31—51%). Интересно было изучить алкилирование указанных амидов в двухфазной каталитической системе (ДФКС) «твердая фаза—жидкость».

Нами установлено, что в этих условиях имеет место моно-С-алкилирование с выходами продуктов 75—80%.



Состав полученных соединений установлен элементным анализом, строение подтверждено данными ИК, ПМР спектроскопии и встречным синтезом. Из этилового эфира циануксусной кислоты по прописи [5] получен этиловый эфир  $\alpha$ -аллилциануксусной кислоты, переведенный по аналогии с синтезом амида циануксусной кислоты [6] из ее этилового эфира в амид.

Ранее было показано, что взаимодействие четвертичных аммониевых солей, содержащих подвижный атом водорода, с алкилгалогенидами в водно-щелочной или суперосновной среде приводит к образованию продуктов алкилирования-расщепления [7]. В продолжение этих исследований интересно было изучить алкилирование хлорметилата диметиламиноацетамида. Реакция осуществлена в суперосновной среде. В результате реакции с хлористым бензилом в этом случае также получены продукты алкилирования-расщепления—амид коричной кислоты (40%) и триметиламин.



Ранее нами было осуществлено N-алкилирование ацетамида алкилгалогенидами как в суперосновной среде [8], так и в двухфазных каталитических системах «жидкость—жидкость» [9] и «твердая фаза—жидкость» [10]. Полученные нами результаты по алкилированию амидов циануксусной и аммонийуксусной кислот показывают, что усиление протонной подвижности водородов метиленовой группы предопределяет направление алкилирования по  $\alpha$ -углеродному атому.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в виде суспензии в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Perkin-Elmer 12B», рабочая частота 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей бутанол : этанол : уксусная кислота : вода, 10 : 7 : 3 : 1, проявление—парами йода.

*Алкилирование амида циануксусной кислоты хлористым бензилом.* Смесь 4,2 г (0,05 моля) амида циануксусной кислоты, 7,6 г (0,06 моля) хлористого бензила, 5,6 г (0,1 моля) обезвоженного порошкообразного едкого кали, 1,61 г (0,005 моля) тетрабутиламмонийбромида и 20 мл сухого толуола нагревали 3 ч при 80—85°. Добавили 20 мл воды, водный

слой дважды экстрагировали хлороформом, соединенные органические вытяжки высушили над сульфатом магния. После удаления растворителя перегонкой остатка получено 6,85 г (78%) амида  $\alpha$ -бензилциануксусной кислоты, т. кип. 140—142°/17 мм,  $R_f$  0,57. Найдено %: N 16,27.  $C_{10}H_{13}N_2O$ . Вычислено %: N 15,91. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 690, 770, 1600, 3030, 3060 (монозамещенное бензольное кольцо), 1680 ( $CON\langle$ ), 2240 ( $C\equiv N$ ), 3330 ( $NH_2$ ). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 3,09—3,14 м (2H  $CH_2C_6H_5$ ), 3,85 т (1H  $CHCH_2$ ), 7,25 м (5H  $C_6H_5$ ), 7,15 и 7,56 м (2H  $NH_2$ ).

*Алкилирование амида циануксусной кислоты бромистым аллилом.* Смесь 4,2 г (0,05 моля) амида циануксусной кислоты, 6,05 г (0,06 моля) бромистого аллила, 5,6 г (0,1 моля) обезвоженного порошкообразного едкого кали, 1,6 г (0,005 моля) тетрабутиламмонийбромида и 20 мл сухого толуола нагревали 1 ч при 55—60°. Затем добавили 20 мл воды и водный слой дважды экстрагировали хлороформом. После удаления растворителя остаток промыли горячей водой.

Из водного раствора получено 4,7 г (76%) амида  $\alpha$ -аллилциануксусной кислоты, т. пл. 100—102° [6]. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 920, 970, 1640, 3080 ( $CH=CH_2$ ), 1680 ( $CON\langle$ ), 2235 ( $C\equiv N$ ), 3300 ( $NH_2$ ). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 2,2 м (2H  $CH_2CH=$ ), 3,3 т (1H  $CHCH_2$ ), 4,78—5,85 м (3H  $CH=CH_2$ ), 6,7—7,6 (2H  $NH_2$ ).

*Синтез амида  $\alpha$ -аллилциануксусной кислоты.* Аналогично синтезу амида циануксусной кислоты [6] из 40 г (0,26 моля) этилового эфира  $\alpha$ -аллилциануксусной кислоты и аммиака получено 13,6 г (42%) амида  $\alpha$ -аллилциануксусной кислоты, т. пл. 100—104°.

*Синтез хлорметилата диметиламиноацетамида.* Из 18,1 г (0,1 моля) этилового эфира хлористого триметиламмонийуксусной кислоты, растворенного в 150 мл метанола, содержащего 1,2 г метилата натрия и насыщенного  $NH_3$ , после 120-часового стояния при 20° выделено 15 г (98%) амида, т. пл. 88—90°,  $R_f$  0,45. Найдено %: Cl 22,79; N 18,12.  $C_7H_{13}N_2OCl$ . Вычислено %: Cl 23,28, N 18,36. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1660 ( $CON\langle$ ), 3400 ( $NH_2$ ).

*Алкилирование хлорметилата диметиламиноацетамида хлористым бензилом.* Смесь 9,15 г (0,06 моля) амида хлористого триметиламмонийуксусной кислоты, 7,6 г (0,06 моля) хлористого бензила, 7,2 г (0,12 моля) обезвоженного порошкообразного едкого кали и 20 мл ДМСО нагревали 1 ч при 80—85°. После окончания реакции добавили 20 мл воды, экстрагировали хлороформом, органический слой высушили над сульфатом магния. После удаления хлороформа остаток обработали эфиром и отфильтровали. Получено 3,52 г (40%) амида коричной кислоты, т. пл. 145° [11],  $R_f$  0,76. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 730, 770, 1585, 1600, 3070, 1670 ( $CON\langle$ ), 3400 ( $NH_2$ ). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 7,23, 7,50 м (5H  $C_6H_5$  и 2H  $CH=CH$ ), 7,05, 8,17 м (2H  $NH_2$ ). Водный слой нейтрализовали 20 мл 1 н соляной кислоты, выпарив досуха, экстрагировали абс. спиртом. После удаления спирта получено обратно 3,8 г (42%) исходного амида,

т. пл. 88—90°, R, 0,45. Обратным титрованием соляной кислоты обнаружено 0,02 моля амина.

## ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԿԻԼՄԱՆ ՌԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

XXVIII. ՑԻԱՆՔԱՑԱՆԱԹՔՎԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄՔԱՑԱՆԱԹՔՎԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԿԻԼՈՒՄԸ

Ս. Հ. ԳՐԻԳՈՐ, Գ. Գ. ԳՅՈՎԱԶՅԱՆ, Գ. Հ. ԲՈՐՈՍՅԱՆ, Կ. Մ. ԲԱԶՄԱԶՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Իրականացված է ցիանքացախաթթվի և ամոնիումքացախաթթվի ամիդների ալկիլումը երկֆազ կատալիտիկ «պինդ ֆազ-հեղուկ» համակարգում և դերհիմնային միջավայրում:

Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրվող միացությունները ենթարկվում են C-ալկիլման, ըստ որում ամոնիումքացախաթթվի ամիդը ալկիլումից հետո ենթարկվում է ճեղքման՝ գոյացնելով դարչնաթթվի ամիդ:

## AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

### XXVIII. ALKYLATION OF CYANOACETIC AND AMMONIUMACETIC ACID AMIDES

S. H. GRIGOR, G. G. GUEOKCHIAN, G. H. TOROSSIAN, K. Ts. TAHMAZIAN, and A. T. BABAYAN

The alkylation of cianoacetic and ammoniumacetic acid amides with benzyl and allyl halides has been realized in two-phase catalytic solid-liquid systems and in syperbasic media. It has been demonstrated that the compounds under investigation undergo C-alkylation; moreover the ammoniumacetic acid amide undergoes splitting, after alkylation, forming cinnamic acid amide.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Торосян Г. О., Григор С. А., Гекчян, Г. Г., Бабалян А. Т. — Арм. хим. хим. ж., 1984, т. 12, с. 740.
2. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Тагмазян К. Ц., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 3, с. 187.
3. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Григорян Р. Т., Тагмазян К. Ц., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 12, с. 744.
4. Shimizu K., Wakamatsu S. H. — J. Org. Chem., 1963, vol. 28, № 2, p.504—506.
5. Fedorynski M., Wojciechowski K., Matach Z., Makosza M., — J. Org. Chem., 1978, vol. 43, № 12, p. 4682.
6. Вейганд-Хильгетаг. — Методы эксперимента в органической химии, М., Химия, 1968, с. 455.
7. Торосян Г. О., Гекчян, Г. Г., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 8, с. 709.
8. Isele G. L., Luttringhaus A. — Synthesis, 1971, № 5, p. 226—268.
9. Малхасян А. Ц., Назарян Э. М., Асагрян Э. М., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 3, с. 223.
10. Торосян Г. О., Тагмазян Н. К., Бабалян А. Т. — ЖОрХ, 1984, т. 20, вып. 3, с. 506—510.
11. Справочник химика. Л., Химия, 1971, т. II, с. 730.

## СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3- и 1,5-ДИМЕТИЛ-4-ПИРАЗОЛИЛМЕТИЛАКРИЛАТОВ

А. С. ПОГОСЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Г. В. АСРАТЯН,  
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

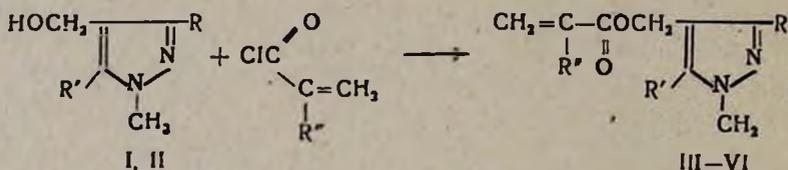
Поступило 24 V 1985

Ацилированием 1,3- и 1,5-диметил-4-оксиметилпиразолов хлорангидридами акриловой и метакриловой кислот получены новые 4-пиразолилметилакрилаты. Изучена их реакционная способность в условиях радикальной полимеризации и найдено, что 1,5-замещенные изомеры активнее 1,3-диметил-4-пиразолилметилакрилатов.

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

Производные ненасыщенных кислот, содержащие группы основного характера, представляют определенный интерес как сомомеры, повышающие средство волокон к кислотным красителям [1].

Продолжая исследования по синтезу и полимеризации производных акриловой и метакриловой кислот, содержащих пиразольные звенья [2, 3], мы разработали метод получения новых мономеров, в которых акрилатные группы находятся в положении 4 пиразольного кольца, и изучили их реакционную способность в условиях радикальной полимеризации.



I, R=CH<sub>3</sub>, R'=H; II, R=H, R'=CH<sub>3</sub>; III, R=CH<sub>3</sub>, R'=R''=H;  
IV, R''=R=CH<sub>3</sub>, R'=H; V, R=R''=H, R'=CH<sub>3</sub>; VI, R=H, R'=R''=CH<sub>3</sub>.

Исходными соединениями в синтезе служили 1,3- и 1,5-диметил-4-оксиметилпиразолы (I, II), получаемые с хорошими выходами (85—90%) с восстановлением соответствующих 4-формилпиразолов боргидридом натрия в водной среде при комнатной температуре. Ацилированием спиртов I и II хлорангидридами акриловой и метакриловой кислот в присутствии акцептора HCl триэтиламина (ТЭА) синтезированы 1,3- и 1,5-диметил-4-пиразолилметилакрилаты III—VI. Последние представляют собой бесцветные, легко полимеризующиеся жидкости, свойства и анализы которых приведены в таблице.

Данные ИК спектров соединений III—VI подтверждают их строение. В спектрах имеются поглощения в областях 1620—1630 (C=C), 1720 (C=O) и 1560—1570 см<sup>-1</sup> (пиразольное кольцо).

Для оценки относительной реакционной способности была изучена радикальная полимеризация соединений III—VI в растворе диметилформамида (ДМФА). В качестве инициатора полимеризации был выбран динитрил азонизомасляной кислоты (ДАК).

Из сопоставления кинетических кривых (рис.) следует, что изомеры с метильной группой в положении 5 пиразольного кольца (V, VI) намного активнее изомеров с метильной группой в положении 3 (III, IV). Может быть составлен ряд  $V > III > VI > IV$ .

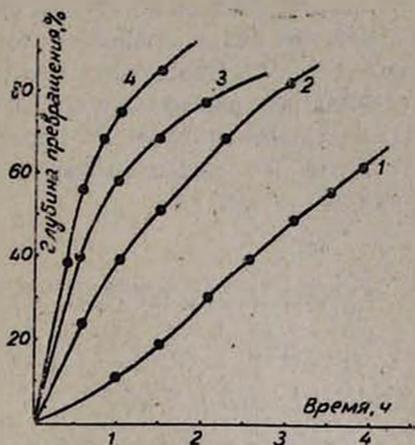


Рис. Кинетические кривые зависимости глубины превращения от продолжительности полимеризации при  $70^\circ$  в ДМФА, концентрация мономеров 1 моль/л, ДАК 0,01 моль/л. 1—IV, 2—VI, 3—III, 4—V.

Полиакрилаты, полученные в растворе при  $70^\circ$ , представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА и ацетоне, но не растворимые в петролейном эфире и воде. Температуры размягчения ( $100-140^\circ$ ) и значения характеристических вязкостей ( $[\eta] = 0,08-0,15$ ) говорят о низких молекулярных массах полимеров, полученных в разбавленных растворах (1 моль/л).

#### Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрометре UR-20 (тонкий слой). ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД, колонка  $1,5 \times 3$  мм, заполненная инертном AW-НМДС, пропитанным 10% карбовакса 20 М. Скорость газа-носителя (гелий) — 50 мл/мин. Температура колонки  $180^\circ$ . Характеристические вязкости определены в ДМФА при  $20 \pm 0,05^\circ$  в вискозиметре Уббелюде. Инициатор ДАК дважды перекристаллизован из этанола.

4-Формил-1,3- и 4-формил-1,5-диметилпиразолы получены по [4].

1,3-Диметил-4-оксиметилпиразол (I). К раствору 12,4 г (0,1 моля) 1,3-диметил-4-формилпиразола в 60 мл воды, охлажденному до  $10^\circ$  по каплям добавляют раствор 1,8 г (0,05 моля) боргидрида натрия в 10 мл воды. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2,5 ч. Прибавляют 6 мл 10 н раствора хлористого водорода, подщелачивают водным раствором поташа до pH 8—9 (универсальная индикаторная бумага). Полученный раствор экстрагируют хлористым метиленом и сушат безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 10,7 г (85%) I, с т. кип.  $107-109^\circ/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,5135,  $d_4^{20}$  1,0695. Найдено %: N 22,70.  $M_{RD}$  35,47.  $C_8H_{10}N_2O$ . Вычислено %: N 22,19.  $M_{RD}$  35,23. ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1570 (пиразольное кольцо), 3200—3450 (ОН).

1,5-Диметил-4-оксиметилпиразол (II). Аналогично из 12,4 г (0,1 моля) 1,5-диметил-4-формилпиразола получено 10,9 г (92%) II с т. кип.

122°/2 мм, которое при стоянии кристаллизуется, т. пл. 81—82°. Найдено %: N 22,09. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: N 22,19. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1560 (пиразольное кольцо), 3100—3400 (ОН).

*Общее описание ацилирования I и II.* К раствору 0,1 моля I или II, 0,15 моля ТЭА в 70 мл хлористого метилена при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавляют 0,15 моля хлорангидрида акриловой или метакриловой кислот так, чтобы температура смеси не превышала 5—10°. Перемешивание продолжают еще 4 ч при 20° и фильтруют. Фильтрат промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме в присутствии пирагаллола. Выходы и физико-химические свойства полученных III—VI приведены в таблице.

Таблица.

Выходы и физико-химические свойства соединений III—VI

| Соединение | Выход, % | Т. кип., °C/1 мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | N, %    |           |
|------------|----------|------------------|------------------------------|------------------------------|---------|-----------|
|            |          |                  |                              |                              | найдено | вычислено |
| III        | 89       | 98—99            | 1,4950                       | 1,0906                       | 16,60   | 15,54     |
| IV         | 75       | 102—103          | 1,4890                       | 1,0590                       | 14,67   | 14,41     |
| V          | 87       | 108—109          | 1,5040                       | 1,1079                       | 16,00   | 15,54     |
| VI         | 81       | 105—106          | 1,4990                       | 1,0887                       | 14,50   | 14,41     |

*Полимеризация III—VI.* Полимеризацию проводят в толстостенном цилиндрическом сосуде с герметичной резиновой пробкой. После дегазации реакционных смесей многократным замораживанием и размораживанием в вакууме (1 мм рт ст) реакционный сосуд выдерживают в термостате при 70±01°. Через определенные промежутки времени пробы смеси анализируют на содержание остаточных мономеров методом ГЖХ, согласно методике [5]. Концентрацию непрореагировавших мономеров определяют измерением площадей пиков на хроматограммах. Полимеры выделяют из растворов ДМФА 2-кратным осаждением в воде, сушат при 61°/10 мм рт ст.

**1,3- եւ 1,5-դիմեթիլ-4-մեթիլպիրազոլիլակրիլատները  
Մեթիլպիրազոլիլակրիլատի ԳՄՈՒՄԵՐՈՒՄԸ**

Ա. Ս. ԳՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Ա. ԷՒՍԱԶՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Է. Գ. ԴԱՐԵՐԵՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՏՅԱՆ.

1,3- և 1,5-դիմեթիլ-4 (α-օքսիմեթիլ) պիրազոլինների ացիլացմամբ ակրիլատների և մեթակրիլատների ջրանհիդրիզներով ստացված են նոր 4-մեթիլպիրազոլիլակրիլատները, շեռտազոտված է նրանց ռեակցիոնունակությունը ռադիկալային պոլիմերման մեջ և գտնված է, որ 1,5-տեղակալված իզոմերները ավելի ակտիվ են քան 1,3-դիմեթիլ-4-մեթիլպիրազոլիլակրիլատները:

# SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 1,3- AND 1,5-DIMETHYL-4-PYRAZOLYLMETHYL ACRYLATES

A. S. POGHOSSIAN, G. A. ELIASIAN, G. V. HASRATIAN,  
E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

New 4-methylpyrazolyl acrylates have been obtained by the acylation of 1,3 and 1,5-dimethyl-4-( $\alpha$ -oxymethyl)pyrazoles with acrylic and methacrylic acid chlorides. Their reactivity under radical polymerization has been studied and it has been found that 1,5-substituted isomers are more active than 1,3-dimethyl-4-methylpyrazolyl acrylates.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Bahz U., Wleden H., Rinkler H.-A., Nisch G. — Makromol. Chem., 1972, Bd. 161, s. 1—47.
2. Дарбинян Э. Г., Погосян А. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 4, с. 230.
3. Погосян А. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 518.
4. Мальцева С. П., Бородулина Э. А., Степанов Б. И. — ЖОрРХ, 1973, т. 9, вып. 4, с. 815.
5. Макаров К. А., Воробьев П. Н., Николаев А. Ф., Сюда Е. — ВМС, 1968, т. Б10, № 10, с. 757.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 181—186 (1986 г.)*

УДК 541.64 : 542/954

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

С. Г. ГРИГОРЯН, К. Г. АВЕТИСЯН и А. А. МАТНИШЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 15 III 1985

Исследованы закономерности превращения фенилацетилена в присутствии каталитической системы  $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  в условиях гомогенного катализа. Показано, что в среде ароматических углеводородов образуются линейные полимеры, в то время как в присутствии добавок спирта или в среде диоксиана наряду с линейными олигомерами образуется также значительное количество 1,3,5-трифенилбензола. На основании данных ПМР, ИК, электронных спектров установлено, что полимер имеет, главным образом, транс-конфигурацию, образуется в виде комплекса с  $\text{BF}_3$  и способен образовывать окрашенные, но прозрачные пленки.

Рис. 3, библиографических ссылок 9.

В последние годы в связи с развитием перспективной области создания органических полупроводников разрабатываются новые подходы к синтезу регулярных полисопряженных систем (ПСС), в том числе полимеров одного из наиболее доступных мономеров ацетиленового ряда — фенилацетилена (ФА). Классическая катионная полимеризация ФА сопровождается побочными реакциями и из-за дезактивации центров роста



содержащий 50% ртути. С увеличением концентрации эфирата содержание ртути в полимере из-за протодемеркурирования снижается на 10%.

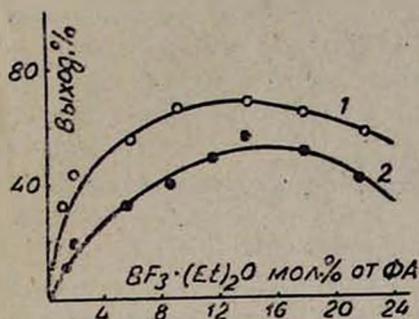


Рис. 1. Зависимость выхода полимера фенилацетилена от количества  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : 1 —  $\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$  — 0,7 г (3,47 мол. % от ФА), 2 —  $\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$  — 0,1 г (0,5 мол. % от ФА).

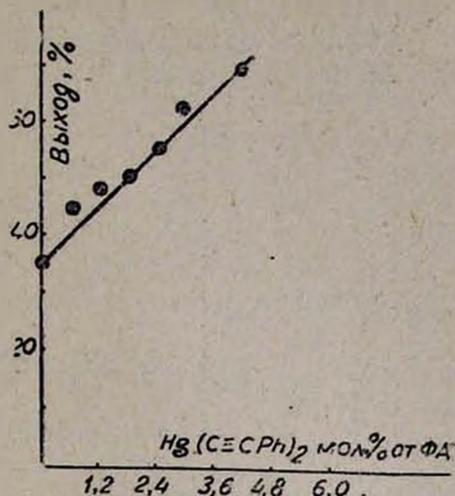


Рис. 2. Зависимость выхода полимера фенилацетилена от количества  $\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  — 0,5 мл (4,7 мол. % от ФА).

Введение добавок этилового или метилового спиртов в объеме 15—20% от объема бензола приводит к образованию 1, 3, 5-трифенилбензола с выходом 11%. Вероятно, роль спирта заключается в том, что, присутствуя в координационной сфере катализатора в качестве лиганда, он облегчает обрыв цепи на стадии образования тримерного карбокатиона. Образование исключительно изомера 1,3,5-замещения бензола может свидетельствовать о росте цепи по типу присоединения «голова» к «хвосту» и подтверждает катионный механизм полимеризации, в отличие от радикального и координационного (на катализаторах Циглера-Натта), когда образуется смесь 1,3,5- и 1,2,4-трифенилбензолов [6].

В ИК спектре полимера (рис. 3) присутствуют полосы поглощения, характерные для полисопряженных  $-\text{C}=\text{C}-$  связей в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ , внеплоскостных деформационных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  связей монозамещенного бензольного кольца в области  $755$  и  $695 \text{ см}^{-1}$ , полосы поглощения, характерные для *транс*-конфигурации полифенилацетиленна— $915$ ,  $1270$ , и слабая полоса поглощения *цис*-конфигурации в области  $880 \text{ см}^{-1}$ . В спектре ПМР полимера наблюдаются один широкий мультиплет в области  $6,2-7,2 \text{ м. д.}$  и слабый размытый сигнал метиновых протонов в области  $2,2-4,4 \text{ м. д.}$ , свидетельствующие о присутствии в полимерных цепях в незначительных количествах циклогексадиеновых структур [7], образующихся при термовоздействии. Сигналы олефиновых протонов полисопряженной системы сдвинуты в слабое поле и проявляются в виде одного общего сигнала с ароматическими протонами в области  $6,2-7,2 \text{ м. д.}$  Сравнение полученных спектральных данных с

литературными [7] свидетельствует о высоком содержании *транс*-структур.

На дифракционных картинах полимеров ФА наблюдаются два выраженных аморфных гало при  $2\theta = 9,0^\circ$  ( $d = 9,81 \text{ \AA}$ ) и  $2\theta = 19,0^\circ$  ( $d = 4,62 \text{ \AA}$ ), а также рефлексы при  $2\theta = 30,0^\circ$  ( $d = 2,96 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 31,0^\circ$  ( $d = 2,87 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 32,4^\circ$  ( $d = 2,76 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 37,2^\circ$  ( $d = 2,42 \text{ \AA}$ ).

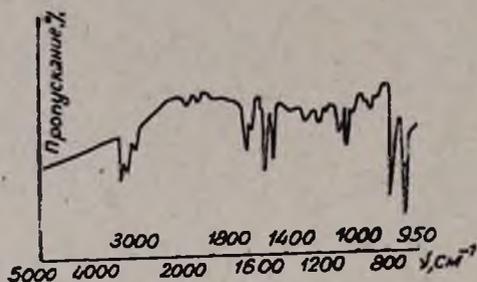


Рис. 3. ИК спектр полифенилацетилена.

Степень кристалличности полимера 25—30%, что также указывает на присутствие *цис*-структур, поскольку полимеры ФА *транс*-конфигурации полностью аморфны [8]. Однако при термообработке выше  $120^\circ$  полимер ФА становится полностью аморфным, причем появление в спектре ПМР после термообработки или длительного стояния сигнала при 7,6 м. д. [7] свидетельствует о частичной деструкции полимера с образованием 1,3,5-трифенилбензола. В ИК спектре термообработанного и пересажённого в петролейном эфире полимера появляется новая полоса в области  $1120 \text{ см}^{-1}$ , изменяется характер спектра в области  $850\text{—}900 \text{ см}^{-1}$ , имеет место повышение интенсивности полос поглощения, наблюдаемых в областях  $1270, 2860\text{—}2970 \text{ см}^{-1}$ , спектр становится идентичным ИК спектру термообработанного *цис*-*транс*оидного полимера ФА, имеющего *транс*-конфигурацию [8].

По данным динамического ТГА, заметная потеря массы полимеров начинается выше  $200^\circ$ , при  $500^\circ$  составляет 30%. Данные элементного анализа и электронных спектров полученных полимеров указывают на образование комплексов с  $\text{BF}_3$  состава  $(\text{C}_8\text{H}_6)_{0,7\text{—}0,9}(\text{BF}_3)_{0,3\text{—}0,1}$ ,  $\lambda_{\text{макс1}} = 430 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{макс2}} = 630 \text{ нм}$ , причем сильные электронодонорные растворители способны частично связывать  $\text{BF}_3$ , конкурируя тем самым с ПСС. Полностью удалить  $\text{BF}_3$  (допант) удалось промывкой полимера водной щелочью. При нанесении растворов полимера на различные подложки образуются прозрачные пленки с удельной электропроводностью, достигающей  $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , для недопированного полимера  $\sigma_{30} = 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

### Экспериментальная часть

Использовали двукратно перегнанный ФА марки «ч.»,  $n_D^{20} 1,5455$ . Бензол марки «ч. д. а.» очищали перегонкой. Окись ртути (красная) марки «ч.» и эфират  $\text{BF}_3$  марки «ч.» использовали без предварительной

очистки. Бисфенилацетиленид ртути получали по методике, описанной в [4].

ИК спектры полимеров снимали на спектрометре UR-20 в пленках, ПМР спектры записывали на приборе «Varian T-60» (рабочая частота—60 Мгц) в  $CCl_4$  с ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Дифрактограммы снимали на приборе «Дрон—2,0», излучение  $CuK_{\alpha}$ . Электронные спектры полимеров записывали на спектрометре «Specord UV Video» в дихлорэтано, концентрация  $10^{-3}$  моль/л. Электропроводность полимерных пленок, полученных нанесением бензольного раствора полимера состава  $(C_6H_6)_{0,9} - (BF_3)_{0,1}$  на стеклянную подложку с электропроводящим слоем, определяли с помощью омметра Ш-34. Кривые динамического ТГА получены на дериватографе Паулик-Паулик при скорости нагревания 5 град/мин для полимерного образца состава  $(C_6H_6)_{0,9} \cdot (BF_3)_{0,1}$ .

**Полимеризация фенилацетилена.** 5 г (0,049 моля) ФА, 0,05—0,5 г (0,47—4,7 мол. % от ФА)  $HgO$  или 0,1—0,7 г (0,5—3,47 мол. % от ФА)  $(C_6H_5C \equiv C)_2Hg$ , 0,03—1,1 мл (0,37—13,7 мол. %)  $BF_3O(C_2H_5)_2$  в 5 мл бензола выдерживали при 25 или 60° в атмосфере азота в течение 5 ч. Полимер выделяли и очищали осаждением и переосаждением спиртом или петролейным эфиром. Выход 30—70% (рис. 1).  $\bar{M}_n$  полимера, выделенного осаждением в спирте,  $7 \cdot 10^3$ ,  $\bar{M}_n$  полимера, выделенного осаждением в петролейном эфире,  $10^4$  (криоскопически в бензоле).

**Влияние добавок спиртов.** Смесь 8 г (0,078 моля) ФА, 1 г (4,96 мол. % от ФА)  $(C_6H_5C \equiv C)_2Hg$ , 2 мл (24,9 мол. % от ФА) эфира-та  $BF_3$ , 20 мл бензола и 4 мл метилового спирта нагревали при 55—60° 5 ч. Затем реакционную смесь нейтрализовали сухим поташом, отогнали половину объема растворителя в вакууме. Выпавшие после охлаждения при 5—10° кристаллы 1,3,5-трифенилбензола имели т. пл. 171,5—172° (из  $CH_3COOH$  [9]). Выход 0,9 г (11%). Вакуум перегонкой при 60—70°/1 мм отгоняли фракцию, содержащую ацетофенон (5%) и 1,1-диметокси-1-фенилэтан (10%) [4]. Кубовой остаток растворяли в бензоле полимер ФА выделяли осаждением спиртом, выход 3,3 г (41%).

### ՅԵՆԻԱՅՆՏԻԼԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՍԻՍՏԵՄ $HgO - BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ -Ի ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Գ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԱՏԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ֆենիլացետիլենի փոխազդեցության օրինաչափությունները  $HgO - BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ -ի ներկայությամբ. հոմոգեն կատալիզի պայմաններում: Ցույց է տրված, որ արոմատիկ լուծիչների ներկայությամբ գերադասելի են գծային պոլիմերների առաջացումը, իսկ սպիրտի ավելացումը նշված սիստեմում, և բացի դրանից զուտ դիօքսանի օգտագործումը հիմք են հանդիսանում նաև զգալի քանակությամբ 1,3,5-տրիֆենոլիլբենզոլի առաջացմանը:

Իկ և ՄՄՈ սպեկտրների հիման վրա ապացուցվել է գլխավորապես տրանս-կոնֆիգուրացիայի գոյությունը նշված գծային պոլիմերներում:

Ցույց է տրված նաև, որ պոլիմերները հանդես են գալիս  $\text{BF}_3$ -ի հետ միացված կոմպլեքսի ձևով և կարող են առաջացնել գոնավոր, բայց թափանցիկ թաղանթներ:

## SYNTHESIS OF PHENYLACETYLENE POLYMERS IN THE PRESENCE OF $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ CATALYTIC SYSTEMS

S. G. GRIGORIAN, K. G. AVETISSIAN and H. A. MATNISHIAN

The regularities in phenylacetylene conversions in the presence of a homogeneous catalytic system of  $\text{HgO} + \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  have been elucidated. It has been shown that linear polymers are formed predominantly in aromatic solvents, whereas a considerable amount of 1,3,5-triphenylbenzene is formed besides the linear polymers when alcohol is added to the system in question or merely dioxane is used. On the basis of IR and  $\text{H}'\text{-NMR}$  spectral studies the existence of *trans*-configuration mainly has been proved in the noted linear polymers. It has been demonstrated also that the polymers appear in the form of complexes with  $\text{BF}_3$  and may form coloured but transparent films

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Матнишян А. А., Кобрянский В. Н. — Усп. хим., 1983, т. 52, вып. 8, с. 1326.
2. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Давтян М. М. — Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата, Наука, 1983, ч. 2, с. 205.
3. Вауп С. Е. Н., Lee В. Е., North А. М. — J. Polym. Sci., В, 1964, vol. 2, p. 263.
4. Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Матнишян А. А. — ЖОрХ, 1984, т. 20, вып. 1, с. 48.
5. Темкин О. Н., Флид Р. М. — Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. М., Наука, 1968, с. 90.
6. Чаусер М. Г., Радионов Ю. М., Мисин В. Н., Черкашин М. И. — Усп. хим., 1976, т. 45, вып. 4, с. 715.
7. Simlonescu С. I., Percec V. — J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1980, vol. 67, p. 43.
8. Simlonescu С. I., Percec V. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, vol. 15, p. 2497.
9. Хейльброн И., Бэнбери Г. М. — Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1949, т. 3, с. 885.

Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 186—190 (1986 г.)

УДК 543.062+547.918

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КУКУРБИТАЦИНОВ И ИХ ГЛИКОЗИДОВ

А. Г. ПАНОСЯН, Г. М. АВЕТИСЯН и М. Н. НИКИЩЕНКО

НИИ медицинской радиологии МЗ Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 IV 1985

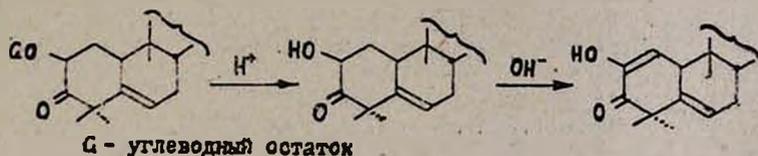
Разработан метод определения количественного содержания кукурбитацинов, который состоит в измерении поглощения диосфенольной группировки при 270 нм. С-2-гликозиды и  $\alpha$ -кетол-1,2-дигидрокукурбитацины, не поглощающие в этой области, пере-

водятся в диосфенолкукурбитацены кислотным гидролизом и щелочной дегидрогенизацией. Метод рекомендуется при анализе содержания кукурбитаценов в растениях при фармакопейном анализе и изучения фармакокинетики кукурбитаценов и их гликозидов.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 11.

Кукурбитацены и их гликозиды, проявляющие разнообразную биологическую активность [1—4], в настоящее время привлекают внимание исследователей, главным образом, благодаря своему противоопухолевому [5] и тонизирующему [6] действию. Определение их количественного содержания требуется при оценке растительного материала, фармакопейном анализе препаратов, полученных на их основе, изучении их фармакокинетики. Однако применяемые методы определения содержания кукурбитаценов в растениях носят качественный характер и основаны на данных бумажной [7] или тонкослойной хроматографии [8]. Наиболее удобным в этом плане представляется спектрофотометрический метод их определения в тинктурах, таблетках, крови и т. д., не требующий трудоемких препаративных хроматографических разделений, без которых не обходится выделение кукурбитаценов.

Предлагаемый способ основан на измерении поглощения диосфенольной группировки кукурбитаценов при 270 нм ( $\epsilon$  7600—8600); не поглощающие в этой области  $\alpha$ -кетол-1,2-дигидрокукурбитацены и гликозиды, содержащие углеводный остаток в положении С-2-кукурбитацевого скелета, переводятся в диосфенольные производные действием кислоты и щелочи. В щелочной среде происходит дегидрогенизация в кольце А [9, 10].



### Экспериментальная часть

Исследования проводили с помощью спектрофотометров СФ-16, СФ-26 и «Specord UV-vis» (ГДР) с аспирином, 1 («Мерк», ФРГ) и 2 $\beta$ , 16 $\alpha$ , 20 $\beta$ -тригидрокси-3, 11, 22-триоксо-кукурбит-5-еном (II), выделенным из корней *Cucurbita alba* L. [11]. УФ спектр 2, 16 $\alpha$ , 20 $\beta$ -тригидрокси-3, 11, 22-триоксо-кукурбит-1,5 диена (III), полученного в результате щелочной дегидрогенизации  $\alpha$  кетольного дигидрокукурбитацена II, содержит максимум при 270 нм в то время как суммарный экстракт корней *Cucurbita alba* L. после кислотного гидролиза и обработки щелочью и аспирин (используемый для получения стандартного раствора) поглощают при 275 нм (рис. 1). Использование аспирина в качестве стандарта обусловлено коммерческой недоступностью стандартных образцов кукурбитаценов.

Для построения калибровочного графика 36 мг (0,2 моля) аспирина растворяли в 200 мл 70% этанола. Из этого раствора готовили пробы с содержанием аспирина от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $10^{-3}$  ммоль/мл. Для по-

строения калибровочного графика для кукурбитацинов 103,6 мг (0,2 моля) кукурбитацина II растворяли в 30 мл 70% этанола, отбирали 3 мл раствора, добавляли 0,1 мл конц. серной кислоты и умеренно кипятили с обратным холодильником 60 мин. Раствор охлаждали, добавляли по каплям 7 мл 1 н раствора гидроксида натрия в 70% этаноле и выдерживали при комнатной температуре (20—22°) 90 мин. Далее раствор подкисляли 5—6 мл 2 н раствора соляной кислоты до pH 3, отделяли от осадка, осадок промывали 3 мл 70% этанола, объединяли с раствором и доводили общий объем раствора 70% этанолом до 20 мл. От этого раствора отбирали аликвоты по 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 ... 0,60 мл и доводили каждую до объема 2,5 мл 70% этанолом. В исследуемом интервале концентраций ( $2 \cdot 10^{-5}$  до  $2,4 \cdot 10^{-4}$  ммоль/мл) отмечается соответствие закону Бугера-Ламберта-Бера (рис. 2).

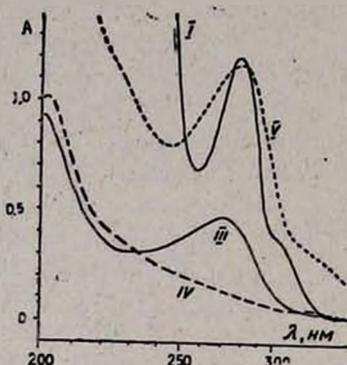


Рис. 1. УФ спектры: аспирина (I), диосфенольного кукурбитацина (III) и экстракта корней *Bryonia alba* L. до (IV) и после (V) обработки щелочью.

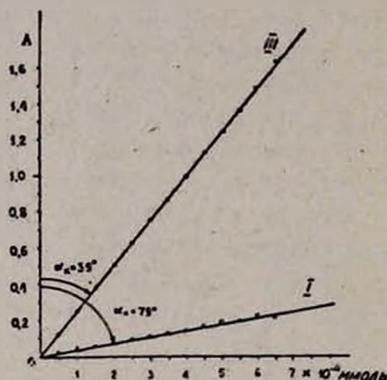


Рис. 2. График зависимости оптической плотности растворов аспирина (I) и диосфенольного производного (III) кукурбитацина (II) от концентрации (ммоль/л).

Оптическую плотность растворов измеряли при 270 нм в кювете с толщиной слоя 1 см, используя в качестве бланк-раствора 70% этанол.

**Методика.** К 3 мл испытываемой пробы (экстракт корней *Bryonia alba*, 50 мг сухого остатка в 1 мл 70% этанола) добавляют 0,1 мл конц. серной кислоты и обрабатывают вышеописанным образом как для кукурбитацина II. После гидролиза, дегидрогенизации щелочью, подкисления соляной кислотой до pH 3 общий объем раствора доводят 70% этанолом до 500 мл и измеряют оптическую плотность полученного раствора при 270 нм. Количество кукурбитацинов в образце 3 мл экстракта определяют по формуле:

$$C = 0,1574 \frac{C_0}{2} \cdot \frac{A}{A_0},$$

где  $C$ —количество кукурбитацинов в испытываемом образце (в молях),  $C_0$ —концентрация стандартного раствора аспирина ( $10^{-3}$  М), 2—разбавление, 0,1574—коэффициент, отражающий соотношение концентра-

ций стандартного раствора аспирина ( $C_0$ ) и кукурбитацина III ( $C_k$ ), при одинаковом значении оптической плотности растворов,  $A_0 = A_k$ , при этом —

$$\frac{C_x}{C_0} = \frac{C_k/A_k}{C_0/A_0} = \frac{\text{tg } \alpha_x}{\text{tg } \alpha_0} = \frac{\text{tg } 39'}{\text{tg } 79^\circ} = 0,1574$$

Для проверки предлагаемого метода были приготовлены растворы, содержащие 0,02 ммоль кукурбитацина II, проведены соответствующая обработка образцов по вышеописанной методике и измерение оптической плотности полученных растворов. Аналогично проведено определение количественного содержания кукурбитацинов в экстракте корней *Cucurbita alba* L. (40 мг сухого остатка в 1 мл 70% этанола). Результаты приведены в таблице.

Таблица

Метрологические характеристики метода определения кукурбитацинов и их гликозидов в экстракте корней *Cucurbita alba*  $n=10$  и модельных растворов кукурбитацина II ( $n=8$ )

| Образец         | $\bar{x}$ , мг | Стандартное отклонение $S$ | Дисперсия $V$ | Относительное стандартное отклонение $S_r$ | $m = \frac{S}{\sqrt{n}}$ | $m$ , % |
|-----------------|----------------|----------------------------|---------------|--|--------------------------|---------|
| Экстракт*       | 19,66          | 0,992                      | 0,984         | 0,059                                      | 0,314                    | 1,597   |
| Кукурбитацин II | 10,80          | 0,542                      | 0,294         | 0,050                                      | 0,191                    | 1,773   |

\* Содержание кукурбитацинов выражается в % от сухого остатка экстракта средний молекулярный вес кукурбитацинов принимается равным молекулярному весу кукурбитацина II (518 у. е.); весовое содержание гликозидов кукурбитацинов сводится к массе их агликона;  $p < 0,001$ .

ԿՈՒԿՈՒՐԲԻՏԱՑԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԳԼԻԿՈԶԻԴՆԵՐԻ  
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա. Գ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Գ. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Մ. Ն. ՆԻԿԻՇՉԵՆԿՈ

Մշակված է կուկուրբիտացինների քանակական պարունակության որոշման մեթոդ, որի հիմքում ընկած է 270 նմ մարզում դիոսֆենոլային խմբավորման կլանման չափումը: 2-Գլիկոզիդները և  $\alpha$ -կետոլ-1,2-դիհիդրոկուկուրբիտացինները, որոնք նշված մարզում կլանում չեն ցուցաբերում, թթվային հիդրոլիզով և հիմնային դեհիդրոզենիզացիայով փոխարկվում են դիոսֆենոլային կուկուրբիտացինների: Մեթոդն առաջարկվում է բույսերում կուկուրբիտացինների պարունակության որոշման և ֆարմակոպեական անալիզի համար:

QUANTITATIVE DETERMINATION OF CUCURBITACINS  
AND THEIR GLYCOSIDES

A. G. PANOSSIAN, G. M. AVETISSIAN and M. N. NIKISHCHENKO

A method for the quantitative determination of cucurbitacins has been elaborated consisting in the measurement of the absorption of the diosphenolic group at 270 nm. C-2-glycosides and  $\alpha$ -ketol-1,2-dihydro-

cucurbitacins, which are not absorbed in this region, are transformed into diosphenolcucurbitacins by acidic hydrolysis and alkaline dehydrogenation. This method is recommended for the analysis of cucurbitacins in plants, as well as in pharmacopoeal analysis.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Lavie D., Glotter E.* — *Forsch. Chem. Org. Naturst.*, 1971, Bd. 29, s. 307—362.
2. *Guha J., Sen S. P.*, — *Nature*, 1973, vol. 244, № 137, p. 223—224.
3. *Chambitss P. L., Jones C. M.* — *Science*, 1968, vol. 153, № 3742, p. 1392—1393.
4. *Hun T. M., Ma H. H., Chao J. Ch., Chou L. M.* — *Chung-hua I Hsuch isa Chin.*, 1979, vol. 59, № 4, p. 206—209; *C. A.*, 1980, vol. 92, 209055r.
5. *Hartwell J.* — *Cancer Treatment Rep.*, 1976, vol. 60, № 8, p. 1031—1067.
6. *Пашиян С. А., Паносян А. Г., Гаспарян Г. В., Джагацянян И. А., Никущенко М. Н., Аветисян Г. М., Мнацаканян В. А.* — Новые данные об элеутерококке и других адаптогенах. Владивосток; ДВНЦ АН СССР, 1981, с. 149—154.
7. *Rehm S., Enslin P. R., Meeuse A. D. J., Wessels J. H.* — *J. Sci. Food and Agr.*, 1957, vol. p. 679—686.
8. *Gmelln R.* — *Arzneimittel-Forsch.*, 1964, vol. 14, № 9, p. 1021—1025.
9. *Enslin P. R., Rehm S., Rivett D. E.*, — *J. Sci. Food Agric.*, 1957, vol. 8, p. 673—678.
10. *Enslin P. R., Holzapfel C. N., Norton K. B., Rehm S.* — *J. Chem. Soc. (C)*, 1967, p. 964—972.
11. *Паносян А. Г., Никущенко М. Н., Мнацаканян В. А., Садовская В. Л.* — *Биоорганическая химия*, 1979, т. 5, № 5, с. 721—729.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 190—192 (1986 г.)*

#### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 641.64.182.4/6

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ $K_2S_2O_8$ НА ОБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

А. А. ОГАНЕСЯН, А. В. ГУКАСЯН и К. С. АИРАПЕТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 V 1985

В работах [1, 2] установлено, что в процессе безэмульгаторной полимеризации в статической системе стирол—водный раствор  $K_2S_2O_8$  начальной стадией образования дисперсных частиц (ДЧ) является олигомеризация стирола в водной фазе (ВФ). Для выявления дальнейших стадий фазообразования в системе в настоящей работе исследовалось влияние концентрации  $K_2S_2O_8$  (J) на кинетику и топохимию генерации ДЧ.

Опыты проводились в термостатированных пробирках и в кюветах спектрофотометра СФ-26 при  $50^\circ$ . На водный раствор  $K_2S_2O_8$ , насыщенный стиролом, наслаивался стирол и по ходу процесса в кюветах измерялась оптическая плотность ВФ (D) в видимой области спектра ( $\lambda =$

545 н.н.). Началу генерации ДЧ, сопровождающемуся резким возрастанием  $D$ , предшествует индукционный период, за время которого ( $\tau$ ) в ВФ накапливаются олигомеры [1]. Высота ВФ в пробирках равна 60 мм, диаметр пробирок 28 мм,  $I$  варьировалась от 0,05 до 3% по ВФ. При  $I=2\%$  наблюдалась специфическая топохимическая картина помутнения в системе: помутнение начиналось в узком межфазном слое со стороны ВФ и медленно, по всему фронту, распространялось вниз (рис. 1а). Эта картина воспроизводилась при разных значениях  $I$ , в узком интервале, вблизи 2%. Повышение или понижение  $I$  от установленного в данном опыте значения на 0,1% приводило к резкому расширению зоны начального помутнения в ВФ (рис. 1б). Можно предположить, что в исследуемой системе ДЧ генерируются на межфазной границе, а время их пребывания там (возможность сконцентрироваться в узком слое) определяется плотностью ВФ и скоростью полимеризации внутри частиц. При больших значениях  $I$  ( $>2\%$ ) сказывается дестабилизирующее действие  $K_2S_2O_8$  на коллоидную систему, вследствие чего мутность в ВФ появляется по всему объему в виде белой взвеси, тогда как при  $I < 2\%$  она имеет характерный для разбавленной эмульсии голубой оттенок.

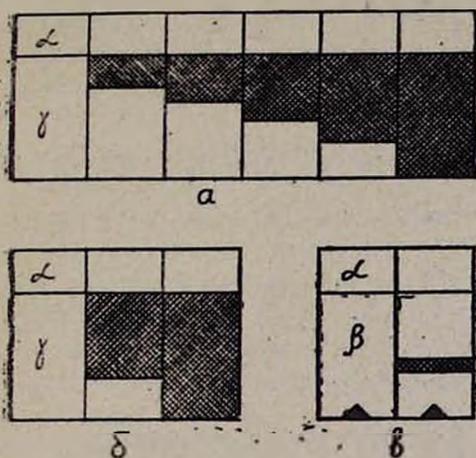


Рис. 1. Схематическое изображение помутнения в ВФ, а —  $I=2\%$  по ВФ, б —  $I=1,9$  и  $2,1\%$  по ВФ, в — в трехфазной системе стирол—вода—кристаллик  $K_2S_2O_8$ . а — стирол, б — вода, γ — водный раствор  $K_2S_2O_8$ . ▲ — кристаллик  $K_2S_2O_8$ .

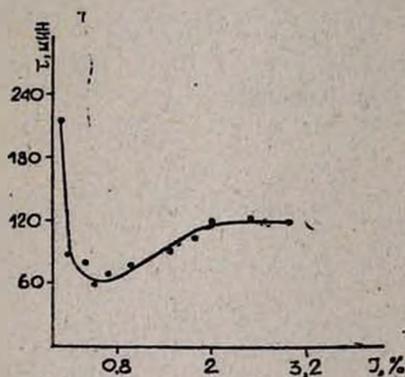


Рис. 2. Зависимость времени начала помутнения в ВФ от концентрации персульфата калия.

По данным пикнометрических измерений, плотность 2% раствора  $K_2S_2O_8$  при  $50^\circ$  равна  $1,014 \text{ г/см}^3$ , и наблюдаемая картина помутнения (рис. 1а) показывает, что на стадии генерации ДЧ имеют полимерно-мономерную природу (плотность полистирола  $1,05 \text{ г/см}^3$ ).

Локализация скопления частиц в пространстве под влиянием плотности ВФ подтвердилась при проведении полимеризации в тройной системе стирол—вода—кристаллик  $K_2S_2O_8$ . В этой системе растворение персульфата создавало градиент плотности по высоте ВФ, и ожидалось,

что частицы будут скапливаться в узком слое ВФ на высоте, соответствующей их плотности. Во всех этих сериях опытов по истечении 120—130 мин, примерно в средней части ВФ наблюдается образование мутного кольца (рис. 1в). В дальнейшем мутность появляется как в верхних, так и в нижних слоях ВФ. Аналогичная картина (рис. 1в) получается и в системе стирол—водный раствор  $K_2S_2O_8$ —кристаллики сульфата или персульфата калия. Это говорит о том, что локальное помутнение в первой серии опытов не связано с неоднородностью реакции инициирования полимеризации по высоте ВФ.

На рис. 2 приведена зависимость  $\tau$  от  $J$ . Как видно из рисунка, эта зависимость имеет минимум при  $J \approx 0,5\%$ . Появление минимума можно объяснить, исходя из приведенной выше топохимической картины. При  $J \geq 0,5$  становится существенным увеличение времени пребывания ДЧ у межфазной границы, вследствие чего задерживается начало их регистрации спектрофотометром.

Проведенные эксперименты показывают, что образование ДЧ при безмульгаторной полимеризации стирола, помимо процессов, протекающих в ВФ [3], обусловлено также процессами, протекающими на межфазной границе стирол—вода.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Бояджян В. Г., Мацюян С. Г., Грицкова И. А., Праведников А. Н. — ДАН СССР, 1985, т. 281, № 5, с. 1145—1147.
2. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Бояджян В. Г., Мацюян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 322—325.
3. Hansen F. K., Ugelstad J. J. — Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, vol. 16, p. 1953—1979.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 192—194 (1986 г.)*

#### Х Р О Н И К А

### ВСЕСОЮЗНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕГРУППИРОВКАМ

(26—28 ноября 1985 г., Ереван)

С 26 по 28 ноября 1985 г. в Ереване состоялась Всесоюзная конференция по молекулярным перегруппировкам, организованная Секцией реакционной способности и механизмов реакций Научного Совета по химической кинетике и строению АН СССР, Институтом органической химии АН АрмССР, Армянским филиалом ВНИИ «ИРЕА» и Армянским республиканским правлением Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева.

Важная роль в ускорении научно-технического прогресса, повсеместном и быстром внедрении достижений науки и техники в жизнь принадлежит органической химии, в частности, одному из ключевых ее разделов—молекулярным перегруппировкам, открывающим широкие воз-

возможности в синтезе целого ряда функционально замещенных органических соединений, обладающих широким спектром ценных свойств.

На конференции присутствовало более 200 человек из 17 городов страны, представляющих академические и отраслевые институты, научно-производственные объединения, заводы и высшие учебные заведения. За три дня работы конференции было заслушано 11 пленарных докладов и обсуждено 75 стендовых сообщений. Тематика конференции охватывала все аспекты химии молекулярных перегруппировок—синтетические возможности, механизмы реакций, вопросы прогнозирования и применения ЭВМ и т. д.

Привлечение в качестве докладчиков крупных специалистов в области молекулярных перегруппировок, постановка проблемных докладов, охватывающих важные вопросы в этой области, широкая дискуссия при обсуждении докладов позволили на высоком уровне всесторонне проанализировать наиболее актуальные проблемы развития данной области органической химии.

С большим интересом и вниманием были восприняты доклады о некоторых аспектах молекулярных перегруппировок с участием циклоалкильных карбокатионов, образующихся в реакциях сольволиза и дезаминирования (акад. АН СССР О. А. Реутов), об имплицитованных направлениях  $Ad_E$ -реакций алкенов (д. х. н. И. В. Бодриков), карбокатионных перегруппировках (д. х. н. В. Г. Шубин), перегруппировках в комплексах переходных металлов с ненасыщенными органическими лигандами (д. х. н. М. И. Рыбинская) и т. д. Конференция показала, что основными направлениями развития химии молекулярных перегруппировок являются как чисто теоретические проблемы механизмов реакций, так и проблемы синтеза соединений, обладающих комплексом ценных свойств. Об этом свидетельствуют доклады, посвященные, в частности, некоторым особенностям механизма многоцентровых перегруппировок (д. х. н. К. П. Бутин), механизму внутримолекулярного С-алкилирования в реакции «перегруппировка-расщепление» аллиенаммониевых соединений (акад. АН АрмССР А. Т. Бабалян), проблемам прогнозирования строения потенциально  $\sigma$ -металлотропных соединений (д. х. н. Д. И. Кравцов), а также доклады, посвященные успехам в области перегруппировок Стивенса и Соммле, молекулярным перегруппировкам терпенов, реакции Дильса-Альдера в ЧАС и амидах карбоновых кислот и т. д.

Стендовые сообщения, кроме общих и теоретических вопросов, акцентировали внимание на стереохимические изыскания, выявление новых перегруппировок с участием различных гетероатомов, скелетные перегруппировки, применение ЭВМ в прогнозировании новых перегруппировок. Особое место занимали работы по направленному синтезу биологически активных веществ для нужд медицины, сельского хозяйства и других областей народного хозяйства.

Успешному проведению конференции способствовала большая организационная работа, проведенная оргкомитетом, активная помощь партийных и советских органов, Отделения химических наук и Президиума АН Армянской ССР.

Участники конференции внесли предложение о систематическом проведении конференций по данной тематике с более широким привлечением ведущих специалистов в области химии молекулярных перегруппировок.

Всесоюзная конференция по молекулярным перегруппировкам вызвала большой интерес химической общественности страны и явилась новым стимулом развития синтетической органической химии в СССР.

Издательством АН АрмССР изданы тезисы докладов конференции (135 стр.).

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН

*Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 194—195 (1986 г.)*

### РАФАЭЛЬ ОГАНЕСОВИЧ МАТЕВОСЯН

31 декабря 1985 г. на 60-ом году жизни скоропостижно скончался член КПСС с 1970 г., директор Армянского филиала Всесоюзного ордена Трудового Красного знамени Института химических реактивов и особо чистых химических веществ (АФ «ИРЕА»), доктор химических наук, профессор Рафаэль Оганесович Матевосян.

Р. О. Матевосян родился 27 сентября 1926 г. в г. Ереване в семье рабочего. В 1950 г. после окончания Ереванского политехнического ин-



ститута он был направлен в аспирантуру в Уральский политехнический институт на кафедру органической химии. В 1953 г. защитил кандидатскую диссертацию и был оставлен при кафедре. С 1965 г. Р. О. Матевосян—доктор химических наук, с 1972 г.—профессор.

Р. О. Матевосян являлся крупным специалистом в области химии свободных радикалов, развившим новые представления о природе реакционной способности и цветности свободных радикалов. В этой области были развиты новые воззрения на строение и реакционную

способность вещества в конденсированной фазе, не описываемые в рамках обычных представлений о строении вещества на молекулярном уровне. Экспериментально Р. О. Матевосяном с сотрудниками было показано, что основным носителем свойств химических соединений является геометрически регулируемая макромолекулярная структура вещества в конденсированной фазе как в кристаллическом состоянии, так и в растворах.

Р. О. Матевосян одновременно был организатором науки, ученым, склонным к широкому охвату проблем, умеющим объединить и направить усилия различных специалистов на решение актуальных научных и технико-экономических задач.

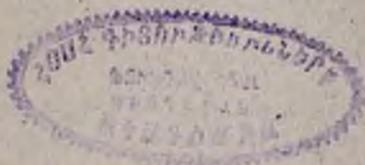
В период работы в г. Свердловске им были созданы кафедры органической химии в двух учебных институтах города и организованы лаборатории химического и физико-химического профиля при Институте химии Уральского научного центра АН СССР, где был развернут широкий комплекс исследований строения и реакционной способности веществ.

Наибольший вклад в развитие отечественной науки и промышленности внесен Р. О. Матевосяном в связи с организацией Армянского филиала «ИРЕА», призванного решать проблемы обеспечения страны отечественными органическими реактивами. Р. О. Матевосян был организатором и бессменным руководителем АФ ВНИИ «ИРЕА»; он использовал свой богатый опыт ученого для развития прикладной науки и производств малотоннажной химии. Он был членом научного Совета по проблеме «малотоннажная химия» при ГКНТ и председателем секции по малотоннажной химии при Ергоркоме КП Армении.

Благодаря научно-организационной деятельности Р. О. Матевосяна в настоящее время АФ ВНИИ «ИРЕА» стал одним из ведущих научных центров в такой важной области науки и производства как создание новых органических реактивов на основе модульной техники.

Деятельность Р. О. Матевосяна по привлечению Горисского физико-технического отдела к решению важнейших народнохозяйственных задач и по созданию научного центра в поселке Воротан способствовала развитию малых городов Армянской ССР.

Светлая память о Рафаэле Оганесовиче Матевосяне—ученом, патриоте, добром, отзывчивом и честном человеке, навсегда останется в наших сердцах.



**Ֆիզիկական Բիմբա**

Փավադյան Լ. Ա., Մալգոյան Վ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Երբբրդային բուսակ-  
պերօքսիդային ազդիկայների և Co(II)-ի ու Mn(II)-ի սահարատների  
օքսո-ֆենանարոլինային կոմպլեքսների փոխազդեցության սեպտիաների  
ուսումնասիրությունը կինետիկ էՊՄ մեթոդով . . . . .* 137

**Անօրգանական Բիմբա**

Գրիգորյան Գ. Հ., Զախարովա Ա. Գ., Բագինովա Լ. Գ., Գյուլամիրյան Լ. Ա.,  
Ազնաուրյան Խ. Ն., Մուրադյան Ա. Բ., Խաչատրյան Ա. Ա. — *Դանդաղ հեղ-  
բատացվող կայցիումի սուլֆատի (ֆոսֆոսիլիմոսիդներ) հեղբատացման  
պրոցեսի ուսումնասիրությունը. III. Դանդաղ հեղբատացվող կայցիումի  
սուլֆատի (ֆոսֆոսիլիմոսիդներ) հեղբատացիան ֆոսֆորական թթվի,  
Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O և CaCO<sub>3</sub>-ի ներկայությամբ . . . . .* 143  
Իսակով Ա. Ա., Միրզոյան Ռ. Ս., Զայյան Ս. Գ., Կեվորգյան Լ. Գ., Լարսիսյանյան  
Ա. Մ. — *Տրիբլորհեքսագիկանիլանոլ սիլիկազելի ձեռփոխման հեղուկաֆոպ  
պրոցեսի ուսումնասիրությունը . . . . .* 147

**Օրգանական Բիմբա**

Ավետիսյան Ս. Ա., Ազարյան Լ. Վ., Գոչարով Ս. Լ. — *Գիդանտոինների սինթեզը  
և համակոթյունները. I. Գիդանտոինների սինթեզի մեթոդները . . . . .* 151  
Մինասյան Ս. Ա., Աուսթիյան Ե. Ա., Գոզոսյան Ա. Վ., Մարգարյան Է. Ա. — *Ֆենո-  
լաթթուների ածանցյալները. XXXIII. Ֆենոլաթթուների դիալիլամի-  
նաուլիլամիդների սինթեզը . . . . .* 169  
Գրիգոր Ս. Հ., Գյուլյան Գ. Գ., Թորոսյան Գ. Հ., Թահմազյան Կ. Մ., Բաբայան  
Ա. Թ. — *Ամոնիումային աղերը ալկիլման սեպտիաներում. XXVIII. Ցիան-  
քացախաթթվի և ամոնիումքացախաթթվի ամիդների ալկիլումը . . . . .* 174  
Գոզոսյան Ա. Ս., Էլիազյան Գ. Ա., Լասրաբյան Գ. Վ., Դարբինյան Է. Գ., Մազոյան  
Գ. Ս. — *1,3- և 1,5-գիմեթիլ-4-մեթիլպիրազոլիլակրիլատների սինթեզը և  
պոլիմերացումը . . . . .* 178  
Գրիգորյան Ս. Գ., Ավետիսյան Կ. Գ., Մատնիշյան Հ. Ա. — *Ֆենիլացետիլենի պոլի-  
մերների սինթեզը կատալիսիկ սիստեմ HgO-BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ի ներկա-  
յությամբ . . . . .* 181  
Փանոսյան Ա. Գ., Ավետիսյան Գ. Մ., Նիկիշչենկո Մ. Ն. — *Կուկուբրիտայինների  
և նրանց դիէկտրոնների պարունակության քանակական որոշումը . . . . .* 186

**Կարճ եռզորգումներ**

Հովհաննիսյան Ա. Ա., Ղուկասյան Ա. Վ., Հայրապետյան Կ. Ս. — *K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-ի կոն-  
ցենտրացիայի ազդեցություները դիսպերս մասնիկների առաջացման վրա  
սաստիկ պայմաններում սախրոլի առանց կոուլցատորի պոլիմերացման  
մամանակ . . . . .* 190

**Խ Ե Ր Ո Ց Ի Կ Ա**

Մուլեկուլյար վերախմբավորումների նվերված համամոլեթենական կոնֆերանս 192

**Մ ա թ Կ ո ս յ ա ն Ռ. Հ.** . . . . . 194

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Физическая химия

- Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б.* — Изучение методом ЭПР реакции третичных бутилпероксильных радикалов с комплексами стеаратов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$  с фенантролином в жидкой фазе . . . . . 137

## Неорганическая химия

- Григорян Г. О., Захарова А. П., Багинова Л. Г., Гюламирян Л. А., Азнаурян А. Н., Мурадян А. Б., Хачатрян А. А.* — Исследование процесса гидратации медленно гидратирующегося фосфополугидрата сульфата кальция. III. Гидратация медленно гидратирующегося фосфополугидрата в присутствии фосфорной кислоты,  $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaCO}_3$  . . . . . 143
- Исаков А. А., Мирзоян Р. С., Чайлян С. Г., Геворкян Л. Г., Арутюнян А. М.* — Исследование процесса жидкофазного модифицирования силикагеля цетила трихлорсиланом . . . . . 147

## Органическая химия

- Аветисян С. А., Азарян Л. В., Кочаров С. Л.* — Синтез и свойства гидантоинов. I. Методы синтеза гидантоинов . . . . . 151
- Минасян С. А., Аракелян Е. А., Погосян А. В., Маркарян Э. А.* — Производные фенолокислот. XXXIII. Синтез диалкиламиноалкиламинов фенолокислот . . . . . 169
- Григор С. А., Гекчян Г. Г., Торосян Г. О., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т.* — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XXVIII. Алкилирование амидов диануксусной и аммонийуксусной кислот . . . . . 174
- Погосян А. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацюян С. Г.* — Синтез и полимеризация 1,3- и 1,5-диметил-4-пиразолилметилакрилатов . . . . . 178
- Григорян А. Г., Аветисян К. Г., Матнишян А. А.* — Синтез полимеров фенилацетиленов в присутствии каталитической системы  $\text{HgO-BF}_3 \cdot \text{O(C}_2\text{H}_5)_2$  . . . . . 181
- Паносян С. Г., Аветисян Г. М., Никищенко М. Н.* — Количественное определение содержания кукурбитацинов и их гликозидов . . . . . 186

## Краткие сообщения

- Оганесян А. А., Гукасян А. В., Айрапетян К. С.* — Влияние концентрации  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  на образование дисперсных частиц в процессе безэмульгаторной полимеризации стирола в статических условиях . . . . . 190

## Х р о н и к а

- Всесоюзная конференция по молекулярным перегруппировкам . . . . . 192
- Матевосян Р. О.** . . . . . 194

# CONTENTS

## Physical Chemistry

- Tavadyan L. A., Mardoyan V. A., Nalbandyan A. B.* — Investigation of the Reaction Between Tert-butyl Peroxy Radicals and Complexes of Ortho-Phenantroline with Co(II) and Mn(II) Stearates in the Liquid Phase by a Kinetic ESR Method . . . . . 137

## Inorganic Chemistry

- Grigorian G. H., Zakharova A. P., Baglova L. G., Gyulamiryan L. A., Aznaourian A. N., Mouradian A. B., Khachatryan A. A.* — Investigation of the Hydration Process of Calcium Sulphate (Phosphosemihydrate) Undergoing Slow Hydration. III. Hydration of Calcium Sulphate (Phosphosemihydrate) Undergoing Slow in the Hydration in the Presence of Phosphoric Acid,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3$ . . . . . 143
- Isakov A. A., Mirzoyan R. S., Chaylian S. G., Guevorklan L. G., Haroutyunian A. M.* — Investigation of the Silica gel liquid-phase Modification Process with Cetyl Trichlorosilane . . . . . 147

## Organic Chemistry

- Avetissian S. A., Azarian L. V., Kocharov S. L.* — The Synthesis and Properties of Hydantoins. I. The Methods of Hydantoin Synthesis . . . . . 151
- Minassian S. A., Arakellian E. A., Poghossian A. V., Markarian E. A.* — Derivatives of Phenolic Acids. XXXIII. Synthesis of Dialkylaminoalkylamides of Phenolic Acids . . . . . 159
- Grigor S. H., Gueokchian G. G., Torossian G. H., Tahmazian K. Ts., Babayan A. T.* — Ammonium Salts in Alkylation Reactions. XXVIII. Alkylation of Cyanoacetic and Ammoniumacetic Acid Amides . . . . . 174
- Poghossian A. S., Ellastan G. A., Hasratian G. V., Darbintan E. G., Matsoyan S. G.* — Synthesis and Polymerization of 1,3- and 1,5-dimethyl-4-pyrazolylmethyl Acrylates . . . . . 178
- Grigorian S. G., Avetissian K. G., Matnshian H. A.* — Synthesis of Phenylacetylene Polymers in the Presence of  $\text{HgO}-\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  Catalytic Systems . . . . . 181
- Panosian A. G., Avetissian G. M., Nikishchenko M. N.* — Quantitative Determination of Cucurbitacins and Their Glycosides . . . . . 186

## Short Communications

- Hovhannissian A. A., Ghukasian A. V., Hayrapetian K. S.* — The Action of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  Concentration on Disperse Particle Formation During the Polymerization of Styrene without Emulsifiers and Under Static Conditions . . . . . 190

## Chronicle

- Intermolecular Rearrangements Conference (26–28 November, 1985, Yerevan) 192
- Matevosian R. A.** . . . . . 194