

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿՆԵ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Կ Ե Ր Ա Գ Դ Ո Վ Ա Ե Կ Ա Է Ե Դ Ր Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսկանյան (պի. խմբագրի տեղակալ), Է. Ա. Հա-
կոբյան, Հ. Ա. Մանեթյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մանյան (պի. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզոյան,

Ա. Բ. Նալբանդյան (պի. խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Յեր-Նանեիսյան (պատ. ծրարագր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркрян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора).

Ф. В. Мирзоян, **А. Б. Налбандян** (глав. редактор).

С. А. Тар-Даниелян (ответ. секретарь)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЦЕТАЛЬДЕГИДА НА ОСЦИЛЛЯЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА И ПРОПАН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СМЕСЕЙ

С. Г. БЕРНАТОСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1985

Изучено влияние добавок активного промежуточного продукта—ацетальдегида на осцилляционное окисление пропана, пропилена и пропан-пропиленовых смесей различного состава. Установлено, что добавки ацетальдегида способствуют возникновению осцилляций, существенно сокращают период индукции и расширяют область параметров их существования. Изучено влияние ацетальдегида на характеристики осцилляций в зависимости от состава углеводород-кислородных смесей. Установлено, что добавленные количества ацетальдегида сами по себе не дают осцилляций.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 15.

Исследование поведения и характеристик осцилляций, обнаруженных при окислении пропана, пропилена и пропан-пропиленовых смесей в проточном двухсекционном реакторе в процессе перевода реакции из режима медленного окисления в режим стабилизированного холодного пламени (или обратного процесса) [1—4] позволило установить взаимосвязь явлений осцилляций, холодных пламен и отрицательного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции.

Как известно [5], при низкотемпературном окислении углеводородов ацетальдегид является одним из важных промежуточных продуктов, ответственных за разветвление цепей. На примере окисления пропана было показано [6], что добавки ацетальдегида оказывают существенное влияние также на возникновение и развитие холодного пламени.

Исходя из этих соображений представляется целесообразным изучение влияния добавок ацетальдегида на осцилляционное окисление углеводородов.

По данным [7], небольшие добавки ацетальдегида (до 3% от исходной смеси) увеличивают число осцилляций, наблюдаемых при окислении пропана в статических условиях. Грей и Гриффитс [8] пришли к выводу о важной роли ацетильных радикалов, распад которых с повышением температуры приводит к подавлению разветвления, что согласуется с общими представлениями Грея и Янга о термомикнетическом механизме осцилляций [9, 10].

Конкуренцией реакций ацетильных радикалов объяснено явление ОТК [11, 12], а также возникновение и затухание холодных пламен при окислении углеводородов [13].

Эксперименты проводились в проточном реакторе специальной конструкции, состоящем из двух цилиндрических сосудов ($d_1 = d_2 = 60$ мм, $l_1 = 310$ мм, $l_2 = 130$ мм), последовательно соединенных через узкую

трубку-перемычку. С помощью отдельного подогрева и терморегулирования в двух секциях можно было поддерживать разные температуры в секциях. Температура в первой секции реактора всегда была ниже на 10—20°, чем во второй.

Осцилляции по температуре наблюдались во второй секции реактора и фиксировались с помощью тонких нихром-копелевых термпар ($d_{\text{т.п.}} = 0,05 \text{ мм}$), поверхности которых пассивировались этиловым эфиром ортокремниевой кислоты. При этом температура в первой секции реактора оставалась неизменной. Методика проведения экспериментов более подробно описана в [1].

Хроматографический анализ проводился на трех независимо работающих колонках, заполненных карбоваксом 6000 на хроматоне, силипором 600 и молекулярными ситами, соответственно.

Изучались смеси $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 1 : 1$, $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{C}_5\text{H}_8 : \text{O}_2 = 1 : 2 : 3$, $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 1 : 2$, $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 2 : 1 : 3$. Ацетальдегид либо непосредственно подавался во вторую зону с помощью капилляра, проходящего через первую секцию и перемычку, либо смешивался с исходной смесью непосредственно в смесителе. Добавки ацетальдегида варьировались от 0,7 до 3,7% от исходной смеси.

Для выяснения механизма осцилляционного окисления углеводородов и роли ацетальдегида объектом специального исследования явилось также осцилляционное окисление ацетальдегида. Эксперименты проводились при тех же давлениях, содержаниях кислорода в смеси газового потока, что и в опытах с добавками и без добавок ацетальдегида к углеводород-кислородной смеси. В этих экспериментах углеводород заменялся молекулярным азотом.

Опыты, проведенные с эквимольной углеводород-кислородной смесью с целью сравнения при постоянных времени контакта во второй секции реактора τ_2 , давлении P , начальных температурах в первой T_1^0 и во второй секциях реактора T_2^0 , с добавкой и без добавок ацетальдегида, показали, что в обоих случаях наблюдаются как затухающие, так и стабильные осцилляции различного типа. Существенное отличие заключается в том, что в случае добавок ацетальдегида происходит заметное увеличение как амплитуды, так и частоты колебаний.

В случае чистого ацетальдегида в отсутствие углеводорода частота осцилляций резко увеличивается и достигает 0,5 Гц. На рис. 1 показаны температурно-временные зависимости стабильных осцилляций при окислении пропана без добавки (рис. 1а), с добавкой 1% ацетальдегида от исходной смеси (рис. 1б) и смеси $\text{C}_3\text{H}_8\text{CHO} : \text{N}_2 : \text{O}_2 = 1 : 4 : 5$ (рис. 1в). Во всех опытах кислород брался в одинаковых количествах. Как видим, если при определенных, одних и тех же начальных параметрах системы в случае пропана без добавки и с добавкой ацетальдегида наблюдаются периодические двухстадийные воспламенения с амплитудами соответственно 35 и 37 К и периодами 25 и 15 с, то в случае ацетальдегида фиксируются высокочастотные холоднотламенные вспышки с малой амплитудой.

Зависимость амплитуды (A) и периода осцилляций (φ) от начальной температуры во второй секции реактора (T_2^0) для этих смесей по-

казана на рис. 2. Для всех смесей с уменьшением начальной температуры амплитуда и период осцилляций увеличиваются. Однако влияние начальной температуры на характеристики осцилляций сильнее выражено при окислении чистого пропана: в относительно узкой области существования стабильных осцилляций период их меняется от 7 до 42 с, а амплитуда возрастает до 43 К (кр. 1). С добавками ацетальдегида период осцилляций резко уменьшается и находится в пределах 6—25 с, хотя амплитуда их может возрастать до 50К (кр. 2). В случае окисления ацетальдегида при разных температурах с увеличением амплитуды осцилляций период их меняется незначительно (кр. 3).

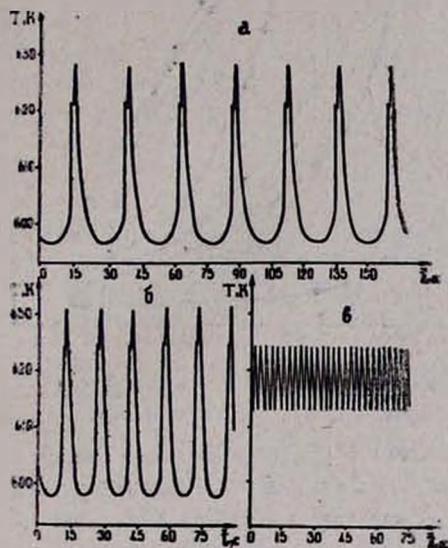


Рис. 1. Температурно-временные зависимости стабильных осцилляций, наблюдаемые при $T_1^0 = 565$ К, $T_2^0 = 575$ К, $P = 42,5$ кПа, $\tau_2 = 35$ с, при окислении смесей: а — $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, б — $C_3H_8 : CH_3CHO : O_2 = 49 : 1 : 50$, в — $CH_3CHO : N_2 : O_2 = 1 : 4 : 5$.

Добавки ацетальдегида могут также менять режим окисления и повлиять на ход осцилляционного процесса. Например, как показано на рис. 3а, при $T_1^0 = 572$ К, $T_2^0 = 590$ К, $P = 42,5$ кПа, $\tau_2 = 32$ с, при окислении пропана наблюдаются интенсивные затухающие осцилляции, переходящие в стабилизированное холодное пламя с температурой стабилизации $T_{ст}$. При тех же условиях с добавкой 1,15% ацетальдегида через определенное время индукции возникают осцилляции, постепенно уменьшающиеся до перехода системы в устойчиво-колебательное состояние с постоянной амплитудой $A_{уст}$ и периодом $\varphi_{уст}$ (рис. 3б). На рис. 3в при тех же начальных параметрах, для сравнения, показано возникновение и установление стабильных осцилляций при окислении ацетальдегида.

В таблицу сведены некоторые характеристики стабильных осцилляций для смеси $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ с различными добавками ацетальдегида при постоянных других параметрах. По мере увеличения содержания ацетальдегида до 1,15% амплитуда осцилляций растет. Однако при

больших добавках ацетальдегида амплитуда вновь уменьшается, оставаясь по абсолютной величине больше амплитуды осцилляций в пропан-кислородной смеси без добавок ацетальдегида. Период осцилляций

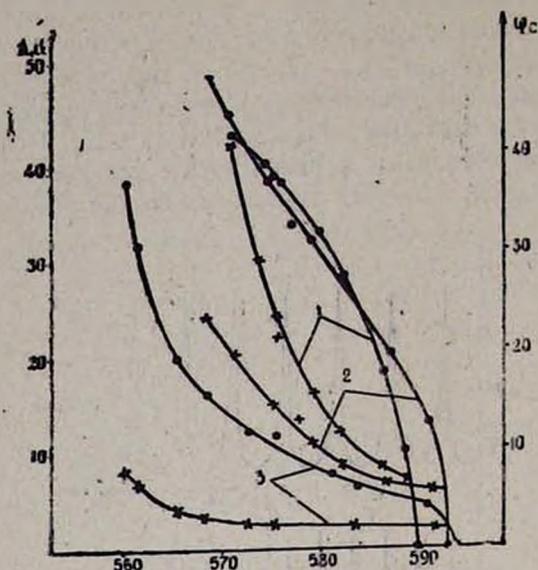


Рис. 2. Зависимость амплитуды (A) и периода стабильных осцилляций (φ) от начальной температуры во второй секции реактора T_2^0 , при $P = 42,5$ кПа, $\tau_2 = 40$ с и $T_1^0 = 565 \div 568$ К для смесей: 1 — $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, 2 — $C_3H_8 : CH_3CHO : O_2 = 49 : 1 : 50$, 3 — $CH_3CHO : N_2 : O_2 = 1 : 4 : 5$. ● — амплитуда, x — период осцилляций.

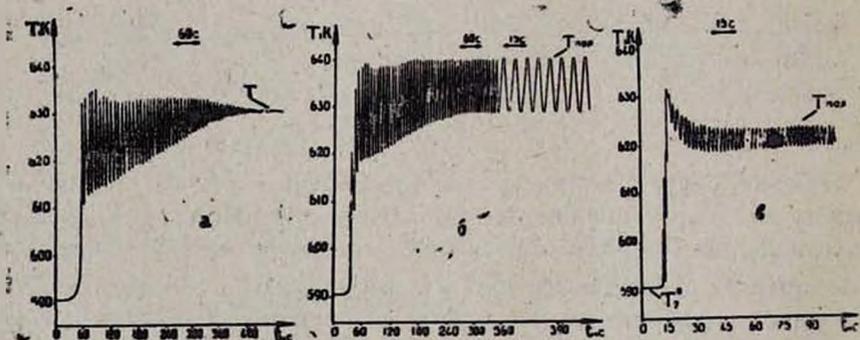


Рис. 3. Возникновение и протекание осцилляционного процесса при окислении: а — пропана, б — пропана с добавкой 1,15% ацетальдегида от исходной смеси, в — 10% ацетальдегида от исходной смеси, разбавленного азотом при $T_1^0 = 572$ К, $T_2^0 = 590,5$ К, $P = 42,5$ кПа, $\tau_2 = 32$ с. (Для сравнения характеристик осцилляций и форм осцилляционных кривых температурно-временные записи показаны при различных скоростях записи самопишущего прибора).

с увеличением содержания ацетальдегида в смеси непрерывно уменьшается. Примечательно, что пороговая температура осцилляций ($T_{пор}$) с увеличением содержания ацетальдегида в исходной смеси растет и

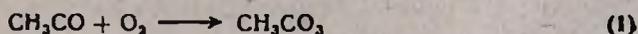
не проходит через максимум. Таким образом, с увеличением количества ацетальдегида увеличиваются температура и число колебаний за единицу времени. С увеличением температуры после $T_{\text{пор}} = 634,5 \text{ K}$ наблюдается небольшое уменьшение амплитуды осцилляций и концентраций продуктов реакции (за исключением окиси углерода). Как видно из таблицы, значения концентраций продуктов, как и значения амплитуд осцилляций (A_m и $A_{\text{уст}}$), проходят через максимум при одних и тех же добавках ацетальдегида и значениях пороговой температуры, и при всех температурах концентрации продуктов превышают их значения, полученные в опытах без добавок ацетальдегида. Исключение составляет окись углерода, концентрация которой с увеличением пороговой температуры увеличивается. Эти результаты совпадают с данными по поведению радикалов в зависимости от увеличения количества добавленного ацетальдегида при холоднотемном режиме окисления пропана [6].

Таблица

Изменение характеристик стабильных осцилляций в зависимости от процентного содержания добавленного ацетальдегида в исходную эквимолярную пропан-кислородную смесь при $P=42,5 \text{ кПа}$; $T_1^0 = 568 \text{ K}$; $T_2^0 = 579 \text{ K}$ и $\tau_2 = 33 \text{ с}$.

Добавки ацетальдегида, % от исходной смеси	$A_m, \text{ K}$	$A_{\text{уст}}, \text{ K}$	$\tau_{\text{уст}}, \text{ с}$	$T_{\text{пор}}, \text{ K}$	Концентрация основных продуктов, $\mu\text{Па}$			
					CH_3COH	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	CH_3OH	CO
0	29,5	22,0	12,7	621,5	0,41	0,17	1,28	2,27
0,70	34,0	29,0	11,6	631,0	0,49	0,23	1,33	1,85
1,15	37,0	31,0	11,0	634,5	0,56	0,27	1,70	1,86
2,33	35,5	29,5	10,0	636,0	0,47	0,21	1,05	2,30
3,70	34,0	28,5	8,8	637,5	0,43	0,17	0,87	2,80

Полученные результаты свидетельствуют в пользу объяснения явления осцилляций влиянием изменения температуры на концентрацию ацетильных радикалов (возникающих из ацетальдегида) по реакциям:



Повышение температуры существенно сказывается на усилении реакции (2), у которой энергия активации больше. По данным [14], при температурах 623—633 K в холоднотемном режиме окисления пропана концентрация радикалов достигает максимального значения. Увеличение температуры выше этих значений приводит к подавлению процесса и снижению концентрации радикалов.

Однако в опытах с добавками ацетальдегида концентрация радикалов в зоне пламени с повышением концентрации добавленного ацетальдегида падает медленнее и при всех температурах превышает концентрацию радикалов в опытах без добавок ацетальдегида [6]. На-

блюдаемые в [6, 14] закономерности объяснены переходом процесса в области отрицательного температурного коэффициента в результате конкуренции реакций (1) и (2). Полученные в данном сообщении результаты также свидетельствуют в пользу этих представлений.

При окислении пропана и пропан-пропиленовых смесей осцилляций проявляются в области ОТК. С добавками ацетальдегида пороговая температура осцилляций увеличивается, и область ОТК сдвигается в сторону высоких температур, чем и объясняется расширение температурных областей существования как стабильных, так и затухающих осцилляций. Эти данные согласуются с результатами, полученными в режиме стабилизированного холодного пламени [6]. С добавками ацетальдегида расширяются также области других параметров (давлений и скоростей газового потока), при которых наблюдается осцилляционный режим окисления. С другой стороны, с увеличением содержания инертного газа (молекулярного азота) в исходной углеводород-кислородной смеси пределы существования осцилляций передвигаются к более высоким температурам и давлениям.

Добавки ацетальдегида также существенно сокращают период индукции возникновения осцилляций. Без добавок ацетальдегида в процессе окисления углеводородов при фиксированных параметрах система переходит в колебательный режим после некоторого, иногда длительного времени после начала подачи смеси в заранее откачанный реактор. Как видно из рис. 4, это время уменьшается с повышением начальной температуры во второй секции T_2' и существенно сокращается в случае добавок ацетальдегида (кр. 3). Из представленных на рис. 4 результатов видно, что период индукции также уменьшается с уменьшением скорости газового потока (кр. 1 и 2). При этом изменяется одновременно время контакта в первой секции τ_1 — в зоне подготовки пламени, что приводит к изменению содержания ацетальдегида в реагирующей смеси в целом.

Эти результаты могут свидетельствовать об обработке поверхности реактора медленной реакцией — продуктами, образующимися в ходе ее протекания, в том числе свободными радикалами. В тех случаях, когда реакция развита больше (большие времена контакта, добавки ацетальдегида), вероятно, поверхность обрабатывается за сравнительно меньшее время и процесс стабилизируется раньше.

Осцилляционный процесс окисления зависит от состава углеводород-кислородных смесей, к которым добавляется ацетальдегид. Влияние ацетальдегида на амплитуды осцилляций в зависимости от времени контакта во второй секции реактора для трех смесей с различными соотношениями пропана и пропилена при добавке 1,15% ацетальдегида от исходной смеси показано на рис. 5.

Для смеси $C_3H_8 : C_3H_6 : O_2 = 1 : 2 : 3$ добавки ацетальдегида заметно расширяют диапазон времени контактов, при которых возникают осцилляции, и увеличивают их амплитуду (рис. 5а). В обоих случаях с добавкой и без добавки ацетальдегида кривая зависимости амплитуды осцилляций от времени контакта проходит через максимум при $\tau_2 = 35-38$ с.

С увеличением содержания пропана в исходной смеси ($C_3H_8 : C_3H_6 : O_2 = 2 : 1 : 3$) при добавлении ацетальдегида расширяется область времен контактов, при которых существуют осцилляции, и амплитуда стабильных осцилляций менее зависит от времени контакта, чем в случае опытов без добавок CH_3CHO (рис. 5б). При этом осцилляции с малыми амплитудами не фиксируются, и переход системы в другие режимы окисления (медленная реакция или стабилизированное холодное пламя) происходит более резко.

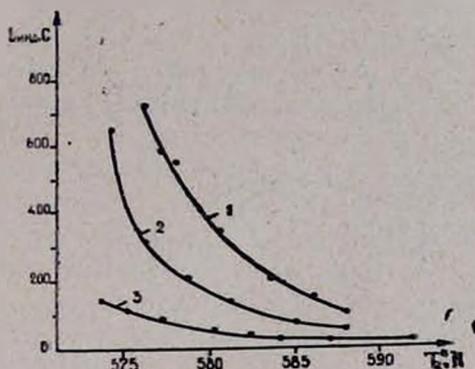


Рис. 4. Зависимость периода индукции возникновения стабильных осцилляций от начальной температуры во второй секции реактора (T_2^0) при окислении эквимольной пропан-кислородной смеси без добавок (кр. 1 и 2) и с добавкой 1,15% ацетальдегида от исходной смеси (кр. 3) при $T_1^0 = 565 \div 570$ К, $P = 42,3$ кПа и различных временах контакта: $\tau_2 = 15$ с (кр. 1) и $\tau_2 = 30$ с (кр. 2 и 3).

При окислении пропана в отсутствие пропилена ($C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$) кривая зависимости амплитуды осцилляций от времени контакта при добавлении 1,15% ацетальдегида в исходную смесь полностью выпрямляется (рис. 5 в). В этом случае амплитуды практически постоянны и не зависят от времени контакта. Подобная картина наблюдается и при других концентрациях добавленного ацетальдегида. Величина амплитуды осцилляций при этом зависит от количества добавленного ацетальдегида. Наибольшие значения амплитуд достигаются при 1,15% содержании ацетальдегида в эквимольной пропан-кислородной смеси.

Необходимо отметить, что в пропан-кислородных смесях с добавками ацетальдегида в любых количествах изменение времени контакта не приводит к изменению пороговой температуры. Подобная картина наблюдалась и в работах [2, 3] при окислении пропана в осцилляционном режиме, где изменения амплитуды с изменением времени контакта были связаны с изменением минимальных значений температур колебаний. Добавки ацетальдегида делают неизменными и нижние температурные значения, т. е. с изменением времени контакта при добавлении ацетальдегида в исходную пропан-кислородную смесь амплитуда осцилляций остается постоянной. Наблюдается лишь слабый рост периода осцилляций с увеличением времени контакта.

Экспериментальные данные показали, что если добавки ацетальдегида до 3,7% от исходной смеси оказывают существенное воздействие на осцилляционный режим окисления углеводородов, то при тех же количествах в отсутствие углеводорода (с заменой на инертный газ)

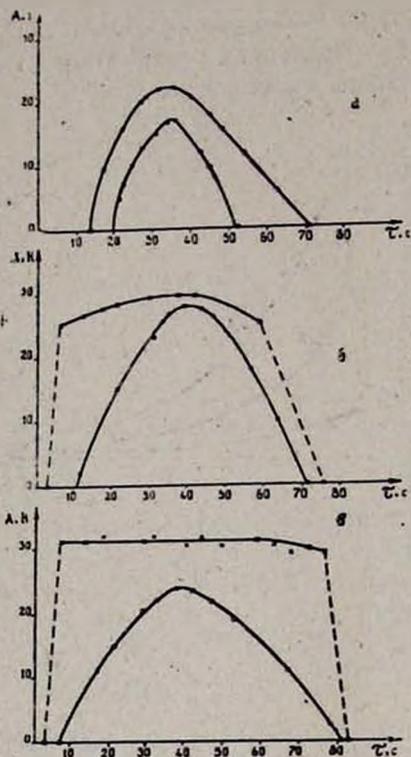


Рис. 5. Влияние добавок ацетальдегида (1,15% от исходной смеси) при окислении различных углеводород-кислородных смесей на амплитуду осцилляций в зависимости от времени контакта во второй части реактора (τ_2) при $P_j = 42,5$ кПа, $T_1^0 = 570$ К и $T_2^0 = 579$ К. а — $C_3H_8, C_2H_6, O_2 = 1:2:3$, б — $C_3H_8, C_2H_6, O_2 = 2:1:3$, в — $C_2H_6, O_2 = 1:1$, ● — амплитуды осцилляций без добавки ацетальдегида, х — амплитуды осцилляций с добавкой ацетальдегида.

осцилляции вообще не проявляются. Осцилляции при окислении ацетальдегида наблюдаются для смесей с содержанием ацетальдегида не менее 5% от исходной смеси, т. е. осцилляции возникают лишь при наличии в смеси определенной критической концентрации ацетальдегида, обеспечивающей необходимые для развития цепей концентрации ацетильных радикалов. С увеличением содержания ацетальдегида в смеси интенсивность осцилляций растет. Наиболее интенсивные осцилляции наблюдаются при содержании ацетальдегида в смеси 10÷15%. С дальнейшим увеличением его содержания процесс осцилляционного окисления подавляется, а при содержаниях ацетальдегида более 30% в исходной смеси осцилляции вообще исчезают, и система при таких начальных параметрах переходит в режим воспламенения.

Таким образом, ацетальдегид действительно играет важную роль в механизме осцилляций при окислении пропана и пропан-пропиленовых смесей. Вместе с тем осцилляции при окислении самого ацетальдегида имеют другие характеристики. Вероятно, это связано с тем, что хотя и в том, и в другом случаях определяющую роль играют ацетильные радикалы (реакции 1 и 2), тем не менее развитие цепей в этих двух процессах должно протекать по-разному. При окислении углеводородов в наибольших концентрациях накапливаются алкилперекисные радикалы RO_2 , и поэтому развитие цепей в этом случае будет определяться реакциями этих радикалов, а также радикалов RO , образующихся в результате превращений первых с участием исходного углеводорода [15]. Относительно медленное развитие цепей при окислении углеводородов может быть одной из главных причин больших периодов осцилляций в данном случае. Добавки ацетальдегида, способствующие усилению разветвлений цепей, естественно, могут увеличить частоту осцилляций и расширить область параметров существования осцилляционного режима окисления углеводородов.

Для проверки этих представлений необходимо методом математического моделирования проанализировать модель осцилляционного окисления углеводородов.

ԱՅԵՏԱԼԴԵԻԴԻ ԶԱՎԵԼՈՒՄԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԱՆԻ ԵՎ ՊՐՈՊԱՆ-ՊՐՈՊԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐՂՆԵՐԻ ՕՍՑԻԼԼԱՑԻՈՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ս. Գ. ԲԵՐՆԱԹՈՍՅԱՆ Ե Ա. Զ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ակտիվ միջանկյալ արգասիքի՝ ացետալդեհիդի, ազդեցութիւնը պրոպանի, պրոպիլենի և պրոպան-պրոպիլենային խառնուրդների օսցիլացիոն օքսիդացման վրա: Յուլց է տրված, որ ացետալդեհիդի հավելումները ածխաջրածին-թթվածին խառնուրդներին էապես կրճատում են պրոցեսի ինդուկցիայի ժամանակը և լայնացնում բնութագրող մեծութիւնների տիրույթը, որտեղ դիտվում են օսցիլացիաներ: Ուսումնասիրված են նաև ացետալդեհիդի ազդեցութիւնը օսցիլացիաների պարբերութիւն և ամպլիտուդաների վրա կախված ածխաջրածին-թթվածին բաղադրութիւնից:

Յուլց է տրված, որ ավելացված ացետալդեհիդի քանակներն ինքնին չեն բերում տատանումների: Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ օսցիլացիաների պատճառ կարող են հանդիսանալ ացետալդեհիդից առաջացած ացետիլ և ացետիլպերօքսիդային ռադիկալների, ինչպես նաև առավել կոնցենտրացիաներով կուտակվող ալիլպերօքսիդային ռադիկալների ռեակցիաները:

**THE INFLUENCE OF ACETALDEHYDE ADDITIONS
ON THE OSCILLATION OXIDATION OF PROPANE
AND PROPANE-PROPYLENE MIXTURES**

S. G. BERNATOSSIAN and A. A. MANTASHIAN

The influence of additions of the active intermediate product, acetaldehyde, on the oscillation oxidation of propane, propylene, and propane

propylene mixtures of various composition has been studied. It has been established that additions of acetaldehyde promote the appearance of oscillations, reduce the induction period essentially, and enlarge the parameter region of their existence. The influence of acetaldehyde on the oscillation features depending on the composition of hydrocarbon-oxygen mixtures has been investigated. On oxidation of propane with additions of acetaldehyde, and constancy of other parameters of the system, changes of the time of the reaction contact do not result any deviation in the amplitudes of the stable oscillations. It has been established that the amount of added acetaldehyde provoke no oscillation by itself. The results thus obtained indicate that reactions of acetyl and acetylperoxide radicals, arising from acetaldehyde and alkylperoxide radicals, as well accumulated in higher concentrations during the oxidation of the hydrocarbons, are responsible for the appearance of oscillations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бернатосян С. Г., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 28.
2. Бернатосян С. Г., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 34.
3. Mantashyan A. A., Bernatossyan S. G., Simonyan T. R. — Oxid. commu., 1983, vol. 5, № 1—2, p. 207.
4. Манташян А. А., Бернатосян С. Г. — Хим. физика, 1983, № 8, с. 1064.
5. Штерн В. Я. — Механизм окисления углеводов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1960.
6. Гукасян П. С., Манташян А. А., Саядян Р. А. — Арм. хим. ж., т. 31, № 7, с. 461.
7. Gray P., Griffiths J. F., Maule R. J. — Faraday Symp. Chem. Soc., 1974, № 9, p. 103.
8. Griffiths J. F., Firth A., Gray P. — 15-th Symp. (Int) Comb., Tokyo, 1974, Pittsburgh, 1974, p. 1493.
9. Iang C. H., Gray B. F. — Trans. Faraday Soc., 1969, vol. 55, № 557, p. 1614.
10. Iang C. H., Gray B. F. — Phys. Chem., 1969, vol. 73 № 10, p. 3395.
11. Ениколопян Н. С. — ДАН СССР, 1958, т. 119, № 3, с. 520.
12. Поладян Е. А., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 2, с. 131.
13. Mantashyan A. A., Gukasyan P. S., Sayadyan R. A. — React. Kinet. Catal. Lett., 1979, vol. 11, № 3, p. 225.
14. Mantashyan A. A., Gukasyan P. S., Sayadyan R. A. — Archivum thermodynamik, Ispolnania, 1978, vol. 9, № 3, p. 273.
15. Манташян А. А., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Арсентьев С. Д. — Кин. и кат., 1981, т. 22, № 3, с. 580.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.842.532(0883)

ЛОКАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОТКЛОНЕНИЯ КАК
ФАКТОР ОБРАЗОВАНИЯ АНГИДРИТА
В ПОЛУГИДРАТНОМ ПРОЦЕССЕ

А. К. КОСТАНЯН, Р. Ю. ЗИНЮК и Б. Д. ГУЛЛЕР

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 21 II 1986

Образование ангидрита в полугидратном процессе получения экстракционной фосфорной кислоты объяснено возникновением локальных температурных и концентрационных градиентов, которые должны иметь место в точках введения серной кислоты в реакционную массу. При различных соотношениях масс, смешиваемых оборотной фосфорной и вводимой серной кислот, рассчитаны возможные локальные температурные отклонения. Показано, что при соотношениях масс кислот 0,4—0,6 эти отклонения могут на 85—88° превышать среднюю температуру в экстракционной системе, что может вызвать образование кристаллов ангидрита.

Рекомендовано соотношение масс фосфорной и вводимой серной кислот при смешивании поддерживать равным не менее 10.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Производство экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) концентрации 37—40% P_2O_5 и выше возможно при использовании концентрированной серной кислоты (92—96% H_2SO_4) в условиях, исключающих кристаллизацию сульфата кальция в виде мелких кристаллов ангидрита [1], для чего экстракцию обычно ведут при 90—100° и незначительном содержании свободной серной кислоты в жидкой фазе пульпы [2]. Многолетняя практика работы установок по получению ЭФК в полугидратном режиме говорит о различной устойчивости процесса к колебаниям температурного и сульфатного режимов. Указывают [1], что в экстракторах существует определенный градиент концентраций в жидкой фазе пульпы по сечению аппарата, обусловленный особенностью расположения зон подачи реагентов и оборотной пульпы. В то же время существенных температурных отклонений в зоне введения в реакционную массу серной кислоты не удается зафиксировать.

Нами аналитически рассчитаны возможные градиенты температур и концентраций, которые могут возникать в экстракторах в точках смешения серной кислоты с пульпой. Тепловой эффект в зоне смешения зависит главным образом от соотношения количеств вводимой серной и циркулирующей (за счет перемешивания массы) фосфорной кислот. Соответственно расчет возможных температурных градиентов вели, задаваясь различным соотношением смешиваемых кислот. Ввиду того, что необходимые для проведения в широком диапазоне соотношений кислот расчеты экспериментальные данные по теплотам смешения серной и фосфорной кислот в литературе явно недостаточны, тепловой эффект

смешения рассчитывали как теплоту разбавления вводимой серной кислоты во всей воде раствора [3]. Величины удельных теплоемкостей для образующихся смесей рассчитывали по аддитивности. Расчет возникающего температурного градиента (Δt) проводили по формуле

$$\Delta t = \frac{Q_{\text{смеси}} \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{смеси}} \cdot m_{\text{р-ра}}}$$

где $Q_{\text{смеси}}$ — тепловой эффект разбавления серной кислоты до заданной остаточной концентрации по H_2SO_4 , *кДж*; $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — количество серной кислоты, *моли*; $C_{\text{смеси}}$ — удельная теплоемкость образующейся смеси кислот, *кДж/кг·град*; $m_{\text{р-ра}}$ — масса смеси, *кг*.

Исходную температуру кислот до смешения принимали равной: для серной кислоты—40°, а для циркулирующей фосфорной—95°. Расчеты вели, принимая концентрацию вводимой серной кислоты равной 92,5%, а оборотной фосфорной—38% P_2O_5 .

Таблица

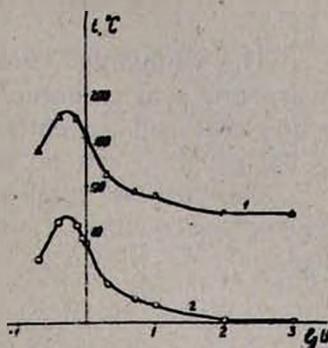
Расчетные значения локальных температур в зоне смешения серной кислоты с реакционной массой

Количество циркулирующей H_3PO_4 на 1 масс. часть H_2SO_4	Состав смеси				Характеристики смеси		Уровень колебаний температуры, °С		
	H_3PO_4 , масс. %	H_2SO_4 , масс. %	сумма кислот, масс. %	молярное отношение $\frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{\text{H}_2\text{SO}_4}$	ориентировочная температура кипения, °С [3]	удельная теплоемкость, <i>кДж/кг·град</i>	температура смеси без учета тепла разбавления	отклонение от среднего значения	возможная температура в локальной зоне
0	0	92,5	92,5	0	270	1,571	40	—	40
0,2	8,7	77,1	85,8	0,11	250	1,764	54	56	151
0,4	15,0	66,1	81,1	0,23	210	1,902	62	88	183
0,6	19,6	57,8	78,4	0,34	180	2,003	68	85	180
0,8	23,3	51,4	74,7	0,45	170	2,082	72	75	170
1	26,2	46,2	73,7	0,57	165	2,149	75	70	165
2	34,9	30,8	65,7	1,13	130	2,338	78	35	130
5	43,7	15,4	59,1	2,8	117	2,535	89	22	117
10	47,6	8,4	56,0	5,66	114	2,619	92	17	112
100	51,3	0,9	52,8	56,6	112	2,715	95	2	97
1000	52,4	0,1	52,5	566,4	111	2,719	95	0	95

Как видно из данных таблицы, температурный градиент Δt вначале растет, с увеличением отношения количества циркулирующей фосфорной кислоты к серной кислоте до отношения 0,4—0,6 проходит через максимум (рис.) и далее падает. Таким образом, при определенном соотношении вводимой серной и оборотной кислот создается ситуация, когда температура в смеси в некоторых (локальных) зонах может резко отличаться от средней температуры, поддерживаемой в экстракционной системе. Так, температура смесей при соотношениях 0,4—0,6 может достигать 185—186° (эти величины, конечно, не реализуются,

т. к. ориентировочные температуры кипения таких растворов, взятые из литературы [3], лежат в интервале 170—180°). Если принять в качестве средней температуру в системе, равную 95°, то отклонения от указанного уровня могут достигать 85—88°.

Рис. Изменение локальных температур в зоне введения серной кислоты (92,5%) при разном отношении кислот (U): 1 — возможная температура пульпы в локальной зоне, 2 — возможный абсолютный прирост температуры в локальной зоне.



Поскольку повышение температуры в локальной зоне сопровождается увеличением концентрации серной кислоты в зоне, это может, по нашему мнению, привести к дегидратации выделяющегося полугидрата с образованием затравочных кристаллов ангидрита, а затем и к массовой спонтанной кристаллизации ангидрита в системе [4]. Практический вывод, полезный для нормального ведения процесса, должен заключаться в организации смешения кислот таким образом, чтобы не допустить местных (локальных) повышений температур и концентраций H_2SO_4 путем подбора соответствующего способа введения серной кислоты и ее смешения с суспензией полугидрата в фосфорной кислоте. По нашему мнению, соотношение масс фосфорной (38% P_2O_5) и серной (92,5% H_2SO_4) кислот при их смешении должно быть не менее 10. С другой стороны, исключение местных повышений температур и концентраций H_2SO_4 может привести к понижению выхода фтористых соединений, что для некоторых схем является нежелательным. Поэтому в конкретных условиях выбор способа смешения кислот должен рассматриваться как с точки зрения образования ангидрита, так и с точки зрения выделения фтора в газовую фазу.

ՏԵՂԱԿԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՇԵՂՈՒՄՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՆՀԻԴՐԻՏԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾՈՆ ԿԻՍԱԼԻԴՐԱՏԱՅԻՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ա. Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ռ. ՅՈՒ. ԶԻՆՅՈՒԿ և Ռ. Դ. ԳՈՒՂԵՐ

Անհիդրիտի առաջացումը կորզվող ֆոսֆորական թթվի ստացման կինոսինթրատային պրոցեսում բացատրված է տեղական կոնցենտրացիոն և շերտաստիճանային գրադիենտների սուղացմամբ, որոնք պետք է առկա լինեն ծծմբական թթվի և ռեակցիոն զանգվածի խառնման կետերում:

Հաշվված են հնարավոր շերտաստիճանային շեղումները հետադարձ ֆոսֆորական և տրվող ծծմբական թթուների տարբեր զանգվածային հարաբերությունների դեպքում:

THE ROLE OF LOCAL TEMPERATURE DEVIATIONS, AS AN ANHYDRITE FORMATION FACTOR IN THE SEMIHYDRATE PROCESS

A. K. KOSTANIAN, R. Yu. ZINIUK and B. D. GULLER

The anhydrite formation in semihydrate process of extractive phosphoric acid production has been interpreted by appearance of local temperature and concentration gradients, which are supposed to be present in the points of sulfuric acid introduction to the reaction zone.

The possible local temperature deviations has been estimated for different mass ration of reversing phosphoric and introducing sulfuric acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Копылев Б. А. — Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л., Химия, 1981, 221 с.
2. Гриневич А. В., Вильнянский Я. Е., Гафаров М. Н. — Хим. пром., 1972, № 3, с. 194.
3. Позин М. Е., Копылев Б. А. — Новые исследования по технологии минеральных удобрений. Л., Химия, 1970, 280 с.
4. Костанян А. К., Зинюк Р. Ю., Гуллер Б. Д., Позин М. Е. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 5, с. 320.

Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 292—296 (1987 г.)

УДК 666.266.6

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ВАРКИ НА ГЛУШЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МАЛОЩЕЛОЧНЫХ СТЕКОЛ ВЫСОКОКАЛЬЦИЙ-МАГНЕЗИАЛЬНОГО СОСТАВА

Р. С. ОГАНЯН и Р. А. АВЕТЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 19 XII 1986

Исследованы процессы синтеза высококальций-магнезиальных стекол в системе $\text{SiO}_2\text{—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$. Изучена динамика катализированной кристаллизации, приводящая к образованию материала с мелкозернистой и сферолитовой структурой при введении небольших количеств фторсодержащих комбинированных добавок. Рис. 1, библ. ссылок 2.

При синтезе стеклокристаллических материалов в качестве критериев, предопределяющих образование мелкозернистой или сферолитовой кристаллической структуры, выдвигается химический состав, условия варки, температура и продолжительность термической обработки, вид и количество каталитической добавки [1]. Непременным условием для получения стеклокристаллического материала является наличие расплава такого состава, который в процессе охлаждения застывает в стекло и кристаллизуется при повторной термической обработке.

Исследования кинетики кристаллизации стекол, относящихся к системе $\text{SiO}_2\text{—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$ с добавкой сверх 100% 0—2,5 масс. % фтора, проведенные авторами методами рентгенофазового, термического, электронно-микроскопического, петрографического анализов и изотермических измерений вязкости, показало, что влияние состава, температуры и режима варки стекол на характер кинетических процессов является преобладающим.

Стекла синтезировались на основе вулканической стекловидной породы—перлита и доломита, имеющих состав (масс. %): перлит—72,84 SiO_2 , 13,75 Al_2O_3 , 0,92 CaO , 0,34 MgO , 1,15 Fe_2O_3 , 3,75 Na_2O , 4,0 K_2O , доломит—32,0 CaO , 19,05 MgO , 0,5, Al_2O_3 , 0,05 Fe_2O_3 .

Варка производилась в лабораторной силитовой и газовой печи, в корундовых и шамотных тиглях, при температуре ($^{\circ}\text{C}$) 1150, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450. Стекла вырабатывались свободным литьем на металлическую поверхность.

Рис. Кривые изменения вязкости при термической обработке: а—состав 5 с 1% F^- , б—состав 4 с 1% F^- , в—состав 5 с 2% F^- , г—состав 4 с 2% F^- .



В качестве исходного было выбрано стекло перлитового состава, к которому с интервалом в 10 масс. % добавлялся доломит. Оценкой варочных, выработочных, кристаллизационных свойств оптимальными были признаны стекла (4 и 5), имеющие состав в масс. % 41,9÷49,135 SiO_2 , 8,32÷9,61 Al_2O_3 , 29,18÷22,2 CaO , 16,59÷13,04, MgO , 0,64÷0,69 Fe_2O_3 , 2,52÷2,1, Na_2O , 2,69÷2,3 K_2O .

Эти составы в отличие от других при 1400° образуют хорошо освещенное стабильное стекло. Для всех стекол характерна кристаллизация, начинающаяся с поверхности и развивающаяся вглубь.

Изучали процессы варки, глушения и кристаллизации этих стекол при введении катализаторов CaF_2 , Na_2SiF_6 , NaF и твердых отходов алюминиевого производства, в которых общее содержание F^- в количестве 19,07 масс. % представлено в виде Na_3AlF_6 и NaF .

Изучение варочных свойств показало, что с увеличением количества вводимого фтор-иона, независимо от вида соединения, температура стеклования и образования стабильного стекла монотонно снижается до 1300°. Получение гомогенного расплава стекла без видимых следов кристаллических включений и расслоения происходит при 0,5 масс. % F^- . При большем содержании F^- дальнейшее снижение этой температуры не наблюдается, однако значительно снижается температура стеклования шихты, доходят от 1250° при 0 масс. % F^- , до 850° при 2 масс. % F^- . Таким образом, ввод фтористого соединения, на 100—150° снижая температуру варки стекла, одновременно расширяет тем-

температурный интервал стеклообразования от 200—250 до 450—500°, перемещая его в область более низких температур.

Рентгенофазовое, электронно-микроскопическое и термическое исследование стекол дают основание судить о процессах, протекающих при термообработке шихты в расплаве.

При 715° из доломита необратимо образуются MgO и твердый раствор MgCO₃ и CaCO₃ ($n > 1$), около 850° MgO и CaO. Раннее разложение доломита в основном обусловлено образованием на поверхности его тонкомолотых зерен высоковязкой фторсодержащей жидкой фазы, которая во времени и с температурой количественно растет и обогащается оксидами Ca и Mg, одновременно растворяя в себе новые порции зерен перлита. В температурном интервале 900—1000° появляется пироксеновая фаза и до 1150° ее количество нарастает. По мере подъема температуры жидкая фаза, увеличивающаяся за счет перлитовой составляющей шихты, растворяет в себе пироксеновую фазу, постепенно переводя ее в стекольный расплав, который обогащается CaO и MgO. В интервале 1150—1250° расплав, содержащий значительные количества SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃, способствует выкристаллизации геленита и кальций-магниевого силиката (MgO·2CaO·2SiO₂). Плавление и растворение в стекломассе кристаллических фаз происходят при относительно небольшом повышении температуры и уже при 1300° образуется гомогенный расплав без видимых следов кристаллической фазы и расслоения.

Однако в образцах резко охлажденных стекол полное разрушение структуры геленита спектроскопически (ИКС) устанавливается выше 1450°.

Расплавы стекол, термостатированные в течение 0,5—6 ч при 1250°, имея удовлетворительные выработочные свойства, охлаждаются в стеклу с высокой степенью глушения. Глушеными оказываются и те стекла, которые получены резким охлаждением расплава. Таким образом, полученный при 1250—1270° расплав, охлаждаясь с той или иной конечной скоростью, образует стекло, представляющее собой двухфазную систему, состоящую из стекла матричного состава и сферических частиц высококальций-магнезиального стекла, концентрация которого достаточно высока. Текстура стекла относится к взаимосвязанному типу, являющемуся результатом спинодального распада. В такой стеклообразной системе рентгенографически идентифицируется небольшое количество кристаллической фазы—геленита.

Расплавы, полученные в интервале 1270—1300°, охлаждаясь, образуют слабоопалесцирующие стекла. В них вторая стекловидная фаза равномерно распределена в матричном стекле в виде капель.

В исследуемой системе температурная область существования несмешивающихся жидкостей ограничена 1300°. Расплавы, выдержанные при температуре выше 1300°, однофазны. Охлаждаясь, они не распадаются на две жидкости и образуют однофазное гомогенное стекло. Большое влияние на устранение несмешиваемости оказывают содержащиеся в составе матричного стекла катионы щелочных металлов Na⁺ и K⁺, имеющие малый ионный потенциал и Al³⁺, который в структуре стекла способен замещать Si⁴⁺.

Исследование кинетики кристаллизации стекол, относящихся к системе $\text{SiO}_2\text{—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$ с добавкой фтора, произведенное методами рентгеновского и дифференциально-термического анализом и непрерывного измерения вязкости [2], позволило разработать режимы тепловой обработки.

Для выбранных составов стекол температура первой ступени термообработки лежит в области $750^\circ (\pm 10^\circ)$. Эта температура соответствует той, при которой вязкость стекла начинает увеличиваться. Повышение вязкости продолжается до $870\text{—}880^\circ$. По полученным данным, выбрана температура второй ступени кристаллизации, а также скорость подъема температуры, соответствующей режиму изовязкостной кристаллизации, позволяющая получать изделия без деформации. Скорость подъема температуры тем больше, чем выше степень глушения стекла. Выбранные режимы термообработки позволяют получить стеклокристаллические материалы, в том числе со сферолитовой кристаллизацией, физико-механические, химические и другие строительные свойства которых соответствуют требованиям материалов этого класса.

Таким образом, на основе проведенных исследований разработаны составы и параметры энергосберегающей технологии получения глушенных стекол и стеклокристаллических материалов строительного назначения, которые опробировались в крупнолабораторных условиях.

ԵՓՄԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՌԵԺԻՄԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԱՐՁՐ ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ՄԱԳՆԵՋԻՄԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԹՈՒՅԼ ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԽԱՑՄԱՆ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Ս. ՕՉԱՆՅԱՆ և Ռ. Ա. ԱՎԵՏՅԱՆ

Հետազոտված են $\text{SiO}_2\text{—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$ համակարգի CaO -ի և MgO -ի բարձր պարունակություն ունեցող ապակիների սինթեզման պրոցեսները: Ուսումնասիրված է կատալիտիկ բյուրեղացման դինամիկան, որը հանգեցնում է մանրահատիկ և սֆերոլիտային կառուցվածք ունեցող նյութի ստացմանը, երբ ներմուծվում է ոչ մեծ քանակությամբ ֆտոր պարունակող համակցված հալիլանյութ: Բացահայտված է խլացած ապակիների ստացման մեխանիզմը:

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE REGIME OF GLASS MAKING ON DEAFENING AND CRYSTALLIZATION OF THE LOW ALKALINE GLASSES WITH HIGH CALCAREOUS-MAGNESIA CONTENTS

R. S. OHANIAN and R. A. AVETIAN

The synthesis of high calcareous-magnesian glasses in $\text{SiO}_2\text{—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$ system have been investigated. The dynamics of the catalized crystallization, resulting fine granular and spherulite structures on introduction of the small amounts of fluorine-contained combined additions have been studied. The mechanism of the formation of the deafened glasses has been elucidated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлушкин Н. М. — Основы технологии ситаллов. М., Стройиздат, 1979, с. 144.
2. Петровский Г. Т., Нежилов С. В. — Стеклообразное состояние. Изд. АН СССР, 1963, вып. 1, с. 112.

Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 296—312 (1987 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.745+547.747+547.75

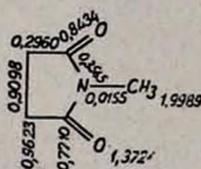
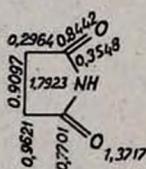
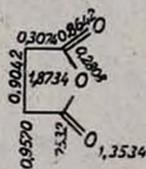
РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ИМИДАМ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

К. К. ЛУЛУКЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 II 1986

Реакции имидов насыщенных дикарбоновых кислот с водой, спиртами, аминами и другими нуклеофильными реагентами идут по углеродному атому карбонильной группы, приводя к раскрытию имидного цикла. В отличие от имидов насыщенных дикарбоновых кислот имиды непредельных дикарбоновых кислот содержат активированную двумя карбонильными группами двойную связь, способную присоединять в определенных условиях нуклеофильные реагенты с образованием производных сукцинимида [1]. Ввиду *p*- π -сопряжения карбонильных групп с атомами кислорода и азота электрофильная активность карбонильных групп малеинового ангидрида и малеинимида несколько снижена по сравнению с *p*-хиноном, на углеродных атомах этиленовой связи сосредоточен значительный по величине положительный заряд. Квантово-химические расчеты, осуществленные Гамбарян и Чуркиной, показали, что величины π -связей в малеиновом ангидриде и малеинимиде мало отличаются [2].



$$h_{C-O} = 1,2$$

$$k_{C=O} = 2$$

$$h_{C-\ddot{O}} = 2$$

$$k_{C-\ddot{O}} = 0,9$$

$$h_{C=O} = 1,2$$

$$k_{C=O} = 2$$

$$h_{C-\overset{\curvearrowright}{N}} = 1$$

$$k_{C-\overset{\curvearrowright}{N}} = 0,9$$

$$h_{CH_3} = 2$$

$$k_{CH_3} = 0,3$$

$$h_{C=O} = 1,2$$

$$k_{C-O} = 2$$

$$h_{C-\ddot{O}} = 2$$

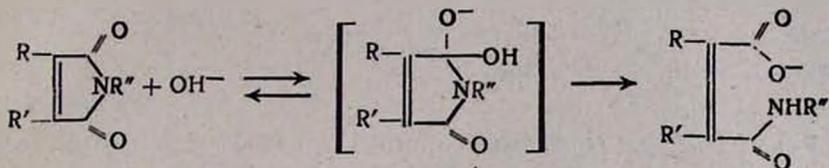
$$k_{C-\ddot{O}} = 0,9$$

В приведенном обзоре сделана попытка обобщения имеющегося в литературе материала по нуклеофильному присоединению кислород-, серу- и фосфорсодержащих нуклеофильных реагентов по двойной связи малеинимида и его производных.

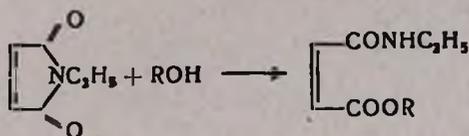
Реакции с водой и спиртами

Основной гидролиз имидов дикарбоновых кислот происходит с раскрытием имидного цикла. Например, сукцинимид под действием слабых оснований, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или PbO , в воде образует соответствующую соль сукцинамовой кислоты [3]. Аналогично действие водного или спиртового раствора гидроксида натрия на малеинимид и его производные приводит к образованию солей малеамовых кислот [3].

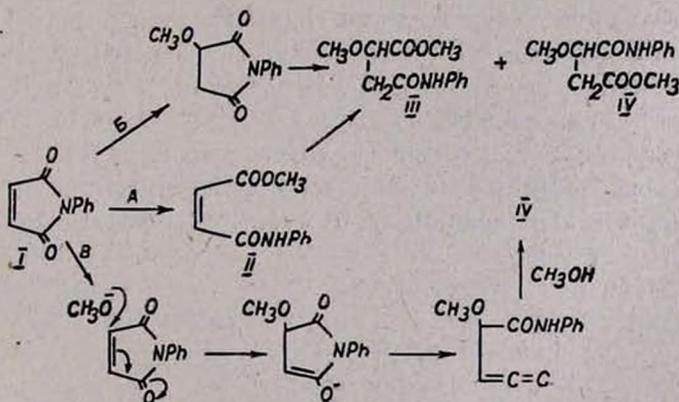
Из N-фенилцитраконимида при нагревании с водным аммиаком или щелочами получен моноанилид цитраконовой кислоты [4, 5]. Дихлор- и диброммалеинимиды при кипячении с водным аммиаком в запаянных трубках при 100° образуют моноамиды дихлор- и диброммалеиновой кислот [6].



Малеинимиды, подобно имидам насыщенных дикарбоновых кислот, реагируют с холодным этанолом с раскрытием имидного кольца [3, 7].



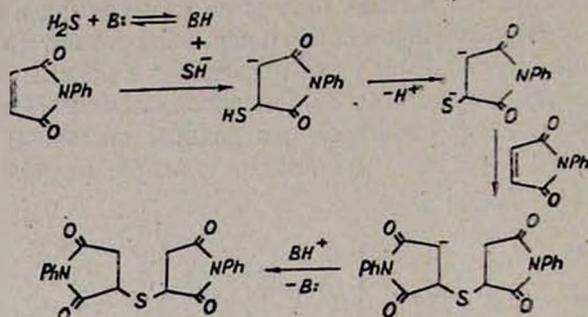
Исследование реакции с метанолом показало, что расходуется два моля метанола на один моль N-фенилмалеинимида. Авторы представляют три направления для этой реакции, но в основном реализуется направление В [8].



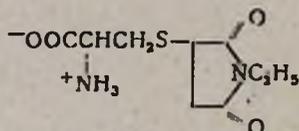
Взаимодействие с сероводородом и серусодержащими соединениями

В качестве модельной реакции исследовано взаимодействие N-фенилмалеинимида с сероводородом в различных растворителях. Найдено, что реакция мгновенно протекает в растворителях основного характера

(ДМФА, пиридин). Если используются нейтральные или слабокислые растворители, реакцию приходится катализировать добавкой небольших количеств третичных аминов или других оснований. Это позволяет заключить, что атаку на двойную связь маленнимида начинает гидросульфид анион [9].



Ранее реакция N-этилмаленнимида с сульфгидрильными соединениями была использована для стабилизации глутатиона и других сульфгидрильных пептидов в бумажной хроматографии. Реакция с цистеином заключается в присоединении по двойной связи этилмаленнимида с образованием сукцинимида.

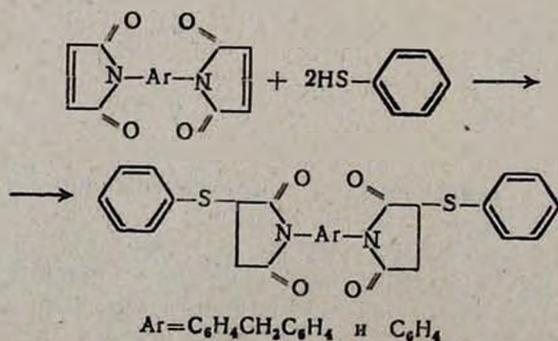


Имеются данные о том, что цистеин, подобно имидазолу, при pH 7,4 и комнатной температуре способствует полимеризации этилмаленнимида [10].

N-Замещенные маленнимиды, например N-этил- и N-фенилмаленнимид, с меркаптоуксусной кислотой образуют сукцинимиды [11, 12, 13].

По двойной связи N-арилмаленнимидов и цитраконимидов реагируют и ароматические тиолы [14]. Исследована реакция N-этил- и N-фенилмаленнимида с o-меркаптобензойной кислотой и показано образование продуктов нуклеофильного присоединения [11].

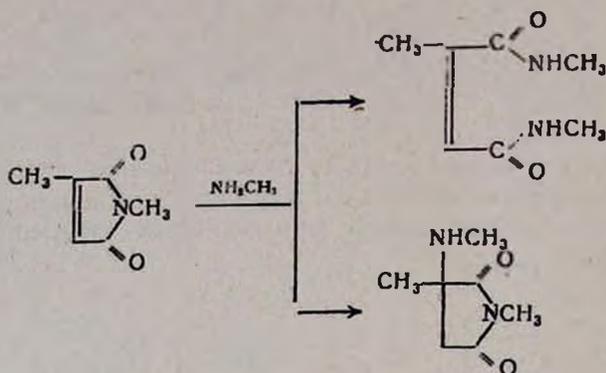
Была осуществлена реакция присоединения тиофенола к N, N'-(4,4'-дифенилметан)-бис-маленнимиду и к N, N'-(1,4-фенилен)-бис-маленнимиду [15].



Маленимид реагирует с фенилгидразином, образуя фенилгидразид малеиновой кислоты, присоединения по двойной связи не происходит [3].

Безводный метиламин в растворе абсолютного спирта с N-фенилимидом малеиновой кислоты образует N-фенил-N'-метилимид аспарагиновой кислоты [19].

Показано, что реакция N-метилцитраконимида с метиламином в зависимости от условий может идти в двух направлениях [20].

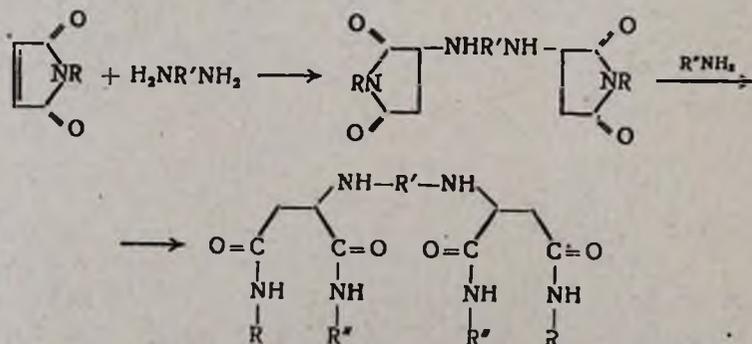


По двойной связи маленимидов присоединяются и другие алифатические амины. Так, N-фенилмаленимид при нагревании в бензоле с бутиламином образует N-фенил-N'-бутилимид аспарагиновой кислоты [21].

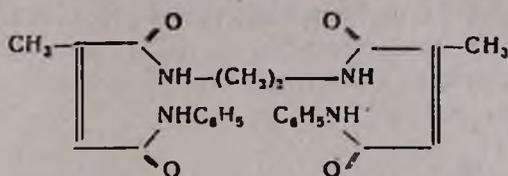
В зависимости от строения исходного имида и природы реагирующего амина реакция может идти и с раскрытием имидного кольца. Так, при реакции N-бензилмаленимида с циклогексиламином имеют место присоединение по двойной связи, а также раскрытие кольца уже при комнатной температуре [22].

Со вторичными аминами маленимид образует соответствующие производные имида аспарагиновой кислоты [23].

Изучались реакции с этилендиамином, пиперазином и гексаметилендиамином. Опыты, проведенные в растворах абсолютного спирта или толуола при комнатной температуре, привели к образованию димидов алкилен-бис-аспарагиновой кислоты [24, 25]. При действии водных растворов аммиака или аминов даже на холоду образовались соответствующие тетраимиды.



Влияние N-фенильной группы на реакционную способность имидной связи проявляется у фенилимида цитраконовой кислоты, двойная связь которого экранирована объемной метильной группой. В этом случае при взаимодействии с этилендиамином присоединения к двойной связи вообще не наблюдалось, был выделен продукт аминоллиза двух молекул фенилцитраконимида одной молекулой этилендиамина [24].

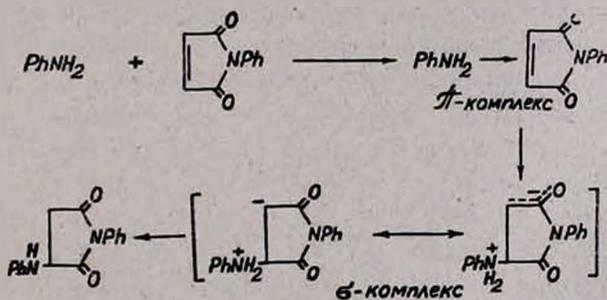


Взаимодействие с ароматическими аминами

Рассмотрение литературных данных свидетельствует о том, что ароматические амины, нуклеофильность которых сравнительно ниже, чем у алифатических аминов, также присоединяются по двойной связи маленимидов. Типичным примером нуклеофильного присоединения по двойной связи является взаимодействие анилина с имидами малеиновой кислоты. Реакцию представляют через промежуточное образование донорно-акцепторного комплекса и, далее, производных ариламиносукцинимидов [22].

Исследованы акцепторные свойства некоторых N-замещенных маленимидов по отношению к ароматическим аминам. Установлено, что акцепторность иминов зависит от заместителей у двойной связи. Например, 2,3-дихлор-N-замещенный маленимид более акцепторен, чем N-замещенные маленимиды.

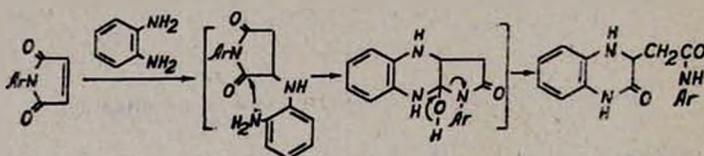
Растворы маленимидов в анилине имеют максимумы поглощения при 360—380 нм, что характерно для промежуточно образующихся донорно-акцепторных комплексов [22, 26].



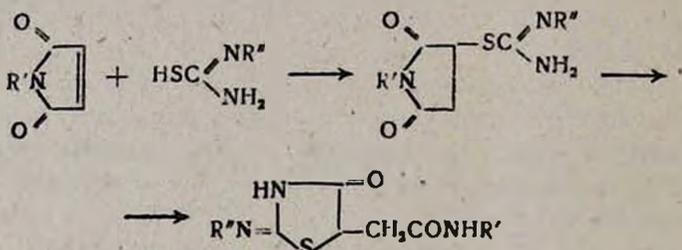
Реакция маленимида с метиланилином требует нагревания до 150—160° и приводит к получению N-метил-N-фенилимида аспарагиновой кислоты [27]. N-Фенилмалеинимид с *o*- или *p*-аминофенолами также реагирует по двойной связи с образованием соответствующих сукцинимидов [28].

Исследована реакция 2-нафтиламина с соответствующими N-алкил-(арил)маленимидами. При кипячении смеси в водном спирте получены аддукты по двойной связи [29].

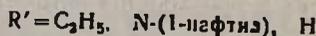
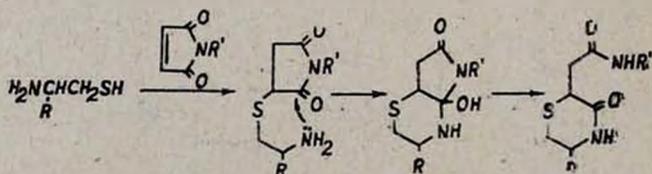
В некоторых случаях при взаимодействии маленимидов с реагентами, содержащими две нуклеофильные группы, вначале происходит нуклеофильное присоединение по двойной связи маленимида, а затем в результате дальнейших превращений—образование новых гетероциклических систем. Так, при реакции N-арилмаленимидов с о-фенилендиамином получены ариламины (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксоинноксалил-3)уксусной кислоты [30].



Аналогично при взаимодействии с серусодержащими нуклеофилами образуются серусодержащие гетероциклические соединения. Так, N-замещенные маленимиды легко конденсируются с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной с образованием тиазолидинонов [31, 32].



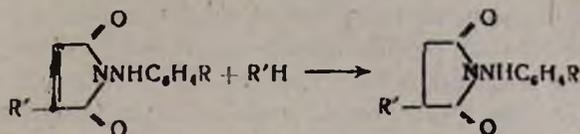
Изучено взаимодействие маленимида и N-замещенных маленимидов с гидрохлоридом L-цистеина. Вместо ожидаемых продуктов присоединения по двойной связи выделены производные 1,4-тиазина. Исследована кинетика реакции и показано, что она включает стадию нуклеофильного присоединения тиола или тиолат иона по двойной связи маленимидов [33—37].



Маленимиды реагируют и с пептидами, содержащими цистеин, также с образованием производных тиазина [3].

Реакции с N-содержащими гетероциклическими соединениями

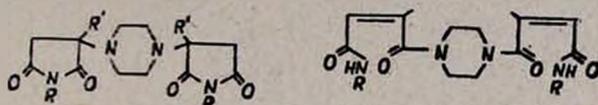
N-Содержащие гетероциклические соединения менее нуклеофильны, сравнительно с алифатическими и ароматическими аминами. Однако исследование реакции N-замещенных маленимидов с различными гетероциклическими аминами показало, что нуклеофильность последних достаточна для осуществления реакции Михаэля. Так, установлено, что N-(R-анилино)маленимиды при кипячении в спирте с морфолином, пирролидином и пиперидином образуют 3-морфолил-, 3-пирролидил- и 3-пиперидилпроизводные сукцинимида [38].



N-Арилмаленимиды и N-арилцитраконимиды реагируют с пиперидином в бензоле уже при комнатной температуре, образуя с хорошими выходами аддукты по двойной связи.

В случае N-арилцитраконимидов установлено, что пиперидин присоединяется по вторичному атому углерода [14].

При взаимодействии N-замещенных имидов малеиновой кислоты с пиперазином в растворах абсолютного спирта или толуола образуются димиды алкилен-бис-аспарагиновой кислоты. Наряду с ними выделены тетраамиды. Таким образом, даже при проведении реакции в абсолютном спирте происходит раскрытие имидного ядра [24, 25, 39].



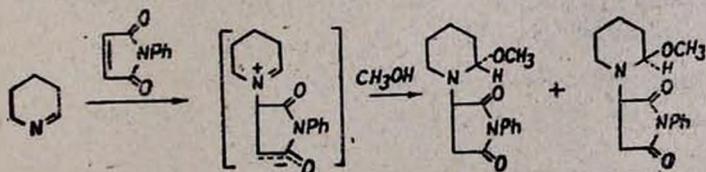
Описаны реакции N-замещенных маленимидов с азиридином. Показано, что образуются соответствующие N-замещенные 3-(N'-азиридиныл)сукцинимиды [40].

N-Замещенные 1-бензимидазолилсукцинимиды получают реакцией бензимидазола и его производных с маленимидами в кипящем ацетонитриле в присутствии гидрохинона [41].

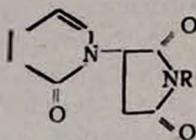
Реакция 5-гидрокси-2,4-диамино-6-метилпиримидина с маленимидом приводит к производному сукцинимида [42].

Получены продукты присоединения по двойной связи маленимида с пирролидином и пиперидином [43]. Строение образовавшихся соединений подтверждено методами ИК и ПМР спектроскопии.

Исследована реакция 2,3,4,5-тетрагидропиридина с N-фенилмаленимидом. Показано, что в присутствии метилового спирта образуется 2-(2-метоксипиперидино)-N-фенилсукцинимид с высокими выходами [44].



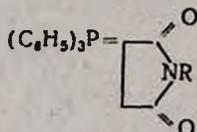
Спектральными методами установлено образование продуктов реакции Михаэля [45] при взаимодействии 2-пиридона и *N*-метил-2-пиридона с *N*-замещенными маленимидами.



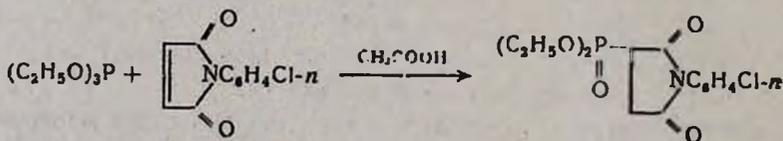
Дальнейшими исследованиями показано, что в зависимости от условий реакции и природы гетероциклического амина наряду с продуктами нуклеофильного присоединения по двойной связи могут образовываться тримеры маленимидов. Так, имидазол и пиразол в кипящем ацетонитриле в присутствии гидрохинона с *N*-замещенными маленимидами образуют 1:1 аддукты. В случае имидазола, кроме того, образуется и тример замещенного маленимида [46].

Реакция маленимидов с фосфинами, производными фосфористой кислоты и фосфоранами

Установлено, что маленимиды взаимодействуют с фосфинами, производными фосфористой кислоты и фосфоранами. Например, трифенилфосфин с *N*-фенилмаленимидом дает фосфоран [47].

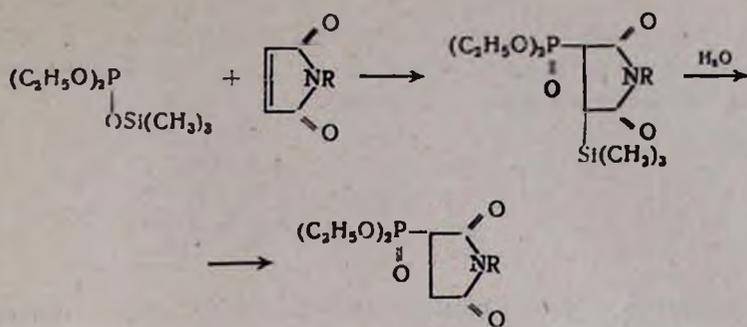


Попытка присоединения диэтилфосфористой кислоты к *p*-хлорфенилмаленимиду не привела к положительным результатам. Однако реакция триэтилфосфита с *p*-хлорфенилмаленимидом в присутствии уксусной кислоты идет по двойной связи [48].

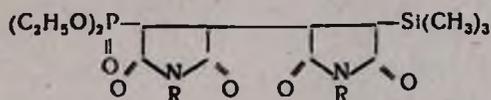


Реакция триметил- и триэтилфосфитов с маленимидом и *N*-фенилмаленимидом в присутствии уксусной кислоты идет аналогично с образованием 2-диалкоксифосфинилсукцинимидов [49].

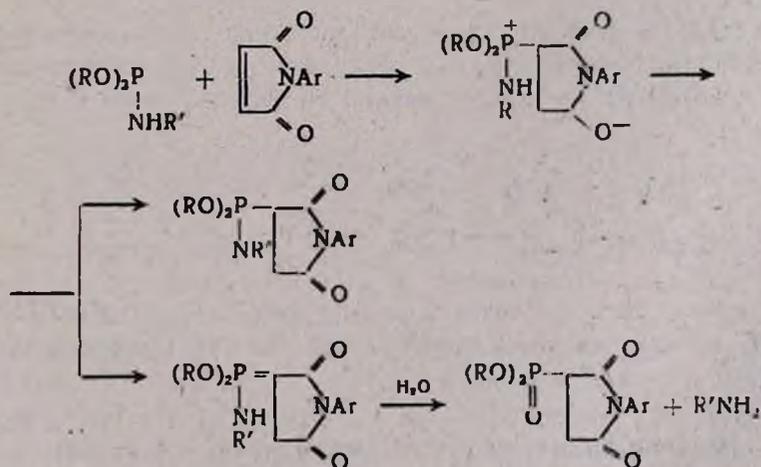
Найдено, что триметилсилилдиэтилфосфит реагирует с маленимидом и *N*-бутилмаленимидом с образованием 4-*O*,*O*-диэтилфосфон-5-триметилсилилсукцинимида и 2-бутил-4-*O*,*O*-диэтилфосфон-5-триметилсилилсукцинимида [50, 51].



При реакции триметилсилилдиэтилфосфита с N-замещенными маленимидами в эфире при 0° независимо от соотношения реагентов образуются 1 : 2 аддукты.

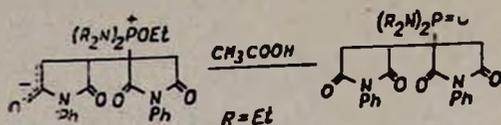


Показано [48, 52], что анилиды диалкилфосфористых кислот реагируют с p-хинонами с образованием имидофосфатов, т. е. реакции в этом случае протекают по карбонильной группе хинона. В маленимидах электрофильная активность карбонильных групп несколько понижена по сравнению с n-хинонами вследствие p-л сопряжения их с атомом азота, поэтому можно было ожидать присоединения по двойной связи. Действительно, в результате реакции N-фенил-, N-ацетил- и N,N-диалкиламинов диалкилфосфористых кислот с замещенными и незамещенными маленимидами образуются соответствующие сукцинимиды.

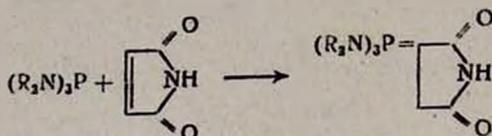


Стабилизация промежуточного биполярного иона может протекать двумя путями: путем миграции подвижного атома водорода амидогруппы с образованием имидофосфоната, либо с миграцией протона гетероцикла с образованием илида. Образование последних доказано гидролизом при контакте их с влагой воздуха по фосфоразотной связи.

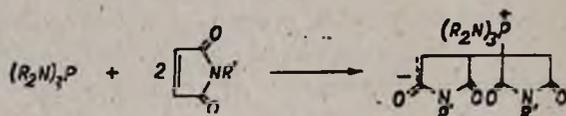
Изучена реакция и с диамидофосфитами строения $\text{EtOP}(\text{NEt}_2)_2$. Предполагается, что при их взаимодействии с N-фенилмаленимидом (1 : 2) промежуточно образуется биполярный ион [47].



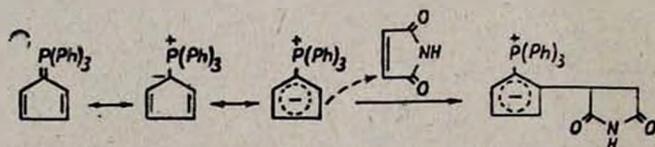
Исследовано также взаимодействие полных амидов диалкилфосфористой кислоты с маленимидом и замещенными маленимидами [53]. На примере реакции гексаметил- и гексаэтилтриамидофосфитов с маленимидом установлено образование илндов.



Реакция полных амидов фосфористой кислоты с замещенными маленимидами протекает несколько иначе. Данные ЯМР и ИК спектров подтверждают биполярную структуру полученных соединений. Сделано предположение, что в этом случае происходит присоединение второй молекулы маленимида к первоначально образующемуся реакционно-способному фосфорному илнду 1 : 1 с образованием биполярного иона.



Исследована реакция циклопентадиенилдиэтилфосфорана с маленимидом. Установлено, что полученное соединение является продуктом нуклеофильного присоединения по двойной связи [54].

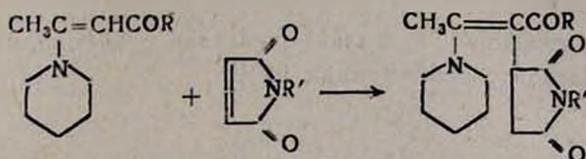


Реакция маленимидов с фосфоранами $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHR}$ при $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ также приводит к образованию соответствующего сукцинимида [55].

Реакция енаминов с имидами малеиновой кислоты

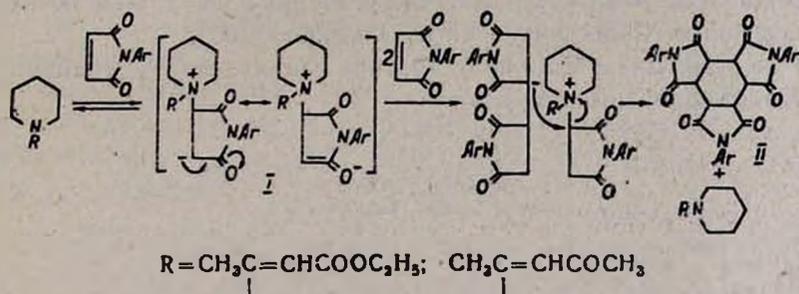
Изучение реакции первичных, вторичных и третичных енаминов, в том числе и вторичных гетероциклических енаминов, с имидами ненасыщенных дикарбоновых кислот является интересной практической (синтез гетероциклических соединений) и теоретической задачей, т. к. имиды непредельных дикарбоновых кислот способны реагировать не только как электрофильные олефины, но и как ацилирующие реагенты.

Поскольку электрофильные олефины являются мягкими кислотами Льюиса, при реакции их с енаминами можно ожидать образование *S*-алкилированных енаминов. Действительно, при взаимодействии третичных енаминов, полученных из ацетоуксусного эфира и ацетилацетона, с малеинимидом при нагревании до 100° в отсутствие растворителей образуются *S*-алкилированные енамины [56]



Однако необходимо отметить, что в тех же условиях реакцию не удалось осуществить в случае, когда $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ и $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, вместо ожидаемого аддукта были получены известные циклические тримеры *N*-фенилимиды и *N*-*p*-метоксифенилимиды малеиновой кислоты [57].

Образование тримеров, *N,N',N''*-три(*p*-метоксифенил)- и *N,N',N''*-трифенилциклогексан-1,2,3,4,5,6-гексакарбокситриимидов можно представить следующей схемой, где третичные енамины выполняют роль основного катализатора:

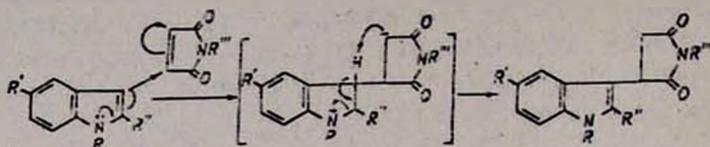


При кратковременном нагревании в среде ацетонитрила удалось избежать полимеризации и выделить аддукты I ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ и $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) [56].

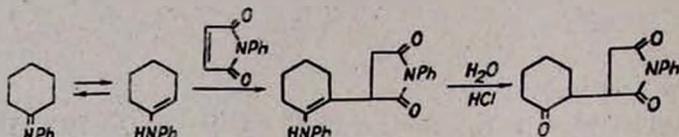
При исследовании реакции некоторых производных пиррола и индола, которые принято рассматривать как вторичные гетероциклические енамины, с имидом и *N*-арилимидами малеиновой кислоты установлено, что при нагревании при 90—120° пиррола, 1-метилпиррола, 2-метил-3-карбэтокси- и 2,4-диметил-3-карбэтокси-пиррола с имидом и *N*-арилимидами малеиновой кислоты реакция не идет. Индол даже при 150° не взаимодействует с *N*-арилимидами малеиновой кислоты. 2-Метилиндол и его производные, нуклеофильность β -углеродного атома которых значительно больше сравнительно с индолом, входят в реакцию с имидами при 90—120°. В тех же условиях взаимодействует с имидами и *N*-(β -цианэтил)индол, поскольку *N*-алкильные заместители, хотя и незначительно, повышают нуклеофильность β -углеродного атома [58].

Схему реакции можно представить как нуклеофильное присоединение по двойной связи имиды малеиновой кислоты с промежуточным об-

разованнем звиттериона, стабилизирующегося в соответствующий имид янтарной кислоты.



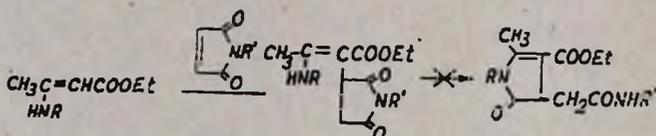
Анил циклогексанона при взаимодействии с N-фенилмаленнимидом образует производное сукцинимида [59].



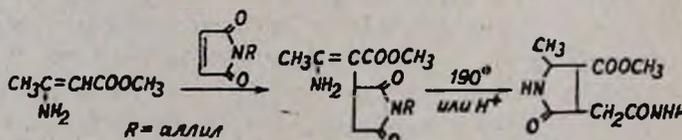
Для выяснения вопроса о влиянии различных заместителей у атома азота на направление реакции N-замещенных маленнимидов с первичными и вторичными акцепторно-сопряженными енаминами было изучено взаимодействие N-метил- и N-бензилмаленнимидов с рядом первичных и вторичных енаминов.

Результаты опытов показали, что реакция N-метил- и N-бензилмаленнимидов с енаминами в различных условиях приводит исключительно к образованию C-алкилированных енаминов [60].

Те же результаты были получены при взаимодействии енаминов с N-циклогексилмаленнимидом [61].



С N-аллилмаленнимидом метиловый эфир аминокротоновой кислоты также реагирует с образованием сукцинимида. При нагревании аддуктов при 190° или в присутствии соляной кислоты, *n*-толуолсульфокислоты или серной кислоты образуются эфиры 2-метил-5-оксо-4-(N-замещенных карбамоилметил)-2-пирролин-3-карбоновой кислоты [62].

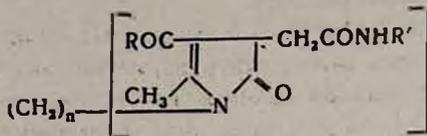


Таким образом, показано, что в случае алкильных, алкенильных, арилалкильных и циклоалифатических заместителей у атома азота маленнимида имеет место лишь образование имидов янтарной кислоты [60, 61].

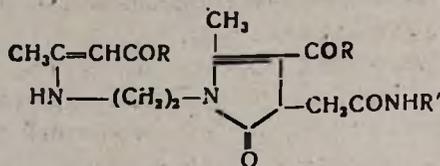
Изучены реакции акцепторно-сопряженных первичных и вторичных енаминов, аминопроизводных ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с имидом, а также с N-арилнимидами малеиновой кислоты.

С целью получения N,N' -полиметилен-бис-5-оксо-2-пирролинов были изучены реакции диенаминов ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с N -арилмаленимидами.

Установлено, что в зависимости от числа углеродных атомов в полиметиленовой цепи образуются N,N' -полиметилен-бис-5-оксо-2-пирролины или 5-оксо-2-пирролины. S -алкилированные диенамины не были обнаружены [67].



$n=4, 6$; $R=\text{CH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$; $R'=\text{C}_6\text{H}_5, n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$



$R=\text{OC}_2\text{H}_5, R'=\text{C}_6\text{H}_5, n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$

Рассмотрение литературных данных дает основание заключить, что реакции маленимидов и их производных с различными O -, N -, S -, P - и C -нуклеофилами могут быть использованы для синтеза функциональных производных сукцинимида, малеиновой и янтарных кислот, а также различных гетероциклических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lauer R. W. — Chem. Rev., 1963, vol. 63, № 3, p. 489.
2. Луцкян К. К. — Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ИОХ, 1983, с. 30.
3. Hargreaves M. K., Pritchard J. G., Dave H. R. — Chem. Revs., 1970, vol. 70, № 2, p. 439.
4. Reissert A., Tiemann F. — Ber., 1886, Bd. 19, № 3, S. 622.
5. Reissert A. — Ber., 1888, Bd. 21, № 9, S. 1362.
6. Clamidan G., Silber P. — Ber., 1889, Bd. 22, № 6, S. 2490.
7. Fletcher T. L., Pan Hsi-Lung — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, № 8, p. 2037.
8. Finnegan R. A., Mueller W. H. — J. Pharm. Sci., 1965, vol. 54, № 9, p. 1257.
9. Архипова И. А., Жубанов Б. А., Р-фигов С. Р. — Усп. хим. 1978, т. 4, вып. 2, с. 705.
10. Smith D. G., Nugamatsu A., Fruton J. S. — J. Am. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4600.
11. Marrian D. H. — J. Chem. Soc., 1949, p. 1545.
12. Combrisson S., Lautie J. P., Olomucki M. — Bull. Soc. Chim. France, 1975, № 12, p. 2769.
13. Зейналова Г. А., Кязимова Н. С., Нагиева Э. А. — Нефтехим., 1977, т. 17, № 6, с. 935.
14. Mustafa A., Asker W., Khattab S., Mohamed S., Dayem Zayed A. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, № 5, p. 787.
15. Сергеева В. А., Неделкин В. И., Арустамян С. С. — ВМС, 1979, т. 21, № 5, с. 391.
16. Пат. 2644002 (1954) США—С. А. 1954, vol. 48, p. 5206e.
17. Itsuo M., Kelchi A., Takaaki T., Shinji K., Masateru M. — Bull. chem. Soc. Japan, 1975, vol. 48, № 12, p. 3675.

18. Шушерина Н. П., Полинченко В. С., Бетанели Л. В. — ЖОрХ. 1979, т. 15, № 6, с. 1277.
19. Шереметьева Т. В., Ромашкова К. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 8, с. 1474.
20. Шереметьева Т. В., Кудряцес В. В. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 2, с. 289.
21. Пат. 3433801 (1969) США — С. А. 1969, vol. 70, p. 115002q.
22. *Farcasiu M., Istratolu R.* — Rev. Roum. Chim., 1970, vol. 15, № 2, p. 253.
23. Пат. 3433802 (1969) США — С. А. 1969, vol. 70, p. 96613w.
24. Шереметьева Т. В., Шарифов Г. С., Зазыкина Е. Ф., Калинина Т. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 5, с. 1136.
25. Шереметьева Т. В., Калинина Т. А., Склазнова В. П., Ларина Г. Н., Ромашкина Н. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 10, с. 2294.
26. *Crivello J. V.* — J. Polym. Sci., A-1, 1973, vol. 11, № 6, p. 1185.
27. Пат. 1551862 (1970) Фр. — С. А., 1970, vol. 72, p. 43432w.
28. Романенко В. Д., Кульчицкая Н. Е., Бурмистров С. И. — Изв. вузов СССР, сер. хим. и хим. технол., 1972, т. 15, № 9, с. 1361.
29. Романенко В. Д., Кульчицкая Н. Е., Бурмистров С. И. — ХГС, 1973, № 2, с. 261.
30. Романенко В. Д., Кульчицкая Н. Е., Бурмистров С. И. — ХГС, 1973, № 2, с. 264.
31. *Marrlan D. H.* — J. Chem. Soc., 1949, p. 1797.
32. *Manfred A., Wolf-Dietler R., Rudl P.* — Z. Chem., 1974, Bd. 14, № 11, S. 434.
33. *Edward J. T., Martlew E. F.* — J. Chem. Soc., 1955, p. 1636.
34. *Lee C. C., Reynolds L. M.* — Cereal. Chem., 1962, vol. 39, № 4, p. 427.
35. *Lee C. C., Samuels E. R.* — Cereal. Chem., 1963, vol. 40, № 5, p. 563.
36. *Clark-Walker G. D., Robinson H. C.* — J. Chem. Soc., 1961, № 7, p. 2810.
37. *Lee C. C., Samuels E. R.* — Can. J. Chem., 1964, vol. 42, № 1, p. 168.
38. *Mroczkiewicz A.* — Polisch J. Chem., 1980, vol. 54, № 5, p. 1095.
39. Шарифов Г. С., Калинина Т. А., Шереметьева Т. В. — Изв. АН СССР, сер. хим. 1970, № 6, с. 1388.
40. *Joseph-Nathan P., Mendoza V., Garcia G. E.* — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, № 24, p. 3950.
41. *Ahmed Q., Wagner-Tauregg T., Pretsch E., Selbi T.* — Helv. Chim. Acta, 1973, vol. 56, № 5, p. 1646.
42. *Isoo I., Noritchi O., Tetsuo K.* — Chem. and Pharm. Bull., 1976, vol. 24, № 6, p. 1189.
43. *Normann E., Sharpless M. F.* — Blochemistry, 1966, vol. 5, № 9, p. 2963.
44. *Nomura Y., Band T., Takenchi Y., Tomoda S.* — Tetrah. Lett., 1979, vol. 36, p. 3453.
45. *Kenichi S., Hisako U., Tetsuro Sh., Sanfada K.* — J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1979, № 8, p. 1071.
46. *Wagner-Tauregg Th., Ahmed Q.* — Helv. Chim. Acta, 1974, Bd. 57, № 6, S. 1871.
47. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Гирфанова Ю. В. — Химия элементоорг. соединений. Л., Наука, 1976, с. 126.
48. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Гирфанова Ю. В. — ЖОХ, 1973, т. 43, № 8, с. 1696.
49. Пат. 2105064 (1972) ФРГ — С. А., 1972, vol. 77, p. 126022.
50. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Замалетдинова Г. У. — ЖОХ, 1975, т. 45, № 4, с. 940.
51. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Замалетдинова Г. У., Аношина Н. П., Кондранин В. З. — ЖОХ, 1976, т. 46, № 5, с. 953.
52. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Несмеренко В. Д., Аношина А. Н. — ЖОХ, 1973, т. 43, № 1, с. 32.
53. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Гирфанова Ю. В., Кондранин В. З. — ЖОХ, 1975, т. 45, № 12, с. 2618.
54. *Yoshida Z. I., Yoneda S., Murata Y.* — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, № 20, p. 3537.
55. *Piltsch, Schindlès S. R.* — Synthesis, 1975, № 11, p. 685.
56. Лулукян К. К., Пошотян А. С., Агбалян С. Г. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 237.

57. *Wagner-Jauregg Th., Ahmed Q.* — *Helv. Chim. Acta*, 1974, Bd. 57, № 6, S. 1871.
58. *Агбалян С. Г., Хачикян Р. Д., Лулукиян К. К.* — *Арм. хим. ж.*, 1976, т. 29, № 4, с. 362.
59. *Marchetti, Bruni P.* — *Ann. Chim. (Ital.)*, 1966, vol. 56, № 8—9, p. 923.
60. *Лулукиян К. К., Агбалян С. Г.* — *Арм. хим. ж.*, 1981, т. 34, № 3, с. 232.
61. *Лулукиян К. К., Григорян Р. Т., Агбалян С. Г.* — *Арм. хим. ж.*, 1982, т. 35, № 12, с. 780.
62. *Batzer H.* — *Makromol. chem.*, 1980, vol. 181, p. 2025.
63. *Лулукиян К. К., Агбалян С. Г.* — *Арм. хим. ж.*, 1977, т. 30, № 12, с. 1006.
64. *De Witt Blanton D. Tz., Whidby T. F., Briggs F. H.* — *J. Org. Chem.*, 1971, vol. 36, p. 3929.
65. *Агбалян С. Г., Лулукиян К. К.* — *Арм. хим. ж.*, 1975, т. 28, № 4, с. 328.
66. *Агбалян С. Г., Лулукиян К. К., Григорян Г. В., Степанян Э. С.* — *ХГС*, 1977, № 4, с. 474.
67. *Лулукиян К. К., Пошотян А. Ж., Агбалян С. Г.* — *Арм. хим. ж.*, 1982, т. 35, № 9, с. 588.

Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 312—318 (1987 г.)

УДК 547.811+547.5812

СИНТЕЗ НОВЫХ АМИНОФЕНОЛОВ И РАЗДЕЛЕНИЕ ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ 1-(2',2'-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРО- 4'-ПИРАНИЛ)БЕНЗИЛАМИНО-2-(4''-БЕНЗИЛОКСИ- -3'' МЕТОКСИМЕТИЛФЕНИЛ)ЭТАНОЛОВ-2

К. М. ГАРИБЯН, А. О. ТОСУНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 12 VII 1985

Взаимодействием 4-ацилокси-, 4-бензилокси-3-метоксиметилбромацетофенонов, а также 4-метоксихлорацетофенона с аминами 2,2-диметилтетрагидропиранового и 1,2,5-триметилпиперидинового рядов получены соответствующие кетопроизводные. Последние превращены в целевые аминофенолы последовательным восстановлением до спиртов, дезацилированием и дебензилированием.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Ранее нами был синтезирован ряд аминофенолов с 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранильным фрагментом в аминной группе и установлено, что они обладают бронхолитической активностью. Продолжая исследования в этой области, мы синтезировали новые аминофенолы и их метоксильные производные с N- и O-содержащими шестичленными гетероциклами в аминном фрагменте.

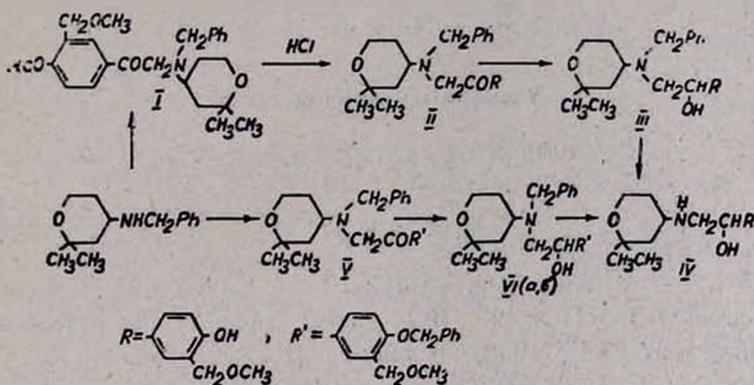
С целью изыскания удобного метода синтеза 1-(2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)амино-2-(4''-окси-3''метоксиметилфенил)этанол-2 был синтезирован двумя путями.

Первый путь заключается во взаимодействии 4-ацилокси-3-метоксиметилбромацетофенона с 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилбензиламином. Полученный при этом 4-ацилокси-3-метоксиметил (N-2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранилбензиламино)ацетофенон (I) в сыром виде подвергнут дезацилированию в 5 н соляной кислоте в 4-окси-3-метокси-

метил (2',2'-диметилтетрагидро-4-пиранилбензиламино)ацетофенон (II), который восстановлен боргидридом натрия (БГН) в 1-(2',2'-диметилтетрагидро-4-пиранилбензиламино)-2-(4'-окси-3'-метоксиметилфенил)-этанол-2 (III).

Гидрированием III при нормальных условиях в присутствии 10% Pd/C в результате дебензилирования получен целевой 1-(2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)амино-2-(4''-окси-3''-метоксиметилфенил)этанол-2 (IV).

Второй путь заключается во взаимодействии 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилбензиламина с 4-бензилокси-3-метоксиметилбромацетофеноном. Полученный при этом 4-бензилокси-3-метоксиметил-(N-2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранилбензиламино)ацетофенон (V) восстанавливается БГН до 1-(2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)бензиламино-2-(4'-бензилокси-3'-метоксиметилфенил)этанол-2 (VI). Восстановительным дезаминированием последнего в присутствии 10% Pd/C отщепляются две молекулы толуола с образованием соединения IV по схеме:



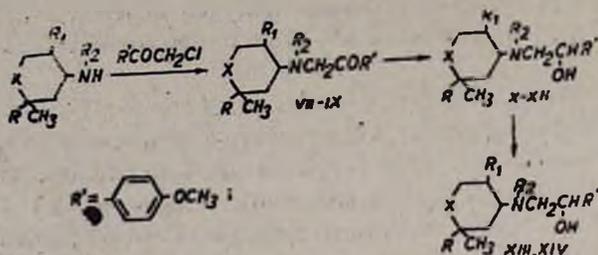
На основе полученных результатов можно заключить, что первый путь синтеза является более удобным, т. к. обеспечивает лучший выход конечного аминифенола IV.

Далее нами был синтезирован ряд новых *p*-метоксильных производных аминифенолов с O- и N-содержащими шестичленными гетероциклами в аминном фрагменте (VII—XIV). Последние получены взаимодействием *p*-метоксихлорацетофенона с 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилбензиламино, его пиперидиновым аналогом и 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилфениламино. Восстановлением кетогруппы в продуктах VII—IX БГН получены соответствующие аминоспирты X—XII. Восстановительным дезаминированием X, XI в присутствии 10% Pd/C получены целевые аминифенолы XIII, XIV.

Синтезированные аминоспирты (III, IV, VI, X—XIV) содержат в молекуле два асимметричных атома углерода, следовательно, они являются смесью оптических изомеров. С помощью фумаровой кислоты по известной методике [1] нам удалось выделить два диастереомера соединения VI (а и б).

Структура полученных продуктов подтверждена данными элементного анализа, ПМР, масс- и ИК спектроскопии, а чистота—ТСХ.

Фармакологические исследования синтезированных веществ показали, что они не обладают бронхолитическими свойствами, а обладают адренолитическим действием. Интересные результаты были получены для соединения IV. Оказалось, что вместо ожидаемого коронарорасширяющего действия это соединение уменьшает коронарный кровоток.



- VII, X. R=CH₃, R₁=H, R₂=C₆H₅CH₂, X=O
 VIII, XI. R=H, R₁=CH₃, R₂=C₆H₅CH₂, X=NCH₃
 IX, XII. R=CH₃, R₁=H, R₂=C₆H₅, X=O; XIII. R=CH₃, R₁=H, R₂=H, X=O;
 XIV. R=H, R₁=CH₃, R₂=H, X=NCH₃

Экспериментальная часть

ПМР спектры снимали на спектрометре «Varian T-60», масс-спектры—на MX-1320, а ИК спектры—на UR-20.

4-Ацилокси- и 4-бензилокси-3-метоксиметилбромацетофеноны синтезированы известными способами [1].

1,2,5-Триметил-4-бензиламинопиперидин. Из 16 г (0,11 моля) 1,2,5-триметилпиперидона-4 и 12 г (0,11 моля) бензиламина известным способом получают 23,5 г (90%) основания Шиффа. Найдено %: С 78,70; Н 9,48; N 12,0. C₁₅H₂₂N₂. Вычислено %: С 78,21; Н 9,63; N 12,16. Далее 23 г основания Шиффа в 150 мл метанола восстанавливают 3,8 г (0,11 моля) БГН. После обычной обработки получают 21,1 г (91%) 1,2,5-триметил-4-бензиламинопиперидина. Гидрохлорид гигроскопичный. Найдено %: С 76,82; Н 10,50; N 11,50. C₁₅H₂₄N₂. Вычислено %: С 77,53; Н 10,41; N 12,06.

4-Окси-3-метоксиметил (N-2',2'-диметилтетрагидро-4-пиранилбензиламино)ацетофенон (II). 13 г (0,043 моля) 4-ацилокси-3-метоксиметилбромацетофенона и 19 г (0,086 моля) 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилбензиламина в 100 мл метилэтилкетона нагревают с обратным холодильником 8 ч. После охлаждения образовавшиеся кристаллы фильтруют и промывают метилэтилкетонам. Растворитель полностью удаляют (под уменьшенным давлением), остаток, содержащий 4-ацилокси-3-метоксиметил (N-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилбензиламино)ацетофенон (I), экстрагируют 100 мл 6 н соляной кислоты, промывают эфиром. Водный слой перемешивают 5 ч при 40°, затем воду удаляют под уменьшенным давлением, а осадок нейтрализуют 10% содой (рН 8), продукт экстрагируют этилацетатом, промывают водой, сушат сульфатом магния. Этилацетатный раствор концентрируют до объема 10—15 мл и к нему добавляют 30 мл петролейного эфира (т. кип. 65°). Получают бе-

лый осадок II, который декантируют и сушат в вакуум-эксикаторе. Выход II 3,9 г (26%), т. пл. 66°. Найдено %: С 72,60; Н 7,49; N 3,29. $C_{24}H_{31}O_4N$. Вычислено %: С 72,52; Н 7,86; N 3,52. Т. пл. гидрохлорида 165°. ПМР спектр (в CD_3OD), δ , м. д.: 7,1—7,3 (3H, C_6H_5 и 5H, C_6H_5), 4,40с (2H, CH_2OCH_3), 3,40м (3H, OCH_3), 1,1—1,3н (6H, $2CH_3$).

1-(2',2'-Диметилтетрагидро-4'-пиранил)бензиламино-2-(4''окси-3''-метоксиметилфенил)этанол-2 (III). К раствору 2,5 г гидрохлорида II в 20 мл этанола добавляют при 15—18° 1 г $NaBH_4$, растворенного в 10 мл 1 н едкого натра. Реакционную смесь перемешивают 40 ч при 20°, подкисляют 5 н серной кислотой и удаляют этанол. Остаток нейтрализуют 10% содой, продукт экстрагируют этилацетатом, промывают водой, сушат сульфатом магния. Экстракт концентрируют до 5—10 мл и к нему добавляют 10—15 мл петролейного эфира. Образуется белый осадок III—1,9 г (76%), т. пл. 49°. Найдено %: С 72,59; Н 7,77; N 3,80. $C_{24}H_{33}O_4N$. Вычислено %: С 72,15; Н 8,33; N 3,53. Т. пл. гидрохлорида 139°. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3260—3500 (ОН).

1-(2',2'-Диметилтетрагидро-4'-пиранил)амино-2-(4''окси-3''-метоксиметилфенил)этанол-2 (IV). 1,3 г (0,0033 моля) III, растворенного в 15 мл сухого спирта, гидрируют при 20° и нормальном давлении в присутствии 0,2 г 10% Pd/C. Реакционную массу фильтруют, растворитель удаляют. Получают 1 г (89%) IV, т. пл. 98°. Найдено %: С 66,27; Н 8,30; N 4,27. $C_{17}H_{27}O_4N$. Вычислено %: С 65,99; Н 8,79; N 4,53. Т. пл. гидрохлорида 161° (табл.).

Взаимодействие 4-бензилокси-3-метоксиметилбромацетофенона с 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилбензиламинолом. 30 г (0,085 моля) 4-бензилокси-3-метоксиметилацетофенона и 30 г (0,14 моля) 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилбензиламина в 100 мл метилэтилкетона кипятят 8 ч. После обработки вышеописанным способом получают 12 г 4-бензилокси-3-метоксиметил(N-2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранилбензиламино)ацетофенона (V). Последний в сыром виде восстанавливают в соответствующий аминоспирт VI БГН вышеописанным способом. Далее VI подвергают восстановительному дебензилированию в сухом спирте в присутствии 10% Pd/C при комнатной температуре. В результате образуется IV. Т. пл. 98°, т. пл. гидрохлорида 161°. Проба смешения IV, полученного обоими методами, депрессии т. пл. не дает. ПМР спектры оснований (в CD_3OD), δ , м. д.: 6,7—7,2м (3H, C_6H_5 и 5H, C_6H_5), 4,40м (2H, CH_2OMe), 3,50м (3H, OCH_3), 1,1—1,3м (6H, $2CH_3$).

Разделение диастереомерных 1-(2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)бензиламино-2-(4''бензилокси-3''-метоксиметилфенил)этанолов-2 (VI). Смесь 2,5 г сырого VI, 0,28 г фумаровой кислоты в 5 мл изопропилового спирта кипятят с обратным холодильником 3 ч [3]. После охлаждения к смеси добавляют 5 мл диизопропилового эфира. Полученный прозрачный раствор оставляют на ночь в холодильнике (—5÷—10°). Образуется осадок—полуфумарат VI б. Т. пл. 77—78° (метанол). Найдено %: С 71,53; Н 7,03; N 2,38. $C_{31}H_{39}O_4N \cdot C_2H_2O_2$. Вычислено %: С 72,37; Н 7,55; N 2,56. После обработки полуфумарата 25% водным аммиаком получают VI б. Т. пл. 99°, R_f 0,48 (ТГФ—этанол—гексан, 1:3:3, «Silufol UV-254»).

Таблица

Производные аминокислот

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида** °С
					С	Н	N	С	Н	N	
II	28	66	—	$C_{24}H_{31}O_4N$	72,60	7,49	3,29	72,52	7,86	3,52	165
III	76	49	—	$C_{24}H_{33}O_4N$	72,59	7,77	3,80	72,15	8,33	3,53	139
IV	89	98	—	$C_{17}H_{21}O_4N$	66,27	8,30	4,27	65,99	8,79	4,53	161
VII	51	—	230—233/2	$C_{23}H_{29}O_3N$	76,50	7,29	3,50	75,17	7,95	3,85	176—177
VIII	54	—	225—228/5	$C_{24}H_{33}O_2N_2$	75,41	8,01	7,11	75,75	8,48	7,36	246
IX	35	99—100	—	$C_{23}H_{27}O_3N$	74,00	7,70	4,63	74,75	7,69	3,96	167—168
X*	90	—	240—245,2	$C_{23}H_{27}O_2N$	74,50	9,00	4,35	74,76	8,46	3,79	85
XI	82	—	20—231/4	$C_{24}H_{31}O_2N_2$	75,60	8,62	7,11	75,35	8,96	7,32	48 (гигр.)
XII	48	95	—	$C_{22}H_{29}O_3N$	74,11	8,01	3,60	74,33	8,22	3,94	158—159

* Масс-спектр M^+ 369. ** Гидрохлориды (этанол-эфир).

Аминспирт VIa, не образующий полуфумарат, после обычной обработки остается в виде густой жидкости. n_D^{20} 1,5220, R_f 0,70 (ТГФ—этанол—гексан, 1 : 1 : 3).

4-Метокси(N-2'2'-диметилтетрагидро-4'-пиранилбензиламино)ацетофенон (VII). Смесь 18,4 г (0,1 моля) 4-метоксихлорацетофенона, 44 г (0,2 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-бензиламина в 80 мл сухого бензола кипятят с обратным холодильником 10 ч. Образовавшиеся 14,5 г гидрохлорида исходного амина фильтруют и промывают бензолом. После обычной обработки бензольного раствора получают 30 г не вошедшего в реакцию исходного амина и 18,7 г (51%) амина VII. Т. кип. 230—233°/2 мм, n_D^{20} 1,5104. Найдено %: С 76,50; Н 7,29; N 3,50. $C_{23}H_{29}O_3N$. Вычислено %: С 75,17; Н 7,95; N 3,85. Т. пл. гидрохлорида 175—178°.

ПМР спектры (в CCl_4), δ , м. д.: 6,7—7,2 м (4Н, C_6H_4 , 5Н, C_6H_5), 3,52 м (3Н, OCH_3), 1,0 д (6Н, $2CH_3$).

Аналогичным образом получены соединения VIII, IX (табл.).

1-(2',2'-Диметилтетрагидро-4-пиранилбензиламино)-2-(4'-метокси-фенил)этанол-2 (X). К 5 г VII в 40 мл сухого спирта добавляют по порциям 1,2 г БГН при комнатной температуре. Раствор нагревают 1 ч при 70—80°. После охлаждения избыток БГН разлагают ацетоном. После удаления растворителей и обычной обработки получают 4,5 г X (90%). Т. кип. 240—245°/2 мм, n_D^{20} 1,5144 (густая жидкость).

Аналогичным образом получены соединения XI и XII (табл.).

XIII и XIV получены дебензилированием XI и XII в присутствии 10% Pd/C, как описано в [3].

ՆՈՐ ԱՄԻՆՈՅԵՆՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԴԻԱՏԵՐԻՈՄՄԵՐԱՅԻՆ

1-(2',2'-ԴԻՄԵԹԻԼՏԵԿՏՐԱԿԻԴՐՈ-4'-ՊԻՐԱՆԻԼ)ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆՈ
-2-(4'-ԲԵՆԶԻԼՈՔՍԻ-3''-ՄԵԹՕՔՍԻՄԵԹԻԼՖԵՆԻԼ)-2-ԷԹԱՆՈՒՄՈԼ

Կ. Մ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Զ. Զ. ԹՈՍՈՆԻՅԱՆ և Ս. Զ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

4-Ացիլօքսի-, 4-բենզիլօքսի-3-մեթօքսիբրոմացետոֆենոնների և 4-մեթօքսիբրոմացետոֆենոնի 2,2-դիմեթիլտետրահիդրո-4-պիրանիլ ու 1,2,5-տրիմեթիլ-4-պիրանիլիլամինների հետ փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան ամինները: Կետոածանցյալները վերածված են նպատակային ամինֆենոլների վերջիններիս վերականգնմամբ մինչև սպիրտներ և ապա դեղացիլացմամբ ու դեբենզիլացմամբ:

1-(2',2'-ԴԻՄԵԹԻԼՏԵԿՏՐԱԿԻԴՐՈ-4'-ՊԻՐԱՆԻԼ) ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆՈ-2-(4''-ԲԵՆԶԻԼՈՔՍԻ-3''-ՄԵԹՕՔՍԻՄԵԹԻԼ) ԷԹԱՆՈՒ-2-Ի ՂԻԱՍՏԵՐԻՈՄԵՐՆԵՐԸ ԲՈՎԱՆՎԱԾ ԵՆ ՄԻՄ-ԵՄՆԵՐԸ:

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF AMINOPHENOLS, AND SEPARATION OF THE DIASTEREOMERS OF 1-(2',2'-DIMETHYLTETRAHYDRO-4'-PYRANYL)BENZYLAMINO- 2-(4''-BENZYLOXY-3''-METHOXYMETHYLPHENYL)ETHANOL-2

K. M. GHARIBIAN, H. H. TOSSUNIAN and S. H. VARTANIAN

By interaction of 4-acyloxy, 4-benzyloxy-3-methoxymethylbromoacetophenones and 4-methoxychloroacetophenone with 2,2-dimethyltet-

rahydro-4-pyranyl and 1,2,5-trimethyl-piperidylamines the corresponding keto derivatives have been synthesized. The latter have been converted into the expected aminophenols by subsequent reduction to alcohols by deacylation and debenzoylation.

The diastereomers of 1-(2',2'-dimethyltetrahydro-4'-pyranyl)benzyl-amino-2-(4'-benzyloxy-3'-methoxymethylphenyl)ethanol-2 have been separated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Sohda S., Fujimoto M., Tamagat T., Hirose N.* — *J. Med. Chem.*, 1979, vol. 22, № 3, p. 273.
2. *Collin D. T., Hartley D., Jack D., Lunts L. H., Press S. C., Ritchie R. C., Toon P.* — *J. Med. Chem.*, 1970, vol. 13, № 4, p. 674.
3. Манучарян Г. И., Багдасарян М. Р., Тосунян А. О., Вартамян С. А. — *Арм. хим. ж.*, 1985, т. 38, № 4, с. 254.

Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 318—322 (1987 г.)

УДК 547.811+547.581.2

СИНТЕЗ НОВЫХ КАТЕХОЛАМИНОВ С ШЕСТИЧЛЕННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ В АМИННОМ ФРАГМЕНТЕ

А. О. ТОСУНЯН, Г. И. МАНУЧАРЯН, З. В. ОГАНЕСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 22 I 1986

Взаимодействием 3,4-диоксихлорацетофенона с различными аминами тетрагидропиранового, тлопиранового и пиперидинового рядов получены соответствующие катехоламины. Последние переведены в катехоламиноспирты восстановлением боргидридом натрия.

Табл. 1, библиографических ссылок 8.

Катехоламины разного строения обладают яркими физиологическими свойствами, некоторые из них применяются в медицинской практике как кардиоактивные препараты, например, норадреналин, изадрин, дофамин, добутамин и др. [1].

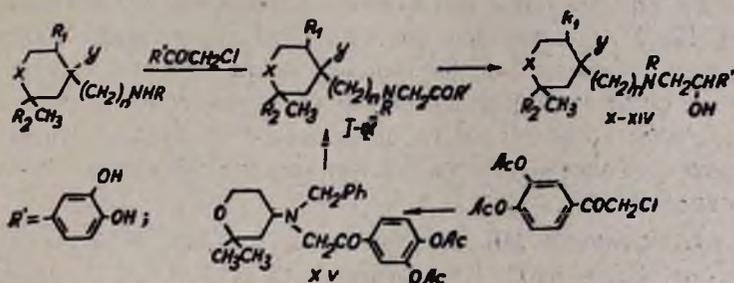
В настоящей работе приводится синтез ряда новых катехоламинокетонов и -аминоспиртов, которые в аминном фрагменте содержат шестичленные гетероциклы с N,S,O-гетероатомами. Исследованы фармакологические свойства полученных соединений.

Исходным веществом для синтеза намеченных продуктов является 3,4-диоксихлорацетофенон [2]. Замещением в последнем атома хлора различными аминами, содержащими N,S,O-гетероциклическое кольцо, получен ряд N-замещенных 3,4-диоксиаминоацетофенонов (I—IX). Восстановление некоторых из них БГН в этаноле привело к соответствующим катехоламиноспиртам X—XIV. Необходимо отметить, что основная трудность в проведении реакции замещения заключается в выборе

подходящего растворителя и условий реакции с тем, чтобы отделить не вошедший в реакцию 3,4-диоксихлорацетофенон от продукта реакции.

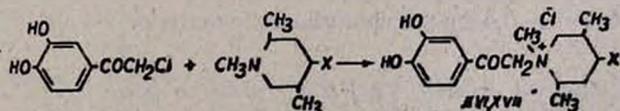
Все попытки провести реакцию в условиях, описанных для получения адреналина [3] и изадрина [4], не увенчались успехом. В результате исследований установлено, что наилучшим способом получения чистых продуктов с хорошими выходами является кипячение хлорида с 2-кратным количеством амина в минимальном количестве этанола. После 2-часового кипячения при добавлении 5-кратного количества воды продукт реакции осаждается в чистом виде.

N-(2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)бензиламино-3,4-диоксиацетофенон (I) получен также другим путем. Взаимодействием 3,4-диацилоксилхлорацетофенона с 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилбензиламином получен N-(2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)бензиламино-3,4-диацилоксиацетофенон (XV). Дезацилированием последнего 5 н соляной кислотой получен соответствующий 3,4-диоксипродукт I.



	R	R ₁	R ₂	Y	X	π
I и X	C ₆ H ₅ CH ₂	H	CH ₃	H	O	O
II и XI	CH ₂ OC ₆ H ₅	H	CH ₃	H	O	O
III и XII	C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	O	O
IV и XIII	CH ₃	H	CH ₃	H	O	O
V и XIV	H	CH ₃	H	H	NCH ₃	O
VI	H	H	CH ₃	H	O	O
VIa	H	H	CH ₃	H	S	O
VIII	CH ₃	H	CH ₃	CN	O	O
IX	H	H	CH ₃	OH	O	I

Взаимодействием 1,2,5-триметилпиперидона-4 и 1,2,5-триметилпиперидола-4 с 3,4-диоксихлорацетофеноном получены четвертичные аммониевые соли XVI и XVII.



X=O (XVI), OH (XVII)

Строение и чистота полученных продуктов подтверждены данными элементного анализа, ИК и ПМР спектроскопии, масс-спектрометрии, а также ГЖХ и ТСХ.

В результате фармакологических исследований установлено, что соединения I—XVII проявляют слабое симпатолитическое и умерен-

ное адrenoблокирующее действие (50%). Соединение XI вызывает увеличение объемной скорости коронарного кровотока на 40% в течение 50 мин.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на «Varian T-60», масс-спектры—на приборе МХ-1303 прямым вводом образца.

3,4-Диоксихлорацетофенон [2], 3,4-диацилоксихлорацетофенон [5], 4-амины N,S,O-содержащих шестичленных гетероциклов [6] синтезированы по известным прописям.

Взаимодействие 3,4-диоксихлорацетофенона с аминами. 0,05 моля хлорида растворяют в небольшом количестве этанола (~40 мл) и добавляют 0,1 моля соответствующего гетероциклического 4-амина. Смесь кипятят на водяной бане 2 ч, затем к реакционной массе добавляют 250 мл горячей воды (по порциям, чтобы смесь продолжала кипеть [7]). На следующий день водный слой декантируют с образовавшегося желтоватого осадка, растворяют в этилацетате, промывают водой, сушат сульфатом магния. Экстракт концентрируют до ~30 мл и к нему добавляют 50 мл гексана, полученные кристаллы сушат в вакуум-эксикаторе. Константы амино-3,4-диоксиацетофенонов I—IX приведены в таблице.

Для соединения II ИК спектр, ν , см^{-1} : 1535, 1615 (C=C аром.), 1690 (C=O); 3200—3400 (ОН фенол). Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,6—6,5 м (7H, C₆H₄, C₆H₃), 4,5 с (2H, NCH₂), 4,0—3,5 м (3H, 6CH₂ и 4CH). 3,6 с (3H, OCH₃), 2,0—0,8 м (4H, 3—5-CH₂), 1,2 и 1,3 с, с (по 3H, CH₃). Масс-спектр II M⁺ 385. ТСХ (бутанол—этилацетат—ТГФ, 0,5:2:2), R_f 0,8. Масс-спектр VI M⁺ 279.

Восстановление амино-3,4-диоксиацетофенонов I—V в аминоспирты X—XIV. 0,01 моля гидрохлоридов I—V растворяют в 25 мл этанола и при 15—18° добавляют 0,75 г (0,02 моля) БГН, растворенного в 8 мл 1 н водного раствора едкого натра. Реакционную массу перемешивают 40 ч при 20°, подкисляют 5 н серной кислотой и удаляют растворитель под уменьшенным давлением. Остаток нейтрализуют 10% водным раствором соды до pH 8, продукт экстрагируют этилацетатом, промывают водой, сушат сульфатом магния. Раствор концентрируют до 10—12 мл и добавляют к нему 20 мл гексана. Осадок сушат в вакуум-эксикаторе. Константы 3,4-диоксифениламиноспиртов X—XIV приведены в таблице.

Для соединения XI ИК спектр, ν , см^{-1} : 1535, 1615 (C=C), 3200—3400 (НСОН и ОН фенола).

Взаимодействие 3,4-диацилоксихлорацетофенона с 2,2-димилтетрагидропиранил-4-бензиламином. Смесь 27 г (0,1 моля) 3,4-диацилоксихлорацетофенона и 43,8 г (0,2 моля) 2,2-димилтетрагидропиранил-4-бензиламина в 150 мл сухого бензола кипятят 8 ч. После охлаждения образовавшиеся кристаллы (гидрохлорид исходного амина) фильтруют, промывают бензолом. Бензольный экстракт—N-(2',2'-дими-

Катехоламинокетоны и катехоламиноспирты

Соединение	Выход, %	Т. пл. основ., °С	Найдено, %					Брутто-формула	Вычислено, %					Т. пл. гидрохлорида, °С
			C	H	N	Cl	S		C	H	N	Cl	S	
I	51	60	71,51	7,64	4,30	—	—	$C_{22}H_{27}O_4N$	71,52	7,37	3,679	—	—	143
II	44	37	69,23	7,14	4,10	—	—	$C_{22}H_{27}O_5N$	68,55	7,06	3,63	—	—	99
III	45	36	70,32	6,87	3,42	—	—	$C_{21}H_{25}O_4N$	70,96	7,09	3,94	—	—	76
IV	44	151	64,83	7,18	5,01	—	—	$C_{16}H_{23}O_4N$	65,51	7,90	4,77	—	—	165
V	63	83	56,53	7,00	4,46	11,51	—	$C_{15}H_{22}O_4NCl$	57,05	7,02	4,44	11,23	—	232
VI	57	густая масса	—	—	—	—	9,68	$C_{16}H_{21}O_3N$	—	—	—	—	9,66	254
VII	51	"—"	64,93	6,32	8,89	—	—	$C_{17}H_{23}O_4N_2$	64,13	6,96	8,80	—	—	230
VIII	69	"—"	—	—	4,68	—	—	$C_{16}H_{24}O_5NCl$	—	—	4,05	—	—	160 раз.
IX	52	158	65,15	6,23	9,27	—	—	$C_{16}H_{24}O_2N$	65,73	8,28	9,58	—	—	164
X	79	52	64,54	6,93	4,00	9,63	—	$C_{22}H_{30}O_4NCl$	64,77	7,41	3,43	8,69	—	60
XI	74	45	68,36	7,44	3,80	—	—	$C_{21}H_{29}O_5N$	68,19	7,54	3,61	—	—	128
XII	50	96	71,01	7,79	4,01	—	—	$C_{21}H_{27}O_4N$	70,53	7,61	3,92	—	—	54
XIII	88	165	65,00	9,14	5,43	—	—	$C_{16}H_{29}O_4N$	65,06	8,53	4,74	—	—	147
XIV	69	90	65,14	8,69	9,31	—	—	$C_{16}H_{26}O_5N_2$	65,27	8,90	9,52	—	—	гигрос.
XVI	70	95	58,81	6,18	3,65	9,90	—	$C_{16}H_{22}O_4NCl$	58,62	6,76	4,27	10,82	—	—
XVII	62	173	58,03	7,06	3,79	10,15	—	$C_{16}H_{24}O_4NCl$	58,26	7,33	4,24	10,75	—	—

тилтетрагидро-4'-пиранил) бензиламино-3,4-диоксиацетофенон (XV) обрабатывают 100 мл 5 н соляной кислоты, промывают 100 мл эфира и оставляют при 20° в течение 75 ч [8]. После удаления воды к остатку добавляют 10% водный раствор соды (рН 8). Продукт экстрагируют этилацетатом, промывают водой, сушат сульфатом магния. Экстракт концентрируют до 20 мл, добавляют 30 мл гексана. Образовавшийся осадок сушат в вакуум-эксикаторе. Получают 9,5 г (26%) N(2',2'-диметилтетрагидропиранил-4'-бензиламино)-3,4-диоксиацетофенона (I).

Соединение I, полученное двумя методами, является идентичным.

ԱՄԻՆԱՑԻՆ ՀԱՏՎԱԾՈՒՄ ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻՎԵՐՈՎ ՆՈՐ
ԿԱՏԵՆՈՂԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ, Գ. Ի. ՄԱՆՈՒՉԱՐՅԱՆ, Զ. Վ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ Լ Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

3,4-Դիօքսիքլորացետոֆենոնի և տետրահիդրոպիրանի, թիոպիրանի ու պիպերիդինի շարքի զանազան ամինների փոխազդմամբ պատրաստված են համապատասխան կատեխոլամինակետոնները: Նատրիումի բորհիդրիդով վերականգնելով վերջիններս վերածված են կատեխոլամինապիրտներին:

SYNTHESIS OF NEW CATECHOLAMINES CONTAINING
SIX-MEMBERED HETEROCYCLES IN THE AMINE FRAGMENT

H. H. TOSSUNIAN, G. I. MANUCHARIAN, Z. V. HOVHANISSIAN,
and S. H. VARTANIAN

By interaction of 3,4-dihydroxychloroacetophenone with various amines of tetrahydropyran, thiopyran and piperidine series, the corresponding catecholaminoketones have been synthesized, and then converted into catecholaminoalcohols by reduction with sodium borohydride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авакян О. М. — Вещества, действующие на симпатoadреналовую систему. Ереван, АН Арм. ССР, 1980.
2. Воловельский Л. Н., Хухрянский В. Г. — Мед. промыш. СССР, 1965, т. 19, № 4, с. 14.
3. Слосса В. — Bull. Chim. Farm., 1934, vol. 73, p. 241.
4. Рубцов М. В., Байчиков А. Г. — Синтетические химико-фарм. препараты. М., Медицина, 1971, с. 52.
5. Дзержговский С. К. — ЖРФХО, 1893, т. 25, с. 275.
6. Манучарян Г. И., Багдасарян М. Р., Тосунян А. О., Вартанян С. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 4, с. 275.
7. Дзержговский С. К. — ЖРФХО, 1893, т. 25, с. 275.
8. Collin D. T., Hartley D., Jask D., Lunts L. H. C., Press J. C., Ritchie A. C., Toon P. — J. Med. Chem., 1970, vol. 15, № 4, p. 674.

ных условиях в присутствии каталитического количества 18-краун-6 понижает выход продукта до 15—20%. Во всех случаях при реакции соли Ia с избытком 1,2-дихлорэтана, кроме эфира IIa, образуются небольшие количества бис-*n*-нитробензоата этиленгликоля IIIa (менее 10 вес. % от количества эфира IIa). Это соединение образуется и при длительном кипячении (20 ч) в толуоле соединения IIa с избытком соли Ia в присутствии каталитических количеств четвертичной аммониевой соли.

Соли Ib, в, г, реагируя с кипящим 1,2-дихлорэтаном в присутствии каталитических количеств ТЭБАХ и 18-краун-6, дают меньшие выходы соответствующих эфиров II, чем соль Ia.

Нами показано, что в присутствии ТЭБАХ соли I реагируют с кипящим дихлорметаном медленнее, чем с 1,2-дихлорэтаном, что можно объяснить меньшей подвижностью атомов хлора в молекуле дихлорэтана при нуклеофильном замещении. Реакция соли Ia с избытком дихлорметана в присутствии ТЭБАХ приводит к образованию хлорметилового эфира *n*-нитробензойной кислоты IVa и бис-*n*-нитробензоата метанала (Va) с молярным соотношением 3:5 по ПМР спектру.

Соли Ia и I г реагируют одновременно с избытком 1,2-дихлорэтана в присутствии диэтиламина при 100—120° с образованием соответствующих эфиров II, β-диэтиламиноэтиловых эфиров VIa, б, а также тетраэтилэтилендиамина и гидрохлорида диэтиламина. Эти реакции можно проводить и без специальных добавок четвертичной аммониевой соли или краун-эфира, т. к. тетраэтилэтилендиамин, по-видимому, является в данном случае межфазным катализатором*. В его присутствии или в присутствии триэтиламина соль Ia реагирует с 1,2-дихлорэтаном с образованием эфира IIa.

Реакция солей Ia и I г с β-диэтиламиноэтилхлоридом в полярных и неполярных органических растворителях при различных температурах и соотношениях реагентов приводит к образованию соответствующих эфиров VIa, б. Добавки каталитических количеств четвертичных аммониевых солей или краун-эфиров не оказывают существенного влияния на протекание реакции. В этом случае роль катализаторов выполняют диэтиламиноэтилхлорид и эфиры VIa, б.

Экспериментальная часть

ПМР спектры записаны на радиоспектрометре «Tesla BS-497» (рабочая частота 100 МГц, внутренний стандарт ГМДС) в растворах CDCl₃. ИК спектры соединений IIб, IIIв и IVв записаны в CHCl₃, IIIа и IIIг—в КВг, остальные—в вазелиновом масле (прибор UR-20).

Соли получены реакцией соответствующих кислот с водным раствором гидроксида натрия, перекристаллизованы из слабощелочных водных растворов и высушены при 100—120°.

β-Хлорэтиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты (IIa). Перемешивают кипящую суспензию 9,08 г (0,04 моля) ТЭБАХ и 18,90 г (0,1 моля) порошкообразной соли Ia в 200 мл 1,2-дихлорэтана в тече-

* Известно, что третичные амины катализируют реакции в двухфазных системах [4].

ние 4,5 ч. Реакционную смесь отфильтровывают в горячем виде от твердого остатка, который на фильтре промывают 1,2-дихлорэтаном. Объединенные фильтраты промывают водой, сушат CaCl_2 и упаривают растворитель, получают 20,51 г (92%) эфира IIa с т. пл. 56—57° (из этанола) [5]. Эфиры IIб-г получены аналогично.

Взаимодействие соли Ia с CH_2Cl_2 . Перемешивают кипящую суспензию 20,00 г (0,11 моля) измельченной соли Ia и 15 г (0,066 моля) ТЭБАХ в 200 мл CH_2Cl_2 в течение 10,5 ч. Горячую смесь отфильтровывают от твердого остатка, который на фильтре промывают CH_2Cl_2 . Фильтрат промывают водой, сушат CaCl_2 и удаляют растворитель. Получают 3,01 г вязкой массы. ПМР спектр, δ , м. д.: 6,24 с (CH_2), 8,18 с (C_6H_4) от соединения IVa и 5,90 с (CH_2), 8,20 с (C_6H_4), от соединения (Va); концентрации эфиров IVa и Va относятся как 3 : 5 (в молях). Спектр соответствует спектрам, описанным в литературе [6].

Минорные продукты III и V можно отделить от основных продуктов колоночной хроматографией (силикагель, хлороформ).

β -Диэтиламиноэтиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты (VIa). Из гидрохлорида β -диэтиламиноэтилхлорида обработкой водным карбонатом натрия, последующим экстрагированием эфиром получают раствор диэтиламиноэтилхлорида, который очищают пропусканием через слой силикагеля после упаривания эфира. Перемешивают 6,5 ч кипящую суспензию 10,5 г (0,055 моля) порошкообразной соли Ia, 7,5 г (0,58 моля) диэтиламиноэтилхлорида и 100 мл CHCl_3 . Осадок отфильтровывают, промывают CHCl_3 . Объединенные фильтраты промывают водой, сушат и упаривают растворитель. Получают 14,8 г (64%) маслообразного продукта VIa, т. пл. 18—20° (после охлаждения в холодильнике) [5]. Аналогично получен эфир VIб.

Таблица

Соединения IIa-г, IIIa, Vв и VIб

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	ПМР спектр, δ , м. д.			ИК спектр, ν , см^{-1}
			C_6H_4	CH_2Cl	$\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{O})$	C=O
IIa	92	56—57 [5]	8,14 с (4H)	3,90 т (2H)	4,72 т (2H)	1730
IIб	87	—*	7,26—7,85 м (5H)	3,80 т (2H)	4,56 т (2H)	1735
IIв	83	—*	7,20—8,00 м (5H)	3,62 т (2H)	4,38 т (2H)	1700
IIг	54	87	7,48 AB (4H)	3,80 т (2H)	4,57 т (2H)	1690
IIIa	84	141—142	8,19 с (8H)	—	4,66 с (4H)	1730
Vв	10	96 [6]	7,28—8,08 м (10H)	6,18 с (2H) [6]	—	—
VIб	64	61—63 [5]	7,88 AB (4H)	2,78 т (2H, CH_2N)	4,36 т (2H)	1723

* Продукты хроматографически чистые („Silufol UV-254“, хлороформ), жидкости, при перегонке под вакуумом разлагаются.

Строение соединений IIIa, в подтверждено встречным синтезом из хлорангидридов соответствующих кислот и этиленгликоля в толуоле при 30—40° в присутствии K_2CO_3 , катализатор—ТЭБАХ; эфира VIa—из эфира IIa и диэтиламина [5].

Выходы и характеристики продуктов приведены в таблице.

ԲՆԵՂՈՅԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
1,2-ԴԻՔԼՈՐԷԹԱՆԻ ԵՎ ԴԻՔԼՈՐՄԵԹԱՆԻ ՀԵՏ ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ
ԳԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ն. Ն. ՍՈՒԽԱՆՈՎ Լ Վ. Ն. ՉԵՏՎԵՐԻԿՈՎ

Բենզոյական թթուների նատրիումական աղերը հեղուկ—պինդ ֆազ համակարգում շարժողային ամոնիումային աղերի, ամինների կամ 18-կրաուն-6-ի ներկայությամբ ռեակցիում են 1,2-դիքլորէթանի հետ, առաջացնելով բենզոյական թթուների համապատասխան β-քլորէթիլէսթերներ և քիչ քանակությամբ էթիլենգլիկոլի քիս-բենզոատներ: Տրիէթիլբենզիլամոնիումի քլորիդի ներկայությամբ այս աղերը փոխազդում են դիքլորմեթանի հետ հիմնականում մեթանալի քիս-բենզոատների առաջացմամբ:

AN INTERACTION OF SODIUM SALTS OF BENZOIC ACID
WITH 1,2-DICHLOROETHANE AND DICHLOROMETHANE
UNDER THE CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

N. N. SUKHANOV and V. N. CHETVERIKOV

Sodium salts of R-benzoic acids in the liquid-solid system in the presence of quaternary ammonium salts, tertiary amines, as well as 18-crown-6 interact with 1,2-dichloroethane, resulting the corresponding ethyl esters of benzoic acid and a minor amount of *bis*-R-benzoates of ethyleneglycol. In the presence of triethylbenzylammoniumchloride these salts interact with dichloromethane giving mainly *bis*-R-benzoates of methanol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Dehmlow E. V., Dehmlow S. S. — Phase Transfer Catalysis. Florida—Basel, Verlag Chemie, 1980.
2. Яновская Л. А., Юфит С. С. — Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1982.
3. Макоша М. — Уса. хим., 1977, т. 46, № с. 2174.
4. Бабян А. Т., Гекчян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, с. 153.
5. Einhorn A., Uhlfelder E. — Lib. Ann., 1909, Bd. 371, s. 131.
6. Holmberg K., Hansen B. — Tetrah. Lett., 1979, № 27, p. 2303.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕЛА КАРБОКСИЛ-СОДЕРЖАЩИМИ ЛАТЕКСАМИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Г. Б. АЙВАЗЯН, С. М. АИРАПЕТЯН, А. И. БОШНЯКОВА,
Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 IV 1986

Осуществлена модификация мела карбоксилсодержащими полихлоропреновыми латексами. Исследованы некоторые закономерности процесса модификации.

Рис. 1, библиографические ссылки 5.

Повышению физико-механических показателей наполненных полимерных композитов способствует улучшение совместимости наполнителя и полимерного связующего путем использования третьего компонента—аппрета [1]. Той же цели служит создание химической связи полимер-наполнитель, сводящей к минимуму разрушающие напряжения на границе раздела фаз, возникающие из-за различия в величинах модулей упругости полимерной матрицы и дисперсного наполнителя [2].

Для наполнителей карбонатного типа, в частности для наиболее распространенного наполнителя—мела, эта задача комплексно может быть решена его модификацией карбоксилсодержащими аналогами наполняемого полимера [3].

Настоящее сообщение посвящено модификации мела двойными и тройными сополимерами хлоропрена (ХП) с метакриловой кислотой (МАК), 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 (ДХБ) и изучению некоторых ее закономерностей. Указанные сополимеры ХП различных составов синтезировали сополимеризацией в эмульсии по известным методикам [4]. Модификацию осуществляли простым и технологичным путем, а именно, добавлением разбавленного латекса при перемешивании к водной суспензии мела. При модификации мела карбоксилатным латексом отпадает необходимость в коагулирующем агенте, процесс осуществляется при комнатной температуре, потери модифицирующего полимера исключаются.

Исследования показали, что хотя осаждение карбоксилатного полимера из латекса на поверхность мела происходит благодаря химической реакции, однако не весь осажденный полимер химически связан с мелом. На рисунке приведены зависимости неэкстрагируемой (привитой) части модифицирующего полимера (α) от степени модификации мела (γ) для двойных (а) и тройных (б) сополимеров ПХП. Из графического изображения функции $\alpha = f(\gamma)$ видно, что первое—при увеличении общего количества осаждаемого на мел полимера увеличиваются количества как привитого, так и экстрагируемого полимера; второе—при любых значениях γ увеличение содержания карбоксильных групп приводит к увеличению химически связанной части полимера; и третье—заметна тенденция к запределению количества неэкстрагируемого поли-

мера (α), причем чем больше содержание карбоксильных групп в модифицирующем полимере, тем при больших значениях γ она проявляется.

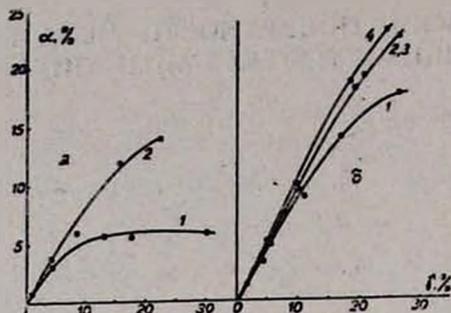


Рис. Зависимость количества неизвлекаемого полимера (α) от общего количества полимера, осажденного на мел (γ) при модификации: а — двойными сополимерами хлоропрена с содержанием МАК: 1 — 0,1%, 2 — 2,0% и б — тройными сополимерами с содержанием ДХБ и МАК, соответственно: 1 — 30 и 0,1%. 2 — 20 и 2,0%, 3 — 40 и 2,0%, 4 — 7 и 10%.

По литературным данным, константа сополимеризации ХП превышает соответствующую константу МАК примерно на порядок, из-за чего МАК вовлекается в сополимеризацию в основном после 90—95% конверсии мономеров, а сополимер, получаемый на начальных стадиях, значительно обеднен метакриловой кислотой [5]. Низкие содержания МАК в исходной смеси приводят к сильно выраженной композиционной неоднородности сополимеров. С учетом того, что размеры латексных частиц мало зависят от содержания МАК [4], именно композиционной неоднородностью сополимерных латексов ХП-МАК-(ДХБ) можно объяснить наблюдаемые первые две закономерности. В самом деле, при хемосорбции карбоксилсодержащего сополимера на поверхности мела могут соосаждаться, но химически не прививаться, обедненные МАК макромолекулы, которые будут экстрагироваться. Увеличение содержания МАК, естественно, приведет к уменьшению количества обедненного кислотными группами сополимера и, как следствие этого, к увеличению α . Третья закономерность с этих позиций не объяснима. Запределивание должно быть связано с насыщением поверхности мела полимером и, следовательно, эта тенденция должна была проявляться при одинаковых значениях γ , что не согласуется с экспериментальными данными. Если для бинарного сополимера с содержанием МАК 0,1% насыщение наступает при значениях $\gamma = 15$ ($\alpha = 6 \div 7$ рис. а, кр. 1), то специальными опытами показано, что при содержании МАК 2,0% α продолжает расти с увеличением γ и при $\gamma = 100$ составляет 40. Оценочные расчеты показали, что к поверхности мела не может химически привиться то количество полимера, которое определено экспериментально, по неизвлекаемой части.

Следует отметить, что при модификации наблюдается агрегирование модифицированного мела до размеров 1000 мкм. По-видимому, часть полимера, химически не связанного с наполнителем, удерживается трехмерной сеткой агрегаций, причем доля такого полимера, су-

дя по всему, возрастает с повышением концентрации МАК в сополи-
мере.

По предварительным данным, композиты на основе модифициро-
ванного карбоксилсодержащими латексами ПХП мела значительно пре-
вышают по своим свойствам аналогичные материалы, содержащие не-
модифицированный мел.

Показано, что карбоксилсодержащими полихлоропреновыми ла-
тексами, помимо наполнителей карбонатного строения (доломит, ви-
терит, мраморная мука), можно хемосорбционно модифицировать так-
же силикаты (метасиликат кальция, тальк), оксиды и гидроксиды ме-
таллов (оксиды цинка, магния, гидроксид алюминия).

Экспериментальная часть

Модификация мела. К суспензии 200 г мела в 500 мл воды при ин-
тенсивном перемешивании приливается расчетное количество разбав-
ленного до 10—15% карбоксилатного латекса. Перемешивание продол-
жают до полного просветления водной фазы, которое наступает в те-
чение 5—30 мин, в зависимости от содержания карбоксильных групп.
Осевший модифицированный мел фильтруют, промывают водой для
удаления остатков эмульгатора, присутствующего в латексе, и сушат
до постоянного веса при 50°.

Определение γ (общего количества полимера в композите в масс.
ч. на 100 масс. ч. мела). 2 г модифицированного мела, взвешенного с
точностью 0,0002 г, заливали 50 мл 10% соляной кислоты, выдерживали
в течение суток. Полимер фильтровали и сушили до постоянной мас-
сы. γ определяли по разности масс с учетом не растворимой в соляной
кислоте части мела (1,3%).

Определение α (неэкстрагируемой части полимера в масс. ч. на
100 масс. ч. мела). 2 г модифицированного мела экстрагировали бен-
золом или хлороформом в аппарате Сокслета в течение 50—60 ч. В эк-
страгированном образце содержание полимера (α) определяли анало-
гично.

ԿԱՎՃԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅՅԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ ԿԱՐՔՈՔՍԻԼՊՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԼԱՏԵՔՍԵՆԵՐՈՎ

Կ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ի. ԲՈՇՆԱԿՈՎԱ, Լ. Ա. ՀԱԿՈՐԱՆ Ե Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Իրականացված է կավճի մակերևույթի մոդիֆիկացումը ըլորոպրենի հա-
մապոլիմերային լատեքսներով, որոնք պարունակում են 0,1—2,0% մեթակրի-
լաթթու: Ուսումնասիրված են մոդիֆիկացման պրոցեսի որոշ օրինաչափու-
թյունները:

MODIFICATION OF CHALK SURFACE BY CARBOXYLATED POLYCHLOROPRENE LATEXES

G. B. AYVAZIAN, S. M. HAYRAPETIAN, A. I. BOSHNIAKOVA,
L. A. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

The modification of chalk surface has been realized by chloropren's copolymer latexes, containing 0,1—2,0% methacrylic acid units. Some features of the modification process have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С., Дмитриенко А. В. — Усп. хим., 1982, т. 1, вып. 7, с. 1178.
2. Fallick G. J., Bixler K. J., Marsella R. A., Garnet F. R., Fetter E. M. — Mod. plast., 1968, v. 45, № 5, pp 143, 147, 209.
3. Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. М., Батуева Л. И., Осипова Х. А., Гусев В. В., Борт Д. Н., Зубов В. П., Кибанов В. А. — Пласт. массы, 1985, № 1, с. 50.
4. Геворкян А. В., Аствацатрян С. А., Калантарян Л. К. — Каучук и резина, 1983, № 9, с. 6.
5. Бошняков И. С., Меликян Д. В., Жамагорцян Р. К., Маргарян А. С. — Напрят. Труды института. Ереван, 1974, вып. 1—2, с. 58.

Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 330—333 (1987 г.)

УДК 542.943+547.322

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ДИБУТИЛСУЛЬФИДА

В. С. ДАВТЯН, Ш. А. МАРКАРЯН, К. А. АСЛАНЯН,
Р. В. БАГДАСАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 IV 1986

Изучена кристаллизация полихлоропреновых каучуков синтезированных эмульсионной полимеризацией в присутствии различных дозировок дибутилсульфида. Показано, что добавление дибутилсульфида приводит к возрастанию как скорости кристаллизации, так и степени кристалличности. При этом уменьшается полидисперсность и увеличивается молекулярная масса полимера.

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

Известно, что на многие физико-механические свойства полимеров оказывает влияние кристалличность, например, прочность закристаллизованных полимеров намного выше аморфных [1]. Величина кристалличности, скорость кристаллизации и другие параметры, характеризующие кристаллическую упаковку полимера, определяются регулярностью строения макромолекулярной цепи, числом ветвлений и молекулярным весом [2, 3].

Одной из причин возникновения ветвлений и сшивок для полихлоропрена является способность хлоропрена [4] поглощать кислород, образуя полимерный пероксид.

Добавки дибутилсульфида (до 2% м. ч. при эмульсионной полимеризации хлоропрена) приводят к увеличению линейности полимера и повышению молекулярной массы.

В данной работе изучена зависимость степени кристалличности и кинетики кристаллизации полихлоропреновых образцов от количества добавки дибутилсульфида. Проведены также ЯМР-¹H измерения и турбидиметрическое титрование полихлоропреновых образцов.

Экспериментальная часть

Образцы хлоропреновых каучуков синтезированы методом эмульсионной полимеризации в присутствии дибутилсульфида при $40 \pm 2^\circ$. Исследование кинетики кристаллизации и степени кристалличности проведено методом ИК спектроскопии. Степень кристалличности определялась по формуле [3]:

$$C_k = \frac{D_{780}}{D_{1680}} \nu$$

где D_{780} — оптическая плотность полосы 780 см^{-1} , D_{1680} — оптическая плотность полосы $\nu_{\text{C-C}}$, используемой в качестве эталона, ν — коэффициент, определяемый для данного прибора.

Спектры ЯМР-¹H растворов ПХ (10%) в CDCl_3 сняты на приборе „TESLA BS-497“ (100 МГц) с внутренним стандартом ГМДС ($t = 55^\circ$).

Турбидиметрические титрования образцов проводили на серийном фотоэлектрическом турбидиметре ФЭТ. Молекулярно-весовые распределения определялись используя номограммы, приведенные в работе [5].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена кинетика кристаллизации исследуемых образцов. Конечное значение степени кристалличности достигается в течение 7—8 суток и равно для второго образца 23%. Для первого образца конечное значение степени кристалличности, равное 21%, достигается в течение 11—12 суток. В то же время степень кристалличности каучука марки «Наирит-П» равна 16% и достигается в течение 15 суток [3]. Полученные результаты свидетельствуют о большей регулярности макромолекулярной цепи полихлоропреновых образцов. Однако ЯМР-¹H измерениями установлено, что соотношение *цис*- и *транс*-форм в макромолекулярной цепи полихлоропрена не меняется, и имеет значение, характерное для полихлоропрена, синтезированного при 40° [2]. Доли фракции голова—голова ($\delta = 2,50 \text{ м. д.}$), хвост—хвост ($\delta = 2,18 \text{ м. д.}$), голова—хвост ($\delta = 2,37$ и $2,33 \text{ м. д.}$) в макромолекуле полихлоропрена, синтезированного в присутствии дибутилсульфида (ДБС), также не меняются.

Следовательно, при одинаковой микроструктуре макромолекулярной цепи полихлоропрена изменение в кинетике кристаллизации и степени кристалличности может объясняться только изменением числа разветвленности и молекулярно-массового распределения полимера. Нами было показано, что число ветвлений полимера с увеличением количества добавки дибутылсульфида до 2% уменьшается в 2 раза.

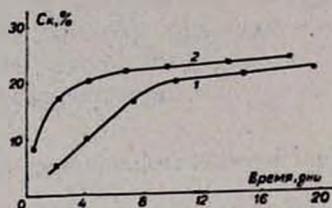


Рис. 1. Кинетические кривые кристаллизации полихлоропрена, синтезированного при добавках дибутылсульфида: 1 — 1%, 2 — 2%.

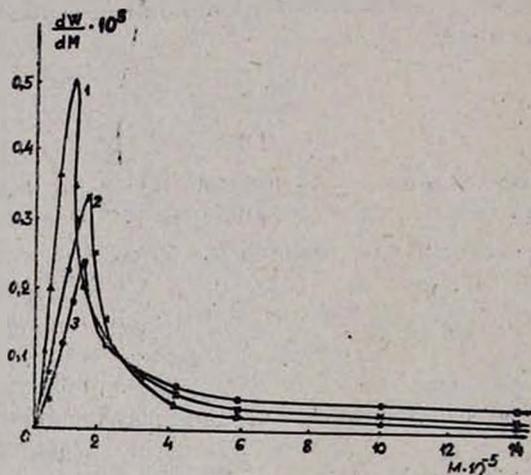


Рис. 2. Влияние добавок дибутылсульфида на молекулярно-весовые распределения ПХ каучуков: 1 — 0%, 2 — 1%, 3 — 2%.

Таблица

ДБС, %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	$U = \bar{M}_w / \bar{M}_n - 1$
0	4,14	1,08	2,83
1	7,3	2,44	1,99
2	8,76	3,3	1,66

Молекулярно-весовые распределения показывают (рис. 2, табл.), что с увеличением концентрации дибутылсульфида полидисперсность образцов уменьшается, а молекулярные веса увеличиваются.

Таким образом, с увеличением молекулярного веса и с одновременным уменьшением разветвленности полихлоропрена увеличиваются скорость кристаллизации и степень кристалличности полимера.

ԴԻԲՈՒՑԻԼՍՈՒԼՏԻԿԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՄԲ
ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ՊՈԼԻՔԼՈՐՊՐԵՆԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ս. ԴԱՎԻԳԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԿԱՆ, Կ. Ա. ԱՍԼԱՆԻԱՆ,
Բ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐԿԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԿԱՆ

Ուսումնասիրված է էմուլսիոն պոլիմերացմամբ սինթեզված պոլիքլորոպրենային կաուչուկների բյուրեղացումը դիրուտիլսուլֆիդի տարբեր քանակությամբ ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ դիրուտիլսուլֆիդի ավելացումը բերում է ինչպես բյուրեղացման արագության, այնպես էլ բյուրեղականության աստիճանի աճմանը: Դրա հետ մեկտեղ մեծանում է պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը և փոքրանում պոլիդիսպերսությունը:

A STUDY OF THE CRYSTALLIZATION OF POLYCHLOROPRENE
SYNTHESIZED BY EMULSION POLYMERIZATION
IN THE PRESENCE OF DIBUTYLSULFIDE

V. S. DAVTIAN, Sh. A. MARKARIAN, K. A. ASLANIAN,
R. V. BAGHDASSARIAN and N. M. BEYLERIAN

The crystallization of polychloroprene, synthesized by emulsion polymerization in the presence of various amounts of dibutylsulfide has been studied. It has been shown that the addition of dibutylsulfide results the increase both of crystallization rate and the degree of crystallization at the same time the polydispersity decreases, whereas the molecular weight increases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. — Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., Химия, 1967, с. 142.
2. Синтетический каучук. Под ред. Гармоновой И. В. — М., Химия, 1976, с. 47.
3. Асланян К. А., Багдасарян Р. В., Никитин В. Н. — ДАН Арм. ССР, 1969, т. 49, № 3, с. 131.
4. Клебанский А. Л., Сорокина Р. М. — ЖПХ, 1962, т. 35, с. 2735.
5. Симонян Л. Х., Егиян Е. С., Авакян С. С., Геворкян А. В. — ЖПХ, 1976, т. 49, вып. 1, с. 233.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.14+541.124

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ДИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ
С ПЕРХЛОРАЛКАНАМИ

Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 IV 1986

Ранее нами были изучены фотохимические реакции галогеналканов с третичными аминами [1]. Первичным актом этих реакций, протекающих по радикальному механизму, является образование комплекса с переносом заряда (КПЗ). В системе галогеналкан—диалкилэфир образование КПЗ маловероятно и рассматривается чисто электростатическое взаимодействие между ними [2]. Однако известно, что эти эфиры образуют КПЗ с кислородом, в результате чего их фотолитическое превращение происходит при $\lambda=254$ нм, тогда как фотолиз чистых (в отсутствие кислорода) диэтилового и дибутилового эфиров протекает при $\lambda=185$ нм [3]. В данном сообщении нами приводятся результаты фотохимических реакций диэтилового и дибутилового эфиров с тетрахлоруглеродом и гексахлорэтаном.

УФ облучение образцов проводили в плоскодонном кварцевом реакторе, снабженном барботером и обратным холодильником, при 25° в атмосфере аргона. Источником УФ излучения служила лампа ПРК-2М (375 Вт), расположенная горизонтально на дне зеркального осветительного лотка на расстоянии 20 см от дна прибора. Растворы приготовлены в избытке эфира (молярное соотношение 1 : 10) без использования растворителей. После 1 ч облучения были сняты спектры ЯМР- ^1H (TESLA BS-497, 100 МГц) реакционных растворов и проведен ГЖХ анализ продуктов: колонка (3 м.м. \times 2 м), 3% OV-17 на хромосорбе (0,16—0,20 м.м) при $T_{\text{хол}} = 40^\circ$, $T_{\text{исп}} = 150^\circ$, расход газа 40 мл/мин. В ЯМР- ^1H спектрах продуктов реакции $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ как с CCl_4 , так и с C_2Cl_6 , проявляются квартет при 5,63 м. д. (1H) и дублет при 1,72 м. д. (3H) с константой спин-спинового взаимодействия 5,6 Гц, которые характеризуют группировку OCHCH_2 в образовавшемся соединении



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCHCH}_2$. Одновременно в системе $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} - \text{CCl}_4$ идентифици-



рован хлороформ (7,26 м. д.), а в системе $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} - \text{C}_2\text{Cl}_6$ —пентахлорэтан (6,15 м. д.). „Портретный“ ГЖХ анализ подтверждает наличие этих продуктов, выход которых не более 20%. При облучении систем $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O} - \text{CCl}_4$ и $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O} - \text{C}_2\text{Cl}_6$ образуются соответственно хлороформ и пентахлорэтан. Кроме того, для этих систем в ЯМР- ^1H спектрах отделяется триплет при 5,5 м. д., характеризующий группи-

ровку (ОСНСН₂—). Этот результат говорит о том, что в этих случаях

Cl

также имеет место образование α -хлорпроизводного эфира. Отметим, что все эти реакции сопровождаются выделением HCl. Из результатов можно полагать, что первичным актом является отщепление атома хлора, в результате разрыва связи C—Cl. Известно, что этот процесс протекает при $\lambda \geq 250$ нм [4].



Образовавшиеся частицы обуславливают радикально-цепной механизм с участием α -водорода эфиров. Взаимодействие радикала с молекулой и радикала с радикалом приводят к образованию выше идентифицированных продуктов реакции. В заключение отметим, что вышеизученные фотохимические реакции являются новыми примерами реакций, где проявляется участие α -водородов простых эфиров в химических превращениях [5].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 281; 1984, т. 37, № 1, с. 51, ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 1553.
2. Stevenson D. P., Coppinger G. M. — J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 1, p. 149
Sheridan J. P., Martire D. E., Tewari Y. B. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94 p. 3294.
3. Sonntag von C., Heuland K., Schuchman H.-P., Weeke F., Janssen E. — J. C. S. Perkin Trans. 2, 1975, № 2, p. 171.
4. Окабе Х. — Фотохимия малых молекул: М., Мир, 1981, с. 351.
5. Общая органическая химия—М., Химия, т. 2, 1982, с. 346.

Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 335—337 (1987 г.)

УДК 615.214.31.012.1.076.9

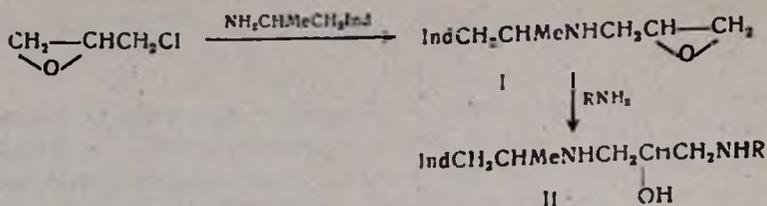
СИНТЕЗ ДИГИДРОХЛОРИДОВ N-[1-МЕТИЛ-2-(β -ИНДОЛИЛ)- ЭТИЛ]ДИАМИНОПРОПАНОЛОВ

А. Б. САРКИСЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 7 IV 1986

Ранее нами было показано, что производные триптамина, имеющие в структуре аминопропанольную группировку, обладают избирательным β_2 -адреноблокирующим действием [1]. С целью дальнейшего изучения связи химической структуры с биологическим действием синтезированы соединения II.



IIa. R = *t*-Bu; б. R = CHMeCH₂Ph; в. R = CHMe(CH₂)₂Ph

Взаимодействием эпихлоргидрина с α -метилтриптамином в присутствии триэтиламина и последующей обработкой 40% водным раствором гидроокиси натрия получен эпоксипропиламин I. Раскрытие эпоксидного кольца проводили первичными аминами в присутствии каталитического количества воды. Строение конечных соединений II подтверждено ИК спектроскопией и данными элементного анализа, а чистота проверена хроматографически.

Изучение действия дигидрохлоридов II а—в на адренореактивную, сердечно-сосудистую и центральную нервную системы показало, что соединение IIа обладает умеренным β_1 -блокирующим действием, а соединение II в—слабой антиаритмической активностью. Соединения II а—в в больших дозах вызывали у животных гипотермию, угнетение двигательной активности, аддукцию конечностей, в малых дозах (10 мг/кг) не проявляют существенной психотропной активности*.

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности в системе растворителей *n*-бутанол—уксусная кислота—вода (4 : 1 : 3). Проявитель—пары йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле.

N-[1-Метил-2-(β -индолил)этил]-2,3-эпоксипропиламин (I). К 3,48 г (0,02 моля) α -метилтриптамина в 100 мл хлороформа и 2,02 г (0,02 моля) триэтиламина прибавляют при 20—22° 1,91 г (0,02 моля) эпихлоргидрина. Смесь перемешивают в течение 2—3 ч, затем нагревают при 50—55° 4—5 ч. После декантирования хлороформного раствора маслообразное вещество нагревают в 100 мл 40% водного раствора гидроокиси натрия при 60—65° в течение 2—3 ч, образовавшиеся кристаллы отделяют, промывают холодной водой, высушивают в эксикаторе. Выход 13,1 г (46%), т. пл. 72—73° (из эфир-ацетона 5 : 1), R_f 0,60. Найдено %: С 72,60; Н 8,00; N 12,13. С₁₄Н₁₈Н₂О. Вычислено %: С 73,04; Н 7,82; N 12,19. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400 (NH индола), 3300 (NH), 3050 (С—Н аром.), 1610 (С=С аром.).

Дигидрохлорид *N*-[1-метил-2-(β -индолил)этил]-*N'*-(1-метил-2-фенил)этил-1,3-диамино-2-пропанола (IIб). К 2,3 г (0,01 моля) соединения I в 50 мл изопропилового спирта прибавляют 2,7 г (0,02 моля) фенил-

* Авторы выражают благодарность сотрудникам биологического отдела ИТОХ тов. Норавяну О. С., Маркряну К. Ж., Саркисян Н. С. за исследование биологических свойств синтезированных соединений.

изопропиламина и I каплю воды. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 18—20 ч, растворитель отгоняют, от избытка амина освобождаются перегонкой при 70—72°/1 мм. Остаток растворяют в 50 мл безводного ТГФ и прибавлением эфирного раствора HCl получают дигидрохлорид IIб. Перекристаллизовывают из смеси эфир-этанол (10:1). Выход IIб 1,5 г (35%), т. пл. 152—153°, $R_{\text{осн}}$ 0,76. Найдено %: С 63,33; Н 7,63; Cl⁻ 16,18; N 9,18. $C_{22}H_{23}Cl_2N_3O$. Вычислено %: С 63,01; Н 7,53; Cl⁻ 15,98; N 9,59. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3600—3100

(широкая полоса ассоц. NH, OH), 2850 (NH_2^+), 1610—1590 (C=C аром.).

Дигидрохлорид N-[1-метил-2-(β -индолил)этил]-N'-(1-метил-3-фенил)пропил-1,3-диамино-2-пропанола (IIв). Получен аналогично IIб. Выход IIв 1,7 г (38%), т. пл. 115—116° (из смеси эфир-этанол 10:1), $R_{\text{осн}}$ 0,75. Найдено %: С 63,35; Н 8,02; Cl⁻ 15,33; N 8,80. $C_{24}H_{25}Cl_2N_3O$. Вычислено %: С 63,71; Н 7,74; Cl⁻ 15,73; N 9,29. ИК спектр, ν , cm^{-1} :

3600—3100 (широкая полоса ассоц. NH, OH), 2840 (NH_2^+), 1620 (C=C аром.).

Дигидрохлорид N-[1-метил-2-(β -индолил)этил]-N'-третбутил-1,3-диамино-2-пропанола (IIа). Получен аналогично IIб, но в запаянной трубке на масляной бане при 120—140°. Выход IIа 2,03 г (54%), т. пл. 140—141° (из смеси эфир-этанол 10:1), $R_{\text{осн}}$ 0,78. Найдено %: С 56,86; Н 8,78; Cl⁻ 18,98; N 10,78. $C_{25}H_{31}Cl_2N_3O$. Вычислено %: С 57,44; Н 8,24; Cl⁻ 18,88; N 11,17. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3600—3100

(широкая полоса ассоц. NH, OH), 2820 (NH_2^+), 1620 (C=C аром.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Саркисян А. Б., Соломина Л. П., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А., Арзануни Э. М., Саркисян Н. С., Нораян О. С. — Хим.-фарм. ж., 1985, т. 19, № 9, с. 423.

Յիզիկական Բիմիւ

Բերնարայան Ս. Գ., Մանրայան Ա. Հ. — Աջետարիկների հովելուծի ազդեցու-
թյունը պրոպանի և պրոպան-պրոպիլինային իսանուրգների սցելացիոն
օքսիդացման վրա 379

Անօրգանական Բիմիւ

Վոստանյան Ա. Կ., Զիցյուկ Ռ. Յու., Գուլլեր Բ. Դ. — Տեղական շերմաստեղա-
նային շեղումները որպէս անհիպերիտ առաջացման գործոն կիսահիպեր-
տային պրոցեսում 389

Փհունյան Ռ. Ս., Ավետյան Ռ. Ա. — Եփման շերմաստեղանային սեմիմի ազդեցու-
թյունը բարձր կալցիում-մագնեզիումային բաղադրութայն թույլ ալկա-
լիական ազոկիների իւլացման և բյուրեղացման վրա 392

Օրգանական Բիմիւ

Վալուկյան Կ. Կ., Ազրայան Ս. Գ. — Մտիկնաթթվի էմիզներին նուկլեոֆի-
լային միացման սեպիտները 396

Ղարիբյան Կ. Մ., Քասունյան Հ. Հ., Վարդանյան Ս. Հ. — Նոր ամինֆենոլների
սինթեզը և դեռատրեոմիտային 1-(Յ՝Յ՝-դիմեթիլտետրահիդրո-Վ՝-պիրո-
նիլ) բենզիլամինո-Յ՝-(Վ՝-բենզիլօքսի-Յ՝-մեթօքսիմեթիլֆենիլ)-Է-էթանոլ-
ների բաժանումը 312

Քասունյան Հ. Հ., Մանուչարյան Գ. Ի., Հովհաննիսյան Զ. Վ., Վարդանյան Ս. Հ. —
Ամինային համպոնում վեցանգամանի հեւերոցիկլերով նոր կապիտոյ-
ամինների սինթեզը 318

Սուխանով Ն. Ն., Զեպկերիկով Վ. Ն. — Բենզոյական թթուների նատրիումական
ազրի փոխազդեցութայնը 1,2-դիջլորէթանի և դիբրոմէթանի հետ միջ-
ֆազային կառուցիկ պայմաններում 323

Այվազյան Գ. Բ., Հայրապետյան Ս. Մ., Բոշեյանովա Ա. Ի., Հակոբյան Լ. Ա. Մա-
ցոյան Ս. Գ. — Կամֆի մակերևույթի մոզեֆիկացումը կարբօքսիլպարու-
նակոզ պոլիբրոպրենային լատեքսներով 327

Իսավրյան Վ. Ս., Մարգարյան Շ. Ա., Ասլանյան Կ. Ա., Բաղդասարյան Ռ. Վ., Բեյ-
լերյան Ն. Մ. — Ներուտիլուլիֆիդի ներկայութամբ էմուլսիոն պոլիմե-
րացմամբ սինթեզված պոլիբրոպրենի բյուրեղացման ուսումնասիրու-
թյունը 330

Կտան Խաղաղամեն

Մարգարյան Շ. Ա. — Պերբրուպիտները հետ զեպիլիէթերները ֆուսօքիմիական
սեպիտան 334

Մարգարյան Ա. Բ., Պիրշանով Լ. Շ., Մարգարյան Է. Ա. — N-[1-մեթիլ-2-(β-ինդո-
լիլ)-էթիլ]զեպիլիտուրոպրենի դիհիպրօբրիդները սինթեզը 336

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр. —

Физическая химия

- Бурлатосян С. Г., Манташян А. А.* — Влияние добавок ацетальдегида на осцилляционное окисление пропана и пропан-пропиленовых смесей 279

Неорганическая химия

- Костянян А. К., Зинтик Р. Ю., Гуллер Б. Д.* — Локальные температурные отклонения как фактор образования ангидрита в полугидратном процессе 289
- Оганян Р. С., Аветян Р. А.* — Влияние температурного режима варки на глушение и кристаллизацию малощелочных стекол высококальций-магнезимального состава 292

Органическая химия

- Лулукиян К. К., Агбалян С. Г.* — Реакции нуклеофильного присоединения к имидам малеиновой кислоты 296
- Гарибян К. М., Тосунян А. О., Вартамян С. А.* — Синтез новых аминокетонов и разделение диастереомерных 1-(2',2'-диметилтетрагидро-4'-пирравил)бензиламино-2-(4'-бензилокси-3'-метоксиметилфенил)этанолов-2 312
- Тосунян А. О., Манучарян Г. И., Оганесян Э. В., Вартамян С. А.* — Синтез новых катехоламинов с шестичленными гетероциклами в аминном фрагменте 318
- Суханов Н. Н., Четвериков В. Н.* — Взаимодействие натриевых солей бензойных кислот с 1,2-дихлорэтаном и дихлорметаном в условиях межфазного катализа 323
- Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Бошнякова А. И., Акопян Л. А., Мацюян С. Г.* — Модификация поверхности мела карбоксилсодержащими латексами полихлоропрена 327
- Давтян В. С., Маркарян Ш. А., Асланян К. А., Багдасарян Р. В., Бейдерян Н. М.* — Изучение кристаллизации полихлоропрена, синтезированной эмульсионной полимеризацией в присутствии дибутилсульфида 330

Краткие сообщения

- Маркарян Ш. А.* — Фотохимическая реакция диалкиловых эфиров с перхлоралканами 334
- Саркисян А. Б., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А.* — Синтез дигидрохлоридов N-[1-метил-2-(β-индолил)этил]диаминпропанолов 335

CONTENTS

Physical Chemistry

- Bernatossian S. G., Mantashian A. A.* — The Influence of Acetaldehyde Additions on the Oscillation Oxidation of Propane and Propane-Propylene Mixtures 279

Inorganic Chemistry

- Kostanian A. K., Ziniuk R. Yu., Guller B. D.* — The Role of Local Temperature Deviations as an Anhydrite Formation Factor in the Semihydrate Process 289
- Ohanian R. S., Avetian R. A.* — The Influence of Temperature Regime of Glass Making on Deaerating and Crystallization of the Low Alkaline Glasses with High Calcareous-Magnesia Contents 292

Organic Chemistry

- Lulukian K. K., Aghbalian S. G.* — The Nucleophilic Addition Reactions with Imides of Maleic Acid 296
- Gharibian K. M., Tossunian H. H., Vartanian S. H.* — Synthesis of New Derivatives of Aminophenols and Separation of the Diastereomers of 1-(2',2'-Dimethyltetrahydro-4'-pyranyl)benzylamino-2-(4"-benzyloxy-3"-methoxymethylphenyl)ethanol-2 312
- Tossunian H. H., Manucharian G. I., Hovhanissian Z. V., Vartanian S. H.* — Synthesis of New Catecholamines Containing Six-Membered Heterocycles in the Amino Fragment 318
- Sukhanov N. N., Chelverikov V. N.* — An Interaction of Sodium Salts of Benzoic Acid with 1,2-Dichloroethane and Dichloromethane under the Conditions of Interphase Catalysis 323
- Ayuzian G. B., Hayrapetian S. M., Boshniakova A. I., Hakopian L. A., Matsoyan S. G.* — Modification of Chalk Surface by Carboxylated Polychloroprene Latexes 327
- Davtian V. S., Markarian Sh. A., Aslanian K. A., Baghdassarlian R. V., Beylerian N. M.* — A Study of the Crystallization of Polychloroprene Synthesized by Emulsion Polymerization in the Presence of Dibutylsulfide 330

Short Communications

- Markarian Sh. A.* — The Photochemical Reaction of Dialkylether with Perchloralkans 334
- Sarkissian A. B., Pirjanov L. Sh., Markarian E. A.* — Synthesis of Dihydrochlorides of N-(1-methyl-2-(β -indolyl)ethyl)-diaminopropanols 335

