

Издается с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Խ Մ Բ Վ Գ Բ Վ Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դովլարյան,
Մ. Հ. ԻճԵԻԿՅԱՆ (ԳԻԻ-ԻՃՐԱԳՐԻ ՍԵՂԱԿԱԼ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Ս. Գ. Մաջոյան (ԳԻԻ-ԻՃՐԱԳՐԻ
ՍԵՂԱԿԱԼ), Ա. Ս. Նարազյան, Ս. Ս. Սանտիյան; (ԿՄԽԻ ԶԵՐՄԱՆԱԿԱՐ),
Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Հ. Վարդանյան (ԳԻԻ-ԻՃՐԱԳՐԻ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян, И. А. Варданян,
С. А. Вартамян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантошян,
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саакян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Պատմագրական և տեղագրական բնութագրեր

Մեղանյան Գ. Շ., Ասատրյան Ն. Վ., Կոլովան Ե. Կ., Բախտամյան Թ. Լ., Այվազյան Գ. Զ. — *Մոլորակների (V) և վոլֆրամի (VI) կոմպլեքսային միացությունները*: III. *Վոլֆրամի (VI) իմինոգիդրատային թիոֆոնային թթվի հետ կոմպլեքսների կառուցվածքը* 687

Գյուլղազյան Ա. Ա., Սիմոնյան Լ. Ա. — *Սվաբանցի մազնետիտ-օլիվինիտային հանքանյութի կոնցենտրատի մշակումը հանքային թթուներով*. IV. *Վանադիումի վերաբաշխումը վերջանյութերում* 693

Գալստյան Ռ. Կ., Գալստյան Գ. Ս. — *Տարբերի պրեպարատիվ ներաշերտ ընդամասորագրության IV. Ոսկու, սելենի և թելուրի բաժանումն ու անջատումը* 697

Օրգանական բնութագրեր

Նիկոլոսյան Լ. Լ., Եվդոկիմովա Օ. Ի., Պոդոսյան Ա. Ա., Մորյան Ն. Մ., Ինճիկյան Մ. Զ. — *Ալիֆատիկ շարքի որոշ 2-ազա-1,3-գիներների սինթեզը* 701

Միրջայևյան Գ. Ա., Աղբալյան Ս. Գ., Քիմյան Ֆ. Ս., Աբաշյան Ո. Մ. — *Ֆուրֆուրալանիդների առաջին քիմիական ընդհանուր հետազոտությունները* 707

Համազասպյան Գ. Ս., Համբարձումյան Է. Ն., Դովլաթյան Վ. Վ. — *Ցիանամինա-սիմ-տրիազիների և որոշ ընդհանուրների առաջին քիմիական հետազոտությունները* 710

Բաղդասարյան Մ. Ռ., Թոսունյան Զ. Զ. — *3-(1,2,5-Տրիմեթիլ-4-պիպերիդիլ)-2-արիլտեղակալված օքսազոլիդիների սինթեզը* 715

Ասոյան Է. Լ., Բալայան Ռ. Ա., Պոդոսյան Ա. Վ., Ասատրյան Տ. Զ., Մարգարյան Է. Ա. — *Արիլալկիլամինների ածանցյալները: XXVII. Հիդրօքսիարիլալկիլամինների շարքի որոշ դիամինների սինթեզը և ֆարմակոլոգիական ակտիվությունը* 719

Շահինյան Կ. Ս., Նորայրյան Զ. Ս., Ալեքսանյան Ա. Ռ., Թոսունյան Զ. Զ. — *Տետրահիդրոպիրանային օդակ պարունակող երկտեղակալված արիլալկիլամինների սինթեզն ու ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունը* 723

Դուրգալյան Ա. Զ., Առաքելյան Ռ. Զ., Թերյանյան Ժ. Ն., Փոքրիկյան Է. Վ. — *Բենզալդեհիդի և ֆուրֆուրոլի անիոնային համապոլիմերումը մեթիլալկիլատի հետ* 727

Փրիգյան Ո. Լ., Քարամյան Ո. Ա., Հայկունի Թ. Վ. — *Իդրոցիանուրաթթվի շահագնացած ածանցյալներ* 733

Նամակներ խոլեստրոլային

Աբրահամյան Տ. Կ., Թորոսյան Ո. Մ., Հովակիմյան Մ. Ժ., Ինճիկյան Մ. Զ. — *1-Ֆենիլ(մեթիլ)-2-մեթիլեն-1,2-գիֆոսֆոնատների անսովոր վարքը կալիումի կարբոնատի ազդեցության տակ* 739

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Мгоян З. Ш., Асатрян Н. В., Колова Е. К., Бахтамян Т. Л., Айвазян Г. И.</i> — Комплексоны молибдена (VI) и вольфрама (VI). III*. Структура комплексов вольфрама (VI) с иминодиуксуснойметилфосфоновой кислотой	687
<i>Гюльзадян А. А., Симомян Л. А.</i> — Изучение процесса выщелачивания магнетит-оливинитовой руды Сваранцского месторождения (Армения) минеральными кислотами. IV. Распределение ванадия в продуктах выщелачивания	693
<i>Гайбакян Р. Д., Гайбакян Д. С.</i> — Препаративная тонкослойная хроматография элементов, IV. Разделение и выделение золота, селена и теллура	697

Органическая химия

<i>Никогосян Л. Л., Евдокимова О. И., Погосян А. А., Морлян Н. М., Инджикян М. Г.</i> — Синтез некоторых 2-аза-1,3-диенов алифатического ряда	701
<i>Микаелян Г. С., Агбалян С. Г., Киноян Ф. С., Аташян С. М.</i> — Реакция фурфуральанилинов с хлоралем	707
<i>Амазасян Г. С., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В.</i> — Реакции цианаминно-симм-триазинов с некоторыми хлорэфирами	710
<i>Багдасарян М. Р., Тосунян А. О.</i> — Синтез 3-(1,2,5-триметил-4-пиперидил)-2-арилзамещенных оксазолидинов	715
<i>Асоян Э. Л., Балаян Р. С., Погосян А. В., Асатрян Т. О., Маркарян Э. А.</i> — Производные арилалкиламинов. XXVII. Синтез и фармакологическая активность некоторых производных 3-(2-гидрокси-5-карбоксо)фенил-3-фенилпиридинской кислоты	719
<i>Шагинян К. С., Нораян О. С., Александян А. Р., Тосунян А. О.</i> — Синтез и фармакологическое изучение дизамещенных арилалкиламинов, содержащих тетрагидропирановое кольцо	723
<i>Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Терлемезян Ж. Н., Покрикян Э. В.</i> — Анионная сополимеризация бензальдегида и фурфуrolа с метилакрилатом	727
<i>Ерицян М. Л., Карамян Р. А., Гайкуни Т. В.</i> — Ненасыщенные производные изоциануровой кислоты	733

Письма в редакцию

<i>Абрамян Т. Д., Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.</i> — Необычное поведение 1-фенил(метил)-2-метилена-1,2-дифосфонатов под действием карбоната калия	739
---	-----

CONTENTS

Inorganic and Analytical Chemistry

- Mhoyan Z. Sh., Assatrian N. V., Kolova E. K., Bakhtamian T. L., Ayoazian G. I.* — Complexes of Molybdenum (6+) and Tungsten (6+). III. Structure of Tungsten (6+) Complexes with Iminodiaceticmethylphosphonic Acid 687
- Gyulzadian A. A., Simonian L. A.* — A Study of Leaching Process of Magnetite-Olivinite Ore Concentrate from Svarants' Deposition (Republic of Armenia) by mineral Acids. IV. A Distribution of Vanadium in the Products of Leaching 693
- Gaybakian R. D., Gaybakian D. S.* — Preparative Thin-Layer Chromatography of Elements. IV. The Separation and Extraction of Au, Se and Te 697

Organic Chemistry

- Nickoghosian L. L., Yevdokimova O. I., Poghosian A. A., Morlian N. M., Injikian M. H.* — Synthesis of Some 2-aza-1,3-Diens of Aliphatic Series 701
- Mikaelian G. S., Aghbalian S. G., Kinoyan F. S., Atashian S. M.* — The Reaction of Furfuralanilines with Chlorale 707
- Hamazaslian G. S., Hambartsoumian E. N., Dovlatian V. V.* — Reactions of Cyanamino-*s*-triazines with Some Chloroesters 710
- Baghdassarlian M. R., Tossunian H. H.* — Synthesis of 3-(1,2,5-trimethyl-4-Piperidyl)-2-Arylsubstituted Oxazolidines 715
- Assoyan E. L., Balayan R. S., Poghosian A. V., Assatrian T. H., Markarian E. A.* — Derivatives of Arylalkylamines. XXVII. Synthesis and Pharmacological Activity of Several Diamines in the Series of Hydroxydiarylalkylamines 719
- Shahinian K. S., Noravlan H. S., Alexanian A. R., Tossunian H. H.* — Synthesis and Pharmacological Studies of Disubstituted Arylalkylamines Containing a Tetrahydropyran Ring 723
- Durgarian A. H., Arakelian A. H., Terlemezian Zh. N., Pokrikian E. V.* — Anionic Copolymerization of Benzaldehyde and Furfural with Methyl Acrylate 727
- Yerltsian M. L., Karamian R. A., Haykuni T. V.* — Unsaturated Isocyanuric Acid Derivatives 733

Letters of the Editor

- Abrahamian T. D., Targhomian A. M., Hovakimian M. Zh., Injikian M. H.* — Unusual Behaviour of 1-Phenyl(methyl)-2-methylene-1,2-diphosphonates under the Potassium Carbonate 739

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+546.786

КОМПЛЕКСОНАТЫ МОЛИБДЕНА (VI) И ВОЛЬФРАМА (VI).

III*. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА (VI)
С ИМИНОДИУКСУСНОЙМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ.З. Ш. МГОЯН, Н. В. АСАТРЯН, Е. К. КОЛОВА,
Т. Л. БАХТАМЯН и Г. И. АЙВАЗЯНАрмянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Научно-производственное объединение ИРФА Москва

Поступило 5 II 1988

Методами ИК спектроскопии, ЭПР и элементного анализа исследованы соединения шестивалентного вольфрама с иминодиуксуснометилфосфоновою кислотой (H_4L), полученные при соотношениях $NaOH:WO_3:H_4L = 2:1:1$ (1), $3:1:1$ (2), $4:1:1$ (3). Установлены состав и строение комплексонатов в твердом виде. Комплекс 1 имеет состав $Na_4[W_2O_5(HL)_2] \cdot 4H_2O$ и представляет собой димер, половины которого соединены мостиковым атомом кислорода, связывающим центральные атомы W^{VI} . Комплексы 2 и 3—мономеры состава $Na_2[WO_3(HL)] \cdot 2H_2O$ и $Na_4[WO_3L] \cdot 3H_2O$. Лиганд в 1—3 проявляет дентатность, равную трем. Фосфоновая группа в 1—3 одnodентатна, а одна из COO —групп ионизирована и свободна. В комплексах 1 и 2 к ц. ат. координированы одна карбоксильная и протонированная фосфоновая группы и атом азота, в соединении 3 лиганд полностью депротонирован.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 14.

Исследованию строения комплексов Mo^{VI} и W^{VI} с комплексонами аминокарбонового ряда посвящено большое число работ, среди которых особую ценность представляют сообщения о данных рентгеноструктурного анализа комплексонатов и результатах сравнения их строения в растворе и твердом виде. С другой стороны, в литературе нет сведений о комплексах Mo^{VI} и W^{VI} с комплексонами, содержащими фосфоновые группы.

Для изучения влияния природы фосфорсодержащих комплексонов на состав и строение комплексов с Mo^{VI} и W^{VI} были выбраны иминодиуксуснаяметилфосфоновая, глицинбисметилфосфоновая и нитрилотриметилфосфоновая кислоты, являющиеся гомологами нитрилотриуксусной кислоты (H_3Nta), комплексы которой с Mo^{VI} и W^{VI} достаточно хорошо изучены. Установлено, в частности, что в водных растворах Mo^{VI} и W^{VI} образуют с нитрилотриуксусной кислотой в зависимости от pH комплексы состава $[MO_2OHNta]^{2-}$ и $[MO_3Nta]^{3-}$ ($M = Mo^{VI}$ и W^{VI}) [1, 2]. Проведено рентгеноструктурное исследование комплексов $Na_2[Mo_2O_5(HNta)_2] \cdot 8H_2O$, $(HPr)_2[Mo_2O_5(HNta)_2]$ и $K_3[MoO_3Nta] \cdot H_2O$ [3—5]. Первые два комплекса представляют собой димеры, в которых центральные атомы соединены мостиковым атомом кислорода, а третий—мономер, оксогруппа которого состоит

* Сообщение II см. в [14].

из трех двоевязанных с центральным атомом концевых атомов кислорода. Все три комплекса—октаэдрические, и Nta^{3-} , являясь потенциально тетрадентатным лигандом, занимает три места в координационной сфере центральных атомов. В координации принимают участие атом азота и две карбоксильные группы. Третья карбоксильная группа свободна и в первых двух комплексах протонирована, а в третьем—ноннирована.

В работе [6] приведены данные о синтезе комплекса $NH_4[MoO_2Uda] \cdot H_2O$ (H_2Uda -урамил-N,N-диуксусная кислота) и результатах его исследования методом рентгеноструктурного анализа. Интерес представляет то, что, хотя этот комплекс и комплекс $Na_2[Mo_2O_5(HNta)_2] \cdot 8H_2O$ были получены при одинаковых значениях pH, оксогруппы центральных атомов имеют различный состав— MoO_2^{2+} и $Mo_2O_5^{2+}$. Состав оксогруппы, следовательно, зависит не только от pH растворов, но и от конфигурационных и (или) комплексообразующих свойств лигандов.

Исходя из вышесказанного представляло интерес определить, как замена карбоксильных групп в нитрилтриуксусной кислоте на фосфоновые повлияет на состав и строение комплексов с вольфрамом. Данное сообщение посвящено комплексам W^{VI} с иминодиуксуснойметилфосфоновой кислотой, содержащей одну фосфовую и две карбоксильные группы.

Экспериментальная часть

Комплексы W^{VI} с H_4L (L^{4-} —анион иминодиуксуснойметилфосфоновой кислоты) получали взаимодействием оксида вольфрама (VI) с комплексоном в водных растворах гидроксида натрия при молярных соотношениях реагентов $NaOH:WO_3:H_4L = 2:1:1$ (1), $3:1:1$ (2) и $4:1:1$ (3). Растворы (50 мл, $1 \cdot 10^{-3} M$) упаривали на водяной бане до объема 10 мл и добавляли 5—10 мл метанола. Осадки сушили при 50° в течение 5 ч и выдерживали на воздухе до постоянной массы. Комплексы 1—3 представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в воде и не растворимые в этаноле, метаноле, ацетоне и диэтиловом эфире.

Результаты элементного анализа комплексов приведены в таблице.

Таблица

Результаты элементного анализа комплексов

Комплекс	W, %		С, %		Н, %		N, %		P, %	
	найде- но	вычис- лено								
$Na_4[W_2O_5(HL)_2] \cdot 4H_2O$	34,8	34,7	11,1	11,3	2,2	2,1	2,6	2,6	6,0	5,9
$Na_3[WO_3(HL)] \cdot 2H_2O$	32,9	32,8	10,8	10,7	2,0	2,0	2,7	2,5	5,5	5,5
$Na_4[WO_3L] \cdot 3H_2O$	30,8	30,6	9,9	10,0	2,1	2,0	2,4	2,3	5,2	5,2

ИК спектры комплексов получены на спектрографе «UR-20» (таблетки с KBr). Спектры приведены на рисунке.

Измерения магнитной восприимчивости соединений проводили на радиоспектрометре «ЭПР-1301»—все комплексы диамагнитны.

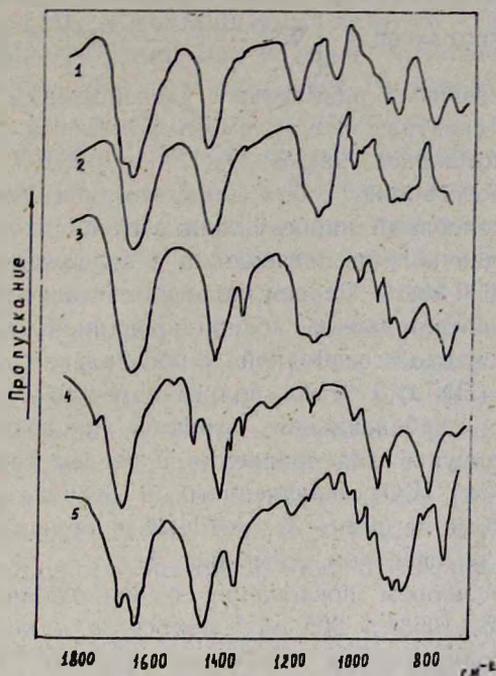


Рис. ИК спектры продуктов синтезов 1—3 и комплексов $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HNt}_a)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (4) $\text{Na}_3[\text{WO}_2\text{Nt}_a] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5).

Обсуждение результатов

Для определения состава и строения комплексов 1—3 необходимо было установить в каждом случае состав оксогруппы центрального атома W^{VI} ; число, вид и дентатность функциональных групп лиганда, принимающих участие в комплексообразовании; состояние некоординированных групп и дентатность комплексона в целом. При этом в качестве метода определения состава оксогруппы использовали тест, предложенный в [7]. Критерием образования координационной связи карбоксильный кислород—вольфрам является положение полос валентных колебаний карбоксильных групп [8, 9]. О координации и состоянии фосфоновой группы судили по числу и расположению полос валентных колебаний связей фосфор—кислород [10]. Об образовании связи азот—вольфрам или ее отсутствии свидетельствует отсутствие или соответственно наличие полос валентных и деформационных колебаний связей N—N [8, 9, 11].

В ИК спектре комплекса 1 в области валентных колебаний двойных связей $\text{W}=\text{O}$ ($1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$) [7] имеются две интенсивные полосы поглощения с волновыми числами максимумов 918 и 886 см^{-1} . Их расположение не характерно ни для колебаний группы WO_2^{2+} , ни

для колебаний группы WO_3 и является «промежуточным» по отношению к ним. Имеется также полоса большой интенсивности с волновым числом 780 см^{-1} , наличие которой указывает на существование мостикового атома кислорода, соединяющего два центральных атома вольфрама (VI) [12]. Перечисленные три полосы однозначно определяют оксогруппу вида $\left[W \left\langle \frac{O}{O} \right\rangle O \left\langle \frac{O}{O} \right\rangle W \right]^{2+}$. Такой вывод под-

тверждается практически одинаковым расположением полос в области $950\text{—}750\text{ см}^{-1}$ в спектрах исследуемого комплекса и исследованного методом РСТА комплекса $Na_2[Mo_2O_5(HNta)_2] \cdot 8H_2O$, в котором оксогруппа также представляет собой димер состава Mo_2O_5 (рис.).

В области колебаний карбоксильных групп в спектре комплекса 1 наблюдаются две полосы поглощения с волновыми числами максимумов 1654 и 1630 см^{-1} . Первая полоса, согласно [8, 9], относится к колебаниям ионизированной координированной, а вторая—к колебаниям ионизированной свободной карбоксильной группы. В комплексе $Na_2[Mo_2O_5(HNta)_2] \cdot 8H_2O$, полученном при таком же значении pH, свободная карбоксильная группа протонирована (полоса 1740 см^{-1}). На рисунке для сравнения приведен также спектр комплекса $Na_3[WO_3Nta] \cdot H_2O$, (полученного, в отличие от вышеупомянутых, при $pH \sim 6$, а не $pH \sim 3$), который в области $1700\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ почти совпадает со спектром комплекса 1.

Интенсивные полосы поглощения с волновыми числами максимумов 1178 , 1078 , 1063 и 905 см^{-1} относятся к колебаниям координированной протонированной фосфоновой группы PO_3H^- .

На образование связи азот—вольфрам указывает отсутствие полос в диапазонах $3200\text{—}2900$ и $1370\text{—}1350\text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным и деформационным колебаниям связи N—H.

Таким образом, комплекс 1 представляет собой димер, оксогруппа центральных атомов которого аналогична оксогруппе в комплексе $Na_2[Mo_2O_5(HNta)_2] \cdot 8H_2O$, а лиганд—иминодиацетатометилфосфонат-ион проявляет дентатность, равную трем. К центральному атому W^{VI} координированы фосфоновая группа, карбоксильная группа и атом азота. Протонирована не свободная карбоксильная группа, а координированная фосфоновая, что обусловлено большей электроотрицательностью атомов кислорода фосфоновой группы по сравнению с атомами кислорода карбоксильных групп.

В ИК спектре комплекса 3, полученного при $pH \sim 6$, в области $1000\text{—}800\text{ см}^{-1}$ имеются две интенсивные полосы поглощения с волновыми числами максимумов 880 и 850 см^{-1} . Такое расположение полос валентных колебаний связей $W\text{—}O$ характерно для группы WO_3 . Как видно из рисунка, в диапазоне $800\text{—}750\text{ см}^{-1}$ нет интенсивных полос, из чего можно сделать вывод об отсутствии в соединении связи типа $W\text{—}O\text{—}W$ и о мономерности комплекса 3.

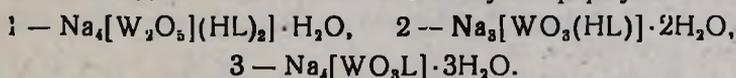
В области колебаний карбоксильных групп в спектре комплекса 3 имеются две полосы с близкими значениями волновых чисел максимумов поглощения— 1605 и 1615 см^{-1} . Полосы с такими волновыми числами обычно относят либо к колебаниям некоординированных ио-

низированных, либо бидентатных карбоксильных групп. Однако на примере бериллия показано, что при замене в его нитрилотриацетате одной карбоксильной группы на фосфоновую связи с другими карбоксильными группами заметно ослабляются [13]. К вопросу о координации карбоксильных групп мы вернемся после выявления остальных координированных к центральному атому W^V донорных атомов.

Наличие в спектре комплекса 3 полос поглощения с волновыми числами 1093, 1058 и 985 $см^{-1}$ указывает на координацию ионизированной фосфоновой группы PO_3^{2-} , а отсутствие полос валентных и деформационных колебаний $N-H$ — на образование связи между атомом азота и центральным атомом W^{VI} . Таким образом, в координационную сферу центрального атома входят три двоекислородных атома кислорода, атом кислорода фосфоновой группы и атом азота. Координационное число шесть достигается при образовании связи между атомом кислорода COO^- -группы и ц. ат. W^{VI} . При этом ковалентность этой связи, как и в случае с бериллием, по сравнению с его нитрилотриацетатом уменьшается. Об этом свидетельствует уменьшение разности волновых чисел асимметричных и симметричных колебаний карбоксильных групп в комплексе 3 по сравнению с комплексом 1 [9]. Ослабление связи карбоксильный кислород—вольфрам обусловлено, вероятнее всего, образованием более прочной связи $PO_3^{2-} - W^{VI}$ в комплексе 3 по сравнению со связью $PO_3H^- - W^{VI}$ в комплексе 1.

Как видно из рисунка, в спектре соединения 2 в области колебаний связей $W-O$ имеются, как и в спектре комплекса 3, две интенсивные полосы с волновыми числами 890 и 845 $см^{-1}$, а в области колебаний фосфоновых групп нет принципиальных отличий от спектра комплекса 1.

По результатам элементного анализа и ИК спектроскопического исследования соединениям 1—3 соответствуют формулы:



ՄՈՒԻԲԻԵՆԻ (VI) ԵՎ ՎՈԼՅՐԱՄԻ (VI) ԿՈՄՊԼԵՔՍՈՆԱՏՆԵՐԸ

III. ՎՈԼՅՐԱՄԻ (VI) ԻՄԻՆՈՒԻԲԱՆԱՏՄԵԹԻԼՅՈՍՅՈՆԱՏՆԻ ԲԲՎԻ ԶԵՏ ԿՈՄՊԼԵՔՏԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾԸ

Ձ. Շ. ՄՂՈՅԱՆ, Ե. Վ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ե. Կ. ԿՈՂՈՎԱ, Թ. Լ. ԲԱՆՏԱՄՅԱՆ և Գ. Ի. ԱՏՎԱԶՅԱՆ:

Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ մեթոդով ուսումնասիրվել են իմինոդիքացախատմեթիլֆոսֆոնային թթվի (H_4L) հետ վեցվալենտ վոլֆրամի միացությունները սինթեզված հետևյալ հարաբերությամբ՝ $NaOH:WO_3:H_4L = 2:1:1$ (I), $3:1:1$ (II), $4:1:1$ (III): Հաստատված են կոմպլեքսոնատների կառուցվածքը և բաղադրությունը: Կոմպլեքս I ունի հետևյալ բաղադրությունը՝ $Na_4[W_2O_5(HL)_2]$ և իրենից ներկայացնում է դիմեր, որի կեսերը միացած են միմյանց հետ թթվածնի կամրջային ատոմով, որը կապում

է կենտրոնական ատոմները: Այս կոմպլեքսում լիգանդը կոորդինացվում է երեք դոնորային ատոմներով՝ յուրաքանչյուր կենտրոնական ատոմին կոորդինացվում են մեկ կարբոքսիլային և պրոտոնացված ֆոսֆոնային խմբեր և ազոտի ատոմը: Կոմպլեքս III իրենից ներկայացնում է մոնոմեր հետևյալ բաղադրությամբ՝ $\text{Na}_3[\text{WO}_3\text{L}]$: Այս կոմպլեքսում ևս կոմպլեքսոնը կոորդինացվում է երեք դոնորային ատոմներով: Կոորդինացմանը մասնակցում են իոնիզացված կարբոքսիլային և ֆոսֆոնային խմբերը և ազոտի ատոմը: Երկրորդ սինթեզի արդյունքը իրենից ներկայացնում է I և II կոմպլեքսները խառնուրդը:

COMPLEXES OF MOLYBDENUM (6+) AND TUNGSTEN (6+)

III. STRUCTURE OF TUNGSTEN (6+) COMPLEXES WITH IMINODIACETICMETHYLPHOSPHONIC ACID

Z. Sh. MHOYAN, N. V. ASSATRIAN, E. K. KOLOVA,
T. L. BAKHTAMIAN and G. I. AYVAZIAN

Tungsten (6+) complexes with iminodiaceticmethylphosphonic acid, synthesised from NaOH : metal: ligand introduced in 2:1:1 (I), 3:1:1 (II), 4:1:1 (III) proportions, have been studied by IR spectroscopic method.

Complex I is a dimer, halves of which are linked by oxygen atom which forms $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ bonds and have $\text{Na}_4/\text{W}_2\text{O}_5(\text{HL})_2$ composition. The tridentate ligand is coordinated with W^{VI} central atom by COO^- and PO_3H^- groups and nitrogen atom as well. Complex III is a monomer and have $\text{Na}_4/\text{WO}_3\text{L}$ composition. Its ligand is also tridentate and is coordinated by COO^- and PO_3^- groups and nitrogen atom. The product II have $\text{Na}_3[\text{WO}_3(\text{HL})]$ composition.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kula R. I., Rabenstein D. L. — Anal. Chem., 1966, v. 38, № 13, p. 1934.
2. Мгоян З. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Проблемы химии комплексов. Калинин, КГУ, 1985, с. 18.
3. Knobler C. B., Robinson W. T., Wilkins C. J. — Acta Cryst., 1983, C 39, p. 443.
4. Matsumoto K., Marutani Y., Ool Sh. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1984, v. 57, № 9, p. 267.
5. Butcher R. Y., Penfold B. R. — J. Cryst. Mol. Struct., 1976, v. 6, № 1, p. 13.
6. Butcher R. Y., Penfold B. R. — J. Cryst. Mol. Struct., 1976, v. 6, № 1, p. 1.
7. Griffith W. P., Wickins T. D. — J. Chem. Soc., 1968, A, p. 400.
8. Беллами Л. — Новые данные по ИК спектрам сложных молекул, М., Мир, 1971, с. 184.
9. Накамото К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., Мир, 1966, с. 279.
10. Никитина Л. В., Григорьев А. И., Дятлова Н. М. — ДАН СССР, 1974, т. 217, № 6, с. 1359.
11. Dupuy B., Garrigon-Lagrange C. — J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 1968, v. 65, № 4, p. 632.
12. Cotton F. A., Wing R. M. — Inorg. Chem., 1965, v. 4, № 6, p. 867.
13. Ворожежева Н. И.; Григорьев А. И., Дятлова Н. М. — ДАН СССР, 1976, т. 227, № 4, с. 867.
14. Мгоян З. Ш., Добрикова Е. О., Асатрян Н. В. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 10, с. 640.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КОНЦЕНТРАТА МАГНЕТИТ-ОЛИВИНИТОВОЙ РУДЫ СВАРАНЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (АРМССР) МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ.

IV. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ПРОДУКТАХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН и Л. А. СИМОНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 19 I 1989

Исследован процесс распределения ванадия в продуктах выщелачивания концентрата магнетит-оливинитовой руды азотной кислотой. Показано, что степень извлечения ванадия в концентрат составляет 85%. Полученные результаты указывают на целесообразность выщелачивания концентрата разбавленной азотной кислотой, что дает возможность получить вполне кондиционный по содержанию железа и ванадия концентрат, пригодный для процесса прямого восстановления и переплавки с целью получения легированной ванадием стали.

Табл. 3, библиограф. ссылки 7.

В работах [1—3] изложены результаты процесса выщелачивания концентрата магнетит-оливинитовой руды минеральными кислотами с целью получения концентрата с высоким содержанием железа, пригодного для процесса прямого восстановления. Доказана возможность селективного выщелачивания оливина $[(Fe, Mg)_2SiO_4]$, что дает возможность получить концентрат магнетита с высоким содержанием железа (до 65—67%) при выходе концентрата 65%.

Представляет особый интерес поведение ванадия, содержащегося в концентрате [4], в процессе выщелачивания действием азотной кислоты. Присутствие ванадия в концентрате делает его ценным продуктом для дальнейшей переработки с целью получения легированной ванадием стали.

В настоящей работе исследован процесс распределения ванадия в продуктах выщелачивания концентрата магнетит-оливинитовой руды азотной кислотой. Процесс выщелачивания проводился в установленном [3] режиме по нижеприведенной схеме.

Для получения усредненных значений были поставлены три параллельных опыта (табл. 1). Условия опытов: количество исходного концентрата—20,00 г, азотная кислота—10%, 250 мл, $t = 98^\circ$ $\tau = 180$ мин.

Процесс выщелачивания проводился на установке, описанной в работе [5], где обеспечивалось непрерывное перемешивание и постоянная температура.

С Х Е М А
химического обогащения концентрата магнетит-оливинитовой руды
Сваранского месторождения (АрмССР)

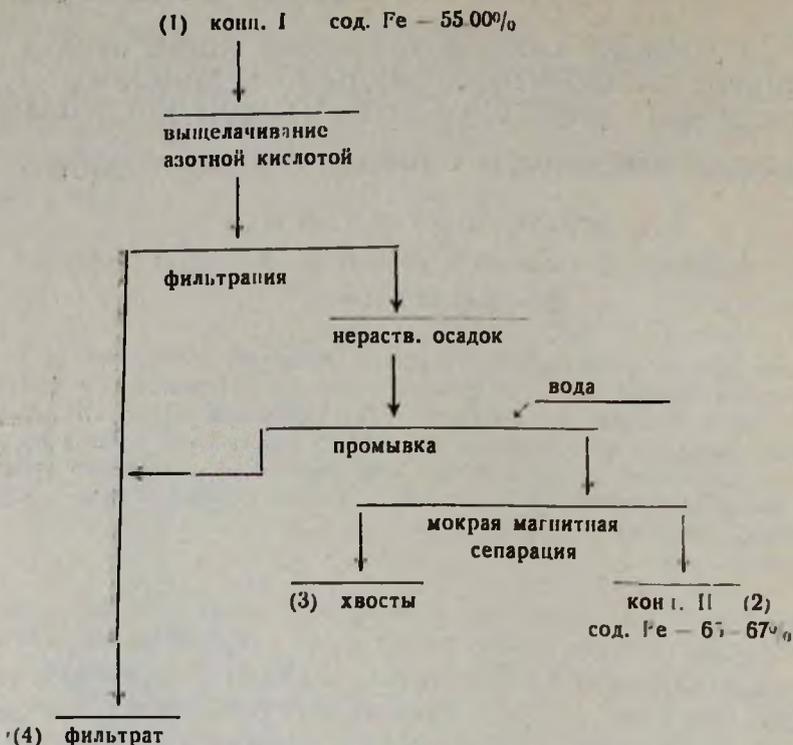


Таблица 1

Количественные данные, полученные по схеме

№№	Кол-во исходной конц., г	Содержа- ние, масс. % Fe	Продукты выщелачивания						Примечание
			конц. II*		хвосты		раствор**		
			г	%	г	%	г	%	
1	20,0	55,00	13,85	69,25	0,5	2,5	5,2	26,0	0,45 потери
2	20,0	55,00	14,00	70,00	0,5	2,5	5,2	26,0	0,3 потери
3	20,0	55,00	12,71	63,50	1,4	7,0	5,0	25,0	0,89 потери

* После мокрой магнитной сепарации и сушки при 105—110°.

** Количество в-ва. переходящего в раствор.

Выход концентрата составляет 63,5—70% (теор.—69%).

Количественный состав полученных концентратов, хвостов, растворов, а также исходного концентрата определен спектрометрически. Анализ проведен на многоканальном вакуумном спектрометре «Polyvac E-1000», имеющем две оптические системы: 1—170, 0—280, 0 и 280, 0—460,0 н.м, фокусное расстояние—1,5 м, генератор «Plasme Jerni», частота 27,12 МГц, индуктор—трехвитковый, медный, водоохлаждаемый, выходная мощность 2,5 кВт, горелка неразборная, кварцевая, типа Фассела, распылитель концентрический, камера распыле-

ния Скотта. Прибор управляется компьютером «Oscopus», математическое обеспечение—«Plus 3».

Таблица 2

Количественный элементный состав исходного концентрата и продуктов его переработки, масс. %

№№	Исследованные вещества	Элементы						
		V	Mg	Fe	Mn	Ti	Al	Si
1	исх. конц. I	0,20	4,27	55,00	0,24	1,77	0,99	3,27
2	конц. II, оп. № 1	0,24	0,45	60,6	0,17	2,00	0,88	2,52
3	конц. II, оп. № 2	0,24	0,45	60,5	0,17	1,98	0,86	2,44
4	конц. II, о.л. № 3	0,26*	0,44	62,7	0,18	2,03	0,87	1,28

* Анализ ванадия этого образца выполнен также фотометрическим и амперометрическими методами. Получены идентичные результаты—0,25 фотометрически и 0,24 амперометрически. Фотометрический метод основан на образовании окрашенного в зеленовато-желтый цвет фосфоровольфрамованадиевого комплекса при прибавлении к сернокислому раствору ванадата фосфорной кислоты и вольфрамата натрия. На фотоколориметре абсорбцию измеряют фиолетовым светофильтром (400—450 нм) [6].

Амперометрический метод основан на окислении ванадия (IV) марганцевокислым калием в сернокислой среде и амперометрическом титровании ванадия (V) раствором двойной сернокислой соли закисного железа и аммония на амперометрической установке с двумя платиновыми электродами при токе наложения 100 мВ. Точку эквивалентности определяют по изменению силы тока, обусловленному наличием избытка железа (II) в анализируемом растворе, дающего диффузионный ток [7].

Как видно из данных табл. 2, содержание ванадия увеличивается на 20—30% от исходного содержания.

Таблица 3

Балансовая таблица отдельных элементов в расчете на 20 г исходного концентрата, г

	Fe	Mg	V	Ti	Mn	Si	Al	Σ
Исх. конц.	11,00	0,854	0,04	0,354	0,048	0,648	0,20	12,56
Конц. II	8,48	0,063	0,034	0,28	0,024	0,350	0,12	9,351
Фильтрат	2,20	0,791	0,006	0,069	0,022	0,037	0,07	3,193
Хвост.	0,05	—	—	—	—	0,15	—	—

Степень извлечения ванадия в концентрат составляет 85%. В раствор переходят 15% ванадия и 20% железа от исходного количества. В хвостах ванадий не обнаружен.

В разработанной нами схеме железо и ванадий, переходящие в раствор, осаждаются и в виде окислов прибавляются к концентрату, т. е. степень извлечения ванадия достигает максимального значения.

Таким образом, полученные результаты показывают целесообразность процесса выщелачивания концентрата разбавленной азотной

кислотой, что дает возможность получить вполне кондиционный по содержанию железа и ванадия концентрат для процесса прямого восстановления и переплавки с получением легированной ванадием стали.

ՍՎԱՐԱՆՑԻ ՄԱԳՆԵՏԻՏ-ՕԼԻՎԻՆԻՏԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՆՑՈՒԹԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ ՀԱՆՔԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆՆԵՐՈՎ

IV. ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ ՎԵՐԱՐԱՇԵՈՒՄԸ ՎԵՐՋԱՆՑՈՒԹՅՈՒՄ

Ա. Ա. ԳՅՈՒԼԶԱԴԻԱՆ Ե. Լ. Ա. ՍԻՄՈՆԻԱՆ

Հետազոտված է վանադիումի վերաբաշխումը վերջանյութերում՝ մագնետիտ-օլիվինիտային հանքանյութի կոնցենտրատի նոր ազոտական թթվով մշակելու դեպքում: Յույց է տրված, որ վանադիումի 85 % անցնում է կոնցենտրատ կուծույթ է անցնում 15 % վանադիում և 20 % երկաթ, որոնք կարելի է նստեցնել օքսիդների ձևով և միացնել կոնցենտրատին՝ վանադիումի առկուր կանցենտրատում հասցնելով մաքսիմումի: Պոչերի մեջ վանադիում չի հայտնաբերված: Ստացված արդյունքները ջույց են տալիս, որ ազոտական թթվով մշակելու պայմաններում ստացվում է կոնցենտրատ, որը պիտանի է վանադիումով լեգիրացված բարձր որակի պողպատ ստանալու համար:

A STUDY OF LEACHING PROCESS OF MAGNETITE-OLIVINITE ORE CONCENTRATE FROM SVARANT'S DEPOSITION (REPUBLIC OF ARMENIA) BY MINERAL ACIDS

IV. A DISTRIBUTION OF VANADIUM IN THE PRODUCTS OF LEACHING

A. A. GYULZADIAN and L. A. SIMONIAN

A distribution of vanadium in the products of leaching of magnetite-olivinite ore concentrate by nitric acid has been studied. It has been shown that the extraction level of vanadium under these conditions is as high as 85 per cent. The results obtained point out the expediency of the leaching of the ore by dilute nitric acid, and make it possible to obtain, fit for the process of the direct reduction of iron and its further refining to vanadium alloy steel, a high quality enough concentrate as to both iron and vanadium content.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гюльзаян А. А., Мартиросян В. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 357.
2. Гюльзаян А. А., Мартиросян В. А., Киракосян И. А., Алиханян Р. Г., Ашикян М. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 360.
3. Гюльзаян А. А., Мартиросян В. А., Алиханян Р. Г., Ашикян М. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 88.
4. Славинский-Сидак Н. П., Андреев В. К. — Ванадий в природе и технике. М., Знание, 1979, с. 23.
5. Алчуджян А. А., Будагян Б. О., Гюльзаян А. А. — Арм. хим. ж., 1964, т. 17, № 5, с. 577.

6. Определение титана, ванадия, хрома и элементов группы железа в минеральном сырье / под ред. Г. В. Остроумова, М., Недра, 1983, с. 142.
7. Методы определения ванадия. ГОСТ 12351-81, Изд. стандартов, 1981.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 697—701 (1990 г.)

УДК 543.541.4

ПРЕПАРАТИВНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

IV. РАЗДЕЛЕНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Р. Д. ГАЙБАКЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 IX 1989

Изучено хроматографическое поведение ионов Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI) на утолщенном слое оксида алюминия и показана степень влияния различных факторов на разделяемые количества названных ионов. Повышение концентрации HCl способствует миграции ионов. В сильнощелочной среде ауранты перемещаются лучше. В кислой среде можно разделить Se (IV) от Te (IV) и Au (III), а в растворах щелочи хорошо разделяются Te (IV) от Te (VI) и Se (IV) от Se (VI).

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 3.

Препаративная тонкослойная хроматография (ПТСХ) имеет существенные преимущества по сравнению с колоночным методом получения веществ. Здесь не требуется специальных приспособлений. ПТСХ проста по выполнению и обеспечивает большую быстроту разделения. В анализе неорганических ионов она впервые применена нами [1—3]. В данном сообщении изучаются возможности и условия препаративного разделения миллиграммовых количеств Au (III), Se (IV) и Te (IV) на утолщенных слоях оксида алюминия.

В качестве носителя был использован порошок оксида алюминия «для хроматографии». Использовали стандартные растворы, содержащие золото, селен и теллур как в отдельности, так и в виде смесей в различных количественных соотношениях. Применяли стеклянные, отшлифованные с одной стороны пластинки размерами 12 × 20 см. Для нанесения незакрепленного слоя определенной толщины были приготовлены металлические приспособления типа валика Шталя. В качестве подвижной фазы (ПФ) использованы растворы кислого, основного и нейтрального характера, составы которых приведены в табл. 1, 2.

Методика. Исследуемые растворы наносили с помощью микробюретки по всей длине стартовой линии утолщенного, незакрепленного слоя оксида алюминия. Объем растворов и количество элементов зависит от толщины слоя. Слой с помощью фильтровальной бумаги под углом ~ 30° погружали в кристаллизатор, содержащий 50 мл ПФ. По перемещении ПФ восходящим потоком на расстояние 10 см от старта (за 5—7 мин) пластинку извлекали из камеры и для конт-

роля разделения элементов после частичной сушки в компактных условиях проявляли хроматограмму путем опрыскивания 10% раствором SnCl_2 в 3 М HCl . Отмечали границы окрашенных зон ионов.

Обсуждение полученных результатов

Предварительные исследования показали, что для препаративного разделения Au (III), Se (IV) и Te (IV), а также Se (IV) и Se (VI), Te (IV) и Te (VI) пригодны порошок оксида алюминия в качестве неподвижной фазы (НПФ) и кислые и основные растворы в качестве ПФ.

Таблица 1
Зависимость расположения зон Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI) от состава ПФ на слое Al_2O_3 толщиной 2,5 мм

ПФ и ее концентрация, моль/л	Расположение зон, см				
	Au (III)	Se (IV)	Se (VI)	Te (IV)	Te (VI)
NaOH 0,05 0,10 0,20 0,40 0,60 0,80 1,0 2,0	0—2,5	0—1,0	1,2—2,5	0—1,0	0—0,60
	0—2,4	0—1,0	4,0—5,6	1—3,0	0,4—1,3
	0; 1—2,5	0—3,2	4,0—5,7	1—3,0	0,4—1,5
	0—0,62; 1—2,6	2—5,5	4,3—6,0	3—4,0	0,3—1,2
	0—1,0; 1,5—3,5	3—5,8	4,5—6,2	3,1—4,2	0,2—1,3
	0—1,2; 2,0—4,5	5—6,0	4,6—6,4	3,5—4,5	0—1,0
	0—1,5; 2,5—5,0	5,5—6,5	5,0—6,7	4,0—5,0	0—1,0
	0—1,0; 5—7,5	4,5—7,0	5,5—7,0	4,0—5,3	0—1,0
HCl 0,01 0,05 0,10 0,50 1,00 2,0 4,0 6,0 8,0	0—3,5	0	0	0	0
	0—5,0	0	0	0	0
	0—6,5	0	0	0	0
	0—7,5	0	0—0,6	0	0
	1,5—8,5	0—0,4	0—1,2	0—0,8	0—4,3
	4—5,5; 6—9,0	0—1,2	0—2,0	1,5—3,2	0; 1,5—2,5
	7,5—9,0	0—1,5	0—3,5	3,5—4,3	0,3—6,0
	7,0—9,0	0—1,5	0—5,0	6,5—7,5	0—1,5; 4,5—9,5
7,0—9,0	0—1,8	0—6,0	7,5—9,0	7,0—10,0	

Как показывают данные табл. 1, для эффективного разделения Te (IV) и Te (VI) можно применять 0,4—2,0 М растворы. В этих растворах Se (IV) и Se (VI) разделяются в интервале 0,1—0,2 М NaOH . Se (VI) и Te (IV) разделяются в более широком диапазоне концентрации щелочи. Относительно хуже разделяются друг от друга Se (IV) и Te (IV). Часть золота почти всегда остается на стартовой линии слоя Al_2O_3 . В сильнощелочной среде ауранты перемещаются лучше. В аммиачных растворах можно разделить селен и теллур в разных степенях окисления. Солянокислые растворы также пригодны для разделения и выделения миллиграммовых количеств указанных элементов. В растворах с концентрацией $\text{HCl} \leq 0,5$ М все иссле-

дваемые ионы хорошо поглощаются на Al_2O_3 и не разделяются. Повышение концентрации кислоты способствует миграции ионов. В интервале 2,0—8,0 М HCl разделяются Se (IV) от Te (IV) и Au (III), причем Te (VI) в этих растворах частично остается на старте неподвижным.

При использовании в качестве ПФ аммиачных буферных растворов с увеличением толщины слоя Al_2O_3 уменьшается путь миграции Se (IV) и Se (VI), однако увеличиваются разделяемые их количества (табл. 2). Лучшие разделительные эффекты наблюдаются в случае обработки порошка Al_2O_3 0,5 М раствором NaOH. На обработанных кислотами слоях R_f меньше по сравнению с необработанными, однако зоны ионов более компактны из-за усиления анионообменных свойств оксида алюминия (табл. 3). С увеличением размеров зерен оксида алюминия увеличивается пройденный путь ионов, а продолжительность процесса, наоборот, уменьшается (табл. 4).

Таблица 2
Зависимость количеств разделяемых ионов от толщины слоя Al_2O_3
(ПФ — 5,0 М NH_4OH — 1,0 М NH_4Cl (1:1))

Толщина слоя, мм	Разделяемые элементы и их количества	Расположение границ зон, см		Продолжительность, мин
		Se (IV)	Se (VI)	
1,0	по 2,5 мг Se (IV), Se (VI)	0—5,0	8,0—9,5	18
2,5	по 5,0 мг Se (IV), Se (VI)	0—4,5	6,5—8,0	20
5,0	по 10,0 мг Se (IV), Se (VI)	0—4,0	6,5—7,5	20
7,5	по 20,0 мг Se (IV), Se (VI)	0—4,0	6,0—7,0	20

Таблица 3
Зависимость условий разделения ионов Se (IV) и Se (VI) от способа обработки Al_2O_3 (ПФ—5,0 М NH_4OH + 1,0 М NH_4Cl (1:1), толщина слоев 2,5 мм)

Обработанный растворам	Разделяемые элементы и их количества	Расположение границ зон, см		Продолжительность, мин
		Se (IV)	Se (VI)	
4,0 М HNO_3	по 1,0 мг Se (IV) и Se (VI)	0—2,5	3,4—4,0	14
15,0 М CH_3COOH	" "	0—2,5	3,5—4,5	19
4,0 М NaOH	" "	0—4,5	8,0—10,0	18
0,5 М NaOH	" "	0—3,2	6,0—8,0	15
не обработана	" "	0—4,5	6,5—8,0	19

На рисунке приведены некоторые хроматограммы разделения смесей ионов Se (IV)—Se (VI); Te (IV)—Te (VI) и Au (III) на слоях Al_2O_3 толщиной слоев 2,5 мм.

Таким образом, изучено хроматографическое поведение ионов Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI) на утолщенном слое оксида алюминия и выявлена степень влияния различных факторов

на разделяемые количества названных ионов. Установлено, что в растворах щелочи хорошо разделяются смеси Te (IV) от Te (VI), и Se (IV) от Se (VI), относительно хуже разделяются Se (IV) от Se (IV). В сильнощелочной среде аураты перемещаются лучше.

Таблица 4

Зависимость расположения зон ионов Se (IV)
и Se (VI) от фракционного состава Al_2O_3
(ПФ — 5,0 М NH_4OH + 1,0 М NH_4Cl (1:1),
толщина слоев 1,0 мм

Размеры частиц, мм	Расположение границ зон, см		Продол- житель- ность, мин
	Se (IV)	Se (VI)	
0,032—0,063	0—2,5	6,0—9,0	23
0,063—0,125	0—2,5	6,5—9,2	13
0,125—0,150	0—3,0	7,0—9,3	7
0,160—0,250	0—3,5	8,0—9,5	6

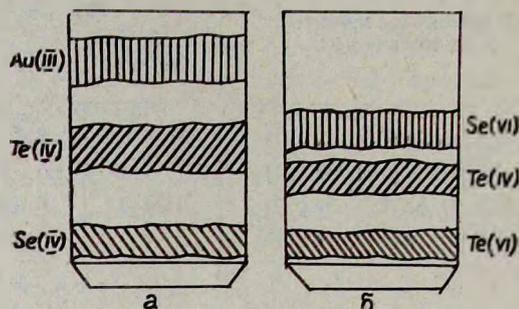


Рис. Хроматограммы разделения ионов: а — в растворе 4,0 М HCl; б — в растворе 0,4 М NaOH.

Повышение концентрации HCl способствует миграции ионов, в кислой среде можно разделить смеси Se (IV) от Te (IV) и Au (III).

Установлена степень влияния некоторых факторов на возможности разделения и на разделяемые количества ионов на утолщенных слоях оксида алюминия.

ՏԱՐԲԵՐԻ ՊԵՊԱՐԱՏԻՎ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻՆ

IV. ՈՍԿՈՒ, ՍԵԼԵՆԻ ԵՎ ԹԵԼՈՒՐԻ ՐԱԺԱՆՈՒՄՆ ՈՒ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ

Ռ. Դ. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Ե Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) և Te (VI) իոնների բրոմատոգրաֆիկ վարքագիծը Al_2O_3 -ի հաստ շերտի վրա: Հաստատված է, որ թույլ հիմնային միջավայրում լավ են բաժանվում Te (IV)—Te (VI) և Se (IV)—Se (VI) իոնների խառնուրդները, համեմատաբար վատ են բաժանվում Se (IV)-ը Te (IV)-ից: Արևալիական միջավայրում աուրատները լավ են

շարժվում ալյումինիումի օքսիդի հաստ շերտով: Աղաթթվի կոնցենտրացիայի բարձրացումը նպաստում է ուսումնասիրվող իոնների տեղափոխմանը: Այս միջավայրում կարելի է բաժանել Se(IV)-ը Te(IV)-ից և Au(III)-ից: Որոշված է տարբեր գործոնների ազդեցության շարժելի նշված իոնների բաժանվող բանականների վրա:

PREPARATIVE THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY OF ELEMENTS

IV. THE SEPARATION AND ISOLATION OF Au, Se AND Te

R. D. GAYBAKIAN and D. S. GAYBAKIAN

The chromatographic behaviour of Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) and Te (VI) ions on thick layer of Al_2O_3 has been studied. It has been found that in weak alkaline medium ionic mixtures of Te(IV)—Te(VI) and Se(IV)—Se(VI), unlike Se(IV)—Te(IV), can be separated well. In alkaline medium aurates migrate well through thick layer of Al_2O_3 . The increase of hydrochloric acid concentration contributes to the transport of the studied ions. It has been shown the possibility of separation of Se(IV) from Te(IV) and Au(III), in the same medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гайбакян Д. С., Харито Э. Б., Гайбакян Р. Д. — Теория и практика сорб. процессов. Межвуз. сб. науч. тр., Воронеж. Изд. ЕГУ, 1989, вып. 21.
2. Гайбакян Д. С., Веницианов Е. В., Гайбакян Р. Д. — Уч. зап. ЕГУ, 1988, № 2, с. 94.
3. Гайбакян Д. С., Ружило Ян К., Гайбакян Р. Д. — XII Seminarium Naukowe Chromatogr. Metody Badania, Katowice, Polzka, 1988, p. 2.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 701—707 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.233.3+542.953.4

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 2-АЗА-1,3-ДИЕНОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

Л. Л. НИКОГОСЯН, О. И. ЕВДОКИМОВА, А. А. ПОГОСЯН,
Н. М. МОРЛЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ИРЕА НПО «ИРЕА», Ереван

Поступило 22 V 1990

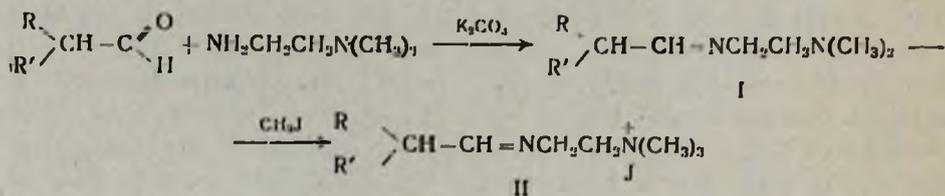
Осуществлен синтез некоторых 2-аза-1,3-диенов алифатического ряда. Исследована изомеризация синтезированных азодиенов под действием порошкообразного калы.

Табл. 1, библиограф. ссылки 6.

2-Аза-1,3-диены как шиффовы основания с двойной связью в β,γ -положении обладают разнообразной реакционной способностью

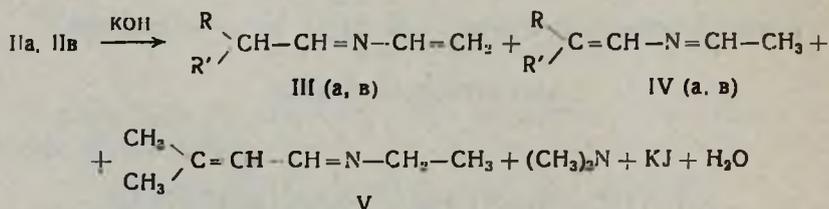


и особенно интересны как синтоны шестичленных азотсодержащих гетероциклов. Ряд 2-аза-1,3-диенов описан в литературе [1—4]. Сравнительно недавно двумя из нас было сообщено о синтезе и превращениях 1-арил-2-аза-1,3-диенов [5]. В продолжение этих исследований в настоящей работе осуществлен синтез 2-аза-1,3-диенов алифатического ряда. Указанные соединения получены по разработанному нами ранее методу для синтеза ароматических аналогов—щелочным расщеплением триметиламмониевых солей II, содержащих нмишную группу. Исходные соли II получены, в свою очередь, взаимодействием алифатических альдегидов с 2-диметиламиноэтиламином в присутствии поташа и последующим метилированием полученных шиффовых оснований I.



а) R=R'=CH₃; б) R=C₂H₅, R'=H; в) R=изо-C₃H₇, R'=H

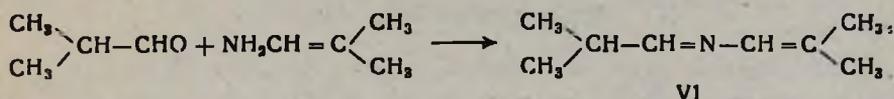
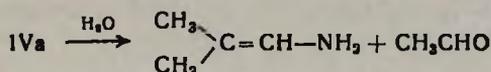
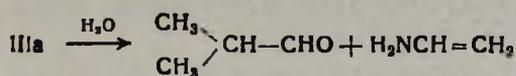
Исследование реакции расщепления солей IIа и IIв показало, что под действием избытка едкого кали при 60—100°, в условиях одновременной отгонки продуктов реакции в случае соли IIа получается трудноразделимая смесь 2-аза- и 3-аза-1,3-бутадиенов, а в случае соли IIв—смесь 2-аза-, 3-аза- и 4-аза-1,3-бутадиенов в процентном соотношении 90—94:10:6 и 88—93:9—5:3—2, соответственно (по данным ГЖХ анализа). Общий выход изомерных азидиенов 35—44%.



Для обеспечения оптимальной температуры расщепления и отгонки продуктов из реакционной среды реакция проводилась в вакууме (70—120 мм рт ст).

Азидиены IVа, IVв и V образуются, по всей вероятности, вследствие прототропной изомеризации в условиях реакции расщепления. Это использовано нами для получения индивидуального азидиена IVа нагреванием при 30—35° смеси изомерных азидиенов IIIа и IVа с едким кали. При нагревании в этих же условиях смеси азидиенов IIIв, IVв и V нам не удалось получить индивидуальный продукт. В результате изомеризации получается смесь азидиенов IVв и V в процентном соотношении 34:66.

В продуктах расщепления соли IIa обнаружен также изобутил-иденизобутилиламин (VI) с выходом 4%, получающийся вследствие частичного гидролиза азидиенов IIIa и IVa и последующей конденсации образовавшегося изобутиламида с изомаляльным альдегидом..



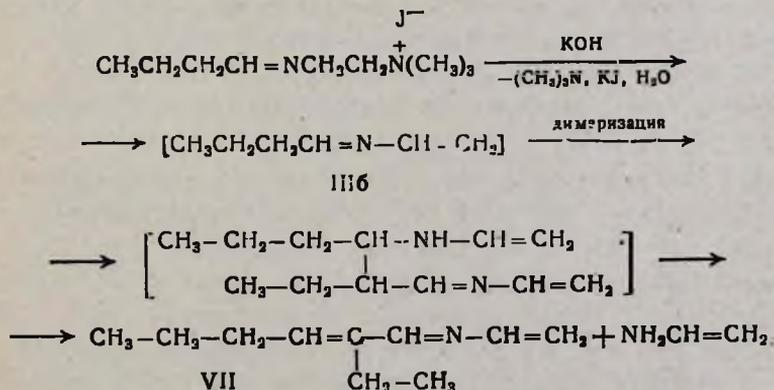
Строение азидиена VI доказано идентификацией с известным образцом [6].

Попытки очистить азидиены III от IV и V перегонкой оказались безрезультатными.

Получить сравнительно чистые азидиены III нам удалось проведением расщепления в таких растворителях, как хлористый метилен, тетрагидрофуран, ацетонитрил при более низких температурах. При этом в основном получают азидиены III (а, в) наряду со следами изомерных азидиенов IV (а, в) и V (по данным ГЖХ анализа).

Наилучшие результаты получены в хлористом метиле. Нагревание при 30—32° солей II (а, в) с едким кали (молярное соотношение 1:2) в хлористом метиле привело к образованию азидиенов III (а, в) с выходом 40—48%.

Четвертичная аммониевая соль IIб с нормальным алкильным радикалом расщепляется при более высоких температурах (110—120°). Наши попытки выделить ожидаемый азидиен IIIб не увенчались успехом. Вследствие ряда превращений был получен 5-этил-3-аза-1,3,5-нонатриен (VII). Образование азатриена VII можно представить протекающим по схеме, включающей в себя димеризацию промежуточно получающегося в результате расщепления 3-аза-1,3-гептадиена (IIIб), и последующее отщепление виниламина от молекулы димера.



Среди продуктов реакции нам не удалось обнаружить винил-амин, по-видимому, из-за его чрезвычайной лабильности. Выход азатриена VII 11%. Строение его доказано данными масс-спектрометрии. В масс-спектре наряду с интенсивным пиком молекулярного иона с $m/z=151$ присутствует ряд характеристических пиков, которые подтверждают предложенную структуру.

Строение всех синтезированных новых соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК и ПМР спектроскопии, а чистота—методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Тесла BS-467» (60 МГц), внутренний стандарт—ГМДС, масс-спектр—на приборе «МХ-1331» с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ, ИК спектры—на приборе «Spectord M-80». Анализ ГЖХ проведен на хроматографе «ЛМХ-8А» с колонкой 2 м × 3 мм, 5% SE-30 («Chromatop N-AW-11MDS» 0,125—0,160 мм), детектор-катарометр.

N,N-Диметил-4-изопропил-3-аза-3-бутениламин (Ia). К раствору 36 г (0,5 моля) изомасляного альдегида в 100 мл бензола прикапывают 44 г (0,5 моля) *N,N*-диметилэтилендиамина, поддерживая температуру 18—20°. После окончания прикапывания к реакционной смеси добавляют 60 г безводного поташа и перемешивают 1 ч. Отфильтровывают, сушат над безводным поташом. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 58 г (81,7%) соединения Ia, т. кип. 48—50°/11 мм; n_D^{20} 1,4320; d_4^{20} 0,8020. Найдено, %: С 67,25; Н 12,90; N 20,00. $C_8H_{18}N_2$. Вычислено, %: С 67,55; Н 12,75; N 19,69.

N,N-Диметил-4-пропил-3-аза-3-бутениламин (Iб) получен аналогично предыдущему из 36 г (0,5 моля) масляного альдегида и 44 г (0,5 моля) *N,N*-диметилэтилендиамина. Выход 50 г (70,5%), т. кип. 41—42°/7 мм; n_D^{20} 1,4550; d_4^{20} 0,8840. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1672 (C=N, имин). Найдено, %: С 67,74; Н 12,94; N 19,57. $C_8H_{18}N_2$. Вычислено, %: С 67,55; Н 12,75; N 19,69.

N,N-Диметил-4-изобутил-3-аза-3-бутениламин (Iв) получен аналогично предыдущему из 43 г (0,5 моля) изовалерианового альдегида и 44 г (0,5 моля) *N,N*-диметилэтилендиамина. Выход 55 г (71%), т. кип. 70—72°/10 мм; n_D^{20} 1,4372; d_4^{20} 0,8127. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1675 (C=N, имин). Найдено, %: С 69,35; Н 12,83; N 17,80. $C_9H_{20}N_2$. Вычислено, %: С 69,17; Н 12,90; N 17,93.

N, N, N-Триметил-4-замещенные -3-аза-3-бутениламмониййодиды (IIa-в). К раствору 0,2 моля *N,N*-диметил-4-замещенного-3-аза-3-бутениламина в 100 мл абс. эфира прикапывают раствор 56,8 г (0,4 моля) иодистого метила в 100 мл абс. эфира, поддерживая температуру 18—20°. После окончания прикапывания смесь перемешивают 2 ч при той же температуре. Полученную соль отфильтровывают, промывают абс. эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе. Соли гигроскопичны. Выходы 85—90% (табл. 1).

100° под 70 мм рт ст, из 29,8 г (0,1 моля) соли IIв и 11,2 г (0,2 моля) едкого кали получают 3,9 г (35,1%) смеси соединений IIIв, IVв и V, перегнавшейся при 67—80°/100 мм.

1-Изобутил-2-аза-1,3-бутадиен (IIIв) получен аналогично предыдущему по методу б из 29,8 г (0,1 моля) IIв и 11,2 г (0,2 моля) измельченного едкого кали. Выход 4,4 г (40%), т. кип. 67—70°/100 мм; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,8618. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 0,92 д (3H, CH₃); 1,02 д (3H, CH₃); 1,15—1,70 м (1H, >CH—); 1,72—2,42 м (2H, —CH₂—); 5,07 д. д (2H, >C=CH₂); 6,57 д. д (1H, N—CH=); 7,48 д (1H, —CH=N—). Найдено, %: C 75,55; H 11,60; N 12,45. C₇H₁₃N. Вычислено, %: C 75,68; H 11,71; N 12,61.

1,4,4-Триметил-2-аза-1,3-бутадиен (IVа). К 9,7 г (0,1 моля) соединения IIIа или смеси соединений IIIа и IVа прибавляют 5,6 г (0,1 моля) измельченного едкого кали и 0,1 г неозона Д. Смесь нагревают 0,5 ч при температуре 30—35°, отфильтровывают и перегоняют. Получают 8,9 г (92%) соединения IVа, т. кип. 106—108°/680 мм; n_D^{20} 1,4665; d_4^{20} 0,7905. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 1,67 д (3H, CH₃); 1,85 д. (3H, CH₃); 1,91 д (3H, CH₃—CH=); 6,2 с (1H, N—CH=); 7,41 кв. (1H, CH₃—CH=N). Найдено, %: C 74,45; H 11,58; N 14,70. C₆H₁₁N. Вычислено, %: C 74,23; H 11,34; N 14,43.

Изомеризация смеси соединений IIIв, IVв, V. К 5,5 г (0,05 моля) смеси соединений IIIв, IVв и V прибавляют 2,8 г (0,05 моля) измельченного едкого кали, 0,06 г неозона Д и перемешивают 2 ч при 30—35°. Получают 3,9 г (70,3%) смеси соединений IVв и V, т. кип. 72—80°/100 мм.

ԱՐԻՖԱՏԻԿ ՇԱՐՔԻ ՈՐՈՇ 2-ԱԶԱ-1,3-ԴԻԵՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Լ. Լ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ, Օ. Ի. ԵՎԴՈԿԻՄՈՎԱ, Ա. Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ,
Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՋԻԿԻԱՆ

Ուսումնասիրված է արիֆատիկ շարքի որոշ իմինային խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերի ճեղքման ռեակցիան: Ցույց է տրվում, որ ճեղքման հետևանքով ստացվում են Շիֆի նոր հիմքեր, որոնք β , γ -դիրքում ունեն կրկնակի կապ: Ուսումնասիրված է նաև ստացված ազադիենների իզոմերիզացիան:

SYNTHESIS OF SOME 2-AZA-1,3-DIENS OF ALIPHATIC SERIES

L. L. NICKOGHOSSIAN, O. I. YEVDOKIMOVA, A. A. POGHOSSIAN,
N. M. MORLIAN and M. H. INJIKIAN

The reaction of cleavage of some quaternary ammonium salts of aliphatic series containing imine group has been studied. It has been shown that as a result of this cleavage, the new Schiff bases, containing double bond in β , γ -positions, are formed. The isomerization of the obtained azadiens has also been studied.

1. *Malecot Y.-M., Ripoll J.-L., Thuillier A.* — J. Chem. Res. Synop, 1982, № 4, p. 86.
2. *Ripoll J.-L., Lebrun H., Thuillier A.* — Tetrah., 1980, v. 36, № 17, p. 2497.
3. *Corrin R. J. P., Huynh V., Morean J. J. E., Patand-Sat. M.* — Tetrah. Letters, 1982, v. 23, № 32, p. 3257.
4. *Schoent J. P., Fleury J. P.* — Tetrah., 1975, v. 31, № 7, p. 671.
5. *Никогосян Л. Л., Нерсесян К. А., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г.* — ЖОрХ, 1989, т. 25, вып. 4, с. 749.
6. *Hasek R. H., Elam E. U., Martin J. C.* — J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 6, p. 1822.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 707—710 (1990 г.)

УДК 547.446+547.551+547.571

РЕАКЦИЯ ФУРФУРАЛЬАНИЛИНОВ С ХЛОРАЛЕМ

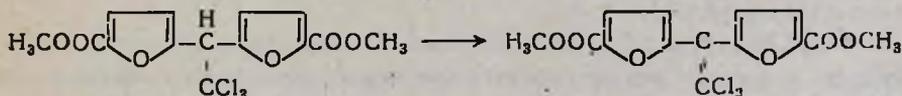
Г. С. МИКАЕЛЯН, С. Г. АГБАЛЯН, Ф. С. КИНОЯН и С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 27 II 1990

Установлено, что при взаимодействии шиффовых оснований фурфурола с хлоралем в уксусной кислоте происходит электрофильное замещение в фурановом ядре. Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

В продолжение исследований реакции шиффовых оснований с хлоралем [1] изучено взаимодействие с шиффовыми основаниями фурфурола, которые представляют несомненный интерес ввиду наличия двух реакционноспособных центров. Можно было предполагать, что реакция пойдет по схеме, включающей участие азометиновой связи, как в случае бензальанилина [1]. С другой стороны, нельзя исключить реакцию электрофильного замещения в фурановом ядре, поскольку известно, что фуран реагирует с хлоралем, образуя 1-(2-фурил)-2,2,2-трихлорэтанол в присутствии кислых катализаторов [2]. При наличии в ядре фурана α -электроноакцепторных групп происходит конденсация двух молекул с одной молекулой хлорала. Так, эфиры α -фуранкарбоновой кислоты образуют аналоги ДДТ, дегидрохлорирующиеся в соответствующие дихлорэтилены [3].

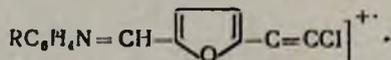


α -Алкильные заместители затрудняют реакцию, вследствие чего α -метилфуран не удалось ввести во взаимодействие с хлоралем [4].

Согласно данным элементного анализа, при реакции шиффовых оснований фурфурола с хлоралем в уксусной кислоте образуются

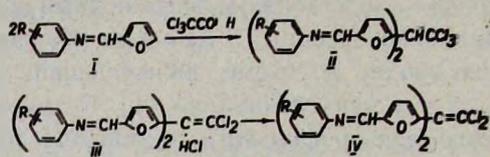
* В единственном, пригодном для съемки ПМР спектров, растворителе (DMCO- D_6) происходит перегруппировка, предположительно с раскрытием фуранового ядра. Тем не менее, сигнал протона азометиновой группы сохраняется и не отличается от соответствующего сигнала в исходном шиффовом основании.

продукты взаимодействия двух молекул шиффова основания с молекулой хлорала. При рассмотрении ИК спектров становится очевидным, что присоединение хлорала идет не по азотиновой связи шиффова основания, полоса поглощения $C=N$ связи остается неизменной. В спектре ПМР также зафиксировано сохранение фрагмента $CH=N$ при 8,2 м. д.*). Молекулярные ионы в масс-спектрах не были обнаружены, однако для всех соединений наблюдалась характерная фрагментация, наибольшим фрагментом является



Фурфуральанилин в условиях реакции образует соединение, содержащее три атома хлора, один из них является ионным, что согласуется с вероятной структурой IIIa. При обработке гидрохлорида β,β -ди-(2-фурфуральанилино)- α,α -дихлорэтилена (IIIa) водным раствором бикарбоната натрия образуется основание IVa, содержащее два атома хлора. Гидрохлориды IIIб-г не удалось выделить в аналитически чистом виде, выделены соответствующие им основания IV б-г.

Исходя из этих данных взаимодействие шиффовых оснований фурфураля представляется как электрофильное замещение в фурановом ядре с промежуточным образованием трихлорэтанов II, ионизирующихся подобно бензотрихлоридам [5, 6] в гидрохлориды дихлорзамещенных дихлорэтиленов III.



а. R = H; б. R = *n*-OCH₃; в. R = *m*-CH₃; г. R = *o*-CH₃

Необходимо отметить характерную особенность исследованной реакции: возможность ее осуществления в уксусной кислоте, в отсутствие катализаторов типа кислот Льюиса, серной или толуолсульфокислот, необходимых для алкилирования фурана и его производных альдегидами [2—4].

Ряд экспериментов, проведенных в отсутствие уксусной кислоты, привел к иным результатам. Например, при выдерживании смеси фурфуральанилина и хлорала при комнатной температуре образовался гидрохлорид фурфуральанилина. Образование гидрохлоридов шиффовых оснований при взаимодействии с хлоралем мы описали ранее [7]. Очевидно, HCl является одним из продуктов разложения хлорала влагой на свету.

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений сняты на приборе «UR-20», спектры ПМР—на спектрометре «Perkin-Elmer-R12B» с рабочей частотой 60 МГц (DMCO), УФ спектры—на приборе «Specord UV-vis».

масс-спектры—на приборе «МХ-1320». Значения R_f определены на аналитических пластинках «Silufol UV-254», элюент—метанол (А) и 90% этанол (В), проявитель—пары йода.

Гидрохлорид β,β -ди(2-фурфуральанилино)- α,α -дихлорэтилена (IIIa). К 1,71 г (10 ммоль) фурфуральанилина (Ia), растворенного в 50 мл ледяной уксусной кислоты, прибавили 1,47 г (10 ммоль) хлораля и кипятили 0,5 ч. Холодную реакционную массу при перемешивании слили на 200 мл сухого эфира, осадок отфильтровали, многократно промыли сухим эфиром, высушили. Для очистки прокипятили в 25 мл ацетона и отфильтровали горячим. Получили 1,9 г (80%) темно-коричневого порошка, не плавящегося до 360°. R_f (А) 0,51. Найдено, %: С 60,7; Н 4,0; N 6,0; Cl 22,1; Cl- 7,9. $C_{24}H_{17}N_2O_2Cl_3$. Вычислено, %: С 61,0; Н 3,6; N 5,9; Cl 22,6; Cl- 7,5. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615—1620 (C=N), 1600, 1565, 1540, 1490, 880, 765 (аром.) 1020 (C—O—C). Масс-спектр, m/e 229, 195, 171, 77. УФ спектр, λ_{max} (этанол), $m\mu$: 206, 222, 248, 342.

β,β -Ди-(2-фурфуральанилино)- α,α -дихлорэтилен (IVa). 0,47 г (1 ммоль) IIIa обработали при комнатной температуре раствором карбоната натрия, через 3 ч отфильтровали осадок, тщательно промыли водой, затем водным спиртом, получили IVa в виде темно-коричневого порошка (табл.).

Таблица

Дихлорэтилены IV

R	Т. пл., °C (ацетон)	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		R_f (Б)	НК спектр, ν , cm^{-1}	Масс-спектр, m/e
			N	Cl	N	Cl			
H	>360	78	6,8	16,6	6,4	16,3	0,52	3120, 1620, 1600, 1565, 1540, 1490, 1020, 880, 765	229, 195, 171, 77, 82
<i>p</i> -СН ₃	>360	71	5,6	14,2	5,6	14,3	0,55	3120, 1615, 1555, 1520, 1025, 835	259, 230, 244, 121, 107
<i>m</i> -СН ₃	125	80	5,7	15,5	6,0	15,3	0,53	3120, 1615, 1590, 1470, 1030, 880, 810—730	243, 209, 118, 106, 91
<i>o</i> -СН ₃	>360	75	5,6	14,9	6,0	15,3	0,50	3120, 1615, 1590, 1535, 1025, 830, 735	243, 209, 185, 118, 106, 91

β,β -Дизамещенные- α,α -дихлорэтилены (IV б, в, г). Из 10 ммоль шиффовых оснований I б, в, г и 1,47 г (10 ммоль) хлораля в условиях получения и выделения IIIa получили III б, в, г в виде темно-окрашенных порошков. Их обработали теплым водным раствором карбоната натрия, осадок IV отфильтровали, промыли водой, затем дистиллированной водой, высушили при комнатной температуре (табл.).

Гидрохлорид фурфуральанилина. К 1,71 г (10 ммоль) фурфуральанилина при комнатной температуре по каплям добавили 1,47 г (10 ммоль) хлораля и оставили на 3 дня. Реакционную массу растерли сухим эфиром, затем отфильтровали. Полученные кристаллы

перекристаллизовали из бензола. Выход 95 г (46%), т. пл. 172° (не дает депрессии с известным образцом). Найдено, %: С 63,9; Н 4,5; N 7,0; Cl 17,6. $C_{11}H_{10}NOCl$. Вычислено, %: С 63,7; Н 4,8; N 6,8; Cl 17,8. ИК спектр, cm^{-1} : 1630 (C=N), 1585, 1480, 1030, 880, 765 (аром.) 2300—2800 ($\overset{+}{N} \leftarrow$).

ՅՈՒՐՅՈՒՐԱԼԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ՔԼՈՐԱԼԻ ՀՆՏ

Գ. Ս. ՄԻԿԱԵԼՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂՐԱԼՅԱՆ, Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ և Ս. Մ. ԱՏԱՇՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ֆուրֆուրոլի և քլորալի փոխազդեցության դեպքում բացառաբխի մեջ տեղի է ունենում էլեկտրոֆիլ տեղակալման անակցիա ֆուրանի օղակում:

THE REACTION OF FURFURALANILINES WITH CHLORALE

G. S. MIKAELIAN, S. G. AGHBALIAN, F. S. KINOYAN and S. M. ATASHIAN

It has been shown that the products of electrophilic substitution in furan ring are formed during the interaction of furfuralanilines with chlorale in acetic acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ագբալյան Ս. Գ., Միկաելյան Գ. Ս., Կինոյան Փ. Ս., Ատաշյան Ս. Մ. — *Արմ. քիմ. ժ.*, 1989, տ. 42, № 1, ս. 59.
2. Willard J. R., Hamilton C. S. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, v. 73, p. 490.
3. Nowakowski J. — *J. Pract. Chem.*, 1987, Bd 329, № 3, S. 539.
4. Achmatowicz O., Jr., Szechner B. — *Rocz. Chem.*, 1972, v. 46, № 3, p. 513.
5. Дворко Г. Ф., Евтушенко Н. Ю., Жовтяк В. Н. — *ЖОХ*, 1987, т. 57, № 5, с. 1137.
6. Дворко Г. Ф., Жовтяк В. Н. — *ЖОХ*, 1988, т. 58, № 1, с. 165.
7. Ագբալյան Ս. Գ., Միկաելյան Գ. Ս., Կինոյան Փ. Ս., Ատաշյան Ս. Մ. — *Արմ. քիմ. ժ.*, 1990, տ. 43, № 1, ս. 28.

Արмянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 710—715 (1990 г.)

УДК 547.491.8.07/088.8

РЕАКЦИИ ЦИАНАМИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ С НЕКОТОРЫМИ ХЛОРЕФИРАМИ

Գ. Ս. ԱՄԱԶԱՏՅԱՆ, Յ. Ն. ԱՄԲԱՐՇՄՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

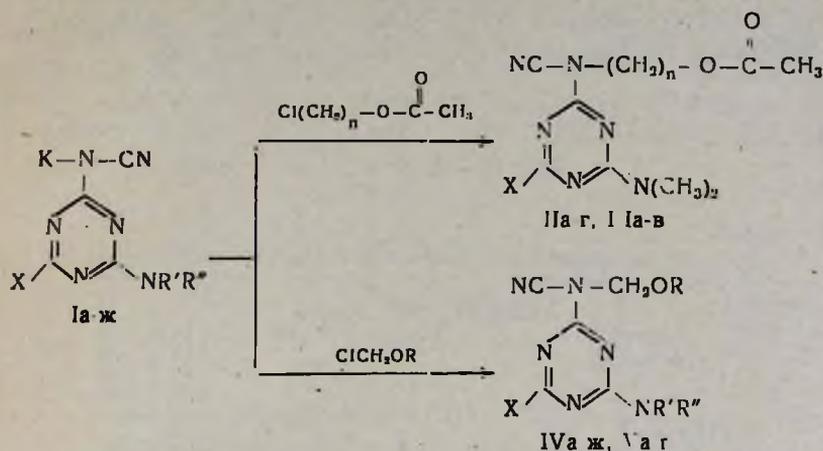
Արмянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 3 VII 1990

Синтезированы 2-N-ацетилоксиалкил-, 2-N- β -этилоксиэтилоксиметил- и N- β -хлор-этилоксиметил-N-цианамино-симм-триазины. Изучен гидролиз полученных продуктов. Табл. 2, библиограф. ссылки 8.

В продолжение исследований по конденсации калиевых солей цианамино-симм-триазинов (Iа-ж) с галогенорганическими соедине-

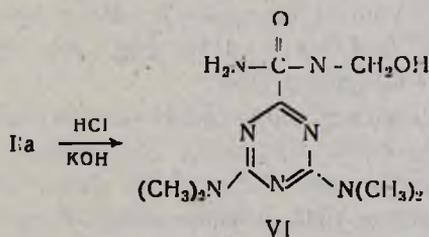
ниями [1, 2] в данном сообщении приводятся результаты исследований с хлоралкиловыми эфирами уксусной кислоты и хлорметилловыми эфирами некоторых алкоксиэфиров.



IIa-г. $n=1$; IIIa-в. $n=2$; IVa-ж. $R=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; Va-г. $R=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$;
 Ia-Va. $X=\text{N}(\text{CH}_3)_2$; Ib-Vb. $X=\text{SCH}_3$; Ic-Vc. $X=\text{OCH}_3$; г, IIг, IVг, Vг, $X=\text{Cl}$;
 Id, IVд. $X=\text{NHIC}_3\text{N}_7$; Ie, IVe. $X=\text{NHC}_2\text{H}_5$; Iж, IVж. $X=\text{Cl}$

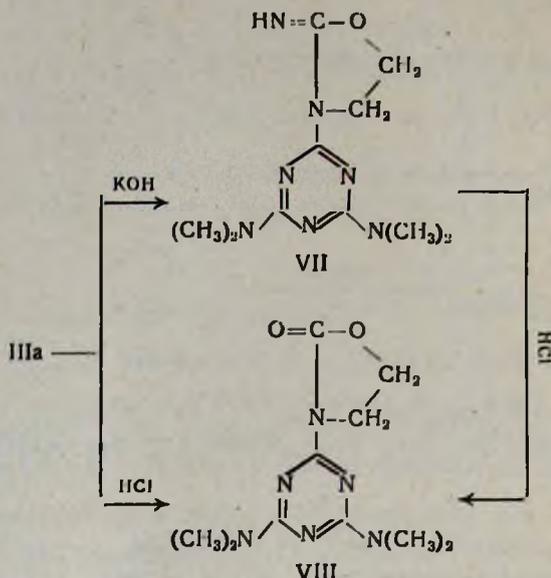
Показано, что взаимодействие солей 4-диметиламино-6-замещенных цианамино-симм-триазинов (Ia-г) с хлоралкилацетатами и хлорметилэтилцеллозольвом протекает гладко в среде диметилформаида, однозначно приводя к продуктам реакции замещения (IIa-г, IIIa-в, Va-г), в то время как 4,6-бис-алкилзамещенные-симм-триазины (Id-ж) к ожидаемым результатам не приводят даже с использованием полярных растворителей, изменением температурного режима, а также методом межфазного катализа. Выходы реакций с хлоралкилацетатами значительно повышаются с применением каталитического количества йодистого натрия.

Представляет определенный интерес изучение некоторых превращений полученных ацетилоксиалкилцианамино-симм-триазинов (IIa, IIIa). Показано, что как при кислотном, так и при щелочном гидролизе IIa имеет место как деацетилирование, так и гидролиз цианогруппы, что приводит к образованию N-гидроксиметил-N-симм-триазинилмочевины (VI) [3].



Между тем, в аналогичных условиях под воздействием спиртового раствора щелочи на IIIa хотя и имеет место деацетилирование, но вместо ожидаемых N-циан-N-β-гидроксиэтилпроизводных обра-

зуются продукты их внутримолекулярной тетероциклизации, приводя к аминooksазолидинил-симм-триазинам (VII). Тогда как при кислотном гидролизе промежуточно образовавшееся имилопроизводное превращается в оксопроизводное VIII, ранее полученное взаимодействием окиси этилена с солями цианамидо-симм-триазинов [4].



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе «MX-1303» с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизации 50 эВ. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», элюэнт—ацетон-гептан, 1:1 или 1:2, проявление 2% AgNO_3 + 0,4% БФС + 4% лимонной кислоты.

2-(*N*-Ацетилоксиметил-*N*-циан)амино-4-диметиламино-6-замещенные-симм-триазины (IIa-г). Смесь 0,05 моля соединений Ia-г и 0,65 г (0,06 моля) хлорметилового эфира уксусной кислоты [5] в 6 мл диметилформамида нагревают 3 ч при 50—55°. Затем смесь охлаждают, добавляют 15—20 мл воды и отфильтровывают выпавшие кристаллы (табл. 1), (ацетон—вода, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$), 1740, 1760 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр IIa, V, m/z , %: M^+ 279 (100), 290 (25), 219 (31), 208 (26), 207 (50), 192 (48), 178 (30), 166 (32), 164 (36).

2-(*N*-Ацетилоксиптил-*N*-циан)амино-4-диметиламино-6-замещенные-симм-триазины (IIIa-в). К 0,05 моля соединений Ia-в в 6—7 мл диметилформамида прибавляют 0,8 г (0,065 моля) хлорэтилового эфира уксусной кислоты [6] и 0,95 г (0,05 моля) йодистого натрия. Смесь нагревают 7—8 ч при 65—70°, охлаждают, прибавляют 25—30 мл воды и отфильтровывают кристаллы (табл. 1), (ацетон—вода, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1580, 1600 ($\text{C}=\text{N}$), 1740, 1760 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр IIIa, V, m/z , %: M^+ 293 (100), 234 (30), 233 (35),

220 (42), 219 (26), 208 (12), 207 (40), 192 (48), 178 (30), 166 (32), 164 (34).

2-(*N*-Хлорэтилоксиметил-*N*-циан)амино-4,6-замещенные-симм-триазины (IVа-ж). а) К 0,05 моля соединений Ia-ж в 6 мл диметилформамида прибавляют 0,78 г (0,06 моля) α -хлорометил- β -хлорэтилового эфира [7]. Смесь нагревают 2—3 ч при 50°, охлаждают, добавляют 15—20 мл воды, отфильтровывают выпавшие кристаллы (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1600, 1580 ($\text{C}=\text{N}$), 1110, 1160 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Масс-спектр IVа, V, m/z , %: M^+ 299.

Таблица 1
N-Ацетилоксиалкил-N-цианамино-симм-триазины (IIа-г, IIIа-в)

Соединение	Выход %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %
				N		N
IIа	90	113—115	0,51	35,48	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_7\text{O}_2$	35,12
IIб	78	108—110	0,50	29,54	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$	29,78
IIв	76	118—120	0,46	31,37	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_3$	31,57
IIг	40	138—141	0,53	30,76	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}$	31,05
IIIа	70	120—122	0,57	33,82	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_2$	33,44
IIIб	70	124—121	0,59	28,0	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$	28,3
IIIв	71	118—121	0,55	29,81	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_3$	30,0

б) К 0,35 г (0,05 моля) 84% измельченного едкого кали в 8—10 мл ацетона прибавляют 0,05 моля 2-*N*-цианамино-4,6-бис-замещенного-симм-триазина. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1,5—2 ч до солеобразования. Затем добавляют по каплям 0,78 г (0,06 моля) α -хлорметил- β -хлорэтилового эфира при охлаждении льдом. Смесь перемешивают 2—3 ч при комнатной температуре, отгоняют ацетон, остаток протирают водой и отфильтровывают, затем протирают петролейным эфиром (табл. 2), (ацетон—вода, 1:1).

2-(*N*- β -Этилоксиэтилоксиметил-*N*-циан)амино-4-диметиламино-6-замещенные симм-триазины (Va-г). а) Смесь 0,05 моля соединений Ia-г и 0,7 г (0,05 моля) α -хлорметилового эфира β -этилоксиэтанола [8] в 6 мл диметилформамида перемешивают 5—6 ч при комнатной температуре, добавляют 15—20 мл воды и отфильтровывают выпавшие кристаллы (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2240, 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1600, 1560 ($\text{C}=\text{O}$), 1160 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Масс-спектр, Va, V, m/z , %: M^+ 309.

б) К 0,35 г (0,05 моля) 84% мелко измельченного едкого кали в 10 мл ацетона добавляют 0,05 моля 2-*N*-цианамино-4-диметиламино-6-замещенные-симм-триазины. Смесь перемешивают 2 ч при комнатной температуре. После солеобразования добавляют 0,7 г (0,05 моля) хлорметилэтилцеллозольва и продолжают перемешивание при комнатной температуре еще 5—6 ч. Отгоняют ацетон, остаток протирают водой и отфильтровывают кристаллы (табл. 2), (ацетон—вода, 1:1).

N-Гидроксиметил-*N*-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2) моче-
вина (VI). а) К 0,35 г (0,05 моля) 84% едкого кали в 6—7 мл абс.
этанола прибавляют 1,4 г (0,05 моля) IIa. Смесь нагревают 3 ч при
80°, отгоняют растворитель, остаток растворяют в 15 мл воды и под-
кисляют уксусной кислотой до pH 5—6. Выпавшие кристаллы от-
фильтровывают, промывают водой. Выход VI 0,45 г (35,4%), т. пл.
233—234° [3].

Таблица 2

2-(*N*'-Этилоксиэтилоксиметил)/*N*'-хлорэтилоксиметил/-*N*-1 ианамино-
симм-триазины (IVa ж, Va-г)

Соедине- ние	R'	R''	Выход, %	T, пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
						C	N		C	N
IVa	CH ₃	CH ₃	95	116—118	0,55	11,21	32,43	C ₁₁ H ₁₆ N ₇ OCl	11,87	32,72
IVб	CH ₃	CH ₃	75	86—88	0,54	12,21	28,1	C ₁₀ H ₁₅ N ₆ O ₂ SCl	11,75	27,75
IVв	CH ₃	CH ₃	71	82—84	0,53	12,85	28,81	C ₁₀ H ₁₆ N ₆ O ₂ Cl	12,39	29,31
IVг	CH ₃	CH ₃	75	98—100	0,64	21,88	29,16	C ₉ H ₁₂ N ₆ OCl ₂	21,39	28,86
IVд	H	<i>t</i> -C ₃ H ₇	83	108—110	0,53	10,46	30,36	C ₁₃ H ₂₂ N ₇ OCl	10,83	29,92
IVе	H	C ₂ H ₅	72		0,55	12,87	33,26	C ₁₁ H ₁₈ N ₇ OCl	11,85	32,72
IVж	H	C ₂ H ₆	93	104—106	0,62	21,16	28,39	C ₉ H ₁₂ N ₆ OCl ₂	21,39	28,86
Va	CH ₃	CH ₃	80	68—70	0,70	—	31,25	C ₁₂ H ₂₃ N ₇ O ₂	—	31,71
Vб	CH ₃	CH ₃	80	74—76	0,68	—	26,71	C ₁₂ H ₂₀ N ₆ O ₂	—	26,92
Vв	CH ₃	CH ₃	79	88—90	0,69	—	28,11	C ₁₂ H ₂₀ N ₆ O ₃	—	28,38
Vг	CH ₃	CH ₃	63	138—140	0,64	11,68	28,07	C ₁₁ H ₁₇ N ₆ O ₂ Cl	11,8	27,95

б) 0,55 г (0,02 моля) соединения IIa растворяют в 6 мл 18%
соляной кислоты, оставляют на 48 ч при комнатной температуре.
Раствор нейтрализуют насыщенным раствором гидрокарбоната натрия
до pH 7. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой.
Выход 0,15 г (29,4%), т. пл. 233—234°.

2-(2-Имино-1,3-оксазолидинил-3)-4,6-бис-диметиламино-симм-триа-
зин (VII). К 0,15 г (0,002 моля) 84% едкого кали, растворенного
в 5—6 мл метанола, прибавляют 0,6 г (0,002 моля) IIIa. Смесь ос-
тавляют на 48 ч при комнатной температуре, отгоняют растворитель,
протирают водой, отфильтровывают кристаллическое вещество. Выход
VII 0,22 г (44%), т. пл. 178—179° [4].

2-(2-Оксо-1,3-оксазолидинил-3)-4,6-бис-диметиламино-симм-триази-
н (VIII). Раствор 0,6 г (0,002 моля) IIIa в 4 мл 18% соляной кислоты
оставляют на 48 ч при комнатной температуре, затем нейтрализуют
насыщенным раствором гидрокарбоната натрия до pH 7, отфильтро-
вывают выпавшие кристаллы, промывают водой. Выход 0,3 г (59,5%),
т. пл. 154—155° [4].

Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍՊՅԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ Ե Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ

Սինթեզված են 2-N-ացետիլօքսիալկիլ-, 2-N-β-էթիլօքսիէթիլօքսիմեթիլ- և N-β-քլորէթիլօքսիմեթիլ-N-ցիանամինա-սիմվ-տրիազիններ: Ուսումնասիրված է ստացված արգասիքների հիդրոլիզը:

REACTIONS OF CYANAMINO-s-TRIAZINES WITH SOME CHLOROESTERS

G. S. HAMAZASPIAN, E. N. HAMBARTSOUMIAN and V. V. DOVLATIAN

2-N-Acethyloxyalkyl-, 2-N-β-ethyloxyethyloxymethyl- and N-β-chloroethyloxymethyl-N-cyanamino-s-triazines, have been prepared.

The hydrolysis of the obtained products have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Амазаспян Г. С. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 267.
2. Амазаспян Г. С., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 10, с. 668.
3. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 404.
4. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 399.
5. Ришиномаз-заде Б. Ф., Гасанова Ш. Д. — ДАН Аз.ССР, 1963, т. 19, № 11, с. 23; С. А. 1964, v. 60, p. 15726.
6. Rodler G. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1948, p. 637.
7. Sh. Powell Zingo, Henze H. R. — J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, P. 1574.
8. Мамедов Ш., Рзаев А. С., Мустафаева Р., Кафарова С. — ЖОХ, 1964, т. 34 (4), с. 1085.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 715—718 (1990 г.)

УДК 541.69+543.51+547.811

СИНТЕЗ 3-(1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-ПИПЕРИДИЛ)-2-АРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ОКСАЗОЛИДИНОВ

М. Р. БАГДАСАРЯН и А. О. ТОСУНЯН

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

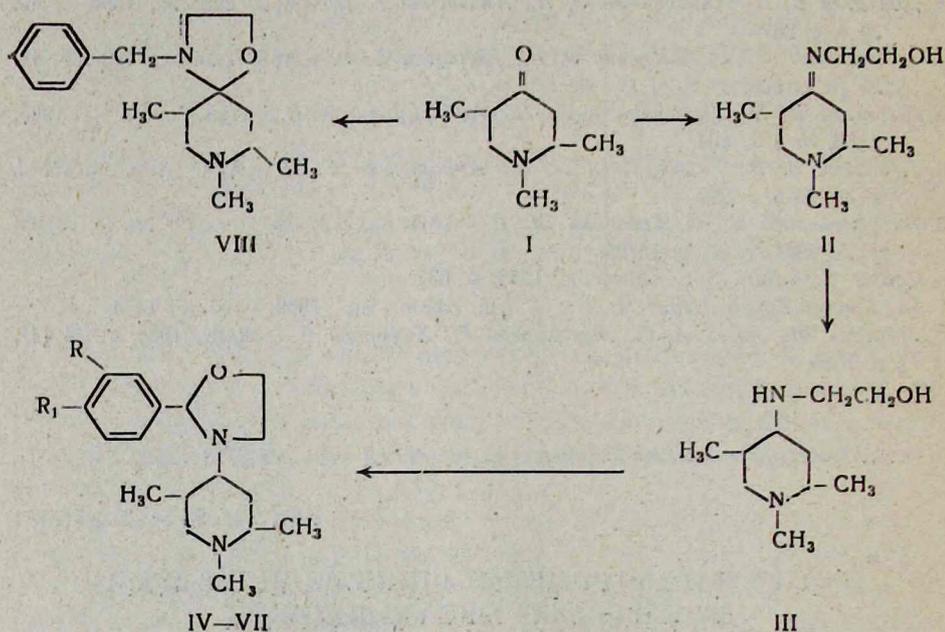
Поступило 9 XI 1989

Взаимодействием некоторых ароматических альдегидов с N-(1,2,5-триметил-4-пиперидил)аминоэтанолом получены 3-(1,2,5-триметил-4-пиперидил)-2-арилзамещенные оксазолидины. Реакцией бензиламиноэтанола с 1,2,5-триметилпиперином-4 получен 3-бензил-2-спиро(1,2,5-триметил-4-пиперидил)оксазолидин-1,3.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Производные оксазолидина нашли применение в медицинской практике с внедрением в клинику троксидона [1]. Противосудорожные препараты группы оксазолидина (диметадион, параметадион и др.) применяются для лечения припадков типа абсансов уже долгие годы [2]. Представляли интерес синтез и исследование биологической активности ранее не известных производных оксазолидина, содержащих фрагмент 1,2,5-триметилпиперидина.

Взаимодействием 1,2,5-триметилпиперидона-4 (I) с аминоэтанолом синтезировал соответствующий ими II. Восстановлением последнего боргидридом натрия (БГН) получен N-(1,2,5-триметил-4-пиперидил)аминоэтанол (III). Кипячением аминоспирта III с ароматическими альдегидами (бензальдегидом, 4-метокси-, 3,4-диметокси-, 4-изопропоксibenзальдегидами) в бензоле в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты [3] с 60—80% выходами получены соответствующие замещенные оксазолидины IV—VII. Для сравнительной оценки влияния химического строения соединения на биологическую активность синтезировано также соединение VIII спироциклической структуры конденсацией пиперидона I с N-бензиламиноэтанолом.



IV. R=R₁=H; V. R=H, R₁=CH₃O; VI. R=R₁=CH₃O; VII. R=H, R₁=(CH₃)₂CHO

Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК, ПМР спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК спектрах IV—VII отсутствуют поглощения при 3000—3400 см⁻¹, характерные для гидроксильной и аминной групп. Наблюдается поглощение в области 1080—1200 см⁻¹, характерное для O—C—N системы [4]. Биологические исследования не выявили противосудорожной, анальгетической и коронарорасширяющей активности.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в виде суспензии в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц в CDCl_3 , внутренний стандарт—ТМС. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре «МХ-1320».

N-(1,2,5-Триметил-4-пиперидил)аминоэтанол (II). Смесь 18,3 г (0,3 моля) аминоэтанола, 42,3 г (0,3 моля) 1,2,5-триметил-4-пиперидона (I), 0,01 г *p*-толуолсульфокислоты в 100 мл бензола кипятят в колбе с насадкой Дина-Старка до отделения 0,3 моля воды. Бензольный раствор промывают водой, сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя получают 36,4 г (66%) имина II, т. кип. 87—90°/3 мм; n_D^{20} 1,4890. Найдено, %: С 64,75; Н 10,42; N 14,92. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 65,17; Н 10,94; N 15,20. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=N), 3300 (OH).

N-(1,2,5-Триметил-4-пиперидил)аминоэтанол (III). К раствору 18,4 г (0,1 моля) имина II в 100 мл метанола по порциям прибавляют 7,5 г (0,2 моля) БГН при 15—17°. Реакционную массу перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре, затем кипятят 2 ч. Охлаждают, подкисляют 5 н серной кислотой. Метанол отгоняют под уменьшенным давлением, остаток промывают эфиром, нейтрализуют 50% водным раствором гидроксида натрия. Продукт экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После удаления растворителя получают 17,5 г (96%) аминоэтанола III, т. кип. 120—22°/3 мм; n_D^{20} 1,4910. Найдено, %: С 64,25; Н 11,90; N 15,02. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 64,47; Н 11,90; N 15,04. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200—3400 (NH, OH).

3-(1,2,5-Триметил-4-пиперидил)-2-арилзамещенные оксазолидины (IV—VII). Эквимольную смесь *N*-(1,2,5-триметил-4-пиперидил)аминоэтанола (III), соответствующего ароматического альдегида и каталитического количества *p*-толуолсульфокислоты в бензоле кипятят с водоотделителем 2—4 ч. Охлаждают, промывают водой, сушат сульфатом магния. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы приведены в таблице. ИК спектр соединения V, ν , см^{-1} : 1080—1200 (O—C—N). ПМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 0,9—1 с (6H, 2CH₃ и 5CH₃); 2,1 с (3H, NCH₃); 3,75 с (3H, CH₃O); 6,8—7,1 м (4H, C₆H₄).

Таблица

Оксазолидины IV—VII

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
IV	63	150—152/2	1,5240	74,53	8,99	10,81	74,41	9,55	10,21
V	87	176—179,3	1,4960	71,25	8,87	9,60	71,25	9,27	9,20
VI	57	188—190/2	1,5300	68,49	8,64	8,65	68,23	9,04	8,43
VII	60	176—178/2	1,5010	72,31	9,73	8,70	72,25	9,70	8,43

3-Бензил-2-спиро(1,2,5-триметил-4-пиперидил)оксазолидин-1,3 (III). Смесь 15,1 г (0,1 моля) бензиламиноэтанола, 28,2 г (0,2 моля) кетона I в присутствии *p*-толуолсульфокислоты кипятят 6 ч в бензоле. После отделения 0,1 моля воды остаток обрабатывают вышеописанным способом. Получают 9,8 г (70%) соединения VIII, т. кип. 145—48/3 мм; n_D^{20} 1,5040. Найдено, %: С 74,53; Н 8,99; N 10,81. $C_{17}H_{26}N_2O$. Вычислено, %: С 74,41; Н 9,55; N 10,21. Т. пл. гидрохлорида 144—45°. Мол. вес 274 (масс-спектрометрически).

3-(1,2,5-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-4-ՊԻՊԵՐԻԴԻԼ)-2-ԱՐԻԼՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ
ՕՔՍԱԶՈԼԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Մ. Ռ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ և Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ

Արոմատիկ ալդեհիդների և N-(1,2,5-տրիմեթիլ-4-պիպերիդիլ)ամինաէթանոլի փոխազդմամբ ստացվել են 3-(1,2,5-տրիմեթիլ-4-պիպերիդիլ)-2-արիտեղակալված օքսազոլիդիններ: Բենզիլամինաէթանոլի և 1,2,5-տրիմեթիլպիպերիդոն-4-ի փոխազդմամբ սինթեզվել է 3-բենզիլ-2-սպիրո(1,2,5-տրիմեթիլ-4-պիպերիդիլ)օքսազոլիդին-1,3-ը:

SYNTHESIS OF 3-(1,2,5-TRIMETHYL-4-PIPERIDYL)-2-ARYL-
SUBSTITUTED OXAZOLIDINES

M. R. BAGHDASSARIAN and H. H. TOSSUNIAN

By the reaction of aromatic aldehydes with N-(1,2,5-trimethyl-4-piperidyl)aminoethanol some 3-(1,2,5-trimethyl-4-piperidyl)-2-arylsubstituted oxazolidines have been prepared. The reaction of benzylaminoethanol with 1,2,5-trimethylpiperidone-4 results in the formation of 3-benzylspiro(1,2,5-trimethylpiperidyl)-4,2-oxazolidine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Lennox W. G. — J. Am. Med. Ass., 1945, № 129, p. 1069.
2. Эди М. Ж., Тајпер Дж. Х. — Противосудорожная терапия. М., Медицина, 1933, с. 261.
3. Nakamichi M., Webster G. L. — J. Org. Chem., 1957, v. 22, № 2, p. 159.
4. Daasch L. W. — J. Am. Chem. Soc., 1911, v. 73, № 10, p. 4523.

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XXVII. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

3-(2-ГИДРОКСИ-5-КАРБОКСИ)ФЕНИЛ-3-ФЕНИЛПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ.

Э. Л. АСОЯН, Р. С. БАЛАЯН, А. В. ПОГОСЯН,
Т. О. АСАТРЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

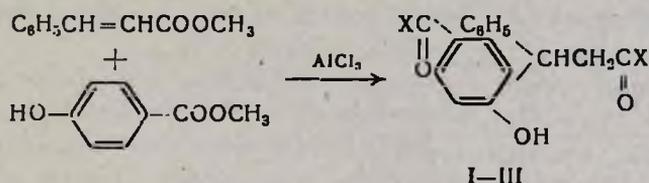
Поступило 9 XI 1989

Изучено взаимодействие метиловых эфиров коричной и *п*-оксибензойной кислот в присутствии треххлористого алюминия. На основе выделенной 3-(2-гидрокси-5-карбоксих)фенил-3-фенилпропионовой кислоты получены диамиды, восстановленные в соответствующие диамины. Изучена биологическая активность последних.

Табл. 1, библиографический список 3.

В ранее описанных работах арилированием С=C связи замещенными фенолами были получены соответствующие кумарины, на основе которых синтезированы биологически активные гидроксиарилалкиламинами [1—2].

В продолжение исследований в этом направлении в настоящей работе изучено взаимодействие метиловых эфиров коричной и *п*-оксибензойной кислот в присутствии треххлористого алюминия.

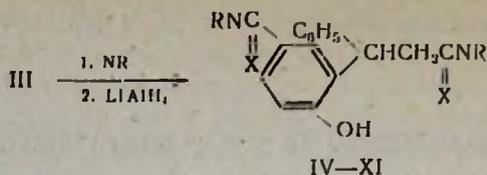


I. X=OCH₃; II. X=OH, III. X=Cl

Вместо предполагаемого 6-карбметокси-4-фенил-3,4-дигидрокумарина, согласно [2], получен аддукт по двойной связи—диэфир I с выходом 40%, омыленный до 3-(2-гидрокси-5-карбоксих)фенил-3-фенилпропионовой кислоты (II). Строение эфира I подтверждено ИК и масс-спектрами, а кислоты II—ИК и ПМР спектрами.

С целью избежания осмоления продукта, наблюдаемого при перегонке, проведено омыление сырого продукта, что позволяет повысить выход кислоты II почти вдвое по сравнению с отдельным проведением процессов.

Взаимодействием дихлорангидрида III с некоторыми аминами выделены диамины IV—VII, восстановленные в диамины VIII—XI, охарактеризованные в виде дигидрохлоридов.



IV—VII. X — O, VIII—XI. X — H₂, R — НСН(СН₃)СН₂СН₃, НС(СН₃)₂,
(СН₂)₂О, НСН(СН₃)СН₂СН₂С₆Н₅.

В ИК спектрах IV—VII имеются полосы поглощений в области 1600 (C=C аром.), 1620—1640 (C=O амид.), 3330 (NH амид.), 3400 см⁻¹ (OH), а VIII—XI—3100—3300 см⁻¹ (NH, OH ассоц.).

Испытывалось действие соединений VIII—XI на α-адренорецепторы и на проведение возбуждения через постагглионарные симпатические нервы в конечной концентрации 0,05 мм [3]. Соединения активности не проявили. Изучалось действие соединений IX—XI на хлоридкальциевой модели аритмии у белых крыс-самцов весом 180—200 г. Соединение X в дозе 5 мг/кг при внутривенном введении обладало слабой антиаритмической активностью: нарушения ритма были кратковременными, с последующим восстановлением синусного ритма. Выживаемость животных повышалась до 57,1%, тогда как в контроле она составляет 10%. Соединения IX, XI антиаритмическую активность не проявили. Показано также, что соединения IV—VII не обладают противосудорожной активностью.

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, ПМР спектры—на спектрометре «Varian T-60» 60 МГц, химические сдвиги приведены в м. д. (δ шкала) относительно внутреннего стандарта ТМС. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах растворителей: А—бензол-ацетон (4:1); Б—бензол-ацетон (1:1); В—бензол-ацетон (4:1), насыщ. парами NH₃.

Метилловый эфир 3-(2-гидрокси-5-карбокситолил)фенил-3-фенилпропионовой кислоты (I). К раствору 32,4 г (0,2 моля) метилового эфира коричной кислоты в 100 мл нитробензола прибавляют 30,4 г (0,2 моля) метилового эфира *n*-оксибензойной кислоты и присыпают постепенно 34,6 г (0,26 моля) треххлористого алюминия при 20—25°. Смесь нагревают 8 ч при 80°, после чего при охлаждении разлагают 100 г толченого льда, перемешивают 30 мин и добавляют 200 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты до растворения образовавшегося осадка. Отделяют слой, водный экстрагируют эфиром, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. исходного эфира коричной кислоты 103—105°/1 мм, выход 4 г. Т. кип. соединения I 195—205°/1 мм; т. пл. 124° (из эфира). Выход 24,2—27 г (38,5—43%). Найдено, %: С 68,60; Н 6,29. С₁₈Н₁₈О₅. Вычислено, %: С 68,78; Н 5,73. R_f 0,7 (сист. А). М⁺ 314 (масс-спектрометрически). ИК, ν, см⁻¹: 1600 (C=C аром.), 1660 (C=O сл эфир аром. к-ты), 1720 (C=O сл. эфир алиф. к-ты), 3200—3500 (OH).

3-(2-Гидрокси-5-карбокситолил)фенил-3-фенилпропионовая кислота (II).
а). К 5 г (0,015 моля) эфира I прибавляют 2 г (0,05 моля) гидроксида натрия в 18 мл воды. Смесь кипятят 10 ч до получения одно-

Таблица

Соединения IV—XI

Соединение	NR	X	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %				Вычислено, %			
					С	Н	N	Cl	С	Н	N	Cl
IV	$\begin{array}{c} \text{НСНСН}_2\text{СН}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{СН}_3 \end{array}$	O	54	224—225	78,90	7,21	5,50		78,84	7,29	5,20	
V	$\begin{array}{c} \text{НСНСН}_2\text{СН}_3 \\ \\ \text{СН}_3 \end{array}$	O	50	125—126	73,25	7,95	8,35		72,72	8,08	7,77	
VI	$\begin{array}{c} \text{НС(СН}_3)_3 \end{array}$	O	75	213—214	73,15	8,11	7,29		72,72	8,08	7,77	
VII	$\begin{array}{c} (\text{СН}_2)_4\text{O} \end{array}$	O	88	120—131	67,85	7,00	6,48		67,93	6,60	6,60	
VIII	$\begin{array}{c} \text{НСНСН}_2\text{СН}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{СН}_3 \end{array}$	H ₂	56	87—8			5,03	12,17			4,72	11,96
IX	$\begin{array}{c} \text{НСНСН}_2\text{СН}_3 \\ \\ \text{СН}_3 \end{array}$	H ₂	87	165—166			6,30	15,71			6,34	15,87
X	$\begin{array}{c} \text{НС(СН}_3)_3 \end{array}$	H ₂	57	211—212			6,28	15,76			6,36	16,13
XI	$\begin{array}{c} (\text{СН}_2)_4\text{O} \end{array}$	H ₂	70	210—212			5,47	41,57			5,94	15,03

родной массы, затем охлаждают, разбавляют 20 мл воды, экстрагируют эфиром и из водного слоя осаждают кислоту II разбавленной (1:1) соляной кислотой до кислой реакции. Выход 3,4—4,0 г (74,7—87,8%), т. пл. 110—112° (спирт-вода, 2:1). Найдено, %: С 66,72; Н 5,01. $C_{16}H_{14}O_5$. Вычислено, %: С 67,13; Н 4,92. R_f 0,5 (сист. Б) ИК, ν , cm^{-1} : 1610 (C=C аром.), 1670 (C=O аром. к-ты), 1730 (C=O алиф. к-ты), 2500—2750 (внутрим. вод. связь), 3100—3400 (ОН ассоц.). ПМР спектр (CD_3OD): δ , м. д.: 3,1 д (2H, CH_2); 3,4 т (H, CH); 6,8—7,0 д (2H, аром.), 7,8—8,0 м (1H, аром.), 7,2 с (5H, C_6H_5).

б) Смесь из 15,2 г (0,1 моля) метилового эфира *n*-оксибензойной кислоты, 16,2 г (0,1 моля) метилового эфира коричной кислоты, 17,3 г треххлористого алюминия и 100 мл нитробензола обрабатывают согласно вышеописанному методу. После отгонки растворителя и исходных соединений остаток (30 г) омыляют 10% раствором гидроксида натрия. Выход 19,1—20 г (70—73%), т. пл. 110—112° (из смеси спирт-вода, 2:1), R_f 0,5 (сист. Б).

Диамиды 3(2-гидрокси-5-карбоксит)фенил-3-фенилпропионовой кислоты (IV—VII). Смесь 4 г (0,013 моля) кислоты II и 8 мл хлористого тионила в 100 мл бензола кипятят 5 ч. После отгонки растворителя и избытка хлористого тионила к оставшемуся дихлорангидриду III в 100 мл бензола прибавляют 0,026 моля амина и 0,026 моля пиридина. Смесь кипятят 6 ч, после охлаждения добавляют 20 мл воды, водный слой экстрагируют бензолом, органический слой промывают 5% соляной кислотой до кислой реакции, затем водой. После отгонки растворителя маслообразный остаток кристаллизуют (табл.), R_f 0,6—0,7 (сист. А). ПМР спектр VII ($CDCl_3$), δ , м. д.: 3,2 д (2H, CH_2), 3,4 м (4H, $(CH_2)_2-N$); 3,6 с [4H, $(CH_2)_2-O$], 5,0 т (H, CH), 6,8—7,2 м (3H, аром.), 7,15 с (5H, C_6H_5).

Дигидрохлориды диаминов VIII—XI. К раствору 0,2 моля АГЛ в 100 мл абс. эфира прибавляют раствор 0,05 моля амида IV—VII в 100 мл абс. эфира. Смесь нагревают 10—12 ч, а затем при охлаждении разлагают 10—15 мл воды. Осадок промывают на фильтре эфиром, отгоняют растворитель, а остаток переводят в дигидрохлорид, перекристаллизовывают из смеси изопр. спирт-эфир, 1:3 (табл.), R_f 0,7—0,8 (сист. В).

ԱՐԻՎԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՍԱՆՅԱԼՆԵՐԸ

XXVII. ՀԻԴՐՕՔՍԻԱՐԻՎԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՇԱՐՔԻ ՈՐՈՇ ԴԻԱՄՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՖԱՐՄԱԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Լ. ԱՍՈՅԱՆ, Ռ. Ս. ԲԱԼԱՅԱՆ, Ա. Վ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ,
Տ. Շ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ Ե Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դարչնաթթվի և *n*-օքսիբենզոյական թթվի մեթիլ-էսթերների փոխազդեցությունը ալյումինիումի քլորիդի ներկայությամբ:

Ստացված թթվի հիման վրա ստացված են դիամիդներ, որոնք վերականգնված են համապատասխան դիամինների: Ուսումնասիրված է նրանց կենսաբանական ակտիվությունը:

DERIVATIVES OF ARYLALKYLAMINES

XXVII. SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL ACTIVITY OF SEVERAL DIAMINES IN THE SERIES OF HYDROXYDIARYLALKYLAMINES

E. L. ASSOYAN, R. S. BALAYAN, A. V. POGHOSSIAN,
T. H. ASSATRIAN and E. A. MARKARIAN

The interaction of the methyl esters of cinnamic and *p*-hydroxybenzoic acids in the presence of aluminum trichloride has been studied. From the obtained 3-phenyl-3(2-hydroxy-5-carboxy)phenylpropionic acid diamides have been synthesized, which were subsequently reduced to the corresponding diamines. The biological activity of the latter compounds has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Балаян Р. С., Акопян М. Г., Қалтрикян А. А., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 707.
2. Балаян Р. С., Акопян М. Г., Қалтрикян А. А., Авакян О. М., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 451.
3. Авакян О. М. — Биол. ж. Арменин, 1968, № 21, с. 6.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 723—727 (1990 г.)

УДК 547.811+581.2

СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОЕ КОЛЬЦО

К. С. ШАГИНЯН, О. С. НОРАВЯН, А. Р. АЛЕКСАНИЯН и А. О. ТОСУНЯН

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

Поступило 17 V 1990

Взаимодействием 3,4-дизамещенных бензальдегидов с 2,2-диметил-4-аминотетрагидропираном, метиламином и трет-бутиламином получены соответствующие основания Шиффа, восстановленные БГН в дизамещенные арилалкиламины. Далее замещением брома в 3,4-диметоксибромацетофеноне аминами синтезирован ряд дизамещенных арилалкиламинокетонов. Исследованы превращения последних.

Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Известно, что верапамил—5[(3,4-диметоксифенилэтил)метиламино]-2-(3,4-диметоксифенил)-2-изопропилвалеронитрил—широко применяется в медицинской практике [1]. В настоящей статье нами проведен синтез некоторых аналогов верапамила, содержащих тетрагидропирановое кольцо.

Взаимодействием 4-метокси-, 4-изопропокси-, 4-хлор-, 4-диметил-амино- и 3,4-диметоксибензальдегидов с аминами (2,2-диметил-4-аминотетрагидропираном, метиламином и трет-бутиламином) получены соответствующие основания Шиффа I—VI, восстановленные БГН в амины VII—XII.

в колбе с насадкой Дина-Старка до отделения 0,3 моля воды (в случае 25% водного раствора метиламина смесь оставляют в закрытой ампуле 10 дней при 20°). Бензольный раствор промывают водой и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя основания Шиффа восстанавливают без предварительной перегонки.

Восстановление оснований Шиффа I—VI в амины VII—XII. К раствору 0,2 моля соответствующих оснований Шиффа I—VI в 150 мл метанола при интенсивном перемешивании при 15—18° прибавляют по порциям 0,3 моля БГН и оставляют на ночь при комнатной температуре. На следующий день смесь подкисляют разбавленной серной кислотой, метанол отгоняют под вакуумом. Нейтральные продукты экстрагируют эфиром. Водный слой выщелачивают едким натром, амины экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. Выходы и константы полученных аминов VII—XII приведены в табл. 1. ПМР спектр соединения I (CCl₄), δ , м. д.: 1,2—1,3 с (6H, 2CH₃); 3,72 с (6H, 2CH₃O); 6,75—6,80 м (3H, C₆H₃). Для соединения VI: 1,0—1,1 с (6H, 2CH₃); 1,2—1,3 д (6H, CH₃CCN₃); 3,55 с (2H, CH₂); 4,3—4,55 м (H, CH); 6,6—7,3 м (4H, C₆H₄).

Таблица 1

Амины VII—XII

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Т. пл., гидрохлорида, °С
			С	Н	N		С	Н	N	
VII	55	172—175/2	69,27	8,81	4,64	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃	68,78	9,01	5,01	237
VIII	29	182—185/4	73,80	9,66	11,07	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O	73,22	9,98	10,67	183
IX	34	168—169/3	65,07	7,66	5,40	C ₁₄ H ₂₀ ClNO	66,26	7,94	5,52	205
X	27	160—162/8	67,24	8,33	7,51	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂	66,27	8,34	7,73	—
XI	44	162—165/9	69,86	9,27	6,32	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	69,96	9,07	6,27	—
XII	60	175—178/4	74,00	9,31	4,80	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	73,60	9,81	5,65	244

N-(3,4-Диметоксифенэтил)-N-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-амин (XX). Смесь 36 г (0,3 моля) 3,4-диметоксифенэтиламина [4], 38,4 г (0,3 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она в 220 мл абс. бензола и 0,2 г *p*-толуолсульфокислоты кипятят с насадкой Дина-Старка до отделения 3 мл воды. После обработки вышеописанным способом основание Шиффа восстанавливают в сыром виде.

К раствору 30,5 г (0,11 моля) имина в 200 мл метанола добавляют по порциям 7,5 г БГН при 18°. После обработки вышеописанным способом получают 10,5 г (34,2%) амина XX, т. кип. 201—203°/3 мм. Найдено, %: С 68,25; Н 9,14; N 4,62. C₁₇H₂₇NO₃. Вычислено, %: С 69,69; Н 9,29; N 4,78. Т. пл. гидрохлорида 179—180°. ПМР спектр, δ , м. д.: (в CCl₄): 1,1—1,2 с (6H, 2CH₃); 3,80 с (6H, 2CH₃O); 6,8—7,2 м (3H, C₆H₃). R_f 0,65 (гексан-этанол, 2:1). M⁺ 293,5.

Взаимодействие 3,4-диметоксибромацетофенона с аминами VII—XII и XX. Смесь 0,1 моля соответствующего амина VII—XII, XX, 0,1 моля 3,4-диметоксибромацетофенона и 0,1 моля триэтиламина в

100 мл абс. бензола кипятят с обратным холодильником 8—10 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, фильтрат подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:5), нейтральные продукты экстрагируют эфиром. Водный раствор подщелачивают едким натром, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. Выходы и константы диарилалкиламинокетонов, XIV—XIX, XXI приведены в табл. 2. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1680—1690 (C=O). ПМР спектр аминокетона XIV (CDCl_3), δ , м. д.: 1,1—1,3 с (6H, 2CH₃); 3,75 с (12H, 4CH₃O); 6,7—7,2 м (6H, 2CH₃).

Таблица 2

Диарилалкиламинокетоны XIV—XIX, XXI

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида, °С
			С	Н	N		С	Н	N	
XIV	49,3	238—242/3	68,01	7,42	3,51	$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{NO}_6$	68,26	7,71	3,01	242—243
XV	51,5	240—243/4	71,50	8,33	6,60	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_1$	71,00	8,24	6,36	155—157
XVI	49,0	230—235/4	66,36	7,40	3,50	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{ClNO}_4$	66,73	7,21	3,24	110—115
XVII	43,0	235—240/6	67,24	6,90	3,80	$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_5$	66,83	7,01	3,89	191—192
XVIII	37,5	180—182/3	68,81	8,18	3,60	$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_5$	63,80	7,78	3,49	190
XIX	44,0	265—268/9	73,83	8,76	3,10	$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_4$	73,38	8,29	3,29	250—251
XXI	37,0	288—295/3	69,15	7,50	3,20	$\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{NO}_4$	68,76	7,91	2,97	70

N,N-бис(3,4-Диметоксифенэтил)-*N*-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)амин (XXII). К 2 г АГЛ в 300 мл абс. эфира при 5—10° прибавляют по каплям 5 г (0,01 моля) *N*-(3,4-диметоксифенэтил)-*N*-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)амино-3,4-диметоксиацетофенона (XXI), растворенного в 100 мл абс. эфира. Смесь кипятят при 33—35° в течение 5 ч, затем охлаждают при 0° и комплекс осторожно разлагают 100 мл воды и 10 мл 15% едкого натра. После декантации раствора отгоняют эфир. Получают 4 г (82%) амина XXII, т. кип. 265—270°/5 мм. Найдено, %: С 70,74; Н 8,89; N 3,54. $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NO}_5$. Вычислено, %: С 70,84; Н 8,59; N 3,06. Т. пл. иодметилата 72—73°. ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,1—1,2 с (6H, 2CH₃); 3,76 с (12H, 4OCH₃); 6,6—6,8 м (6H, 2C₆H₃).

α -Гидрокси- β -[*N*(3,4-диметоксифенэтил)]-*N*-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-*N*-3,4-диметоксифенэтиламин (XXIII). К раствору 4,8 г 0,01 моля соединения XXI в 50 мл метанола добавляют по порциям 1,51 г БГН при 15—17°. Смесь перемешивают 20 ч при комнатной температуре, затем подкисляют 5 н серной кислотой и удаляют метанол в вакууме. Водный слой нейтрализуют поташем, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. Получают 4,5 г (89,5%), продукта XXIII, т. кип. 265—68°/3 мм. Найдено, %: С 68,41; Н 8,14; N 3,12. $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NO}_6$. Вычислено, %: С 68,60; Н 8,30; N 2,98. Т. пл. гидрохлорида 161—2°. R_f 0,72 (гексан-этилацетат-этанол, 1:1:2).

ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԱՅԻՆ ՕՂԱԿ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՐԻԱԼ-
ԿԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ՅԱՐՄԱԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Ս. ՇԱՀԻՅԱՆ, Հ. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Ա. Ի. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ և Հ. Հ. ԹՈՍՍՈՒՆՅԱՆ

3,4-Տեղակալված բենզալդեհիդների և առաջնային ամինների (մեթիլ-
ամին, երրորդային բուտիլամին և 2,2-դիմեթիլ-4-ամինատետրահիդրոպի-
րան) փոխազդամբ ստացված են համապատասխան Շիֆֆի հիմքերը: Վեր-
ջիններս վերականգնվել են նատրիումի բորհիդրիդով համապատասխան ամին-
ների: 3,4-Դիմեթոքսիբրոմացետոֆենոնի բրոմի ատոմը փոխարինելով ստաց-
ված ամիններով սինթեզվել են մի շարք արիլալկիլամինոկետոնների ածանց-
յալներ: Ուսումնասիրված են վերջիններիս մի քանի փոխարկումները:

SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL STUDIES OF DISUBSTITUTED ARYLALKYLAMINES CONTAINING A TETRAHYDROPYRAN RING

K. S. SHAHINIAN, H. S. NORAVIAN, A. R. ALEXANIAN
and H. H. TOSSUNIAN

By the interaction of 3,4-sybstituted benzaldehydes and primary
amines (methylamine, tert-butylamine and 2,2-dimethyl-4-aminotetrahy-
dropyran), the corresponding Schiff bases have been synthesized, which
were subsequently reduced to amines by sodium borohydride. Repla-
cement of the bromine atom in 3,4-dimethoxybromoacetophenone by the
obtained amines results in the formation of a number of arylalkylamino-
ketone derivatives. Some transformations of the latter compounds have
been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 615861 (1962), Бельгия/Кнолл.—С. А. 1963, 59, 13892.
2. Granyer S. E., Hollingsworth M., Weston A. H. — Br. J. Pharmac., 1986, v. 87
p. 147.
3. Kanatori M., Naka M., Asano M., Hidaka H. — Thef. of Pharm. and Exper. The-
rap., 1981, v. 217, p. 494.
4. Рубцов М. В., Байчиков А. Г. — Синт. хим.—фарм. препараты. М., Мир, 1971.
с. 227.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 727—733 (1990 г.)

УДК 542.952/954

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА И ФУРФУРОЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН и Э. В. ПОКРИҚЯՆ

Ереванский государственный университет

Поступило 14 VIII 1988

Исследована анионная сополимеризация бензальдегида и фурфурола с метил-
акрилатом под действием натрияфталата в диметилформамиде, толуоле, тетра-

гидрофуране и диоксане, а также под действием алкоголятов лития и натрия в диметилформамиде и толуоле.

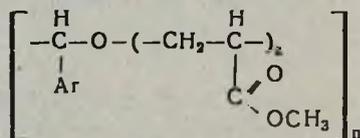
Найдено, что при проведении сополимеризации в диметилформамиде мономеры имеют тенденцию чередоваться, константы сополимеризации меньше единицы и почти не зависят от катализатора.

Табл. 5, библиограф. ссылок 12.

Пары мономеров, которые сополимеризуются по анионному механизму, давая сополимеры с чередующимися мономерными единицами, весьма ограничены [1]. Один из методов получения сополимера с чередующимися мономерными единицами—это отбор пары таких мономеров, при сополимеризации которых один из них, будучи активным относительно активного центра сомономера, не присоединяется к собственному активному центру.

В качестве таких пар мономеров ранее была исследована сополимеризация бензальдегида (БА) и фурфурола с акрилонитрилом (АкН) [2]. В настоящей работе в качестве сомономера при сополимеризации БА и фурфурола использован метилакрилат (МАк) (табл. 1—3). В ИК спектрах сополимеров имеются поглощения, характерные для фуранового кольца (3120—3160, 3010—3000, 1490—1500, 1460, 1360—1370 $см^{-1}$), фенильной группы (3005, 3030, 3065, 1600 и 1500 $см^{-1}$), С=О группы (1710—1730 $см^{-1}$), =С—О группы (1740—1760 $см^{-1}$), С—О—С связи при 1100 $см^{-1}$. Из этих данных следует, что альдегиды при сополимеризации с МАк реагируют за счет карбонильной группы, а МАк, как и следовало ожидать, за счет винильной группы.

ПМР спектр сополимера БА с МАк (содержание БА в сополимере 44 мол.%) показал наличие ароматических протонов при 7,4 м. д и характерные химические сдвиги протонов следующих функциональных групп: CO_2-CH_3 при 3,55, $C-CH_2$ при 3 и CH при 2,1—2,8 м. д. Интенсивностям пяти ароматических протонов соответствуют семь алифатических, что указывает на образование сополимера с чередующимися единицами. Исходя из вышеуказанных данных сополимер имеет следующую структуру:



При сополимеризации БА с МАк состав сополимера сильно зависит от растворителя (табл. 1). Так, при проведении реакции в толуоле для эквимольной смеси мономеров содержание альдегида в сополимере составляет 8—9, в ТГФ—13—15, а в диметилформамиде (ДМФА)—41—47 мол.%. Используемые катализаторы и температура мало влияют на состав сополимера.

При сополимеризации фурфурола с МАк составы сополимеров не зависят от растворителя и катализатора (табл. 2). Различное влияние растворителя на состав сополимера при сополимеризации фурфурола и БА с МАк можно объяснить тем, что фурфурол может

координироваться с противоионом за счет кислорода кольца лучше, чем БА, и поэтому растворители с различным сольватирующим свойством мало влияют на состав сополимера и состояние активного центра в случае фурфурола изменяется мало по сравнению с БА.

Таблица 1

Сополимеризация БА с МАк

Мол. доля БА в исходной смеси	Растворитель	Катализатор	Мол. % катализатора	Температура, °С	Время реакции, ч	% превращения	Мол. доля БА в сополимере	$[\eta]$ $\frac{dl}{g}$ в бензоле, при 25°
0,48	DMФА	$NaC_{10}H_8$	1,1	0	169	10,8	0,47 ^a	0,04
0,52	"	"	1,0	-10	40	19	0,41	0,04
0,52	"	"	2,1	20	40	29	0,44	0,02
0,51	"	"	2,1	0	40	22	0,47	0,03
0,50	"	"	2,0	0	40	19	0,46	—
0,47	ТГФ	"	1,1	-75	40	2	0,15	0,03
0,45	"	"	1,0	-8	91	1,9	0,13	
0,53	Толуол	"	1,0	-8	23	9	0,09	
0,56	"	$LiC_{10}H_8$	1,0	-8	21	8	0,09	
0,49	"	<i>трет</i> - C_4H_9ONa	0,9	0	383	6	0,08 ^b	
0,49	DMФА	"	0,6	0	380	0,4		
0,52	"	<i>трет</i> - C_4H_9OLi	1,2	0	40	8	0,41 ^c	
0,51	"	<i>н</i> - C_4H_9OLi	2,4	0	17	21	0,45	

a) Найдено, %: С 83,9; b) Найдено, %: С 55,2; c) Найдено, %: С 63,2.

Таблица 2

Сополимеризация фурфурола с МАк при 0°С

Мол. доля фурфурола в исходной смеси	Растворитель	Катализатор	Мол. % катализатора	Время реакции, ч	% превращения	Мол. доля фурфурола в сополимере
0,52	DMФА	<i>н</i> - C_4H_9OLi	0,9	45	6	0,49
0,53	"	"	0,9	26	14	0,48
0,50	"	<i>трет</i> - C_4H_9ONa	1,0	45	7	0,44
0,57	Толуол	$NaC_{10}H_8$	1,7	17	5	0,46
0,60	Дноксан	"	2,3	17	8	0,47
0,53	"	"	3,3	40	19	0,49
0,53	"	"	2,1	21 ^{a)}	18	0,46
0,52	"	"	2,0	18	14	0,46

a) Температура реакции 20°.

Исследована скорость сополимеризации БА и фурфурола с МАк под действием натрийнафталина в DMФА при 0° (табл. 3). Из данных табл. 3 следует, что реакция сополимеризации протекает быстро и через час практически прекращается, и чем больше количество катализатора, тем больше процент превращения.

Исследована также зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации БА и фурфурола с МАк под действием натрийнафталина и *n*-бутилата лития в ДМФА при 0° (табл. 4).

Таблица 3
 (ко, ось сополимеризации БА (M_2) и фурфурола (M_2)
 с МАк (M_1) в диметилформамиде при 0° под действием
 натрийнафталина

Концентрация, моль/л		Катализатор, мол. %	Время реакции, ч	% превращения
МАк	альдегид			
Бензальдегид				
2,45	2,42	0,063	1	6
2,45	2,42	0,063	3	6
2,45	2,42	0,063	23	8
2,57	2,57	0,1	0,5	10,8
2,57	2,57	0,1	1,5	13
2,57	2,57	0,1	13	13
2,57	2,57	0,1	21	12
2,55	2,61	0,12	0,15	20a
2,55	2,61	0,12	0,5	21
2,55	2,61	0,12	1,5	20
2,55	2,61	0,12	2,6	20
Фурфурол				
2,49	2,64	0,056	0,5	7
2,49	2,64	0,056	3,0	6
2,49	2,64	0,056	20	6
2,4	2,8	0,17	0,5	17
2,4	2,8	0,17	0,67	22
2,4	2,8	0,17	18,5	22
5,3	0,8	0,056	0,15	8
5,3	0,8	0,056	0,5	7
5,3	0,8	0,056	1,3	—

a) Катализатор — *n*-бутилат лития.

Из данных табл. 4 следует, что мономеры имеют тенденцию чередоваться при сополимеризации, и зависимости состава сополимера от состава исходной смеси подчиняются уравнению Майо и Льюиса, когда $r_2=0$:

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 + r_1 S, \quad \text{где } r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

Используя это уравнение, определены константы сополимеризации (табл. 5).

Как видно из таблицы, значения констант r_1 меньше единицы и почти не зависят от катализатора, т. е. БА и фурфурол активнее МАк и не присоединяются к собственному активному центру. Имея ввиду, что молекулярные массы сополимеров низкие (табл. 4), определенные константы сополимеризации являются не истинными, а эффективными, т. к. не учитывается влияние концевых групп на состав сополимера. Однако это влияние мало, т. к. при сополимеризации в

присутствии натрийнафталина и *n*-бутилата лития концевые группы разные и константы сополимеризации мало отличаются друг от друга.

Таблица 4

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации БА и фурфурола с МАк в диметилформамиде при 0° под действием натрийнафталина и *n*-бутилата лития

Мол. доля альдегида в исходной смеси	% пре-вращения	Мол. доля альдегида в сополимере	$[\eta]$, дл/г в бензоле, при 25°
--------------------------------------	----------------	----------------------------------	------------------------------------

Бензальдегид, натрийнафталин

0,19	12	0,36	0,04
0,26	12	0,36	
0,26	14	0,37	0,04
0,48	10	0,47	0,03
0,51	22	0,47	
0,60	8	0,47	
0,80	12	0,48	0,04

Бензальдегид, *n*-бутилат лития

0,27	12	0,41	0,08
0,52	8	0,41	
0,79	21	0,48	0,06

Фурфурол, натрийнафталин

0,13	13	0,40	
0,20	7	0,44	
0,53	18,7	0,49	
0,60	8	0,47	
0,80	6	0,50	0,03

Фурфурол, *n*-бутилат лития

0,23	26	0,42	
0,33	4	0,42	
0,53	14	0,48	
0,80	2	0,48	

Таблица 5

Константы сополимеризации (r_1) при сополимеризации БА и фурфурола с МАк (M_1) в Д. Ф., при 0°, когда $r_2 = 0$

Альдегид	Катализатор	r_1
Бензальдегид	натр. йнафталин	0,2
"	<i>n</i> -бутилат натрия	0,25
Фурфурол	натр. йнафталин	0,12
"	<i>n</i> -бутилат лития	0,15

Экспериментальная часть

Очистки БА [3], фурфуrolа [4], толуола [5], ТГФ [6], ДМФА [7], диоксана [8] и МЛк [9] проведены известным методом. Комплекс натрийнафталина получен по [10], алкоголяты металлов получены по [11]. Сополимеризация проведена по прописи [2]. Катализатор разложен путем добавления эквивалентного количеству катализатора, 0,5N раствора соляной кислоты. При проведении реакций в ДМФА, диоксане и ТГФ сополимеры осаждены гексаном дважды из бензольного раствора. Сополимеры высушены до постоянного веса при 50°/2 кПа. Характеристические вязкости определены на вискозиметре Уббелюде [12]. Составы сополимеров рассчитаны согласно данным количественного определения сложноэфирных групп [9]. Скорости реакций определены весовым методом осаждением полимера. ИК спектры сняты в виде пленки на кристалле КВг на спектрофотометре «UR-20», ПМР спектры—на спектрометре «Hitachi-Perkin-Elmer R-20 В» с рабочей частотой 60 МГц в четыреххлористом углероде и дейтерохлороформе, температура 34°, внутренний стандарт ГМДС.

ԲԵՆԶԱԼԴԵԶԻՒԻ ԵՎ ՖՈՐՖՈՐՈՒՈՒԼԻ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼԱԿՐԻԼԱՏԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐԻԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ, Ժ. Ն. ԹԵՐԼԵՄԵԶԻԱՆ և Է. Վ. ՓՈԿՐԻԿԻԱՆ

Ուսումնասիրված է բենզալդեհիդի և ֆուրֆուրոլի անիոնային համապոլիմերումը մեթիլակրիլատի հետ նատրիումի նաֆթալինի ազդեցությամբ դիմեթիլֆորմամիդում, տոլուոլում, տետրահիդրոֆուրանում և դիօքսանում, ինչպես նաև նատրիումի և լիթիումի ալկոհոլատների ազդեցությամբ դիմեթիլֆորմամիդում և տոլուոլում:

Գտնված է, որ համապոլիմերումը դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում տանելիս մոնոմերները հակում ունեն միմյանց հաջորդելու, իսկ համապոլիմերման հաստատունների որոշված արժեքները գրեթե կախված չեն կատալիզատորի բնույթից:

ANIONIC COPOLYMERIZATION OF BENZALDEHYDE AND FURFUROL WITH METHYL ACRYLATE

A. H. DURGARIAN, A. H. ARAKELIAN, Zh. N. TERLEMEZIAN
and E. V. POKRIKIAN

Anionic copolymerization of benzaldehyde and furfural with methyl acrylate under the action of Na-naphthalene and Na- or Li alcoholates in various solvents has been studied.

It has been found that in dimethyl-formamide medium the monomers trend to alternate. It has been also found that the values of the copolymerization constants are less than one and they almost don't depend on the nature of the catalyst.

1. Д. Хэм — Сополимеризация, М., Химия, 1971, с. 277.
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. А. Бадоян, Ж. В. Карапетян — Арм. хим. ж., 1984, с. 37, № с. 368.
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Ж. Н. Терлемезян — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 381.
4. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, Э. А. Киракосян, Г. С. Саркисян — ВМС, 1968, 10А, с. 303.
5. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян — ВМС, 1971, 13А, № 8, с. 1755.
6. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. А. Бадоян, Р. К. Лулукян — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 3, с. 266.
7. Макромолекулярные синтезы/под ред. Дж. Эллиотт, М., Мир, вып. 2, 1969, с. 93.
8. А. Вайсбергер, Э. Проскауер — Органические растворители, М., ИЛ, 1958, с. 346.
9. А. М. Торопцева, К. А. Белогородская, В. М. Бондаренко — Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Л., Химия, 1972, с. 66, 124.
10. У. Серенсон, Т. Кемпбелл — Препаративные методы химии полимеров, М., ИЛ, вып. 2, 1963, с. 242.
11. И. Талалаева, Г. В. Царева, А. П. Симонов, К. А. Кошечков — Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, с. 638.
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова — Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1963, с. 301.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 733—739 (1990 г.)

УДК 547.491.8+547.491.8(088.8)+547.461.4+547.71

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

М. Л. ЕРИЦЯН, Р. А. КАРАМЯН и Т. В. ГАЙКУНИ

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Постпило 27 VI 1989

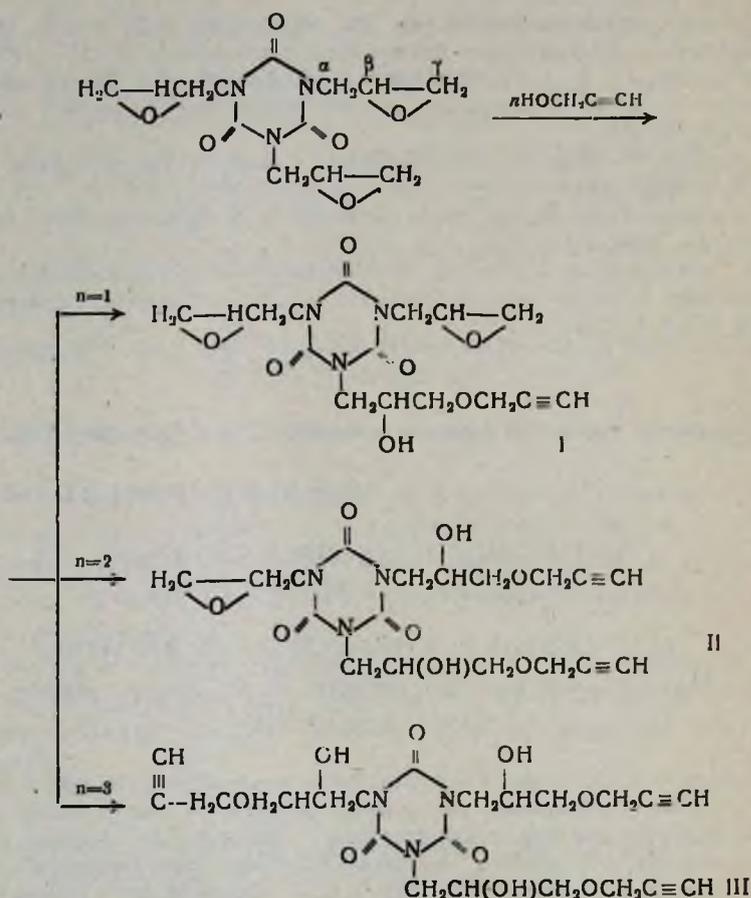
Получены и исследованы новые аллильные и пропаргильные производные изоциануровой кислоты. Показано, что реакция расщепления глицидиловых производных изоциануровой кислоты с пропаргиловым спиртом идет довольно легко и с высоким выходом. Оработаны методики получения этих соединений. Продукты реакции исследованы методами ТСХ, ИК и ПМР спектроскопии и элементного анализа.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

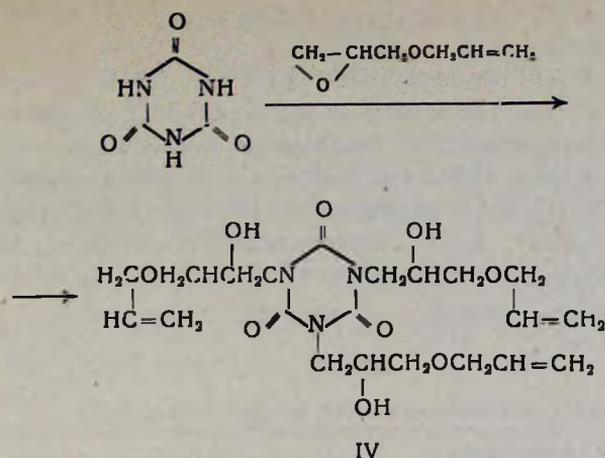
Среди многочисленных производных изоциануровой кислоты особое место занимают ненасыщенные производные. Они не только служат в качестве мономеров при синтезе тепло- и термостойких гомо- и сополимеров [1, 2], но и в качестве сшивателей для полимерных материалов, содержащих кратные связи в полимерной цепи [3]. В работе [4] показана возможность применения гидроксилсодержащих ненасыщенных производных изоциануровой кислоты в области отвердителей для композиций на основе эпоксидных смол; при этом от-

вержденные эпоксидные композиции отличаются превосходными физико-механическими показателями и теплостойкостью. Данное сообщение посвящается синтезу и исследованию новых реакционноспособных ненасыщенных производных изоциануровой кислоты, которые могут служить в качестве модификаторов для композиций.

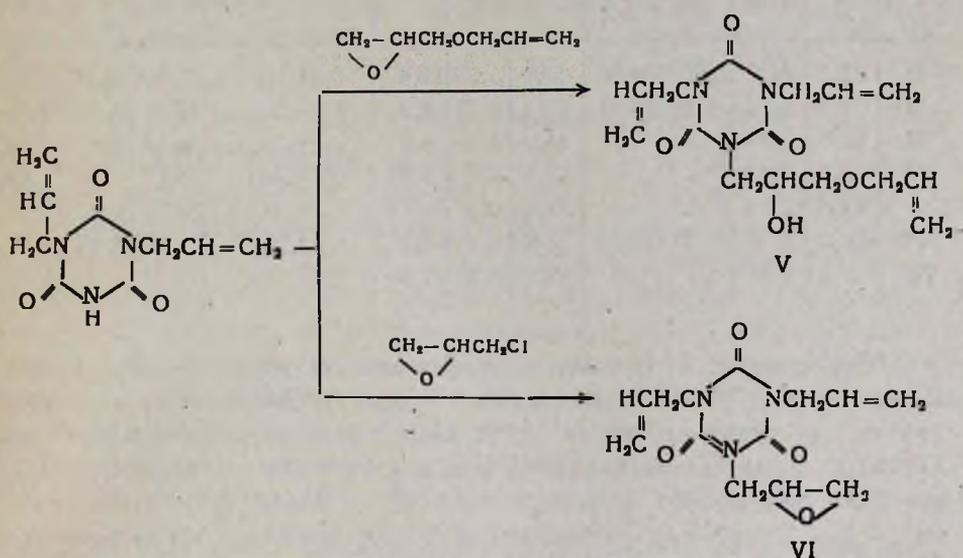
Реакцией 1,3,5-трисглицидилизотиоцианурата и пропаргилового спирта (ПС) в присутствии тетраметиламмонийбромиды получены полифункциональные реакционноспособные соединения. Следует отметить, что раскрытие эпоксидных групп спиртами, катализируемое основанием, идет по С—О связи γ -углерода [5, 6].



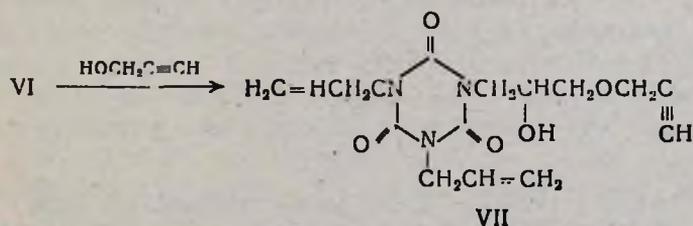
1,3,5-трис-(β -Гидрокси- γ -аллилокси)пропилизотиоцианурат получают взаимодействием изоциануровой кислоты с аллилглицидиловым эфиром (АГЭ).



На основе 1,3-диаллилизотиоцианурата синтезированы следующие соединения:



В дальнейшем, расщепляя эпоксидный цикл соединения VI пропаргиловым спиртом, получено:



Структура соединений I—VII установлена методами ИК, ПМР спектроскопии и элементного анализа.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20», ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц в ДМСО. Индивидуальность синтезированных соединений установлена методом ТСХ на силикагеле марки «Silufol UV-254». Содержание эпоксидных групп в соединениях I, II и IV определено согласно методу [7]. 1,3,5-Трисглицидилизоцианурат, 1,3-диаллилизоцианурат получены согласно [8, 9]. После отгонки- n_D^{20} 1,4310 (ПС), n_D^{20} 1,4450 (АГЭ), n_D^{20} 1,4372 (ЭХГ). Результаты физико-химического анализа соединений I—VI приведены в таблице.

Таблица

Данные физико-химического анализа соединений I—VII

Соединение	Выход, %	R_f	Эпоксидная группа		Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			найдено, %	вычислено, %	C	H	N		C	H	N
I	72,0	0,8	23,95	24,36	49,8	5,25	11,8	$C_{16}H_{19}N_3O_7$	50,99	5,38	11,89
II	74,5	0,75	9,9	10,51	52,4	5,35	9,98	$C_{18}H_{23}N_3O_8$	52,81	5,62	10,27
III	70,6	0,81	—	—	54,0	5,5	9,3	$C_{21}H_{27}N_3O_9$	54,19	5,8	9,03
IV	65,0	0,72	—	—	53,2	6,8	8,87	$C_{21}H_{33}N_3O_8$	53,5	7,0	8,92
V	73,5	0,72	—	—	55,4	6,0	13,15	$C_{15}H_{21}N_3O_5$	55,73	6,5	13,0
VI	68,0	0,7	15,6	16,23	54,8	6,0	16,0	$C_{12}H_{15}N_3O_4$	54,34	5,66	15,85
VII	70,2	0,6	—	—	55,85	5,5	12,9	$C_{15}H_{19}N_3O_5$	56,07	5,9	13,08

1,3-Диглицидил-5-(β-гидрокси-γ-пропинокси)пропилизоцианурат (I).

В реактор при 95—100° загружают 0,1 моля 1,3,5-трисглицидилизоцианурата, 0,1 моля ПРС и 0,001 моля тетраметиламмонийбромида (ТМАБ) в качестве катализатора и при постоянном перемешивании реакцию продолжают в течение 1,5—2 ч. После чего реакционную смесь при нагревании растворяют в этиловом спирте, фильтрованием отделяют непрореагировавший трисглицидилизоцианурат и из фильтра отгоняют этиловый спирт. Оставшуюся вязкую массу коричневого цвета неоднократно промывают эфиром, сушат под вакуумом при 55—60° до постоянной массы. Продукт хорошо растворяется в ацетоне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, пиридине, при нагревании растворяется в воде и этиловом спирте. ТСХ проведена в системе петролейный эфир—ацетон, 1:1. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 763 (сим.м-триазин), 860, 900, 1260 ($-CH-CH_2$), 650, 2160, 3270 ($HC\equiv CH$),

1170 ($C-O-C$), 1695 ($>C=O$ сим.м-триазина), 2980 ($>CH$), 3320—3420 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,21÷1,45 м (1H, $\equiv CH$); 2,48÷2,83 м (4H, CH_2); 3,18 м (2H, CH); 3,9 д.х.д. (4H, NCH_2); 3,35÷3,45 д.х.д. (2H, CH_2O); 4,43 м (2H, OCH_2).

1,3-ди-(β-Гидрокси-γ-пропинокси)пропил-5-глицидилизоцианурат (II). Аналогично вышеописанному 0,1 моля триглицидилизоцианурата взаимодействуют с 0,2 моля ПС. Выделенный продукт коричневого цвета растворяется в диметилформамиде, ацетоне, диметилсульфоксиде, при нагревании в спирте и воде. ТСХ проведена в системе петролейный эфир—ацетон, 5:4. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (*симм*-триазин), 860, 900, 1260 ($\text{CH}-\text{CH}_2$), 645, 2170, 3275 ($\text{HC}\equiv\text{C}$), 1175 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}-$),

1695 (>C=O *симм*-триазина), 2990 (>CH), 3300, 3450 (ОН).

ПМР спектр, δ , м. д.: 1,2—1,5 м (2H, $\equiv\text{CH}$); 2,5—2,84 м (2H, CH_2); 3,2 м (1H, CH); 3,95 д.х.д. (2H, NCH_2); 3,4—3,5 д.х.д. (4H, CH_2O); 4,4 м (OCH_2).

1,3,5-трис-(β-Гидрокси-γ-пропинокси)пропилизоцианурат (III). Условия проведения реакции и выделение продукта проводятся по вышеописанному способу, с тем отличием, что 0,1 моля триглицидилизоцианурата взаимодействуют с 0,3 моля ПС. Соединение III растворяется в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетоне, спирте, воде. ТСХ проведена в системе петролейный эфир—ацетон, 1:3. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (*симм*-триазин), 655, 2180, 3280 ($\text{HC}\equiv\text{C}$), 1185

($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$), 1695 (>C=O *симм*-триазина), 2980—2995 ($\text{>C}-\text{H}$),

3300—3450 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,2—1,4 м (3H, $\equiv\text{CH}$); 3,4—3,5 д.х.д. (6H, CH_2O); 3,9—4,3 м (6H, NCH_2); 4,5 м (6H, OCH_2).

1,3,5-трис-(β-Гидрокси-γ-аллилокси)пропилизоцианурат (IV). Смесь 0,1 моля циануровой кислоты, 1 моля АГЭ и 0,001 моля ТМАБ перемешивают при 105—110° в течение 2,5—3 ч. Избыток АГЭ отгоняют при 20—25 мм. рт. ст. остаточного давления и 70—75°. Затем высоковязкий продукт светло-желтого цвета промывают горячей водой и эфиром, сушат в вакууме при 55—60° до постоянной массы. Растворяется в ацетоне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, спирте (при нагревании), частично в воде. ТСХ проведена в системе петролейный эфир—ацетон, 1:1. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (*симм*-триазин),

910, 1420, 1638 ($-\text{C}=\text{CH}$, $-\text{C}=\text{C}$), 1695 (>C=O *симм*-триазина),

2990 ($\text{>C}-\text{H}$), 3300—3500 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,4—

3,45 д.х.д. (6H, CH_2O); 3,95—4,3 м (6H, NCH_2); 4,4 м (6H, OCH_2); 4,9—5,3 м (6H, $\equiv\text{CH}_2$); 5,7 м ((3H, $\text{CH}=\text{)$).

1,3-Диаллил-5-(β-гидрокси-γ-аллилокси)пропилизоцианурат (V). Смесь 0,1 моля диаллизоцианурата, 0,001 моля ТМАБ и 0,3 моля АГЭ перемешивают при 105—110° в течение 1,5—2 ч. После чего избыток АГЭ отгоняют при 70—75°/20—25 мм, затем отгоняют продукт реакции при 197—205°/1—2 мм, n_D^{25} 1,5110 в виде бесцветной высоковязкой жидкости. Растворяется в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетоне, эфире, спирте. ТСХ проведена в системе гексан—ацетон—эфир, 1:1:1. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (*симм*-триазин),

915, 1415, 1640 ($-\text{C}=\text{CH}$, $-\text{C}=\text{C}-$), 1695 ($\text{>C}-\text{O}$ *симм*-триази-

на), 2980—2995 (>CH), 3300, 3500 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,45 д.х.д. (2H, CH_2O); 3,0—4,4 м (6H, NCH_2); 4,5 м (2H, OCH_2); 4,85—5,4 м (6H, $=\text{CH}_2$); 5,8 м (3H, $\text{CH}=\text{}$).

1,3-Диаллил-5-глицидилизоцианурат (VI). Реакцию 0,1 моля ДАИЦ и 1 моля ЭХГ в присутствии 0,001 ТМАБ проводят при 110—115° в течение 3,5—4 ч. Затем температуру понижают до 55—60° и при перемешивании постепенно вводят 0,15 моля 50% раствора гидроксида натрия. Затем продолжают перемешивание при 60° еще в течение 0,5—1 ч. Фильтруют, фильтрат промывают водой, отгоняют избыток ЭХГ при 60—65°/25—25 мм, затем продукт реакции при 200—215°/9—10 мм, который при стоянии кристаллизуется с т. пл. 33°. Растворяется в ацетоне, спирте, хлороформе, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетатах. ТСХ проведена в системе петролейный эфир—ацетон, 4:1. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (симм-триазин), 860, 900, 1260 ($-\text{CH}-\text{CH}_2$), 915, 1420, 1638 ($-\text{C}=\text{CH}$), 1695 ($\text{>C}=\text{O}$

симм-триазина), 2980—2995 (>CH). ПМР спектр, δ , м. д.: 4,4 м (4H, CH_2); 2,5—2,85 м (2H, CH_2); 3,95 д. х. д. (2H, CH_2); 5,0—5,4 м (4H, $=\text{CH}_2$); 5,8 м (2H, $\text{CH}=\text{}$).

1,3-Диаллил-5-(β -гидрокси- γ -пропинокси)пропилизоцианурат (VII). При 95—100° перемешивают 0,1 моля соединения VI и 0,1 моля ПС в присутствии 0,001 моля ТМАБ в течение 1,5—2 ч. После завершения реакции отгоняют продукт реакции при 175°/1—2 мм, n_D^{25} 1,5060. Растворяется в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетоне, спирте, ацетатах. ТСХ проведена в системе петролейный эфир—ацетон, 4:1. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (симм-триазин), 920, 1420, 1640 ($-\text{C}=\text{CH}$, $-\text{C}=\text{C}-$), 1695 ($\text{>C}=\text{O}$ симм-триазина), 645, 2180, 3270 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2980 (>CH). 3350—3450 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,21—1,38 м (1H, $\equiv\text{CH}$); 3,4—3,45 д. х. д. (2H, CH_2O); 3,85—4,2 м (6H, NCH_2); 5,0—5,3 м (4H, CH_2); 5,8 м (2H, $\text{CH}=\text{}$).

ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱԹՔՎԻ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Ռ. Ա. ՔԱՐԱՄՅԱՆ և Բ. Վ. ՀԱՅՎՈՒՆԻ

Ստացվել և ուսումնասիրվել են իզոցիանուրաթթվի ալիլային և պրոպիլային նոր ածանցյալներ: Ցույց է տրվել, որ իզոցիանուրաթթվի փոխդիալային ածանցյալների ճեղքման ռեակցիան պրոպարգիլ սպիրտով ընթանում է բավականին հեշտ ու բարձր ելքերով: Մշակվել են այդ միացությունների ստացման մեթոդները: Ռեակցիայի արգասիքները ուսումնասիրվել են նրաշերտ քրոմատոգրաֆիայի, ԻԿ և ՄՄՐ սպեկտրոսկոպիկ և էլեմենտար անալիզի մեթոդներով:

UNSATURATED ISOCYANURIC ACID DERIVATIVES

M. L. YERITSIAN, R. A. KARAMIAN and T. V. HAYKUNI

The new allyl and propargyl derivatives of isocyanuric acid have been obtained and studied. It has been shown that a cleavage of glycidyl derivatives of isocyanuric acid propargyl alcohol proceeds readily, with high yields. The methods of preparation of these compounds have been worked out. The products of the reaction have been studied by means of the TLC method, IR, NMR spectroscopy and element analysis method.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хоменкова К. К., Щербина Л. А., Корнев К. А. — Синтез и физико-химия полимеров. Киев, Наукова думка, 1971, № 9, с. 46.
2. Ерицян М. Л., Золотухин В. В., Золотухина Г. И., Дьячковский Ф. С. — ВМС, 1976, т. 18 (Б), № 12, с. 883.
3. Ерицян М. Л., Агасарян А. В. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 4, с. 255.
4. Ерицян М. Л., Карамян Р. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 1, с. 55.
5. Волков В. П., Найдюковский Е. С., Комаров Б. А., Кузавев А. И., Розенберг Б. А. — ВМС, 1982, т. 24 (А), № 12, с. 2520.
6. Комаров Б. А., Волков В. П., Бойко Г. Н., Койдовский Е. С., Розенберг Б. А. — ВМС, 1983, т. 25 (А), № 7, с. 1431.
7. Лосев И. П., Федотова О. Я. — Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М., Госхимиздат, 1962.
8. Авт. свид. 348566 (1972), СССР /Шевляев А. С., Ренгевич Е. Н., Киричек Р. С., Бравер А. В., Янушкевич А. Т. — Бюлл. изобр., 1972, № 10.
9. Авт. свид. 212265 (1968), СССР /Венде А., Прибе Х. — Бюлл. изобр., 1968, № 9.

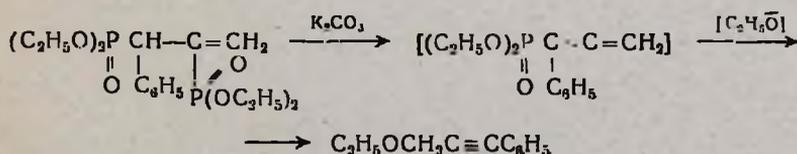
Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 739—740 (1990 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.18+547.36

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ 1-ФЕНИЛ(МЕТИЛ)-2-МЕТИЛЕН-1,2-ДИФОСФОНАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАРБОНАТА КАЛИЯ

Установлено, что 1,2-дифосфонат, полученный нами ранее реакцией триэтилфосфита с 3-фенил-2-пропинолом [1], взаимодействует в бензоле со свежеперекристаллизованным поташом в присутствии иодистого метила, приводя к этил-3-фенил-2-пропинилэфиру с ~ 80% выходом. Образование последнего представляется нам протекающим через промежуточный фосфонат с 1-фенилалленовой группой по схеме:



Аналогичный ход реакции наблюдается и в случае 2,3-ди(диэтоксифосфорил)-1-бутена. Следует отметить, что в отсутствие иодистого метила реакция не идет.

К раствору 2,9 г (0,007 моля) 3-фенил-2,3-ди(диэтоксифосфорил)-1-пропена в 15 мл бензола добавлялся раствор 4,0 г (0,03 моля) поташа в 8 мл воды и 2,0 г (0,014 моля) иодистого метила, после чего реакционная смесь при перемешивании кипятилась 13 ч. Органический слой отделялся, водный дважды экстрагировался бензолом. Соединенные экстракты сушились над сернокислым магнием и перегонялись. После удаления растворителя перегонкой в вакууме получено 0,9 г (80,4%) этил-3-фенил-2-пропинилэфира с т. кип. 78—90°/1 мм, n_D^{20} 1,5558 [2], идентифицированного по ГЖХ сравнением с известным образцом. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100, 1590, 2220. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,15 т (3Н, $J_{HH} = 7,1$); 3,5 кв (2Н, $J_{HH} = 7,1$); 4,3 с (2Н), 7,0—7,6 м (5Н).

Аналогично из 1,6 г (0,0049 моля) 2,3-ди(диэтоксифосфорил)-1-бутена в 10 мл бензола, 3,0 г (0,02 моля) карбоната калия в 6 мл воды и 1,1 г (0,008 моля) йодистого метила получено 0,3 г (62,5%) этил-2-бутинилэфира с т. кип. 40—47°/2 мм, n_D^{20} 1,4109 [3], идентифицированного по ГЖХ сравнением с известным образцом. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100, 2220. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,3 т (3Н, $J_{HH} = 7,1$); 1,8 т (3Н, $J_{HH} = 2,0$); 4,0 кв (2Н, $J_{HH} = 7,1$); 4,15 кв (2Н, $J_{HH} = 2,0$ Гц).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Абрамян Т. Д., Торгомян А. М., Паносян Г. А., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1989, т. 59, вып. 3, с. 564.
2. Norgant H., Mantione R. — C. R. Acad. sci.; 1964, v. 259, p. 1635.
3. Мкрян Г. М., Мнджоян Ш. Л., Гаспарян С. М. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1964, т. 17, с. 643.

Т. Д. АБРАМЯН
А. М. ТОРГОМЯН
М. Ж. ОВАКИМЯН
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии
АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990