

Издаётся с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ա Լ Ե Գ Ր Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղդասյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դավթարյան,
Մ. Հ. ԻՅԵԻՅԱՆ (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Է. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մուսայան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նարեկյան, Ս. Ս. Շահակյան (պատ. թարգմանիչ),
Ի. Ս. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Аиоян, Г. Г. Бобаян, Ш. О. Бадинян, И. А. Варданян,
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантешиян,
С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора), А. С. Норемин, С. С. Саакян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Յիզիկական Բիւրո

Մաքադյան Ա. Վ., Շատիրյան Հ. Ա., Խոստոյան Ս. Լ. — Ներբերումի սիլիցիդաց-
ման օրինաչափությունները սիլանի միջավայրում 3

Պետրոսյան Վ. Պ., Պողոսյան Ս. Պ., Ջահրտրյանց Ա. Վ. — Իրական մոնոկլային
համակարգերի ջերմահաղորդականությունը և զիջակի կառավարումը 10

Սազոյան Գ. Պ., Անգրյան Յ. Ե., Բանմայան Կ. Մ. — Քիմիայի 1,3-դիբոր-3-
րուտենով ալիլիացման ռեակցիայի կինետիկայի և քլորային 3-քլոր-բու-
տեն-2-իլիսինոլի ստացման օպտիմալ պայմանների ուսումնասիրու-
մանը 17

Ֆեոզանական Բիւրո

Խորոսյան Ա. Ռ., Իսանկյան Ն. Գ. — Մեխանիկական մշակման ազդեցությունը
մետաղական մագնիսումով մոլորդների սուլֆիդի ջերմային վերականգ-
նումն պրոցեսի վրա 21

Հտիտյան Ռ. Կ, Միրզախանյան Ռ. Մ., Խուչատրյան Գ. Գ. — Կեղծ հեղուկացված
չերտով աշխատող ապարատում բնութագրի չորացման կինետիկայի հե-
տադրումը 26

Օրգանական Բիւրո

Հովսեփյան Ա. Ժ., Բարսեղյան Ս. Կ., Մինասյան Գ. Գ., Լենիկյան Մ. Հ. — Ձու-
ֆինների փոխազդեցությունը ֆենիլ- և մեթոքսիլային շղթաներում 32

Մինասյան Գ. Գ., Կասպարյան Գ. Մ., Թորոսյան Յ. Ա., Հովսեփյան Ա. Ժ.,
Խայտրյան Ռ. Հ. — Ալկոբի (ֆենոլի) վինիլային խումբ պարունակող
չորրորդային ֆոսֆոնիլումային ազերի սինթեզը 37

Խայտրյան Ռ. Հ., Իրիգորյան Ն. Յու., Լենիկյան Մ. Հ. — Կիսկինիֆոսֆինոզ-
միդի և զիֆենիլֆոսֆինի փոխազդեցությունը 1,1- և 1,2-դիբորեթիլեն-
ների հետ միջֆազային կատալիզի պայմաններում կամ դերհիմային մի-
ջավայրում 43

Գյուլյանարյան Ա. Ե., Մարգարյան Ն. Հ., Առնակյան Տ. Ա., Ջիրյան Յ. Ա., Եվո-
նարյով Ա. Ն., Խուրոնցովա Ջ. Պ., Շալուրովա Ս. Վ., Արխուով Բ. Վ.,
Նիկոլից Ն. Ռ., Յավորովսկայա Վ. Ն., Բաբայան Ա. Թ. — Հեազոտու-
թյուններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում
CCXVIII, 2,3-Դիբրոմպրոպիլ խումբ պարունակող ամոնիումային ազերի
փոխազդեցությունը նուկլեոֆիլ ռեակցիաների հետ: 2-բրոմ-3-իզոթիո-
քիանատո-, 3-ուրոնիումային և 3-թիոուրոնիումային խումբ պարունա-
կող ամոնիումային ազերի սինթեզը և հակավերոուսյին ակտիվության
որոշումը 48

Վարդանյան Ռ. Ա., Շեյրանյան Մ. Ա., Ղազարյան Ժ. Վ., Ահարոնյան Ա. Ա., Ատե-
փանյան Ն. Ս. — Պիրիմիդինոպիրիդինների սինթեզը 55

Ղազարյան Ժ. Վ., Շեյրանյան Մ. Ա., Վարդանյան Ռ. Ա., Ահարոնյան Ա. Ա., Ատե-
փանյան Ն. Ս. — Տրիպոլիտիմիդինոպիրիդինների սինթեզը և
իզոմերիզացիան 61

Մարտիրոսյան Վ. Հ., Քոլոզյան Կ. Ռ., Վարդանյան Ռ. Ա. — Ռիտաների ռեակ-
ցիայում սիլիկոն-4-օնների փոխարկումները 66

Հարությունյան Ա. Ա., Սահակյան Ա. Գ., Ատեփանյան Հ. Մ., Ղազարյան Է. Վ.,
Մելիք-Սեանջանյան Ռ. Գ. — Տեաբանիդրոպիրանիլ-S-մեթիլ-D-ցիտանիտի-
ուլֆոբոլի սինթեզի նոր մեթոդ 70

Ղուկասյան Ա. Հ., Ղուկասյան Ն. Թ., Գալստյան Լ. Ե., Ալիտիսյան Ա. Ա. —
Խառը (քլոր, բրոմ) հեքսահալոգենիդրոպրոպանոլների սինթեզը և նրանց
զինգերոհալոգենացումը 75

Ղուկասյան Ա. Հ., Գալստյան Լ. Ե., Աբբաս Շ. Ա., Ալիտիսյան Ա. Ա. — Ուսում-
նասիրություններ (տրիհալոգենմեթիլ) կարբինոլների բնագավառում:
X1. Տեղակալված (2,3H)ինդոլիդների նոր սինթեզը 80

Համազասպյան Գ. Ա., Համբարձումյան Է. Ն., Գոլյարյան Վ. Վ. — սիմ-Տրիազի- նիլիմիդազոլիդի նիթացած ալիմիդի էսթերների սինթեզը և որոշ փոխար- կումները	84
Ղազարյան Հ. Յ., Վեյսգյան Ա. Ն., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — N-Յիկլոպենտիլիդին- և N-ցիկլոհեքսիլիդինը հեռացված թիոսիմիդների փոխադրությունը բուսազդիներ հետ նատրիումի ներկայությամբ	89
Մարեղանյան Ի. Ա., Հասարյան Գ. Վ., Ստորոսյան Ի. Գ. — էթիլենային և ալի- միդային շարքերի 7,8-չհաղեցած կարբոնիլային միացությունների ամենածածան ցյալները որսկես սինտոններ հեանրոցիկերի կառուցման մեջ	100

Կարճ հազարումներ

Բարդասարյան Հ. Բ., Մարկիսովա Ե. Ա., Իճևիկյան Լ. Հ. — Ամինայների և աես- րարուտիլիբրոլանի հետ Ե-ամինոէթերների համեմատական ունակցիոն- ունակությունը	140
--	-----

Գ-ՄԵՃԻՆԻ-ում գեպոնացված հորվածների ունիերուսներ

Երիցյան Լ. Ա., Փարսյան Ի. Ա., Հայրունի Տ. Վ. — սիմ-Տրիազիդային օդակ պարունակող օլիգոմիդների	143
--	-----

Ե ս ո ճ ի կ ա

Ադատյան Վ. Գ.	146
Ամադրերի անվանումների պայմանական կրճատումներ	148
Կանոններ հեղինակների համար	151

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Физическая химия

<i>Դաբաջյան Ա. Վ., Կապույան Ա. Ա., Կարյան Ս. Լ.</i> — Закономерности сплечи- рования шлобия в среде силана	3
<i>Պետրոսյան Վ. Ս., Պոգոսյան Ս. Ս., Դճոնբարյան Ա. Վ.</i> — Теплопроводность и управление состояния реальных молекулярных систем	10
<i>Մազյան Գ. Գ., Տոբյան Փ. Խ., Կապույան Ս. Ա.</i> — Кинетика алкилгрозанія хинолина 1,3-дихлорбутеном-2 и оптимальные условия пслучения хло- ристого 3-лорбутен-2-ил: и иолиния	17

Неорганическая химия

<i>Կորոսյան Ա. Բ., Դոնցելյան Մ. Գ.</i> — Влияние механической обрабо ки на про- цесс термического восстановления сульфида моли депа металличе- ским магнием	21
<i>Այոպյան Բ. Ե., Միրզախանյան Բ. Մ., Կապույան Գ. Գ.</i> — Исследование кинети- ки сушки активированного бентонита в аппарате псевдооживленного слоя	26

Органическая химия

<i>Օրակիմյան Մ. Զ., Բարսեղյան Ս. Կ., Մինասյան Գ. Գ., Ինճիկյան Մ. Գ.</i> — Взаимодействие фосфитов с фенил- и метоксиалленами	32
<i>Մինասյան Գ. Գ., Կասարյան Գ. Ա., Կորոսյան Ա. Մ., Օրակիմյան Մ. Զ., Կա- պույան Բ. Ա.</i> — Синтез четвертичных фосфониевых солей с алкокси (фенокси)винильной группой	37
<i>Կապույան Բ. Ա., Գրիգորյան Մ. Ս., Ինճիկյան Մ. Գ.</i> — Взаимодействие ди- фенилфосфитоксида и дифенилфосфина с 1,2- и 1,1-дихлорэтиленами в условиях межфазного катализа или в суберосновной среде	43

<i>Гюлназарян А. Х., Маркарян Н. О., Ссагян Т. А., Киноян Ф. С., Есстройян А. Н., Хуронгозова З. Н., Шалауров О. В., Аристов Н. В., Николлин Е. Р., Яворовская В. Е., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССХVII. Взаимодействие аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромпропильную группу, с нуклеофильными реагентами. Синтез и определение антивирусной активности аммониевых солей, содержащих 2-бром-3-изотиоцианато-, 3-урониевую и 3-тиоурониевую группу	46
<i>Вартмянн Р. С., Шейранян М. А., Казарян Ж. В., Агаронян А. С., Степанян Н. О.</i> — Синтез и биологическая активность пиримидотиенопиримидинов	55
<i>Казарян Ж. В., Шейранян М. А., Вартмянн Р. С., Агаронян А. С., Степанян Н. О.</i> — Синтез и изомеризация триазолопиримидотиенопиримидинов	61
<i>Мартиросян В. О., Колозян К. Р., Вартмянн Р. С.</i> — Превращения пиперидин-4-онов в реакции Риттера	66
<i>Арутюнян А. А., Ссагян А. Г., Степанян Г. М., Казарян Э. В., Мелик-Оганнисян Р. Г.</i> — Новый метод синтеза сульфоксида О-тетрагидропиридин-5-метил-D-цистеинола	70
<i>Гукасян А. О., Гукасян Н. Т., Галстян Л. Х., Аветисян А. А.</i> — Синтез смешанных (хлор, бром)гексагалогенизопропанолов и их дегидрогалогенирование	75
<i>Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Аббас Ш. С., Аветисян А. А.</i> — Исследования в области (тригалогенметил)карбинолов. XI. Новый синтез замещенных 2,3-дигидропиридолизинов	80
<i>Амизасян Г. С., Аджирцумян Э. П., Довлатян В. В.</i> — Синтез эфиров сим-триазинилимидазолидилилуксусных кислот и их некоторые превращения	84
<i>Казарян А. П., Геолециян А. Н., Мартиросян Г. Т.</i> — Взаимодействие N-циклопентилпиперидин- и N-никтогексилпиперидинбензиламинов с бутадиеном в присутствии натрия	89
<i>Маретина Н. А., Асратян Г. В., Остроумов И. Г.</i> — Особенности химии аммонопроизводных α,β -непредельных карбонильных соединений ацетиленового и этиленового рядов	100

Краткие сообщения

<i>Багдасарян Г. Б., Саркисова Е. А., Инджикян М. Г.</i> — Сравнительная реакционная способность амипален и α -аминоэфиров с тетрабутилдифораном	140
---	-----

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Ерицян М. Л., Кармян Р. А., Айкунн Т. В.</i> — Олигонимиды, содержащие сим-триазинные циклы	143
--	-----

Хроника

В. Д. Азгян	146
Условные сокращения названий некоторых журналов и справочников	148
Правила для авторов	151

CONTENTS

Physical Chemistry

<i>Dabaghtan A. V., Chatlian H. A., Kharatian S. L.</i> — The Regularities of Niobium Siliconizing in Silane Medium	3
<i>Petrosian V. P., Poghosian S. P., Janbartian A. V.</i> — Heat Conductivity of the Real Molecular System	10
<i>Matsoyan G. P., Sngrian F. Kh., Tuhmazian K. Tz.</i> — Kinetics of Quinoline Alkylation Reaction by 1,3-Dichloro-2-butene and Determination of Optimal Conditions for the Production of the Chloride 3-Chloro-2-butenylquinoline	17

Inorganic Chemistry

<i>Torossian A. R., Daniellian N. G.</i> — The Influence of Mechanical Treatment on the Process of Thermal Reduction of Molybdenum Sulfide by Metallic Magnesium	21
<i>Hakobian R. Ye., Mirzakhantian R. M., Khachatryan G. G.</i> — The Study of Kinetics of Activated Bentonite Drying in Apparatus of Pseudo Layer	26

Organic Chemistry

<i>Hovakimian M. Zh., Barseghian S. K., Minassian G. G., Injikian M. H.</i> — The Interaction of Phosphines with Phenyl- and Methoxyallenes	32
<i>Minassian G. G., Gasparian G. Ts., Torgomian A. M., Hovakimian M. J., Khachatryan R. H.</i> — The Synthesis of Quaternary Phosphonium Salts with Alkoxy (Pseudoxy) Vinyllic Group	37
<i>Khachatryan R. H., Grigorian N. Yu., Injikian M. H.</i> — The Reaction of Diphenylphosphine and Diphenylphosphine Oxide with 1,2-Dichloroethylene and 1,1-Dichloroethylene under the Conditions of Phase Transfer Catalysis or in Superbasic Medium	43
<i>Gyulnararian A. Kk., Margarian N. H., Sahakian T. A., Kinoyan F. S., Yeustropov A. N., Chudonogova Z. P., Shalurova O. V., Aristov I. V., Nicolin Ye. R., Yavorovskaya V. Ye., Bhavan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. C.CXVII. The Interaction of Ammonium Salts Containing 2,3-Dibromopropyl Group with Nucleophilic Reagents. Synthesis and Definition of Antiviral Activity of Ammonium Salts Containing 2-Bromo-3-isothiocyanato-, -3-Uronimic and -3-Thiuronimic Group	48
<i>Vartanian R. S., Sheyranian M. A., Ghazarian Zh. V., Aharonian A. S., Stepanian N. O.</i> — Synthesis of Pyrimidothienopyridazines	55
<i>Ghazarian Zh. V., Sheyranian M. A., Vartanian P. S., Aharonian A. S., Stepanian N. O.</i> — Synthesis and Isomerization of Triazolopyrimidothienopyridazines	61
<i>Martirosian V. H., Kolozyan K. R., Vartanian R. S.</i> — Transformations of Piperidine-4-ones in Ritter Reaction	66
<i>Haroutyunian A. A., Sahakian A. G., Stepanian H. M., Ghazarian E. V., Melik-Ohanjanyan R. G.</i> — A New Method for the Synthesis of O-Tetrahydropyranyl-S-Methyl-D-Cysteine Sulfoxide	70
<i>Ghoukassian A. H., Ghoukassian N. T., Galstian L. Kh., Avetissian A. A.</i> — Synthesis of Mixed (Chlorine, Bromine) Hexahalogenoisopropanols and Their Dehydrohalogenation	75
<i>Ghoukassian A. H., Galstian L. Kh., Abbas Sh. S., Avetissian A. A.</i> — Investigation in Field of Trihalomethylalcohols. XI. The New Synthesis of 1,2,3-Halotriazines	80
<i>Hamacasjian G. S., Hambarisoumian E. N., Davlatian V. V.</i> — The Synthesis of Esters <i>s</i> -Triazinyl-imidazolidinylacetic Acids and Its Same Transformation	84

<i>Ghazvini H. Ts., Geletskan A. N., Merlrossian G. T.</i> — Interaction Between-N-Cyclopentilidene- and -N-Cyclohexilidenebenzylamines and Butadiene in the Presence of Sodium	89
<i>Martina I. A., Hasratian G. V., Ostroumov I. G.</i> — Aminoderivatives of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds of Ethylene and Acetylene Series as Sincens for Heterocycles Design	100

Short Communications

<i>Baghdassarian H. B., Sarkisova E. A., Injikian M. H.</i> — Comparative Reactivity of Aminals and α -Aminoethers in Reaction with Tetrabutyl Borane	140
--	-----

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

<i>Yeritsyan M. L., Karamian P. A., Haykuni T. V.</i> — Oligamides Containing <i>stanni</i> -Triazine Cycles	143
--	-----

C h r o n i c l e

Azatian V. D.	146
Conditional Abbreviations of the Titles of Some Periodicals and Reference-Books	148
Rules for Authors	151

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+546.281.546.882

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИЛИЦИРОВАНИЯ НИОБИЯ
В СРЕДЕ СИЛАНА

А. В. ДАБАГЯН, А. А. ЧАТИЛЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики АН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 VI 1991

Электротермографическим методом исследованы кинетические закономерности силицирования ниобия в среде силана, разбавленного аргоном при $T=800-1800^\circ$ и $P_{\text{SiH}_4}=0,2-2$ торр. Показано, что в указанных условиях формируется и растет только фаза NbSi_2 , рост которой в случае отсутствия свободного кремния на поверхности образца описывается линейным законом. Скорость гетерогенного пиролиза силана на поверхности этой фазы при $T>1200^\circ$ практически не зависит от температуры, а при более низких температурах (до 950°) характеризуется энергией активации, равной 20 ккал/моль.

При избытке свободного кремния на поверхности образца при $T<T_{\text{пл. Si}}$ скорость силицирования ниобия (взаимодействие по механизму $\text{ТВ}+\text{ТВ}$) значительно (в 50—200 раз) уступает скорости процесса при взаимодействии по механизму $\text{ТВ}+\text{ГАЗ} (\text{SiH}_4)$.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Возрастающий интерес к силицидам переходных металлов обусловлен их широким применением в различных областях современной техники. Они успешно применяются как базовые материалы в технологии больших (БИС) и сверхбольших (СБИС) интегральных схем, в качестве защитных покрытий, способных работать в окислительной среде при высоких температурах ($T>1000^\circ$) и т. д.

Для получения защитных покрытий и тонкопленочных элементов на основе силицидов переходных металлов с необходимым химическим и фазовым составом, а также структурой диффузионной зоны, необходимо детальное изучение кинетических закономерностей и механизма силицирования металлов в различных средах. В литературе этому вопросу посвящено лишь несколько работ, относящихся к ниобию [1—3], в которых насыщение ниобия кремнием проводилось в порошке кремния в вакууме [1, 3] или при наличии газифицирующей активной добавки [2], в достаточно узком интервале температур ($T<1350^\circ$, т. е. до температуры плавления кремния). Во всех указанных работах установлено формирование двух силицидных слоев: Nb_5Si_3 (тонкий—внутренний слой) и NbSi_2 (толстый—внешний слой), причем толщина слоя Nb_5Si_3 либо практически не меняется [1], либо со временем переходит в NbSi_2 . Показано, что кинетика силицирования (фактически рост слоя NbSi_2) после некоторого «начального» периода ($t=5$ ч [1] и 0,25 ч [3]) описывается параболическим [1], либо линейно-параболическим [3] законом.

Из вышесказанного следует, что в литературе не исследованы начальная стадия процесса и закономерности фазообразования (оче-

редность формирования фаз и т. д.), а также роль газовой фазы в процессе силицирования.

В настоящей работе исследованы закономерности начальной стадии ($t = 0-10$ с, в ряде случаев до 3 мин) силицирования ниобия в среде разреженного силана при $T = 800-1800^\circ$. Наряду с расширением области исследований ($T-t$) указанный интервал охватывает также температурно-временную область синтеза силицидов ниобия в режиме горения ($T_c = 1400-1600^\circ$) [4], что важно для исследования и понимания механизма горения смесей порошков ниобия с кремнием.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Исследования проводились электротермографическим методом [5] при постоянной температуре в статических условиях. В опытах ниобиевые нити диаметром 190 мкм и рабочей длиной 8,5 см нагревались в среде разреженного силана (4% смесь силана в аргоне) пропусканием постоянного электрического тока через образец. Парциальное давление силана варьировалось в пределах 0,2—2 торр. Для поддержания постоянной концентрации силана в газовой фазе через определенные промежутки времени (5 с) опыты прерывались и подавались новые порции газа. При этом превращение силана не превышало 5—10%, а время разогрева нити до температуры опыта составляло 0,05—0,08 с, что не вносило более или менее заметной неизотермичности в условия протекания реакции.

Исследования показали, что взаимодействие ниобия с силаном, в зависимости от условий эксперимента, протекает с отложением либо без отложения свободного кремния на поверхности нити. Вследствие этого и в зависимости от температуры реализуются различные механизмы силицирования (ТВ.+газ, ТВ.+ТВ., ТВ.+ЖИДК.) и, соответственно, различные скорости насыщения ниобия кремнием. Установлено, что при $T < T_{\text{п.с.}}$ и сравнительно низких давлениях силана ($P = 0,2-0,4$ торр) на начальных этапах взаимодействия ($t < t_*$) единственным продуктом является дисилицид ниобия— NbSi_2 (рис. 1, сн. 2). Поверхность образца при этом не претерпевает существенных изменений (рис. 1, сн. 3). При более продолжительном реагировании ($t > t_*$) наблюдается также накопление свободного кремния на поверхности (рис. 1, сн. 4, 5). Вследствие поэтапного образования NbSi_2 и свободного кремния процесс протекает в две кинетические стадии (не учитывая переходную область формирования слоя сплошного кремния $t_* < t < t_{**}$). Существование первой стадии ($t < t_*$) обусловлено тем, что образовавшийся вследствие гетерогенного пиролиза силана кремний полностью проникает в металл и образует дисилицид ниобия. Пиролиз газа при этом протекает на неизменной поверхности фазы NbSi_2 и описывается линейным законом.

При $t > t_{**}$ пиролиз силана протекает уже на поверхности кремниевого слоя, причем следует отметить, что скорости пиролиза силана на поверхности NbSi_2 и кремния достаточно близки.

Образования других силицидных фаз ниобия и, в частности, $NbSi_3$ в условиях проведения настоящих исследований (и вплоть до парциального давления силана 0,1 торр) не установлено.



Рис. 1. Электронно-микроскопические микрофотографии поверхности (см 1, 3, 5, 6) и поперечного сечения (см 2, 4, 7) ниобиевых нитей после взаимодействия с SiH_4 при $P_{SiH_4} = 4 \text{ торр}$: 1. исходная нить, 2. $T = 1200^\circ$, $t = 25 \text{ с}$; 3. $T = 1200^\circ$, $t = 60 \text{ с}$; 4. $T = 1200^\circ$, $t = 60 \text{ с}$; 5. $T = 1200^\circ$, $t = 60 \text{ с}$; 6. $T = 1420^\circ$, $t = 90 \text{ с}$; 7. $T = 1420^\circ$, $t = 90 \text{ с}$. На фотографиях обозначены: 1 — Nb, 2 — $NbSi_3$, 3 — Si, 4 — матрица шльфа из эпоксидной смолы.

Электронно-микроскопические исследования поверхности образцов на различных этапах развития процесса показали, что закономерности формирования кремниевого слоя зависят как от температуры нити и давления газа, так и от состояния поверхности образца. При низких давлениях формирование кремниевого слоя растянуто во времени: осаждение свободного кремния на поверхности начинается в виде отдельных зерен и в основном на дефектных местах поверхности. Со временем происходит увеличение размера этих зерен и одновременное образование новых. В итоге они сливаются и формируют единый — сплошной слой кремния. Однако отдельные, небольшие участки поверхности при этом все же могут оставаться свободными от кремния. При более высоких давлениях ($P_{SiH_4} > 2 \text{ торр}$) происходит быстрое образование множества мелких островков кремния, размеры которых к моменту их слияния увеличиваются незначительно. Вследствие этого поверхность кремниевого слоя становится более гладкой, а начальная толщина сплошного слоя невелика. При низких температурах ($T < 1000^\circ$) и высоких давлениях ($P_{SiH_4} > 2 \text{ торр}$) образование свободного кремния на поверхности образца и формирование его сплош-

ного слоя наблюдаются практически с самого начала процесса. Вследствие этого взаимодействие ниобия с силаном в этих условиях протекает в одну кинетическую стадию при пиролизе газа на поверхности кремния и описывается линейным законом.

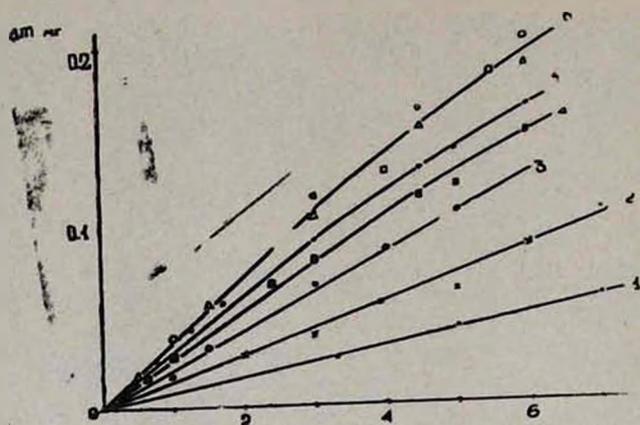


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия ниобия с силаном при $P=0,4$ торр: 1. $T=950$; 2. 1000; 3. 1100; 4. 1200; 5. 1420; 6. 1520—1770° (Δ — 1520, \circ — 1650, \square — 1770°).

С повышением температуры и давления скорость пиролиза силана увеличивается незначительно. Причем, при относительно низких температурах ($T < 1100^\circ$) скорость пиролиза силана практически не зависит от давления, и лишь при более высоких температурах наблюдается слабая зависимость. На основе кинетических кривых рис. 2 определены значения скоростей пиролиза силана на поверхности дихлорида ниобия на начальной—линейной стадии (табл.).

Таблица
Кинетические параметры взаимодействия ниобия с силаном

$T, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{раз}} \cdot 10^5, \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$	$V_2^* \cdot 10^3, \text{ мкм/с}$	$V_1^* \cdot 10^3, \text{ мкм/с}$
950	1,7	1,2	150
1000	2,9	1,7	280
1100	4,3	5	420
1.00	6,0	14,3	670
1420	7,2	—	800
1520—1770	7,8	—	870

* — скорость взаимодействия $\text{Nb} + \text{SiH}_4$.

** — скорость взаимодействия $\text{Nb} + \text{тв. Si}$.

Сопоставление полученных результатов с результатами работы [6] показывает, что скорости пиролиза силана на поверхности NbSi_2 и TaSi_2 отличаются незначительно и близки к скоростям пиролиза SiH_4 на поверхности кремния.

Температурная зависимость скорости пиролиза силана на поверхности фазы NbSi_2 ($V_{\text{раз.}}$) приведена на рис. 3. Из рис. 2 и 3 видно, что скорость пиролиза силана на поверхности NbSi_2 при $T > 1200^\circ$ практически не зависит от температуры. Аналогичная зависимость наблюдалась и в работе [7] для скорости гетерогенного пиролиза силана на поверхности кремния при $T > 1000^\circ$.

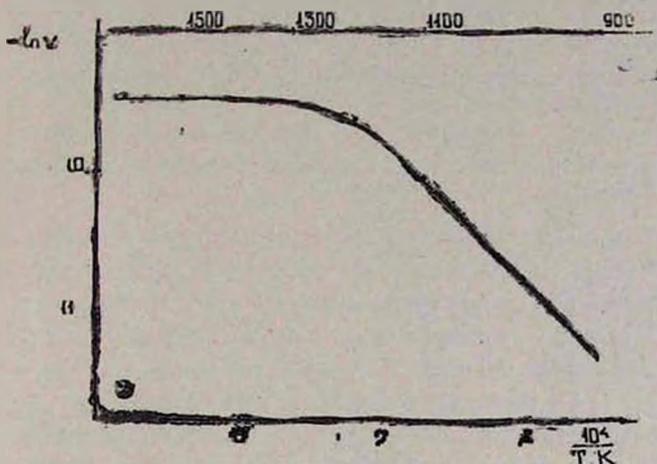


Рис. 3. Температурная зависимость скорости пиролиза силана на поверхности NbSi_2 .

Для температурного интервала $T = 950 - 1200^\circ$ получено следующее выражение:

$$V_{\text{раз.}} = 6,65 \cdot 10^{-2} \exp(-20000/RT), \text{ г/см}^2 \cdot \text{с.}$$

Так как при $t < t_*$ единственным продуктом взаимодействия является NbSi_2 , то скорость его роста однозначно определяется скоростью пиролиза газа на его поверхности и также описывается линейным законом—кинетический режим роста силицидного слоя (рис. 4). Ввиду небольших размеров значения толщины слоя NbSi_2 уточнены и скорректированы исходя из привеса образцов.

Следует отметить, что при силицировании ниобия в парах кремния для начальной—линейной стадии процесса в температурном интервале $T = 1200 - 1350^\circ$ получено $E = 13$ ккаль/моль [3], что, по мнению авторов, определяется в основном температурными зависимостями равновесной поверхностной концентрации кремния и константами скорости гетерогенных химических реакций, протекающих на межфазных границах.

После формирования сплошного кремниевого слоя на поверхности нити скорость роста слоя NbSi_2 значительно уменьшается, хотя скорости пиролиза силана на поверхности NbSi_2 и кремния практически одинаковы.

Для детального исследования этого явления часть ниобиевых образцов предварительно покрывалась сплошным слоем кремния и далее без извлечения из реакционной ячейки нагревалась в инертной среде или при пониженном давлении силана ($P < 0,2$ торр). Результаты этих

опытов (табл.) показали, что при этом скорость роста силицидного слоя (V_2) на 1—2 порядка меньше скорости силицирования из газовой фазы (V_1). Это обусловлено тем, что при наличии слоя свободного кремния на поверхности происходит смена механизма взаимодействия. А именно, если при $t < t_0$ имеет место взаимодействие по механизму ТВ.+ГАЗ, то при наличии свободного кремния на поверхности прекращается прямой доступ газа к поверхности металла и имеет место взаимодействие по механизму ТВ.+ТВ., при котором существенно уменьшается скорость подачи кремния к поверхности $NbSi_2$. В этих условиях реализуются более низкие скорости силицирования.

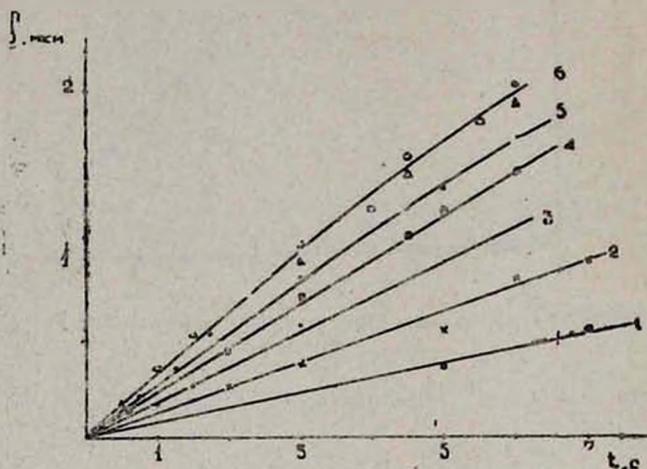


Рис. 4 Кинетические кривые роста слоя $NbSi_2$ при $P = 0,4 \text{ мм рт.ст.}$:
1. $T = 950$, 2. 1010, 3. 1100, 4. 1200, 5. 1420, 6. 1520—17,0 (Δ — 1520, \circ — 1650, \square — 1770°).

Все изложенное имеет место при $T < T_{\text{пл. Si}}$. При $T > T_{\text{пл. Si}}$ ($T > 1420^\circ$) на начальных этапах процесса, когда еще нет отжожения избытка жидкого кремния на поверхности образца, взаимодействие протекает, как и в случае $T < T_{\text{пл. Si}}$, по механизму ТВ.+газ, а кинетика силицирования описывается линейным законом. При длительном же реагировании на поверхности образца появляется избыток кремния и дальнейшее взаимодействие продолжается по механизму ТВ.+жидк. В данном случае также образуется только фаза $NbSi_2$, которая после появления избытка жидкого кремния на поверхности образца начинает растворяться в ней с образованием эвтектического расплава $NbSi_2$ —Si. Этот процесс продолжается до тех пор, пока последний не окажется насыщенным дисилицидом ниобия. При достижении этого состояния, с одной стороны, начинается рекристаллизация $NbSi_2$ из расплава в объеме (рис. 1, см. 6), а с другой—часть вновь образовавшейся $NbSi_2$ не переходит в расплав, а формирует сплошной слой (см. 7), тем самым блокируя поверхность металла от жидкой фазы. Дальнейшее взаимодействие продолжается уже по ме-

хализму реакционной диффузии, при котором кремний поступает из расплава, обеспечивая реализацию диффузионного режима силицирования. При взаимодействии в этом режиме также не установлено формирование других силицидных фаз ниобия, как это имеет место в случае силицирования молибдена в аналогичной ситуации [8].

Следует отметить, что процесс рекристаллизации фазы $NbSi_2$ из расплава в объеме может происходить наряду с насыщением расплава при температуре эксперимента, также и с охлаждением системы при прерывании опытов для проведения металлографических анализов. Однако формирование сплошного слоя $NbSi_2$ на границе раздела металл-расплав уже однозначно свидетельствует о том, что процесс рекристаллизации протекает также и при высокой температуре ($T > T_{на. Si}^*$).

Таким образом, установлено, что при реализации в условиях проведения настоящих исследований трех возможных схем взаимодействия (ТВ.+газ, тв.+тв., тв.+жидк.) и временах реагирования до нескольких минут, образуется только дисилицидная фаза $NbSi_2$, рост которой на начальных этапах взаимодействия протекает в кинетическом режиме и описывается линейным законом.

Наличие свободного кремния на поверхности нити по-разному влияет на скорость силицирования в зависимости от того $T < T_{на. Si}$ или $T > T_{на. Si}$. При $T < T_{на. Si}$ скорость силицирования существенно падает по сравнению с силицированием из газовой фазы, тогда как при $T > T_{на. Si}$ происходит смена механизма взаимодействия, а также формирование слоя фазы $NbSi_2$ путем рекристаллизации из эвтектического расплава.

ՆԻՈՐԻՈՒՄԻ ՍԻԼԻՑԻԴԱՑՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈԹՅՅՈՒՆՆԵՐԸ ՍԻԼԱՆԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա. Վ. ԴՆՐԱՂՅԱՆ, Հ. Ա. ՉԱՏԻՅԱՆ և Ս. Լ. ԿԱՌԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված են նիոբիումի սիլիցիդացման կինետիկական օրինաչափությունները նոսրացված սիլանի միջավայրում ($P_{SiH} = 0,2-2$ մմ սնդսյան) $T = 800-1800^\circ$ շերմաստիճանային տիրույթում: Պարզվել է, որ նշված պայմաններում փոխազդեցության արգասիք հանդիսացող միակ սիլիցիդային ֆազը դա $NbSi_2$ ֆազն է, որի շերտի աճը, մետաղի մակերևույթին ազատ սիլիցիումի բացակայության սլայմաններում, նկարագրվում է գծային օրենքով: Յուրյց է տրված, որ նշված ֆազի մակերևույթին սիլանի ջայքայման արագությունը $T > 1200^\circ$ տիրույթում գործնականում անկախ է շերմաստիճանից, իսկ ավելի ցածր շերմաստիճաններում (մինչև 950°) բնութագրվում է 20 կկալ/մալ ակտիվացման էներգիայով:

Մետաղի մակերևույթին ազատ պինդ սիլիցիումի առկայության դեպքում նիոբիումի սիլիցիդացման արագությունը 5-200 անգամ ղիշում է մետաղ+գազ փոխազդեցության դեպքում սիլիցիդացման արագությանը:

THE REGULARITIES OF NIOBIUM SILICONIZING IN SILANE MEDIUM

A. V. DABAGHIAN, H. A. CHATILIAN and S. L. KHARATIAN

Kinetic regularities of niobium siliconizing in medium of rarefied silane at $T=800-1800^{\circ}\text{C}$ and $P_{\text{SiH}_4} = 0,2-2 \text{ torr}$ have been studied. It has been shown that only NbSi_2 phase is formed and grown under the conditions pointed out. The growth of the latter in absence of free silicon excess on surface of the sample is described by the linear law. The rate heterogeneous pyrolysis on surface of the phase at $T > 1200^{\circ}\text{C}$ is practically independent on a temperature, and at lower temperatures (up to 960°C) is characterized by value of activation energy equal to 20 kcal/mol . In the presence of free silicon on surface of the sample at $T < T_{\text{meit}}^{\text{Si}}$, the rate of niobium siliconizing (interaction by solid + solid mechanism) is considerably lower (50–200 times) than that on interaction by solid + gas mechanism.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. Е., Глушко П. И., Дорохов В. И., Татаринцев Н. И., Полтавцев Н. С. — Высокотемпературные покрытия, М.—Л., Наука, 1967, с. 68.
2. Зарубина Е. Л., Лашко Н. Ф., Платонова А. Ф., Соколов А. Н. — Там же, с. 73.
3. Эмид В. И., Ковтун Н. В. — Защитные покрытия на металлах, 1978, вып. 12, с. 5.
4. Саркисян А. Р. — Самораспространяющийся высокотемпературный синтез силицидов переходных металлов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1980, с. 115.
5. Мерджанов А. Г., Григорьев Ю. М., Харатян С. Л., Машкинов Л. Б., Варданян Ж. С. — ФГВ, 1975, № 4, с. 563.
6. Харатян С. Л., Воскерчян Г. А., Асатрян К. В., Мерджанов А. Г. — Хим. физика, 1988, т. 7, № 12, с. 1713.
7. Азатян Т. С., Садян А. М., Харатян С. Л. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 45.
8. Харатян С. Л., Воскерчян Г. А., Мерджанов А. Г. — ДАН СССР, 1991, т. 316, № 2, с. 415.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1–2, стр. 10–17 (1992)

УДК 536.2(076.8)

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

В. П. ПЕТРОСЯН, С. П. ПОГОСЯН и А. В. ДЖАНБАРЯНЦ

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VI 1990

В работе рассматривается механизм теплопроводности вещества, находящегося в жидком и газообразном состояниях. Представлено уравнение состояния, приводящее к опытно наблюдаемым закономерностям изменения свойств реальных газов. Рис. 4, библиографических ссылок 5.

Природа процесса теплопроводности вещества мало изучена [1, 2]. Отсутствуют какие-либо аналитические выражения для коэффици-

диента теплопроводности жидкости, соответствующие экспериментально наблюдаемым закономерностям. Вместе с тем изучение характера связи параметров равновесных состояний реальных газов, когда в качестве независимых параметров выбраны давление и температура, затруднительно, т. к. такое уравнение должно было одновременно удовлетворять нескольким условиям. Установление механизма теплопроводности и природы связей параметров реальных систем позволило бы получить широкую информацию об исследуемом веществе. Указанные вопросы стали предметом исследований настоящей работы.

а) *Теплопроводность реальных молекулярных систем.* Теплопроводность связана с процессом передачи энергии. Последний определяется формой молекулярного движения. В жидкости молекула находится в некоторой потенциальной яме глубиной u , называемой энергией активации молекулы. Периодически молекула совершает переходы в новые равновесные положения за счет энергии, поступающей от среды [3]. Связь u с временем релаксации молекулы задается формулой Аррениуса [4]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{u}{kT}\right), \quad (1)$$

где τ_0 —постоянная, определяемая по опытным данным. При отсутствии внешних силовых воздействий направления переходов молекулы равновероятны.

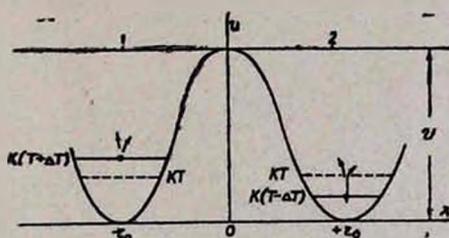


Рис. 1. Потенциальная кривая состояния молекулы жидкости при наличии градиента температуры (сплошные горизонтальные линии) и в его отсутствие (пунктиры).

Создание градиента температуры приводит к различию вероятностей перехода молекулы из состояния 1 в 2 и наоборот, отнесенные к единице времени (рис. 1). Вероятности таких переходов определяются равенством [3].

$$\omega_{(2,1)} = \frac{1}{6} \nu \exp\left[-\frac{u}{k(T \mp \Delta T)}\right] = \frac{1}{6} \nu \exp\left[-\frac{u}{kT} \cdot \frac{1}{1 \pm \frac{\Delta T}{T}}\right],$$

где ν —частота колебания молекулы в равновесном положении.

Разложим последнее выражение в ряд и, учитывая, что $\Delta T \ll T$, ограничимся первыми двумя членами ряда:

$$w_{1,2} = w_0 \left(1 \pm \frac{u}{kT} \cdot \frac{\Delta T}{T} \right),$$

где w_0 связана с τ и определяется равенством:

$$w_0 = \frac{1}{6} \nu \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) = \frac{1}{2\tau}. \quad (1)$$

Скорость направленного поступательного движения молекулы можно описать следующим образом:

$$V = 2r_0(w_{1,1} - w_{2,1}) = 2r_0 \cdot 2w_0 \frac{u}{kT^2} \Delta T \quad (3)$$

или

$$V = \frac{2r_0}{\tau} \cdot \frac{u}{kT^2} \Delta T. \quad (4)$$

Здесь r_0 показывает линейные размеры молекулы.

С каждым переходом молекула переносит энергию u , поэтому поток энергии выражается следующим образом:

$$I_Q = \nu u V = \frac{2r_0^2 n}{\tau} \cdot \frac{u}{kT^2} \Delta T, \quad (5)$$

где n — объемная плотность числа молекул системы.

Величину ΔT можно представить в виде:

$$\Delta T = -r_0 \frac{\partial T}{\partial x},$$

тогда получим:

$$I_Q = -\frac{2r_0^2 nk}{\tau} \left(\frac{u}{kT}\right)^2 \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (6)$$

По закону Фурье величина I_Q связана с $\partial T/\partial x$ условием:

$$I_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x},$$

где κ — коэффициент теплопроводности. Сравнивая два последних равенства, получим:

$$\kappa = \frac{2r_0^2 nk}{\tau} \left(\frac{u}{kT}\right)^2$$

или

$$\kappa = A \left(\frac{u}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right), \quad (7)$$

где A определяется равенством:

$$A = \frac{2r_0^2 nk}{\tau}. \quad (8)$$

Из полученного для κ выражения следует, что κ проходит через максимум при некоторой температуре T_m и при выполнении условия:

$$\frac{u}{kT_m} = 2, \quad (9)$$

тогда

$$u = 2kT_m, \quad (10)$$

т. е. по температуре максимума кривой зависимости κ от T можно найти величину энергии активации молекулы u .

На рис. 2 приведены данные для метана [5]. Характер температурного изменения κ метана соответствует формуле (7). Постоянная A может быть найдена из условия:

$$A = \frac{e^2}{4} x_m, \quad (11)$$

где x_m — максимальное значение κ . Сплошная кривая рис. 2 является расчетной. Как видно из этого рисунка, она находится в соответствии с опытными данными.

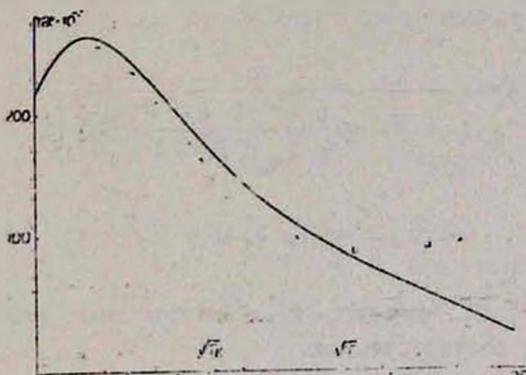


Рис. 2. Расчетная кривая температурного изменения коэффициента теплопроводности метана. Опытные данные представлены точками [5].

Расхождение опытных данных с расчетной кривой, наблюдаемое в области высоких температур, связано с переходом вещества в новое (газообразное) состояние с вступлением в действие нового механизма теплопроводности. Для его изучения находим разность опытных и расчетных величин κ . Эта разность, обозначенная через κ_u , показана на рис. 3.

Полагая, что κ_u определяется механизмом теплопроводности, соответствующим идеальному газу, находим:

$$\kappa_u = a(T) \sqrt{T}, \quad (12)$$

где $a(T)$ — коэффициент, зависящий от температуры образца. Его изменение с температурой газа определяется изменением степени свободы поступательного движения молекул газа. При некоторой температуре T_1 эта величина обращается в нуль, т. е. рассматриваемый

механизм выключается. Система переходит в конденсированное состояние при ее охлаждении ниже T_1 . Выше другой температуры T_2 вступает в действие только этот механизм. Поэтому при $T \geq T_2$ коэффициент $a(T)$ должен принять постоянное значение, равное некоторому a_0 .

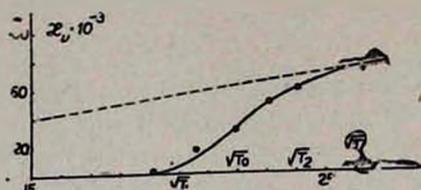


Рис. 3. Расчетная кривая зависимости x_u от температуры газа. Опытные данные расставлены точками [5].

На рис. 3 пунктиром указано изменение x_u с температурой вещества, если бы действовал только механизм теплопроводности идеального газа. По этому графику можно оценить величину a_0 . Она оказалась равной 2,8.

Характер указанного изменения величины $a(T)$ можно задать следующим эмпирическим соотношением:

$$a(T) = \frac{a_0}{1 + \exp \left[-\frac{4(\sqrt{T} - \sqrt{T_0})}{\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}} \right]}, \quad (13)$$

где

$$\sqrt{T_0} = \frac{1}{2}(\sqrt{T_1} + \sqrt{T_2}). \quad (14)$$

Значения $\sqrt{T_1}$ и $\sqrt{T_2}$, определенные по опытным данным, оказались равными 20 и 24, соответственно.

Коэффициент x_u может быть оценен из выражения

$$x_u = \frac{a_0 \sqrt{T}}{1 + \exp \left[-\frac{4(\sqrt{T} - \sqrt{T_0})}{\sqrt{T} - \sqrt{T_1}} \right]}. \quad (15)$$

Расчитывая x_u по полученным параметрам, можно построить кривую зависимости x_u от T . Такая кривая показана сплошной линией на рис. 3. Как видно из этого рисунка, между расчетной кривой и опытными данными существует удовлетворительное согласие.

б) *Калорическое уравнение состояния реального газа.* Между термическим и калорическим уравнениями состояния молекулярной системы должно быть определенное согласие. Это обстоятельство зачастую не соблюдается. Так, по уравнению Ван-дер-Ваальса получается, что теплоемкость C_v реального газа равна теплоемкости идеального газа. Известно, что последняя принимает постоянное значение. Теплоемкость же реального газа оказывается функцией его температуры и объема.

Обычно на практике измеряется C_p . Поэтому необходимо составить такое термическое уравнение состояния реального газа, при котором получались бы экспериментально наблюдаемые закономерности изменения величины C_p . Опыт показывает, что для всех газов C_p в зависимости от T проходит через минимум, а в зависимости от давления—через максимум. Эти требования удовлетворяет уравнение:

$$U = \frac{RT}{p} - \frac{A}{T^2} p + \frac{B}{T} p^2. \quad (16)$$

где A и B —некоторые параметры, определяемые по опытным данным. Это уравнение удобно тем, что включает только два параметра.

Величину C_p можно найти с помощью известного из термодинамики соотношения:

$$C_p = C_{p,0} - \int T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp, \quad (17)$$

где $C_{p,0}$ —теплоемкость, соответствующая идеальному газу, когда $p \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$.

Из двух последних равенств можно найти:

$$C_p = C_{p,0} + \frac{3A}{T^3} p^2 - \frac{2B}{3T^2} p^3 \quad (18)$$

Для данных A и B по этому уравнению можно получить минимум температурной зависимости C_p и максимум зависимости C_p от давления газа p .

Оценку параметров уравнения (18) можно произвести, принимая за основу определенные опытные данные. Если выбрать данные по C_p от p при данной температуре газа T_0 , то для параметров A и B уравнения (18) получатся выражения:

$$A = \frac{T_0^3}{p_m^2} (C_{p,m} - C_{p,0}) \quad (19)$$

и

$$B = \frac{3T_0^2}{p_m^3} (C_{p,m} - C_{p,0}), \quad (20)$$

где $C_{p,m}$ —величина C_p при $p = p_m$. Равенство (18) в этом случае примет вид:

$$C_p = C_{p,0} + (C_{p,m} - C_{p,0}) \left(\frac{3\theta^3}{\theta^3} - \frac{2\pi^3}{\theta^2} \right), \quad (21)$$

где

$$\theta = \frac{T}{T_0} \quad \text{и} \quad \pi = \frac{p}{p_m}.$$

Теплоемкость $C_{p,0}$ можно определить как значение C_p , полученное при наиболее высокой температуре.

По известным $C_{p,m}$ и ρ_m и при заданной температуре газа T_0 можно построить кривую изменения C_p от «р». Такая кривая приведена на рис. 4, а точками расставлены экспериментальные значения для газа метана [5]. Сравнение показывает, что между расчетными и опытными значениями C_p существует удовлетворительное согласие.

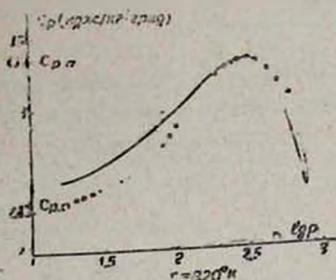


Рис. 4. Кривая зависимости теплоемкости C_p от давления при температуре 320 К. Опытные данные соответствуют метану [5].

Полученное уравнение реального газа позволяет оценить энтальпию системы, пользуясь условием:

$$H = H_0 + \int C_p dT,$$

где

$$H_0 = C_{p,0} T.$$

Расчет показывает, что

$$H = C_{p,0} T + (C_{p,m} - C_{p,0}) T_0 \left(-\frac{3\pi^2}{2\theta^2} + \frac{2\pi^2}{\theta} \right). \quad (22)$$

Таким образом, приведенный метод дает возможность проведения полного анализа изменения свойств газа, а также функций его состояния для разных внешних условий (давления и температуры). В частности, по выражению (22) видно, что второе слагаемое, ответственное за межмолекулярное взаимодействие исследуемой системы, должно обладать минимумом. Подобным же образом исследуются и остальные параметры газа.

ԻՐԱՎԱՆ ՄՈՒԿԱՌԱՅԻՆ ՀԱՄԱՎԱՐԳԵՐԻ ԶԵՐՄԵՀԱՂԱՐԳԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՎ ՎԻՃԱԿԻ ԿԱՌՍՎԱՐՈՒՄԸ

Վ. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս. Գ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ Լ Ա. Վ. ԶԱՆԲԱՐՅԱՆՑ

Աշխատանքում դիտարկվում են նյութի հեղուկ և գազանման վիճակների շերտահաղորդականության մեխանիզմները: Ստացված օրինաչափությունների համադրումը փորձի արդյունքների հետ ցույց է տալիս բավարար համապատասխանություն նրանց միջև:

The mechanisms of the heat conductivity of liquid and gaseous conditions of the substance are examined in the (report) work. The comparison of the obtained regularities with the experiment has shown the satisfactory agreement between them.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шпильрайн Э. Э., Кассельман П. М. — Основы теории теллофизических свойств вещества. М., Энергия, 1977.
2. Рид Р., Шерауд Т. — Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971.
3. Френкель Я. И. — Кипетическая теория жидкостей. М.—Л., Изд. АН СССР, 1945.
4. Глестон С., Лейднер К., Эйринг Г. — Теория абсолютных скоростей реакций. М., ГИИЛ, 1948.
5. Варгафтик Н. Е. — Справочник по теллофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Наука, 1972.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 17—20 (1992)

УДК 66.095.253—541.124

КИНЕТИКА АЛКИЛИРОВАНИЯ ХИНОЛИНА 1,3-ДИХЛОРБУТЕНОМ-2 И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОГО 3-ХЛОРБУТЕН-2-ИЛХИНОЛИНИЯ

Г. П. МАЦОЯН, Ф. Х. СИГРЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 14 VI 1990

Исследована реакция алкилирования хинолина 1,3-дихлорбутеном-2 в водной среде в присутствии моноiodистой меди. Изучены кинетические закономерности при изменении соотношения исходных веществ, концентрации моноiodистой меди и температуры реакции. Определены оптимальные условия получения хлористого 3-хлорбутен-2-илхинолиния.

Рис. 3, библи. ссылок 3.

Ранее нами была изучена кинетика реакции алкилирования хинолина 1,4-дихлорбутеном-2 [1]. Установлены кинетические закономерности этой реакции и определены оптимальные условия получения монозамещенной соли. Целью настоящей работы является изучение кинетики алкилирования хинолина 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии йодистой меди для определения оптимальных условий получения хлористого 3-хлорбутен-2-илхинолиния, являющимся эффективным ингибитором кислотной коррозии [2].

Экспериментальная часть

Кинетика реакции изучалась методом хроматографического определения концентрации компонентов реакции во времени [3].



В 0,5 л колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали расчетные количества водного раствора монохлористой меди и хинолина. При постоянном перемешивании нагревали до выбранной температуры, затем постепенно добавляли 1,3-дихлорбутен-2. После подачи дихлорбутена через каждые полчаса, не останавливая мешалку, брали пробу, взвешивали и экстрагировали определенным количеством додекана. Додекановый экстракт подвергали ГЖХ анализу. Анализ осуществляли на хроматографе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности и цифровым автоматическим интегратором «U-02». Для разделения компонентов использовали стандартные колонки с сорбентом парахром-1 (с размерами зёрен 0,16—0,25 мм) с нанесенными фазами ПЭГА (2%) и твин-60 (0,5%). Температура термостата колонок изменялась по программе $90 \pm 4^\circ/\text{мин}$. Газ-носитель—гелий (68 мл/мин). По данным ГЖХ анализа экстракта определены изменения концентраций компонентов в ходе реакций, по которым рассчитаны конверсия дихлорбутена, селективность и выходы хлористого 3-хлорбутен-2-илхинолиния и 3-хлорбутен-2-ола по формулам:

$$X_d = (G_d - C_d G_{см}) / G_d \quad (1)$$

$$V = (G_x - C_x G_{см}) / M_x \quad (2)$$

$$\Phi = M_d (G_x - C_x G_{см}) / M_x G_d \quad (3)$$

где M_x , M_d — соответственно молекулярные массы хинолина и дихлорбутена; $G_{см}$ — количество реакционной смеси, определяемое по формуле:

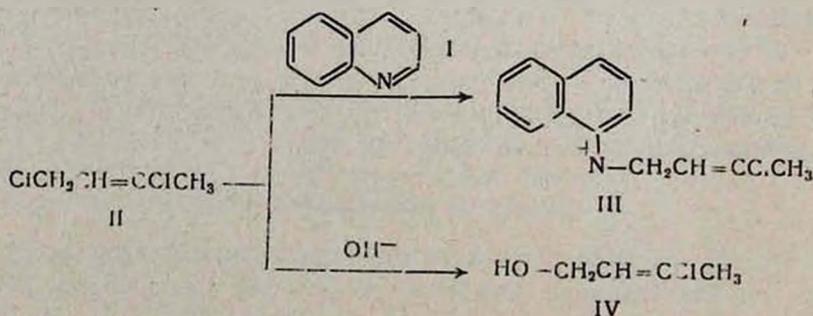
$$G_{см} = (G_d K_d - G_x K_x) / (C_d K_d + C_o K_o + C_x K_x) \quad (4)$$

где G_d , G_x — соответственно взятые количества дихлорбутена и хинолина; C_d , C_o , C_x — концентрационные доли соответственно дихлорбутена, хлорбутенола, хинолина; K_d , K_o , K_x — постоянные, учитывающие молекулярные массы и стехиометрические коэффициенты и соответственно равные $K_d = 13,8$; $K_o = 16,19$; $K_x = 13,3$.

Опыты заканчивали после достижения конверсии дихлорбутена 95%.

Результаты и их обсуждение

Следовало ожидать, что при взаимодействии хинолина (I) с 1,3-дихлорбутеном-2 (II) в водной среде наряду с продуктом алкилирования III образуется продукт гидролиза—3-хлорбутен-2-ол-1 (IV). Образующийся во время последней реакции хлористый водород присоединяется к I с образованием соответствующей соли.



Проведением серии опытов нам удалось определить условия, при которых выход III достигает 94,1%. Опыты проводились при температурах 50—90°. Мольное соотношение I к II изменялось от 0,5—2 до 1, концентрация моноiodистой меди от 0 до 0,8%. Результаты опытов приведены на рис. 1—3.

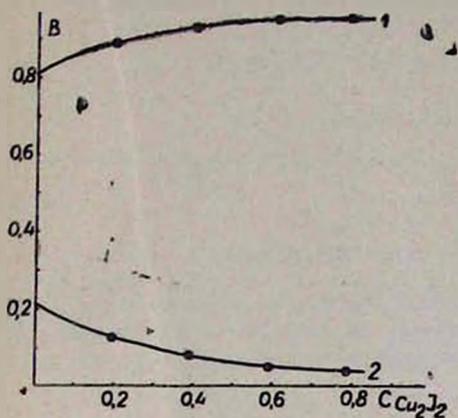


Рис. 1. Зависимость выходов хлористого 3-хлор-2-бутенилхинолина (1) и 3-хлор-2-бутен-1-ола (2) от концентрации моноiodистой меди при $T=90^\circ$ и соотношении реагентов 1:1.

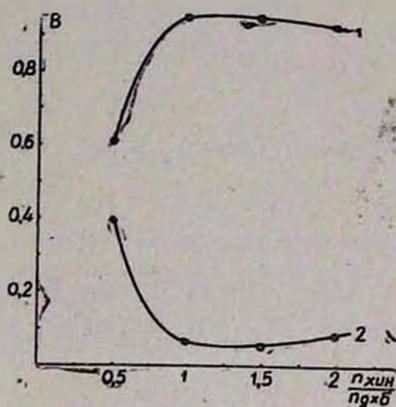


Рис. 2. Зависимость выходов хлористого 3-хлорбутен-2-илхинолина (1) и 3-хлор-2-бутен-1-ола (2) от соотношения реагентов при $T=90^\circ$ и концентрации моноiodистой меди 0,5%.

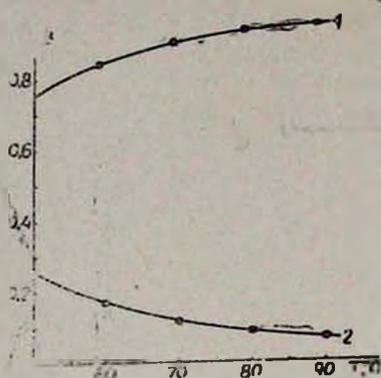
На рис. 1 представлена зависимость выходов III и IV от концентрации моноiodистой меди. Целью использования моноiodистой меди является увеличение выхода целевого продукта, а также уменьшение продолжительности реакции. С увеличением концентрации моноiodистой меди до 0,8% выход III возрастает, но при этом часть моноiodистой меди выпадает в осадок, что технологически нецелесообразно. Поэтому концентрацию моноiodистой меди снизили до 0,5%, при этом выход III снизился незначительно—от 95 до 94,1%. Выход же IV практически не изменился.

На рис. 2 представлена зависимость выходов III и IV от соотношения реагентов. Как видно из рис. 2, максимального выхода III достигает при эквимольном соотношении реагентов. При двукратном избытке II резко возрастает выход IV до 40,2%. При двукратном избытке I наблюдается незначительное повышение выхода IV до 8%.

На рис. 3 представлена зависимость выходов III и IV от температуры реакции. Максимальный выход III достигается при температуре 90°. Продолжительность реакции при этом составила 4 ч. С понижением температуры реакции до 50° продолжительность реакции увеличивается до 8 ч. С повышением температуры выше 90° наблюдается разложение III.

Таким образом, оптимальный выход III (94,1%) достигается при температуре синтеза 90°, эквимольном соотношении реагентов и концентрации iodистой меди, равной 0,5% относительно веса хинолина и дихлорбутена. Это достигается тем, что в выбранной си-

стеме иодистая медь приводит к увеличению отношения скоростей алкилирование/гидролиз.



Լից 3 ԶաՎիճԻճԻճԻ ԵՎՈՒԾՈՒՄ ԽԼՈՐԻՍՏՈՒ 3-ԽԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-ԻԼԽԻՆՈԼԻՆԻ (1) և 3-ԽԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆ-Ի ՕԼԻ (2) ՕՒ ԹԵՄՊԵՐԱՏՈՒՐԱ ՐԵԱԿՑԻՅԱՆ ԿՈՆԿԵՆՏՐԱՑԻՅԱՆ ՄՈՆՈԻՍԿՈՒՄ ԵՎ ԵՐՈՒՄՈՒՄ ԵՎ ԵՐՈՒՄՈՒՄ 1 : 1.

ԽԻՆՈԼԻՆԻ 1,3-ԴԻԺԼՈՐ 2-ՔՈՒՏԵՆՆՈՎ ԱԼԿԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ ԵՎ ՔԼՈՐԱՑԻՆ 3-ՔԼՈՐՐՈՒՏԵՆ-2-ԻԼԽԻՆՈԼԻՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՑՄԱՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ, Ֆ. Խ. ՏՆԳՐԻԱՆ և Կ. Ծ. ԹԱՄԱԶԻԱՆ

Հետազոտված է խինոլինի 1,3-դիքլոր-2-բուտենով ալկիլացման կինետիկան միավալենտ պղնձի յոդիտի ներկայությամբ ջրային միջավայրում: Ստուգված են կինետիկ օրինաչափությունները ռեակցիայի տարման տարբեր ջերմաստիճաններում, ելանյութերի հարաբերության և պղնձի յոդիտի կոնցենտրացիաների փոփոխման դեպքում: Որոշված են քլորային 3-քլոր-2-բուտենիլխինոլին ստացման օպտիմալ պայմանները:

KINETICS OF QUINOLINE ALKYLATION REACTION BY 1,3-DICHLORO-2-BUTENE AND DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR THE PRODUCTION OF THE CHLORIDE 3-CHLORO-2-BUTENYLQUINOLINE

G. P. MATSOYAN, F. Kh. SNGRIAN and K. Tz. TAHMAZIAN

The quinoline alkylation reaction by 1,3-dichloro-2-butene has been studied at presence of monodine copper salt in water. The kinetics of this reaction has been investigated at the changing molar ratio of reagents, temperature and monodine copper concentration. The optimal conditions has been determined for the production of the chloride 3-chloro-2-butenylquinoline with higher yield.

Լ Ի Տ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Փ. Խ. Տերյան, Գ. Ս. Մաթոյան, Կ. Ս. Թաթմազյան — Արմ. քիմ. թ., 1990, տ. 43, № 7, № 7, ս. 222
2. ՕրոշոՒ Օ ՆԻՐ ԵՐՍԻ, 1984, № ցոՒ ՐԵԵԻՍՏ, 01830049826.
3. Ա. Ա. Զոխովսկի — ՐուկովոՒՒՄ ՍՈ ԶՈՎՈՅ ԽՐՈՄԱՏՈԳՐԱՓԻԱ, Մ., ՄԻՐ, 1969, ս. 292.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА МЕТАЛЛИЧЕСКИМ МАГНИЕМ

А. Р. ТОРОСЯН и Н. Г. ДАНИЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 IX 1991

Исследовано влияние механической обработки (МО) на процесс термического восстановления сульфида молибдена металлическим магнием. Установлено, что в процессе МО образуется порошок со слоистой структурой, которая позволяет значительно снизить температуру восстановления молибдена. Показано, что продукты реакции образуются в аморфном состоянии.

Рис. 4, библиографические ссылки 7.

Ранее было показано [1], что совместная интенсивная механическая обработка (МО) сульфида молибдена с металлическим магнием в вибрационной мельнице может приводить к восстановлению молибдена из его соединений более активным металлом. Кроме того, наблюдалось значительное понижение температуры воспламенения и скорости горения этой реакции в результате механического сплавления [2]. Все эти факты указывают на то, что в процессе механической обработки смеси MoS_2 с Mg на начальной стадии образуется микрогетерогенная структура, в которой исходные компоненты перемешаны на уровне, близком к атомарному [3, 4]. Наличие микрогетерогенной (слоистой) структуры в смесях сильно влияет на их реакционную способность, скорость диффузии, позволяет получать аморфные сплавы из различных металлов [5, 6], и поэтому их исследование представляет важное теоретическое и практическое значение.

Одним из наиболее удобных методов изучения кинетики химических процессов, протекающих в тонких слоях, является измерение электрического сопротивления. Так, с помощью этого метода была изучена кинетика твердофазной реакции аморфизации в системе Ni-Zr , протекающей при температуре от 200 до 400° [7]. Была определена величина скорости диффузии никеля в цирконий, которая значительно превышала обычные значения скорости диффузии в твердых телах ($D_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

Целью настоящей работы было изучение влияния МО на процесс термического восстановления сульфида молибдена, в том числе с помощью измерения электрического сопротивления.

Стехиометрическая смесь MoS_2 с Mg в количестве 5 г и с размерами частиц в интервале 100—400 мкм засыпалась в барабан вибрационной мельницы объемом 200 мл, заполненный на 2/3 объема стальными шарами диаметром 8 мм. Следует отметить, что скорость

реакции при МО в этом интервале не зависит от размера частиц [2]. Механическая обработка смеси проводилась при амплитуде 4 мм и частоте колебания 25 Гц, в течение 12—14 мин. Более длительная МО смеси приводила к мощному взрыву в барабане мельницы. Для проведения электрофизических измерений порошок прессовался в таблетки диаметром 6 мм при различных давлениях. Измерения сопротивления проводились с помощью цифрового омметра «Щ-300» в интервале температур от 20 до 250°. Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре «ДРОН-3» с Cu-(K α) излучением. Дериватограммы снимались на приборе «Q-1000» со скоростью нагрева 10 град/мин в среде кислорода воздуха.

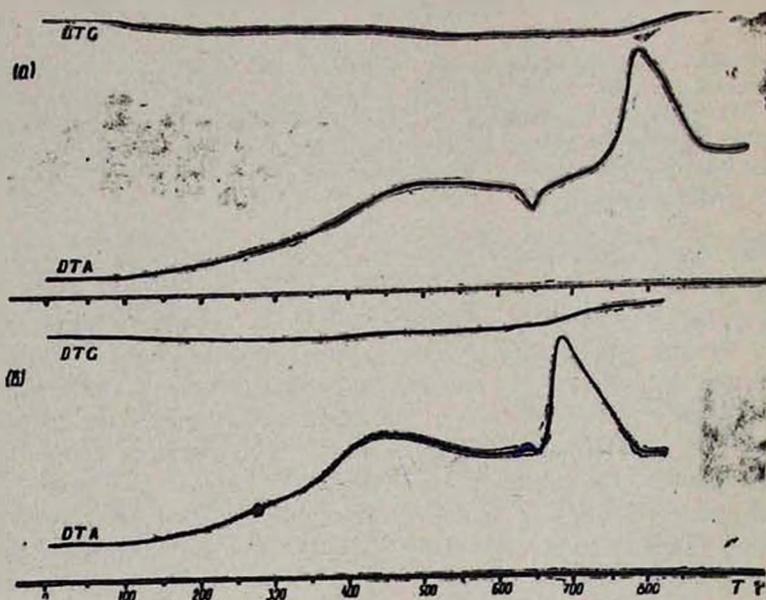
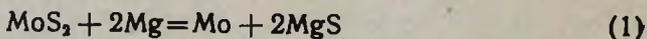


Рис. 1. Дериватограммы стехиометрической смеси $\text{MoS}_2\text{—Mg}$: (а) — исходная смесь, (б) — смесь после механической обработки.

Данные дериватографических исследований приведены на рис. 1. Сравнение дериватограмм, полученных для исходной (а) и механически обработанной смеси (б) $\text{MoS}_2\text{—Mg}$, показывает, что после МО на дериватограмме исчезает пик плавления магния. Последний ярко выражен для исходной смеси при 650°. Отсутствие пика плавления Mg указывает на то, что в результате МО и последующего нагрева порошка металлический магний подвергается химическим превращениям при весьма низких температурах (до 650°). Было установлено, что магний вступает в реакцию восстановления молибдена из его сульфида:



В противном случае невозможно объяснить возникновение мощного экзотермического пика на дериватограмме (б) в области 710°, поскольку этот процесс сопровождается увеличением массы образца, т. е. является следствием окисления металла, содержащегося в смеси.

Кроме того, длительная выдержка механически обработанной смеси $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ при температуре $250\text{--}300^\circ$ в среде азота приводит к резкому уменьшению интенсивности пиков MoS_2 и Mg на рентгенограмме (рис. 2), что должно наблюдаться лишь при протекании реакции (1). Образующиеся продукты имеют аморфную структуру, поэтому их наличие на рентгенограмме не проявляется. Из этих данных следует, что МО смеси $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ позволяет значительно снизить температуру восстановления MoS_2 металлическим магнием, причем продукты реакции образуются в аморфном состоянии.

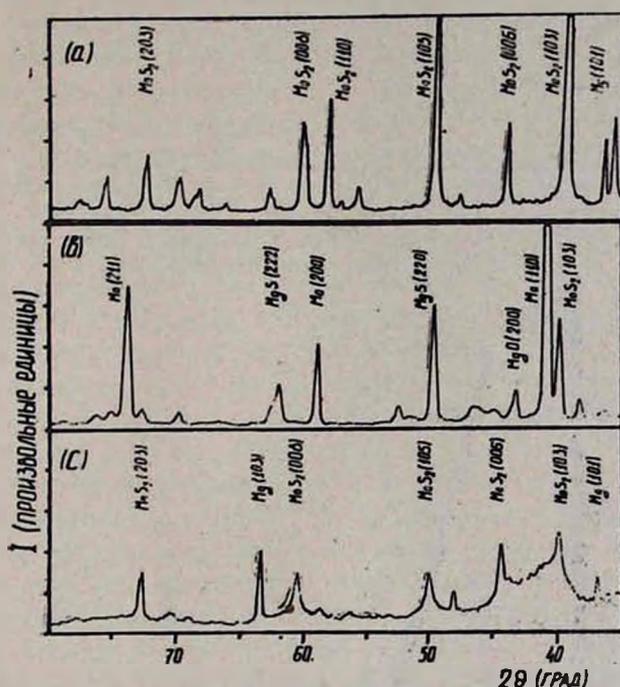


Рис. 2. Рентгенограммы стехиометрической смеси $\text{MoS}_2\text{-Mg}$: (а) исходная смесь, (б) — смесь после взрыва (с) — механически обработанная смесь после нагрева до 400° .

Для того, чтобы выяснить причины изменения химической активности смеси $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ в результате МО, были проведены электрофизические измерения таблеток, приготовленных из исследуемых порошков.

На рис. 3 показана зависимость удельного сопротивления таблеток (ρ) от давления их прессования ($P_{\text{пресс}}$). Видно, что до 1 МПа величина ρ сильно зависит от $P_{\text{пресс}}$, причем чем выше значение $P_{\text{пресс}}$, тем ниже сопротивление образца. Такое изменение ρ обусловлено увеличением плотности таблетки в результате ее прессования. При $P_{\text{пресс}} \geq 1,0 \text{ ГПа}$ сопротивление таблеток практически не изменяется, т. е. плотность таблетки достигает максимального значения, и поэтому все дальнейшие электрофизические измерения проводились нами на таблетках, прессованных при $P_{\text{пресс}} = 1,0 \text{ ГПа}$.

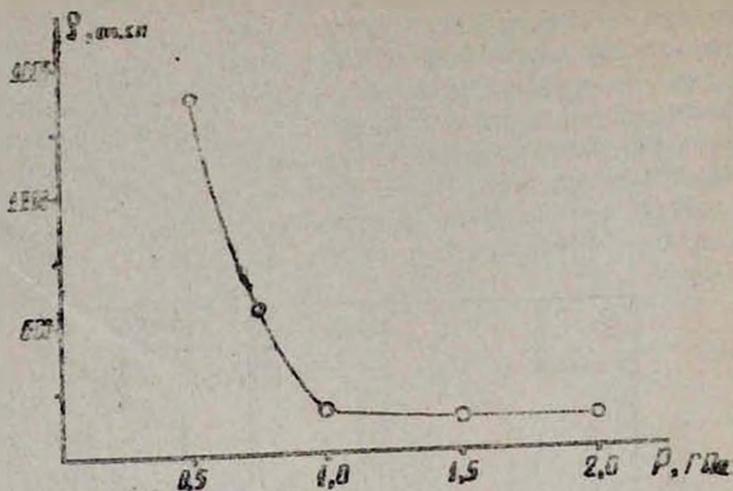


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления (ρ) таблеток смеси $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ от давления и прессования.

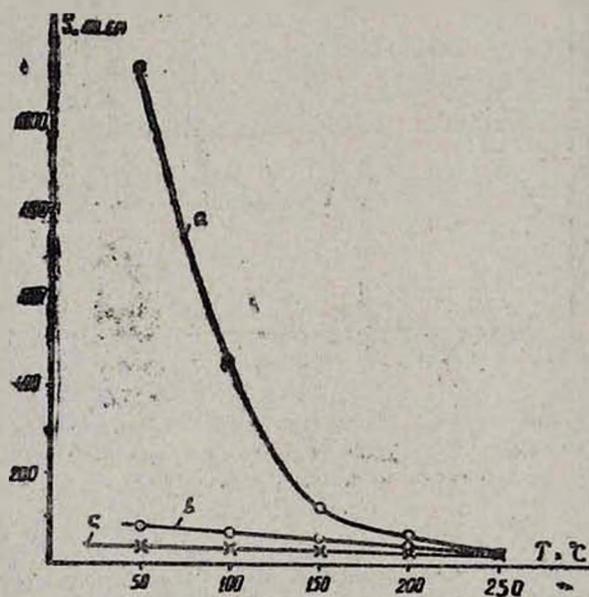


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления (ρ) таблеток смеси $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ от температуры (T), °C: (а) механически обработанная смесь; (б) — механически обработанная смесь после нагрева до 250° ; (с) — смесь после взрыва.

Данные электрофизических измерений приведены на рис. 4. Прежде чем перейти к обсуждению результатов, необходимо отметить, что сопротивление исходной смеси после прессования ее в таблетки равно сопротивлению магния и имеет металлический характер зависимости от температуры (ρ возрастает с увеличением T). С другой стороны, ход кривой (а) практически описывает зависимость ρ от температуры для чистого MoS_2 и характерен для полупроводников. Пос-

ледшее возможно лишь в том случае, если таблетка, полученная пресованием механически обработанной смеси $\text{MoS}_2\text{-Mg}$, будет представлять собой матрицу из MoS_2 , в объеме которой равномерно распределены мельчайшие частицы магния. Как видно из рис., кривые $\rho=f(T)$ для механически обработанной смеси $\text{MoS}_2\text{-Mg}$, полученные при первом цикле нагрева (а) и охлаждения (б), не совпадают. Этого следует ожидать, если учесть, что до 250° в результате нагрева протекает процесс низкотемпературного твердофазного восстановления молибдена из его сульфида металлическим магнием. При последующих циклах нагрева и охлаждения изменения сопротивления обратимы. На основании этих данных становится ясным, что в результате интенсивной МО смеси $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ происходит как измельчение частиц магния, так и их плакирование тонким слоем сульфида молибдена. Последнее подтверждается независимыми опытами.

Выше уже отмечалось, что при длительной механической обработке исходной смеси $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ возникает взрыв. Зависимость $\rho=f(T)$ для смеси $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ (рис. 4), полученной после взрыва (с), практически совпадает с кривой (б), характеризующей удельное сопротивление обожженного до 250° образца. Рентгенограмма взорванного порошка (рис. 2) показывает наличие в нем большого количества молибдена. Следовательно, в результате взрыва и низкотемпературного обжига протекает один и тот же процесс восстановления металлического молибдена. Кроме того, выходы Mo в обоих случаях приблизительно одни и те же. Отличаются они лишь по своей структуре: если при низкотемпературном восстановлении продукт находится в аморфном состоянии (рис. 2, кр. с), то после взрыва у Mo появляется четко выраженная кристаллическая структура (рис. 2, кр. б).

Таким образом, приведенное исследование позволило установить, что в процессе механической обработки смеси $\text{MoS}_2\text{-Mg}$ образуется микрогетерогенная композиционная структура, в которой исследуемые порошки имеют высокую химическую активность. При обжиге такой смеси протекает реакция низкотемпературного восстановления молибдена, которая может явиться причиной возникновения взрыва при механической обработке.

ՄԵՆԵԱՆԿԱԿԱՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՄԱԳՆԻՈՒՄՈՎ ՄՈՒԻԲԻՆԻ ՍՈՒՆԻԳԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳԵՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Ա. Ռ. ԹՐՈՍՅԱՆ Լ. Ն. Գ. ԴԱՆԻՆՅԱՆ

Հետազոտված է մեխանիկական մշակման ազդեցությունը մետաղական մագնիսում մոլիբդենի սուլֆիդի ջերմային վերականգնման պրոցեսի վրա: Պարզված է, որ մեխանիկական մշակման պրոցեսում առաջանում է միկրոհետերոգեն կառուցվածքով փոշի: Այն թույլ է տալիս զգալիորեն իջեցնել մոլիբդենի վերականգնման ջերմաստիճանը: Ցույց է տրված, որ ընթացող ռեակցիայի ելանյութերը առաջանում են ամորֆ վիճակում:

THE INFLUENCE OF MECHANICAL TREATMENT ON THE PROCESS OF THERMICAL REDUCTION OF MOLYBDENUM SULFIDE BY METALLIC MAGNESIUM

A. R. TOROSSIAN and N. G. DANIELIAN

The influence of mechanical treatment on the process of thermal reduction of molybdenum sulfide by metallic magnesium has been studied. It has been established that during the process of mechanical treatment the powder with stratified microstructure is being formed. This permits significantly to decrease the temperature of Mo reduction. It has been shown that the reaction products are amorphous.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Даниелян Н. Г., Джаназян С. К., Мельниченко В. В., Ениколопян Н. С. — Тезисы докладов XI Всесоюзного симпозиума по механохимии и механоэлектрическим твердым тел, 11—14 сентября 1990 г., Черногов, т. 1, с. 45.
2. Даниелян Н. Г., Джаназян С. К., Мельниченко В. В., Ениколопян Н. С. — *Modern Physics Letters B*, 1991, v. 5, № 19, p. 1301.
3. Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. И., Ениколопов Н. С. — ДАН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 647.
4. Жорин В. А., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. — ЖФХ, 1985, т. 59, с. 3052.
5. Степанов А. А., Иванов Е. Ю., Констанчук И. Г., Болдырев В. В. — Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1986, вып. 2, с. 48.
6. Potts C., Johnson W. L. — *J. Appl. Phys.*, v. 60 (3), 1 August, 1986, p. 1147.
7. Rubin J. B., Schwarz R. B. — *Appl. Phys. Lett.*, v. 55 (1), 3 July, 1989, p. 36.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2 стр. 26—31 (1992)

УДК 621.547

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СУШКИ АКТИВИРОВАННОГО БЕНТОНИТА В АППАРАТЕ ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ

Р. Е. АКОПЯН, Р. М. МИРЗАХАНЯН и Г. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский политехнический институт

Поступило 2 V 1991

Приводятся результаты исследования кинетики процесса сушки активированного бентонита в псевдоожигенном слое. Предложена схема промышленного аппарата, кратко изложен порядок его расчета.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 6.

В химической промышленности широко распространены процессы сушки различных материалов с применением метода псевдоожигения. В псевдоожигенном слое высушиваются не только зернистые материалы, но также пасты, суспензии и растворы. Этот прогрессивный метод сушки упрощает производство ряда химических продуктов, позволяет интенсифицировать процесс сушки, автоматизировать его, увеличивать производительность труда, обеспечивает существенное снижение расхода топлива и металла [1, 2].

Известные в литературе кинетические уравнения сушки в псевдооживленном слое надежны только в условиях, близких к тем, в которых они получены [3]. Поэтому при изучении сушильных процессов теоретические методы исследования используются в сочетании с опытными. При выборе сушилок, расчете и проектировании для каждого конкретного материала необходимо иметь экспериментально полученную кинетическую закономерность сушки этого материала. Как известно, эти закономерности выражаются т.н. кривыми сушки, показывающими изменение относительной влажности высушиваемого материала C в течение времени t (рис. 2). Опыты проводят на моделях, в которых воспроизводятся рабочие условия сушки, характерные для промышленного аппарата [3].

В настоящей статье приводятся результаты исследования кинетики процесса сушки активированного бентонита, получаемого на ижевском заводе «Бентонит». Предлагается схема сушильного аппарата, кратко изложен порядок его расчета.

Химический состав активированного бентонита, масс. %: SiO_2 — 73,4; Al_2O_3 — 11,7; Fe_2O_3 — 2,1; CaO — 2,0; MgO — 2,0; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — 0,7; pp — 8,0.

Таблица

Гранулометрический состав активированного бентонита

Номер сита	0,4	0,315	0,24	0,16	0,10	0,063	0,05	меньше 0,05	Потери
Остаток на сите, %	0,4	0,6	4,4	4,4	13,8	33,6	19,2	22,6	1,0

Кинетика сушки изучена на лабораторной установке периодического действия по схеме, приведенной на рис. 1. Воздух газодувкой 1 подается в калорифер 2, а затем в нижнюю часть сушилки 3. После достижения необходимой температуры воздуха T , измеряемой термометром 4, подача воздуха прекращается, навеска влажного материала массой G_0 и влагосодержанием w_0 (масс.%) через штуцер 5 засыпается в сушилку 3 в слой сухого материала массой G_c . После этого подача воздуха возобновляется. Соотношение количеств влажного и сухого материалов в сушилке в начале процесса сушки поддерживается исходя из условия обеспечения устойчивого гидродинамического режима псевдооживления смеси на решетке. Опыты показали, что устойчивый режим псевдооживления сохраняется при влажности бентонита $w_n = 23\%$. Так как исходный материал содержит $w_0 = 35\%$ влаги, а высушенный материал $w_k = 4\%$ влаги, то для получения смеси с 23% влажностью надо брать соотношение количеств влажного (35%) и сухого (4%) бентонитов $\sim 1,5:1$. Именно в таком соотношении брались количества влажного и сухого материалов для получения псевдооживленного слоя высотой h в опытной сушилке (рис. 1).

После определенного промежутка времени подача воздуха в сушилку прекращается, содержимое сушилки снимается и взвешивается. Определяются также изменение массы фильтра 9 (рис. 1) и расход

ской сушки дают достаточные данные для расчета непрерывных процессов.

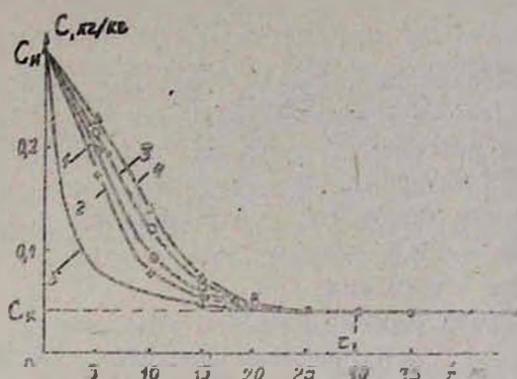


рис. 2. Кинетические кривые сушки бентонита 1 - 7 - 137°, $h = 4$ см; 2 - 100, 4; 3 - 11, 21; 4 - 131, 0; 5 - непрерывный процесс сушки.

Определяя по рис. 2, время пребывания τ частиц в псевдооживленном слое, можно рассчитать промышленный аппарат для сушки бентонита. В последние годы предложены различные конструкции промышленных сушильных аппаратов [1, 4, 5], соответствующих различным агрегатным состояниям высушиваемых материалов, их физико-химическим свойствам. Для сушки бентонита нами предлагается одноступенчатая сушилка непрерывного действия с цилиндрической или расширяемой сушильной камерой круглого сечения (см. схему на рис. 3). Влажный пастообразный бентонит из бункера 1 питателем 2 непрерывно подается в сушильную камеру 3—в слой высушенного бентонита. Для обеспечения более однородного псевдооживления смеси сухого и пастообразного бентонита сушилка снабжена медленно вращающейся мешалкой 4. Предлагается применять горячие дымовые газы, которые подаются в сушильный аппарат под опорную распределительную решетку 5. Высушенный материал выводится через патрубок 6. Запыленный газ проходит циклон 7 и окончательно очищается от пыли в фильтре 8.

Зависимость τ от параметров сушки выражается следующим уравнением:

$$\tau = G/G_1, \quad (2)$$

где G —масса твердого материала в слое, кг; G_1 —массовый расход твердого материала, кг/с. Объем твердого материала в слое определяется следующим образом:

$$V = G/\rho_T, \quad (3)$$

где ρ_T —плотность твердого материала. Объем псевдооживленного слоя зависит от порозности этого слоя ϵ :

$$V_c = \frac{V}{1 - \epsilon}. \quad (4)$$

Этот объем определяется диаметром распределительной решетки D и высотой слоя h из уравнения

$$V_c = \frac{\pi D^3}{4} h. \quad (5)$$

Приводим результаты расчетов промышленной сушилки бе тонита. Исходные данные: производительность $G_k = 0.5 \text{ т/ч} = 0.1389 \text{ кг/с}$ (по высушенному материалу), температура бентонита, поступающего на сушку $\theta_1 = 20^\circ$, влажность бентонита (на общую массу) $w_0 = 35\%$; $w_k = 4\%$, плотность бентонита $\rho_T = 2160 \text{ кг/м}^3$, порозность псевдоожигенного слоя $\varepsilon = 0.8$, скорость газа $u = 0.2 \text{ м/с}$, время пребывания частиц в слое $\tau = 30 \text{ мин.}$

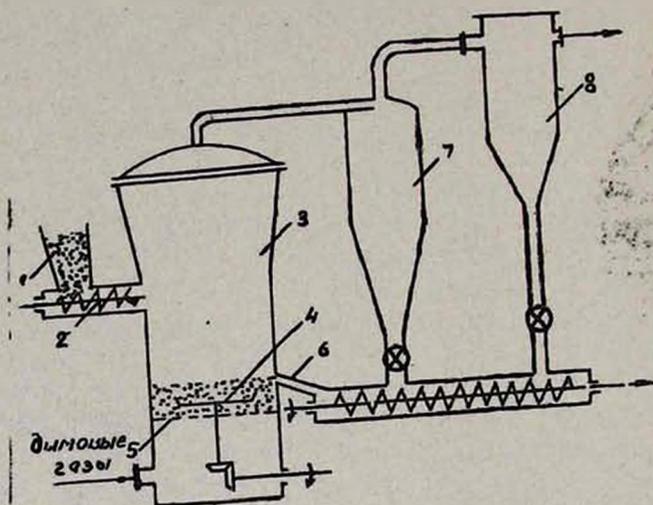


Рис. 3. Схема сушильной установки.

При расчете сушилки известными в литературе методами получены следующие результаты: количество испаряемой влаги $W = 0.066 \text{ кг/с}$; расход газа $L = 1.71 \text{ кг/с}$, $v = 1.9329 \text{ м}^3/\text{с}$; диаметр сушилки $D = \sqrt{\frac{.4V}{\pi u}} = 3.5 \text{ м}$; массовый расход твердого материала

$$G_1 = G_k + W = 0.1389 + 0.066 = 0.2049 \text{ кг/с.}$$

Масса твердого материала в слое G определяется по формуле (2);

$$G = G_1 \tau = 0.2049 \cdot 30 \cdot 60 = 368.82 \text{ кг.}$$

Объем твердого материала в слое $V = 368.82 : 2160 = 0.17 \text{ м}^3$. Объем псевдоожигенного слоя V_c определяется по формуле (4):

$$V_c = \frac{0.17}{1 - 0.8} = 0.85 \text{ м}^3.$$

Высота слоя h определяется из уравнения (5):

$$h = \frac{4 \cdot 0.85}{3.14 \cdot 3.5^2} = 0.038 \text{ м.}$$

Принимается высота слоя $h = 10 \text{ см.}$

Далее определяется степень уноса мелких частиц бентонита из сушильного аппарата. Принимая диаметр сепарационной части аппарата 5 м, по известной формуле Стокса определяется минимальный диаметр частиц бентонита d , которые не уносятся из аппарата ($d = 20$ мкм). Так как содержание частиц диаметром меньше 20 мкм в бентоните составляет $\sim 5\%$, следует учитывать, что соответствующее количество твердого материала должно улавливаться в циклонах и фильтрах сушильной установки. Опыты, проведенные на лабораторной установке, также подтверждают, что примерно 5% высушенного материала уносится из слоя и улавливается в фильтре.

**ԿԵՂՄ ՀԵՂՈՒԿԱՑՎԱԾ ՇԵՐՏՈՎ ԱՇԽԱՏՈՂ ԱՊԱՐԱՏՈՒՄ
ԲԵՆՏՈՆԻՏԻ ԶՈՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

Ռ. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ռ. Մ. ՄԻՐԶԱԿԽԱՆՅԱՆ և Գ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բենտոնիտի շորացման պրոցեսի կինետիկան եռա-
ցող շերտով աշխատող ընդհատ գործողության լաբորատոր սարքում: Ստաց-
ված փորձնական տվյալների հիման վրա կառուցված են բենտոնիտի շո-
րացման կորերը և որոշված է մասնիկների եռացող շերտում գտնվելու ժա-
մանակը: Առաջարկված է անընդհատ գործողության արդյունաբերական շո-
րանոցի սխեման և տրված է նրա հաշվարկման կարգը:

**THE STUDY OF KINETICS OF ACTIVATED BENTONITE
DRYING IN APPARATUS OF PSEUDO LAYER**

R. Ye. HAKOBIAN, R. M. MIRZAKHANIAN and G. G. KHACHATRIAN

The results of the study of kinetics of the drying process of acti-
vated bentonite in pseudo layer are brought in the paper. The scheme
of the production apparatus and the way of its calculation are suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Романков П. Г., Рашковская Н. Б. — Сушка во взвешенном состоянии. Л., Химия, 1979, с. 272.
2. Лыков М. В. — Сушка в химической промышленности. М., Химия, 1970, с. 429.
3. Псевдооживление/под ред. И. Ф. Дэвидсона и Д. Харрисона. М., Химия, 1974, с. 728.
4. Каганович Ю. Я., Сыркин Л. И., Каганович Л. А. — Хим. пром., 1988, № 10, с. 621.
5. Козлов А. И., Алендеев П. В., Ефимова Г. Д. — Хим. пром., 1988, № 5, с. 297.
6. Ойзенблик А. А., Корягин Б. А., Сажин В. Б., Соловьева И. В., Жиганова Э. М. — Хим. пром., 1989, № 11, с. 866.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФИНОВ С ФЕНИЛ- И МЕТОКСИАЛЛЕНАМИ

М. Ж. ОВАКИМЯН, С. К. БАРСЕГЯН, Г. Г. МИНАСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 IX 1991

Установлено, что триалкилфосфины с фенилалленом в присутствии воды образуют наряду с продуктами гидроксидного расщепления—триалкилфосфиноксидами и 1- и 2-пропенилбензолами—диалкил-(1-метил-1-алкил-2-фенилэтил) фосфиноксиды, получающиеся в результате аниотропной алкильной миграции в α -положение промежуточных изомерных гидроксидов.

Получены экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу гидратации промежуточного α -метилэтилфосфонийгидроксида с последующими фрагментацией, перендированием и реакцией Виттига.

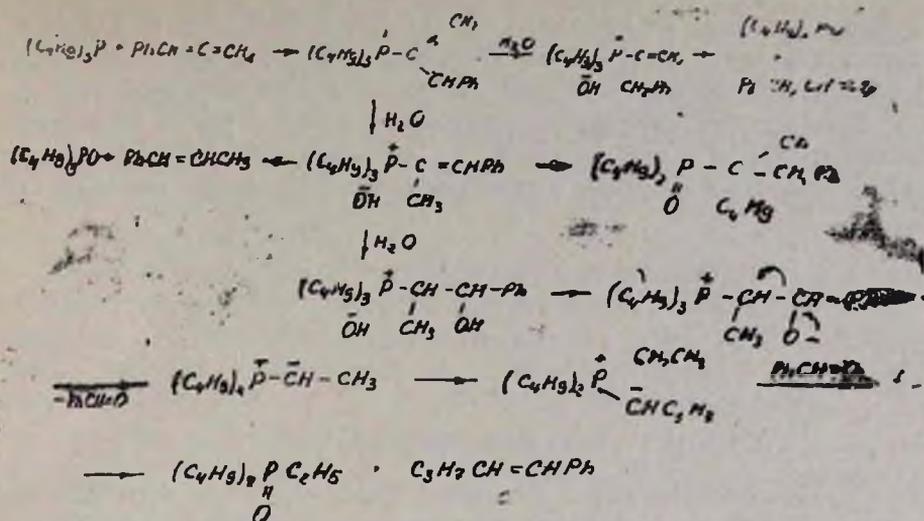
Библ. ссылок 3.

Ранее нами было найдено, что фенилацетилен образует с трибутилфосфином смесь изомерных β -фосфобетанинов с фенильной группой в α -или β -положении к фосфору [1]; аналогичная же реакция с фенилалленом приводит к мезомерно стабилизированному фосфобетанину с отрицательным зарядом, рассредоточенным по аллильной системе, проявляющему при взаимодействии с галоидоводородами и галоидными алкилами двойственную реакционную способность [2]. Проведение взаимодействия трибутилфосфина с фенилацетиленом в присутствии воды привело к обнаружению аниотропной алкильной миграции у пятивалентного атома фосфора и фрагментации [3].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучена реакция трибутил- и трипропилфосфинов с фенилалленом в присутствии воды.

Установлено, что взаимодействие с трибутилфосфином протекает при кипячении реагентов с образованием в качестве фосфорсодержащих продуктов—трибутилфосфиноксида и дибутил-(1-метил-1-бензил-амил) фосфиноксида с выходами по 23%. Из бесфосфорных продуктов при этом были выделены 1- и 2-пропенилбензолы с общим выходом 12%, а также 7% 1-фенил-1-пентена.

На основании полученных данных реакцию можно представить протекающей по схеме, включающей в себя первоначальную атаку фосфина по α -гибридизованному атому алленовой системы с образованием биполярного соединения.



Как видно из схемы, промежуточный фосфобетаин протонируется по обоим карбанионным центрам молекулы с образованием смеси изомерных трибутил-1-метилстирил- и трибутил-1-бензилвинилфосфонийгидроксидов. Последние либо расщепляются на трибутилфосфиноксид и 1- или 2-пропенилбензол, соответственно, либо, как и в случае реакции с фенилацетиленом, подвергаются аниотропной алкильной миграции с образованием дибутил-1-метил-1-бутил-2-фенилэтилфосфиноксида. Не исключена возможность, что миграцию прерывает лишь один гидроксид, однако поскольку продукт перегруппировки один и тот же, сделать вывод об истинном пути его образования невозможно.

В отличие от этого путь образования 1-фенил-1-пентена, по-видимому, очевиден. Как и в случае реакции трибутилфосфина с фенилацетиленом [3], он обязан своим происхождением гидроксиду с бензилиденовой группой, претерпевающему гидратацию, депротонирование в О-бетаин, С-С фрагментацию и реакцию Виттига, возникающих в ходе реакции бутилиденфосфорана и бензальдегида. К сожалению, нам не удалось выделить парный ему дибутилэтилфосфиноксид.

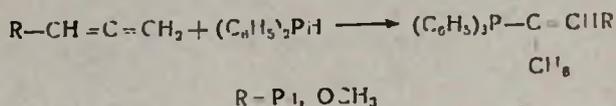
Необходимо отметить, что, возможно, 1-пропенилбензол также образуется не в результате или не только в результате расщепления трибутил-1-метилстирилфосфонийгидроксида, а из того же О-бетаина, что и 1-фенил-1-пентен, лишь с той разницей, что продукт фрагментации—соответствующий этилиденфосфоран непосредственно подвергается реакции Виттига с бензальдегидом.

Аналогичная картина наблюдалась при изучении взаимодействия трипропилфосфина с фенилалленом в присутствии воды, приведшего к образованию дипропил (1-метил-1-бензилбутил) фосфиноксида, трипропилфосфиноксида, 1- и 2-пропенилбензолов и 1-фенил-1-бутена с выходами 28,4; 16,1; 7,1; 8,1 и 7,9%, соответственно.

Нами изучена также реакция фенил- и метоксиалленов с дифенилфосфином. Установлено, что 5-часовое нагревание фенилаллена и дифенилфосфина на кипящей водяной бане приводит к образованию

дифенил-1-метилстирилфосфина с выходом ~ 56%, образующегося в результате атаки фосфина по sp-гибридизованному атому углерода с последующим протонированием незамещенной метиленовой группы.

Аналогичный порядок присоединения наблюдается и в реакции с метоксилалленом с той разницей, что в этом случае для ее осуществления требуется наличие каталитического количества метилата натрия.



Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Хром-4», длина колонки 1 м, наполнитель—карбовакс 20 М на инертоне АW, газ-носитель—гелий. ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре «UR-20», ПМР спектры—на «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внешний стандарт—ТМС). Масс-спектры были сняты на приборе «МХ-1320» (с прямым вводом вещества, потенциал ионизации—70 эВ).

Взаимодействие трибутилфосфина с фенилалленом в присутствии воды. Смесь 10 г (0,049 моля) трибутилфосфина, 5,7 г (0,049 моля) фенилаллена и 5 г воды кипятилась при интенсивном перемешивании в токе аргона 12 ч, затем экстрагировалась эфиром. Эфирные экстракты соединялись, сушились и перегонялись. После удаления эфира перегонкой в вакууме получено 0,9 г смеси 1- и 2-пропенилбензолов с выходами 9 и 6,5% (по ГЖХ), перегнавшейся при 50—55°/40 мм, 0,5 г (7%) 1-фенил-1-пентена с т. кип. 80—82°/40 мм. Найдено, %: С 89,88; Н 9,23. С₁₁Н₁₄. Вычислено, %: С 90,41; Н 9,59. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1590 (С=С фен.), 1610 (С=С сопр.). ПМР спектр, δ, м. д.: 1,0 т (3Н, СН₂СН₂СН₂, J_{HH} = 6,5 Гц), 1,2—1,9 м (2Н, СН₂СН₂СН₂), 1,9—2,4 м (2Н, СН₂СН₂СН₂), 6,2—6,6 м (2Н, СН=СН), 7,4 с (5Н, С₆Н₅). Получено также 2,4 г (22,5%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 127—133°/1 мм и 3,8 г (23,1%) дибутил (1-метил-1-бензиламил)фосфиноксида с т. кип. 175—180°/1 мм. Найдено, %: С 75,86; Н 11,61; Р 8,91. С₂₁Н₃₇РО. Вычислено, %: С 75,80; Н 11,01; Р 9,22. ПМР спектр, δ, м. д.: 0,7—1,0 м (9Н, СН₂СН₂СН₂СН₂), 1,0—1,6 м (18Н, СН₂СН₂СН₂СН₂), 1,8 д (3Н, Р—С—СН₃, J_{PH} = 13 Гц), 2,7 д (2Н, СН₂С₆Н₅, J_{PH} = 10,4 Гц), 7,1—7,4 м (5Н, С₆Н₅). Масс спектр, (М + Н) 336.

Обратно получено 2,8 г (28,8%) трибутилфосфина, выделенного в виде йодметилата с т. пл. 135—136°.

Взаимодействие трипропилфосфина с фенилалленом в присутствии воды. Смесь 10,8 г (0,065 моля) трипропилфосфина, 7,5 г (0,065 моля) фенилаллена и 6 г воды кипятилась в токе аргона 13 ч, затем экстрагировалась эфиром. Эфирные вытяжки соединялись, сушились и

перегонялись. После удаления эфира перегонкой в вакууме получено 1,2 г смеси 1- и 2-пропенилбензолов с выходами 7,1 и 8,1%, соответственно (по ГЖХ), перегнавшейся при 70—85°/42 мм, 0,7 г (7,9%) 1-фенил-1-бутена с т. кип. 85—87°/42 мм. Найдено, %: С 89,90; Н 9,69. $C_{10}H_{12}$. Вычислено, %: С 90,90; Н 9,09. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (С=С фен.), 1600 (С=С сопр.). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,1 т (3Н, CH_3 , $J_{HH} = 7,1$ Гц), 1,9—2,5 м (2Н, CH_2CH_3), 6,2—6,45 м (2Н, $CH=CH$), 7,3 с (5Н, C_6H_5).

Получено также 1,9 г (16,1%) трипропилфосфиноксида с т. кип. 100—105°/1 мм и 5,6 г (28,4%) дипропил(1-метил-1-бензилбутил)фосфиноксида с т. кип. 170—180°/1 мм. Найдено, %: С 73,45; Н 9,90; Р 8,80. $C_{18}H_{31}PO$. Вычислено, %: С 73,47; Н 10,54; Р 10,54. ПМР спектр, δ , м. д.: 0,8 1,1 м (4Н, $PCN_2CH_2CH_3$, $CCN_2CH_2CH_3$), 1,1—1,8 м (1Н, $PCN_2CH_2CH_3$, $CCN_2CH_2CH_3$), 2,0 д (3Н, PCN_2 , $^3J_{PH} = 13$ Гц), 2,85 д (2Н, $CH_2C_6H_5$, $^3J_{PH} = 10,4$ Гц), 7,3—7,6 м (5Н, C_6H_5). Масс-спектр, (М + Н) 294.

Обратно получено 1,6 г (20,9%) трипропилфосфина, выделенного в виде йодметилата. Найдено, %: J 42,51. $C_{10}H_{24}PJ$. Вычислено, %: J 42,05.

Взаимодействие дифенилфосфина с фенилалленом. Смесь 6,2 г (0,033 моля) фенилаллена нагревалась на кипящей водяной бане 5 ч, затем подвергалась вакуумной перегонке. Получено 5,6 г (56,1%) дифенил-1-метил-2-фенилвинилфосфина с т. кип. 210—215°/1 мм. Найдено, %: С 82,85; Н 6,22; Р 9,97. $C_{21}H_{19}P$. Вычислено, %: С 83,44; Н 6,29; Р 10,26. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1590 (С=С фен. и сопр.) ПМР спектр его йодметилата, δ , м. д.: 7,4—8,1 м (15Н, C_6H_5), 7,2 д (1Н, =СН, $^3J_{PH} = 10,4$ Гц), 3,1 д (3Н, Р—СН₃, $^2J_{PH} = 13,0$ Гц), 2,2 д (3Н, С(СН₃), $^3J_{PH} = 15,6$ Гц).

Взаимодействие дифенилфосфина с метоксиалленом. Смесь 3 г (0,016 моля) дефинилфосфина, 1,1 г (0,016 моля) метоксиаллена и метанольного раствора метилата натрия, приготовленного из 0,05 г Na в 2 мл метилового спирта, кипяtilась 6 ч. После 1-дневного стояния реакционная смесь экстрагировалась эфиром, соединенные эфирные вытяжки сушились и перегонялись. После удаления эфира перегонкой в вакууме получено 1,6 г (39,1%) смеси цис и транс-изомеров (1 : 4) дифенил (1-метил-2-метоксивинил)-фосфина с т. кип. 170—175°/1 мм. Найдено, %: С 74,65; Н 6,08; Р 11,76. $C_{16}H_{17}PO$. Вычислено, %: С 75,00; Н 6,64; Р 12,11. ПМР спектр, δ , м. д.: 3,61 с (3Н, OCH_3), 1,62 дд (3Н, =ССН₃, $^3J_{PH} = 4,8$ Гц, $^4J_{H,CH_3} = 1,2$ Гц), 6,6 дк (1Н, =СН, $^3J_{PH} = 10,7$ Гц, $^4J_{H,CH_3} = 1,2$ Гц), 7,15—8,0 м (5Н, C_6H_5) для транс-изомера; 3,55 с (3Н, OCH_3), 1,40 дд (3Н, =ССН₃, $^3J_{PH} = 3,8$ Гц, $^4J_{H,CH_3} = 1,4$ Гц), 7,15—8,0 м (5Н, C_6H_5) для цис-изомера.

Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ս. Կ. ԲԱՐՍԵՂՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ Ե Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հաստատված է, որ տրիալկիլֆոսֆինների փոխազդեցությունը ֆենիլալենի հետ ջրի ներկայությամբ, հիդրօքսիդային ճեղքմամբ վերջանյութերի՝ տրիալկիլֆոսֆինօքսիդների և 1- և 2- պրոպենիլբենզոլների հետ մեկտեղ բերում է դիալկիլ-(1-մեթիլ-1-ալկիլ-2-ֆենիլէթիլ) ֆոսֆինօքսիդների առաջացմանը: Վերջիններս առաջանում են միջանկյալ ստացվող իզոմեր հիդրօքսիդներում դեպի α -դիրք անիոնոտրոպ ալկիլային միգրացիայի շնորհիվ:

Ստացված են փորձնական տվյալներ, որոնք վկայում են այն մասին, որ միջանկյալ α -մեթիլստիրիլֆոսֆոնիում հիդրօքսիդը հիդրատացվում է, ենթարկվելով այնուհետև ֆրագմենտացիայի, վերաիլիդացման և Վիտտիգի ռեակցիայի:

THE INTERACTION OF PHOSPHINES WITH PHENYL- AND METHOXYALLENES

M. Zh. HOVAKIMIAN, S. K. BARSEGHIAN, G. G. MINASSIAN
and M. H. INJIKIAN

It was established that trialkylphosphines with phenylallene in presence of water besides of hydroxide cleavage products—trialkylphosphine oxides and 1- and 2-propenylbenzenes, form dialkyl (1-methyl-1-alkyl-2-phenethyl)phosphine oxides, which are obtained in result of antonotropic alkyl migration to α -position of intermediate isomeric hydroxides.

The experimental date are obtained, which bear witness about hydration of intermediates α -methylstyrylphosphonium hydroxide followed to fragmentation, rellidation and Wittig reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гаспарян Г. Ц., Минасян Г. Г., Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.— Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 456.
2. Гаспарян Г. Ц., Овакимян М. Ж., Абрамян Т. Д., Инджикян М. Г.— Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 520.
3. Овакимян М. Ж., Барсегян С. К., Гаспарян Г. Г., Петровский П. В., Инджикян М. Г.— Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 3, с. 176.

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С АЛКОКСИ(ФЕНОКСИ)ВИНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Г. Г. МИНАСЯН, Г. Ц. ГАСПАРЯН, А. М. ТОРГОМЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН и Р. А. ХАЧАТРЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 I 1991

Получен аддукт трибутилфосфина с феноксиацетиленом, которому на основании литературных данных и данных ЯМР³¹P приписано строение фосфобетайна. Установлено, что взаимодействие полученного аддукта с электрофилами зачастую сопровождается фрагментацией; показано, что взаимодействие трибутилфосфина с фенил α,β -дибромэтиловым эфиром приводит к образованию продуктов легидробромирования и дебромирования. Разработан способ синтеза четвертичных фосфониевых и аммониевых солей с α -алкокси (фенокси) винильной группой.

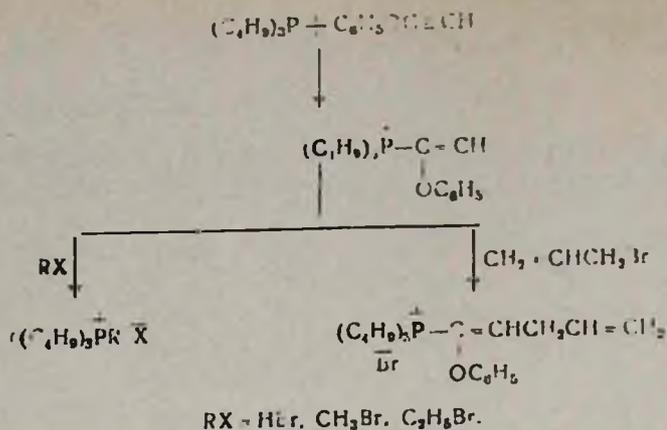
Библ. ссылка 5.

В течение последних лет нами было установлено, что трибутилфосфин экзотермически реагирует с этокси- и бутоксиацетиленами с образованием 1:1 аддуктов [1], легко реагирующих с электрофильными реагентами, приводя к соединениям четырехзамещенного фосфония.

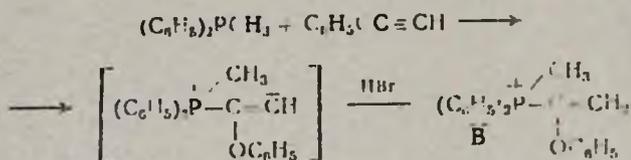
В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие трибутилфосфина с феноксиацетиленом. Показано, что реакция в значительной степени сопровождается полимеризацией феноксиацетилена. С целью предотвращения полимеризации изучено влияние различных факторов на ход реакции; природы растворителя, температуры, наличия ингибиторов полимеризации. В результате проведенных исследований установлено, что наилучшие результаты получаются при проведении ее в присутствии гидрохинона при комнатной температуре в эфире при разбавлении 1:10. В этих условиях был выделен 1:1 аддукт с выходом 90% с основным сигналом в спектре ЯМР ³¹P при +44,4 м. д.

На основании литературных данных о величинах хим. сдвигов в спектрах ЯМР ³¹P бетайнов, полученных из трибутилфосфина и азодикарбонового эфира [2] или винилацетилена [3] при +44,4 и +48 м. д., соответственно, можно сделать вывод о том, что аддукт трибутилфосфина с феноксиацетиленом имеет биполярную структуру.

Интересные данные были получены при изучении взаимодействия полученного фосфобетайна с электрофилами. Оказалось, что ход реакции зависит от природы электрофила. Так, в случае бромистого водорода, этил- и метилбромидов были получены исключительно продукты фрагментации по P—C связи. Из исследованных электрофилов лишь в случае аллилбромида нам удалось выделить продукт алкилирования по карбанионному центру—1-феноксипентадиен-1,4-илфосфонийбромид с 77% выходом.



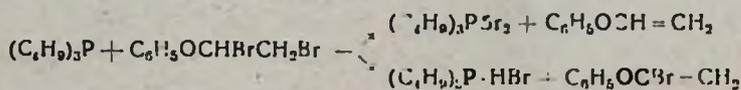
Нами осуществлено также взаимодействие феноксиацетилен с дифенилметилфосфином. Полученный при этом фосфобетанин без выделения взаимодействием с бромистым водородом был переведен в соответствующую соль фосфония.



Из сравнения данных, полученных с трибутил- и дифенилэтилфосфинами, видно, что ход взаимодействия α -феноксильных бетаннов с электрофилами зависит также от строения фосфониевого комплекса.

Проведен щелочной гидролиз трибутил-1-этокси-1,4-пентадиенилфосфонийбромид, приведший к образованию трибутилфосфиноксида (72%) и 1-этокси-1,3-пентадиена (65%).

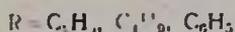
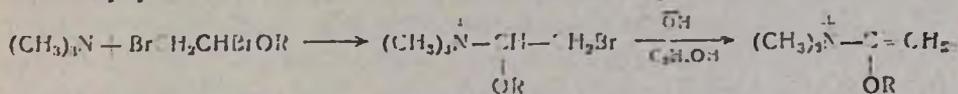
Поскольку взаимодействие фосфобетанина с α -феноксильным заместителем с галоидоводородами происходит не адекватно, мы попытались получить α -феноксивинилфосфониевые соли описанным в литературе способом для α -алкоксильных аналогов, т. е. взаимодействием третичных фосфинов с α , β -дибромэтилфениловым эфиром с последующим дегидробромированием образованных солей с α -феноксидибромэтильной группой [4]. Однако в результате реакции с трибутилфосфином неожиданным образом вместо ожидаемой соли были получены продукты дегидробромирования и дебромирования.



Попытка изменить ход взаимодействия варьированием условий реакции—температуры и растворителя—не увенчалась успехом. Такое различие в поведении алкоксид- и феноксибромидов объясняется, по-видимому, достаточно электроположительным характером в последнем случае как α -водородных атомов, так и β -атомов брома, обеспечивающим протекание реакций отщепления.

В литературе описан лишь один способ получения четвертичных аммониевых солей и оснований с α -алкокси(фенокси)винильной группой, заключающийся во взаимодействии третичных аминов с алкокси(фенокси)ацетиленами в присутствии воды с последующим добавлением кислот.

Исходя из трудностей, связанных с синтезом алкокси- и феноксиацетиленов, мы разработали более удобный метод синтеза α -алкокси(фенокси)виниламмониевых солей, аналогичный описанному выше, для фосфониевых солей, исходящий из алкил(фенил)- α, β -дибромэтиловых эфиров.



Строение полученных α -алкокси- и феноксивиниламмониевых солей, а также триметил- α -фенокси- β -бромэтиламмониевой соли установлено на основании ПМР спектра. В спектре ПМР последнего соединения имеются сигналы при 3,9 и 3,94; 5,83 и 5,87 м. д., свидетельствующие о наличии энантимеров.

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре «UR-20», ПМР спектры—на «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС. Спектры ^{31}P ЯМР сняты на спектрометре «Bruker-200-sy» с рабочей частотой 81,01 МГц (внешний стандарт 85% H_3PO_4).

Взаимодействие трибутилфосфина с феноксиацетиленом. К раствору 1,4 г (0,007 моля) трибутилфосфина в 14 мл сухого эфира в присутствии гидрохинона (0,2 г) в токе аргона прикапывался раствор 0,8 г (0,007 моля) феноксиацетилена в 4 мл сухого эфира. После 1-дневного стояния смеси непрореагировавшие трибутилфосфин и феноксиацетилен отгонялись в вакууме. Получено 2,1 г (93,8%) 1:1 аддукта трибутилфосфина с феноксиацетиленом. Найдено, %: С 74,46; Н 9,78; Р 8,85. $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{PO}$. Вычислено, %: С 75,00; Н 10,31; Р 9,68. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1625, 3035, 3065, 3095. ЯМР спектр ^{31}P , δ , м. д.: +44,5. ПМР спектр (CD_3CO_2), δ , м. д.: 1,4—0,9 м (9H, CH_3 — CH_2), 0,9—1,2 м (12H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,2—1,5 м (6H, PCH_2), 6,58 д (1H, $\text{CH}=\text{}$; $J_{\text{HP}} = 2$ Гц), 6,6—7,2 м (5H, C_6H_5).

Взаимодействие полученного аддукта с бромистоводородной кислотой. К раствору 2 г (0,0062 моля) аддукта в 10 мл сухого эфира прикапывался 1 мл 40% водного раствора НВг. Через день эфирный слой отделялся, остаток экстрагировался хлороформом. Хлороформный слой отделялся, сушился и перегонялся, остаток промывался эфиром и сушился в вакууме. Получено 1,6 г (91,2%) трибутилфосфинбромгидрата. Найдено, %: Вг— 27,58. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{PBr}$. Вычислено, %: Вг— 28,26. Подщелочением получен 1,0 г (95,6%) трибутилфосфина с т. кип. 80—82°/1 мм.

Взаимодействие аддукта с этилбромидом. К раствору 1,5 г (0,0047 моля) аддукта в 10 мл сухого эфира прикапывалось 0,5 г (0,0047 моля) этилбромиды. После 1-дневного стояния осадок отделялся, промывался эфиром и сушился в вакууме. Получено 1,3 г (88,9%) трибутилэтилфосфонийбромида, идентифицированного сравнением по ТСХ со специально синтезированным образцом. Найдено, %: Вг- 24,95. $C_{14}H_{32}PBr$. Вычислено, %: Вг- 25,72.

Взаимодействие аддукта с метилбромидом. Через раствор 2,1 г (0,0065 моля) аддукта в 15 мл абс. эфира пропускалось 1,5 г (0,015 моля) метилбромида. Образовавшийся осадок отделялся декантированием, промывался эфиром и сушился в вакууме. Получено 1,7 г (88,1%) трибутилметилфосфонийбромида, идентифицированного по ЯМР ^{31}P сравнением с известным образцом. Найдено, %: Вг- 26,07. $C_{13}H_{30}PBr$. Вычислено, %: Вг- 26,93. ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: +31,8.

Взаимодействие аддукта с аллилбромидом. К раствору 2 г (0,0062 моля) аддукта в 10 мл абс. эфира прикапывалось 0,8 г (0,0062 моля) аллилбромида. Образовавшийся осадок отделялся, промывался эфиром и сушился в вакууме. Получено 2,1 г (76,8%) трибутил(1-фенокси-1,4-пентадиенил)фосфонийбромида. Найдено, %: Вг- 19,08. $C_{23}H_{33}PO$. Вычислено, %: Вг- 18,14. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590, 1610, 1645, 3030, 3030, 3030. ЯМР спектр ^{31}P , δ , м. д.: +31,8 (для трибутилаллилфосфонийбромида +32,876).

Взаимодействие дифенилметилфосфина с феноксиацетиленом. К раствору 1,3 г (0,006 моля) дифенилметилфосфина в 10 мл ацетонитрила прикапывалось 0,8 г (0,006 моля) феноксиацетилена, растворенного в 2 мл ацетонитрила. После 1-дневного стояния ацетонитрил отгонялся и к остатку добавлялся избыток 40% водного раствора бромистоводородной кислоты. Смесь экстрагировалась хлороформом, хлороформный раствор сушился и перегонялся. После удаления хлороформа остаток промывался сухим эфиром, сушился в вакууме. Получено 1,6 г (66,6%) дифенилметил-1-феноксивинилфосфонийбромида. Найдено, %: Вг- 20,16. $C_{21}H_{20}POBr$. Вычислено, %: Вг- 20,05. ПМР спектр, δ , м. д.: ($CDCl_3$): 1,6 д (3H, PCl_3 , $J_{PH} = 13,0$ Гц), 6,5—7,5 м (16H, C_6H_5 , $C=C$).

Щелочной гидролиз трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфонийбромида. Смесь 7,1 г (0,018 моля) трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфонийбромида и 2 г (0,036 моля) гидроксида калия в 6 мл воды нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, охлаждаемым ледяной водой, и змеевиковым приемником. Расщепление проводилось в условиях отгонки бесфосфорных продуктов с водой при температуре реакционной смеси 105—110°. В процессе расщепления к реакционной смеси несколько раз добавлялось небольшое количество воды, от реакционной смеси отгонялась жидкость. По окончании расщепления верхний слой перегона отделялся, сушился над сернокислым магнием и перегонялся. Получено 2,5 г (65%) этил-1,3-пентадиенилэфира. Найдено, %: С 75,88; Н 10,20. $C_7H_{12}O$. Вычислено, %: С 75,00;

$\text{H } 10,71$. В ИК спектре имеются поглощения, характерные для сопряженного диена и незамещенной винильной группы ($1610, 1645, 3030 \text{ см}^{-1}$). ПМР спектр, $\delta, \text{ м. д.}$: $1,13 \tau$ ($3\text{H}, \text{OCH}_2\text{CH}_2, \text{J}=7,2 \text{ Гц}$), $1,7 \text{ д}$ ($3\text{H}, =\text{CCH}_3, \text{J}=5,6 \text{ Гц}$), $3,45 \text{ к}$ ($2\text{H}, \text{OCH}_2, \text{J}=14 \text{ Гц}$), $5,6-7,0 \text{ м}$ ($4\text{H} =\text{CH}$).

Из остатка в реакционной колбе экстрагированием эфиром выделено $2,8 \text{ г}$ ($72,3\%$) трибутилфосфиноксида с т. пл. $62-63^\circ$.

Взаимодействие трибутилфосфина с 1-фенокси-1,2-дибромэтаном. К раствору $23,7 \text{ г}$ ($0,117 \text{ моля}$) трибутилфосфина в 30 мл эфира при охлаждении прикапывался раствор $32,8 \text{ г}$ ($0,12 \text{ моля}$) 1-фенокси-1,2-дибромэтана в 30 мл эфира. После стояния реакционной смеси в течение 2 дней выпавший осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился в вакууме. Получено $42,1 \text{ г}$ смеси трибутилфосфиндибромида и трибутилфосфинбромгидрата, из которой после обработки водным раствором едкого кали, экстрагирования эфиром и перегонки выделено 15 г ($63,5\%$) трибутилфосфина и $7,2 \text{ г}$ ($28,2\%$) трибутилфосфиноксида.

Из соединенных эфирных вытяжек после сушки и удаления растворителя перегонкой выделено $4,3 \text{ г}$ ($30,6\%$) фенилвинилового эфира ст. кип. $44^\circ/10 \text{ мм}$; $n_D^{20} 1,5293$ и $3,3 \text{ г}$ ($14,2\%$) фенил-1-бромвинилового эфира. Перегонка сопровождалась значительным смолообразованием.

Получение триметил-1-фенокси-2-бромэтиламмонийбромида. К раствору $7,4 \text{ г}$ ($0,126 \text{ моля}$) триметиламина в 80 мл эфира при охлаждении прибавлялось 35 г ($0,126 \text{ моля}$) фенил-1,2-дибромэтилового эфира. На следующий день образовавшийся осадок декантировался, промывался сухим эфиром и сушился в вакууме. Получено $16,3 \text{ г}$ ($38,1\%$) триметил-1-фенокси-2-бромэтиламмонийбромида. Найдено, %: $\text{Br} 24,1$; $\text{N } 3,97$. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{OBr}_2\text{N}$. Вычислено, %: $\text{Br} 23,59$; $\text{N } 4,13$. ПМР спектр (D_2O), $\delta, \text{ м. д.}$: $3,0 \text{ с}$ ($9\text{H}, \text{CH}_3$), $3,9 \text{ д}$ ($2\text{H}, \text{CH}_2\text{Br}, \text{J}=7,5 \text{ Гц}$), $3,94 \text{ д}$ ($2\text{H}, \text{CH}_2\text{Br}, \text{J}=7,5 \text{ Гц}$), $5,83 \text{ д}$ ($1\text{H}, \text{CH}-\text{OC}_6\text{H}_5, \text{J}=75 \text{ Гц}$) $5,87 \text{ д}$ ($1\text{H}, \text{CH}-\text{OC}_6\text{H}_5, \text{J}=7,5 \text{ Гц}$), $7,0-7,4 \text{ м}$ ($5\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$).

Получение триметил-1-феноксивиниламмонийбромида. К раствору $10,9 \text{ г}$ ($0,032 \text{ моля}$) триметил-1-фенокси-2-бромэтиламмонийбромида в 300 мл абс. этанола прибавлялся раствор $1,9 \text{ г}$ ($0,035 \text{ моля}$) едкого кали в 40 мл абс. этанола. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 3 ч и оставлялась на ночь. Выпавший осадок отфильтровывался, из фильтрата удалялся спирт. Остаток растворялся в холодном спирте, выпавший осадок снова отфильтровывался и из фильтрата удалялся спирт. Процесс повторялся до прекращения выпадения осадка. После удаления из раствора спирта остаток тщательно промывался сухим эфиром и сушился в вакууме. Получено $3,1 \text{ г}$ ($37,5\%$) триметил-1-феноксивиниламмонийбромида. Найдено, %: $\text{Br} 30,26$. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OBrN}$. Вычислено, %: $\text{Br} 31,01$. ПМР спектр (D_2O), $\delta, \text{ м. д.}$: $2,9 \text{ с}$ ($9\text{H}, \text{CH}_3\text{N}$), $6,05 \text{ с}$ ($2\text{H}, \text{CH}_2=$), $7,2-7,4 \text{ м}$ (C_6H_5).

Получение триметил-1-этоксивиниламмонийбромида. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из $29,1 \text{ г}$ ($0,1 \text{ моля}$) триметил-1-этоксид-2-бромэтиламмонийбромида [5] в 200 мл абс. этанола и $6,1 \text{ г}$

(0,109 моля) едкого кали в 60 мл абс. этанола получено 13,5 г (64,3%) триметил-1-этоксивиниламмонийбромид. Найдено, %: Вч- 37,92. $C_7H_{16}OBrN$. Вычислено, %: Вг- 38,09. ПМР спектр (D_2O), δ , м. д.: 1,5 т (3H, CH_2CH_2), 3,55 с (9H, CH_3N), 4,25 кв. 2H, OCH_2CH_3), 4,95 д (2H, $=CH_2$, $J_{HH} = 6$ Гц).

Получение триметил-1-бутоксивиниламмонийбромид. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 31,9 г (0,1 моля) триметил-1-бутокси-2-бромэтиламмонийбромид [5] в 200 мл абс. этанола и 6,1 г (0,109 моля) едкого кали в 60 мл абс. этанола получено 14,7 г (61,7%) триметил-1-бутоксивиниламмонийбромид. Найдено, %: Вч- 32,69. $C_9H_{20}OBrN$. Вычислено, %: Вч- 33,61. ПМР спектр (D_2O), δ , м. д.: 0,8-1,9 м (7H, $CH_2CH_2CH_2CH_2$), 3,2 с (9H, CH_3N), 4,1 т (2H, OCH_2), 5,2 д (2H, $CH_2=$, $J_{HH} = 8$, Гц).

**ԱԼԿՕՔՍԻ (ՖԵՆՕՔՍԻ) ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ**

Գ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Գ. Ծ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ,
Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Տրիբուտիլֆոսֆինից և ֆենօքսիացետիլենից ստացված է ադուկտ, որը համաձայն գրական տվյալների, ինչպես նաև ՄՄՌ³¹P սպեկտրի հիման վրա ունի ֆոսֆորետաինային կառուցվածք: Ծույց է տրված, որ ստացված ադուկտի փոխազդեցությունը էլեկտրոֆիլների հետ հաճախակի զուգակցվում է ֆրագմենտացիայով: Գտնված է, որ տրիբուտիլֆոսֆինի փոխազդեցությունը ֆենիլ- α,β -դիբրոմէթիլէթերի հետ հանգեցնում է դեհիդրոբրոմացման և դեբրոմացման արգասիքների: Մշակված է α -ալկօքսի (ֆենօքսի) վինիլային խումբ պարունակող ֆոսֆոնիումային աղերի ստացման եղանակ:

**THE SYNTHESIS OF QUATERNARY PHOSPHONIUM SALTS WITH
ALKOXY (PHENOXY) VINYLIC GROUP**

G. G. MINASSIAN, G. Ts. CASPARIAN, A. M. TORGOMIAN,
M. J. HOVAKIMIAN and R. H. KHACHAIRIAN

It has been obtained the adduct of tributylphosphine with phenoxy-acetylene, which has accordingly to the literature data and data of PMR³¹P spectra the phosphobetainic structure. It has been found the interaction of this adduct with electrophiles is accompanied frequently by fragmentation. It has been shown that the interaction of tributylphosphine with phenyl- α,β -dibromoethylether leads to dehydrobromination and debromination products. It has been worked out the method of synthesis of quaternary phosphonium and ammonium salts with α -alkoxy (phenoxy) vinylic group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Торгомлян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 4, с. 288.
2. Guthrie R. D., Jenkins I. D. — Austr. J. Chem., 1982, v. 35, p. 767.

- 3 Гаспарян Г. Ц., Барсесян С. К., Овакимян М. Ж., Петровский П. В., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1986, т. 56, вып. 7, с. 1658.
4 McIntosh J. M., Scotland H. B. — Synthesis, 1974, № 12, p. 861.
5 Митасян Р. Б., Инджикян М. Г., Бабян А. Т. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 3, с. 234.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 43—48 (1992)

УДК 547.241+547.34

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА И ДИФЕНИЛФОСФИНА С 1,2- И 1,1-ДИХЛОРЭТИЛЕНАМИ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА ИЛИ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

Р. А. ХАЧАТРЯН, Н. Ю. ГРИГОРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

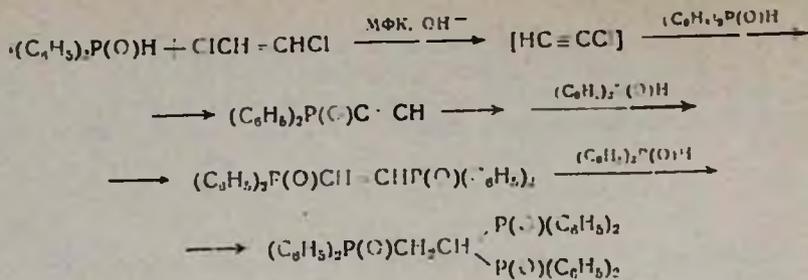
Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван.

Поступило 27 XII 1990

Изучено взаимодействие дифенилфосфиноксида с 1,1- и 1,2-дихлорэтиленами, а также с 1,1,2-трихлорэтаном, приводящее во всех случаях к образованию 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этана. Обсуждены механизмы протекающих реакций. Библиографических ссылок 6.

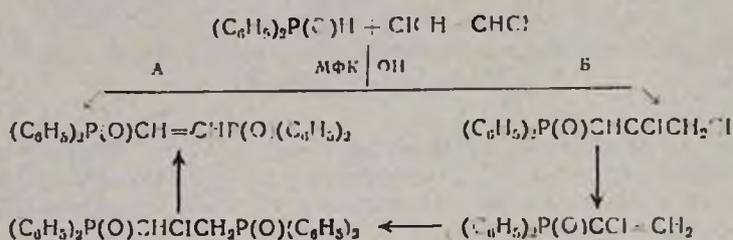
Ранее в ходе разработки технологически приемлемых методов синтеза соединений трех- и пентавалентного фосфора нами в числе других алкилирующих агентов в условиях межфазного катализа или в суперосновной среде были использованы арилгалогениды [1] и хлорсодержащие диены [2].

Недавно вкратце сообщалось о возможности вовлечения в эту реакцию и винилгалогенида—1,2-дихлорэтилена [3]. Взаимодействием 1,2-дихлорэтилена с дифенилфосфиноксидом в присутствии тетрабутил-аммонийбромидом (ТБАБ) при 75° был получен 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этан с выходом 67%. Проведение взаимодействия в суперосновной среде привело к исключительному образованию продуктов осмоления. Строение полученного соединения установлено на основании данных ЯМР спектров. Так, в спектре ЯМР ³¹P, снятом в дейтерохлороформе, геминальные атомы фосфора проявляются в виде дублета при +30,75 м. д., одиночный атом фосфора у другого углеродного атома— в виде триплета при -23,43 м. д. Образование 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этана представляется протекающим через предварительное дегидрохлорирование дихлорэтилена в хлорэтилен с последующим реагированием последнего с дифенилфосфиноксидом по схеме замещения и двойного нуклеофильного присоединения.

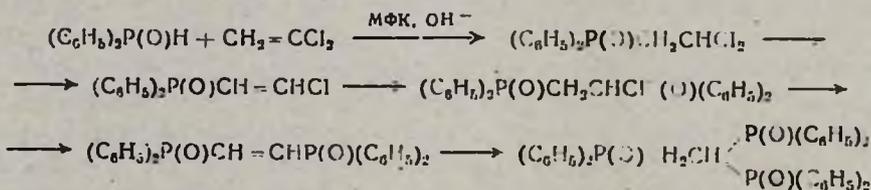


В соответствии со сказанным в процессе реакции обнаружено образование хлорацетилен.

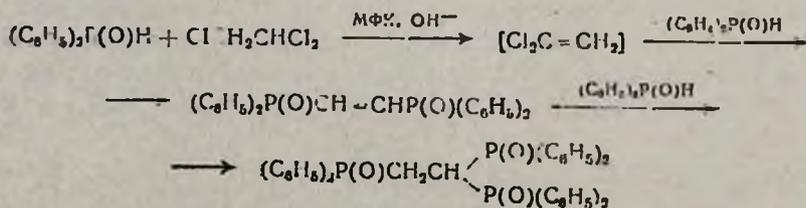
На исключены и альтернативные пути образования промежуточного 1,2-бис-(дифенилфосфиноксидо)этилена, включающие либо двойное нуклеофильное прямое замещение (А), либо две последовательно протекающие пары реакций нуклеофильного присоединения и дегидрохлорирования (Б).



1,1,2-Трис-(дифенилфосфиноксидо)этан с выходом 64,7% получен нами также при кипячении в бензоле в условиях межфазного катализа дифенилфосфиноксида с несимметричным дихлорэтиленом. По всей вероятности, первым актом реакции является нуклеофильное присоединение с последующими двумя парами реакций дегидрохлорирования и нуклеофильного присоединения.



Изучено также взаимодействие дифенилфосфиноксида с 1,1,2-трихлорэтаном. Установлено, что и в этом случае образуется 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этан с выходом 57%.



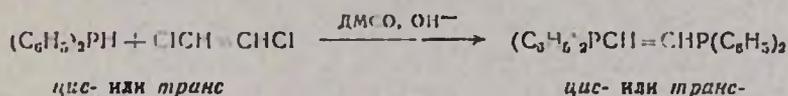
Как и в случае 1,1-дихлорэтилена, хлорацетилен в процессе реакции не обнаружен.

В литературе описана реакция дифенилфосфида лития с 1,2-дихлорэтиленом [4]. Авторы сообщают, что при этом не происходит цис-транс-изомеризация, цис-олеин образует цис-фосфин, транс-олефин—транс. На основании полученных данных авторы заключают, что процесс представляет собой нуклеофильное замещение у sp_2 -гибридизованного атома углерода.

Нами установлено, что и реакция дифенилфосфина с указанными винилгалогенидами успешно может быть осуществлена в условиях межфазного катализа. Взаимодействие дифенилфосфина с цис-1,2-дихлорэтиленом в водно-щелочной среде в присутствии ТБАБ и тетрагидрофурана привело к образованию цис-1,2-бис-(дифенилфосфино)-этилена с выходом 75%, аналогичное взаимодействие с транс-1,2-дихлорэтиленом—к смеси цис- и транс-изомеров 1,2-бис-(дифенилфосфино)этиленов с преобладанием второго (соотношение 1:4).

Исключительное образование дифосфопроизводного, в отличие от аналогичной реакции с дифенилфосфиноксидом, объясняется, без сомнения, значительно меньшим электронооттягивающим действием фосфиновой группировки по сравнению с фосфиноксидной.

Следует отметить, что реакцию дихлорэтиленов с дифенилфосфином удается проводить и в суперосновной среде с примерно такими же выходами; и что интересно, она в этом случае протекает строго стереоспецифично и с транс-изомером, приводя к исключительному образованию транс-продукта.



Полученные данные, по-видимому, могут быть объяснены существованием альтернативного механизма в условиях межфазного катализа.

Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных фосфиноксидов определяли с помощью ТСХ, которую проводили на пластинках «Silufol UV-254». Хроматограммы проявляли парами йода. ПМР спектры снимали на приборе «Рекгип-Елпег» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт—ТМС), спектры ЯМР³¹P—на приборе «Bruker WP 200-SU» с рабочей частотой 81,01 МГц (внешний стандарт—85% H_3PO_4).

1,1,2-Трис-(дифенилфосфиноксидо)этан. а) Смесь 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 1,2 г (0,0105 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ, 10 мл бензола и 0,5 г (0,005 моля) 1,2-дихлорэтилена нагревали при интенсивном перемешивании и кипячении в течение 3 ч, после чего бензольный слой отделяли от водного, промывали водой. Водный слой растворяли в ацетоне, пересаждали из воды, образовавшуюся кристаллическую массу растворяли в бензоле. Бензольные растворы объединяли и су-

шили над Na_2SO_4 . После отгонки бензола получили 1,35 г (67%) 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этана. Т. пл. 207—208° (из ацетона) [5], R_f 0,82 (ацетон:этанол, 1:10). Найдено, %: С 71,99; Н 5,73; Р 13,92. $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{P}_3$. Вычислено, %: С 72,38; Н 5,24; Р 14,76. Спектр ЯМР ^{31}P , CDCl_3 , δ , м. д.: J, 1 ц: τ 8,43 (1), τ 13,7 (2P, $^2J_{\text{PP}}$ 13,7).

Образовавшийся в ходе реакции хлорацетилен был идентифицирован образованием красного осадка при пропускании через аммиачный раствор монооксида меди.

б) Аналогично из 2 г (0,0099 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,5 г (0,005 моля) 1,1-дихлорэтилена, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ и 10 мл бензола получили 1,3 г (64,7%) 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этана с т. пл. 207—208°. Данные элементного анализа, ТСХ и спектра ЯМР ^{31}P совпадают с полученными в предыдущем опыте.

в) Смесь 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 1,7 г (0,015 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ, 0,67 г (0,0062 моля) 1,1,2-трихлорэтана и 10 мл бензола нагревали в течение 3 ч. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 1,2 г (57,1%) 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этана.

Цис-1,2-бис-(дифенилфосфино)этилен. а) Смесь 2,45 г (0,0131 моля) дифенилфосфина, 1,5 г (0,0131 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,4 г (0,00121 моля) ТБАБ, 0,7 г (0,0072 моля) цис-1,2-дихлорэтилена перемешивали в течение 1 ч. Отогнали ТГФ, получили твердую массу, которую растворили в бензоле, промыли водой, высушили над Na_2SO_4 . После отгонки бензола получили 2,1 г (75%) цис-1,2-бис-(дифенилфосфино)этилена. Т. пл. 244—245° (из этанола) [4]. Найдено, %: С 78,31; Н 5,85; Р 15,00. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{P}_2$. Вычислено, %: С 78,78; Н 5,35; Р 15,65. Оксид, т. пл. 244—245° (из метанола) [4]. Спектр ЯМР ^{31}P , CDCl_3 , δ , м. д., +20,71, с.

б) К смеси 11,4 г (0,061 моля) дифенилфосфина, 7 г (0,061 моля) 50% водного раствора едкого кали, 27 мл ДМСО добавляли 3 г (0,031 моля) цис-1,2-дихлорэтилена. После окончания саморазогревания смесь нагревали на водяной бане в течение 1 ч при температуре 50—60°. Охлаждали до комнатной температуры, выпавшие кристаллы отделяли и промывали ДМСО, затем водой, сушили в вакууме. Получили 9,1 г (74,98%) цис-1,2-бис-(дифенилфосфино)этилена с т. пл. 125—126°. Данные элементного анализа, т. пл. оксида и спектра ЯМР ^{31}P совпадают с полученными в а).

Транс-1,2-бис-(дифенилфосфино)этилен. а) Смесь 3 г (0,016 моля) дифенилфосфина, 1,8 г (0,016 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,5 г (0,00155 моля) ТБАБ, 0,78 г (0,008 моля) транс-1,2-дихлорэтилена, 10 мл тетрагидрофурана нагревали в течение 2 ч. После удаления растворителя, обработки образовавшейся массы бензолом с последующим промыванием бензольного раствора водой, сушкой над Na_2SO_4 , отгонкой бензола и сушкой в вакууме получили 2,8 г (81,77%) твердой массы. После перекристаллизации из этанола т. пл.

122—126°. Найдено, %: С 79,10; Н 15,00; Р 14,77. $C_{26}H_{22}P_2$. Вычислено, %: С 78,78; Н 15,35; Р 15,65.

При окислении 2,5 г кристаллического продукта по [6] было выделено 1,6 г транс-дифосфиндиоксида с т. пл. 310—311° и 0,4 г цис-дифосфиндиоксида с т. пл. 244—245°.

б) К смеси 4,1 г (0,022 моля) дифенилфосфина, 2,5 г (0,022 моля) 50% водного раствора едкого кали и 10 мл ДМСО при перемешивании в токе аргона добавляли 1,1 г (0,011 моля) транс-1,2-дихлорэтилена. После окончания выделения тепла реакционную смесь нагревали в течение 1 ч при 50—60°, охлаждали, отделяли выпавшие кристаллы, промывали ДМСО, водой и сушили в вакууме. Получили 3 г (79%) транс-1,2-бис-(дифенилфосфино)этилена с т. пл. 125—126° (из этанола). Т. пл. оксида 310—311°.

ԳԻՖԵՆԻԼՖՈՍՖԻՆՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ԳԻՖԵՆԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
1,1-ԵՎ 1,2-ԳԻՔԼՈՐԷԹԻԼԵՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ ԿՍԱՍԼԻԶԻ
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԿԱՄ ԳԵՐՀԻՄՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ռ. Հ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ն. ՅՈՒ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Իրականացված է 1,1,2-տրիս-(դիֆենիլֆոսֆինո) էթանի սինթեզը դիֆենիլֆոսֆինօքսիդից միջֆազային կատալիզի պայմաններում, օգտագործելով 1,2- և 1,1-դիքլորէթիլեններ և 1,1,2-տրիքլորէթան: Հաստատվել է, որ դիֆենիլֆոսֆինը հաջողությամբ փոխազդում է 1,2-դիքլորէթիլենի հետ ինչպես միջֆազային կատալիզի, այնպես էլ գերհիմնային միջավայրի պայմաններում, առաջացնելով 1,2-բիս-(դիֆենիլֆոսֆինո) էթիլեն բարձր ելքերով: Գերհիմնային միջավայրում ռեակցիան ընթանում է խիստ ստերեոսպեցիֆիկ, իսկ միջֆազային կատալիզի պայմաններում տրանս-դիքլորէթի դեպքում դիտվում է միաժամանակ քիչ քանակությամբ ցիս-իզոմերի գոյացում (իզոմերների հարաբերակցությունը՝ 4:1):

Քննարկված են ռեակցիաների հնարավոր մեխանիզմները:

THE REACTION OF DIPHENYLPHOSPHINE AND
DIPHENYLPHOSPHINE OXIDE WITH 1,2-DICHLOROETHYLENE
AND 1,1-DICHLOROETHYLENE UNDER THE CONDITIONS OF
PHASE TRANSFER CATALYSIS OR IN SUPERBASIC MEDIUM

R. H. KHACHATRIAN, N. Yu. GRIGORIAN and M. H. INJIKIAN

The synthesis of 1,1,2 tris-(diphenylphosphino)ethane starting from diphenylphosphine oxide has been carried out under the conditions of phase transfer catalysis using chlorohydrocarbons: 1,2-dichloroethylene, 1,1-dichloroethylene and 1,1,2-trichloroethane. It has been established that diphenylphosphine successfully reacts with 1,2-dichloroethylene both under the conditions of interphase catalysis and in superbasic medium resulting in the formation of 1,2-bis-(diphenylphosphino)ethylene with high yields.

In superbasic medium the reaction proceeds strictly stereospecifically, mean while under interphase conditions in the case of *trans*-dichloroethylene the simultaneous formation of small amounts of *cis*-isomer has been observed (the ratio of isomers is 4:1).

The possible mechanisms of the reaction are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Залинян С. А., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 659.
2. Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Григорян Н. Ю., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1988, т. 58, вып. 11, с. 2472.
3. Григорян Н. Ю., Хачатрян Р. А., Петровский П. В., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 8, с. 537.
4. Aguar A. M., *Diyl D.* — J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 16, p. 229.
5. Нестерова Н. П., Медведь Г. Я., Панкратов Ю. М., Кабачник М. И. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 3, с. 591.
6. Нестерова Н. П., Медведь Г. Я., Панкратов Ю. М., Кабачник М. И. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 10, 2295.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 48—53 (1992 г.)

УДК 542.944.1+547.223/233+616.921.5

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

ССХVII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2,3-ДИБРОМПРОПИЛЬНУЮ ГРУППУ, С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ. СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИВИРУСНОЙ АКТИВНОСТИ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-БРОМ-3-ИЗОТИОЦИАНАТО-, 3-УРОНИЕВУЮ И 3-ТИУРОНИЕВУЮ ГРУППУ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. О. МАРКАРЯН, Т. А. СААКЯН Ф. С. КИНОЯН,
А. Н. ЕВСТРОПОВ, З. П. ХУДОНОГОВА, О. В. ШАЛАУРОВА, И. В. АРИСТОВ,
Е. Р. НИКОЛИН, В. Е. ЯВОРОВСКАЯ и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван
Новосибирский государственный медицинский институт

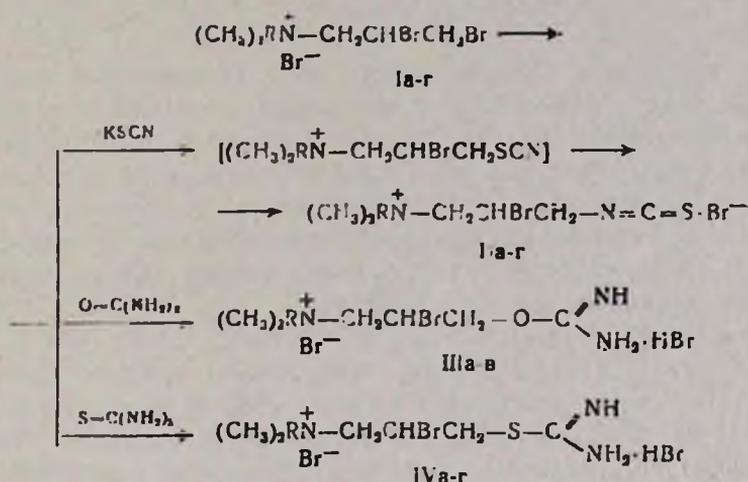
Поступило 17 VII 1991

Изучено взаимодействие четвертичных аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромпропильную группу с рядом нуклеофильных реагентов. Показано, что в этом роде калия, мочевины и тиомочевины приводят к функционально замещенным четвертичным солям, а фталимид калия, вторичные и третичные амины — к продуктам дегидробромирования исходных солей. Определена антивирусная активность синтезированных соединений.

Табл. 1, библиограф. ссылки 17.

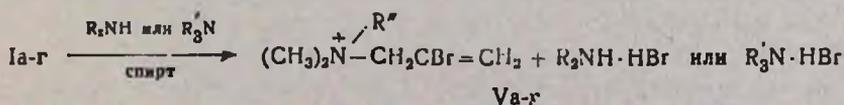
Взаимодействие аммониевых солей, содержащих 4-бром-2-алкенильную группу, с нуклеофильными реагентами, в том числе и со вторичными и третичными аминами, приводит к продуктам нуклеофильного замещения атома брома в положении 4 [1, 2]. Настоящее сообщение посвящено изучению взаимодействия аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромпропильную группу Ia-г [3], с нуклеофильными

реагентами (роданид и фталимид калия, мочевины, тиомочевина, вторичные и третичные амины). Учитывая общеизвестные факты выраженной биологической активности производных аминов, роданидов, мочевины и тиомочевины [4, 5], работа преследовала и весьма актуальную цель синтеза новых антивирусных препаратов в ряду четвертичных солей аммония [6—8]. Однако получить искомые продукты нуклеофильного замещения нам удалось лишь в случае роданида калия, мочевины и тиомочевины. При этом в первом случае замещение сопровождалось изомеризацией роданидов в изотиоцианаты [9] (соли IIa-г), о чем свидетельствуют поглощения в ИК спектрах этих солей в области 2060—2070 см^{-1} ($-\text{N}=\text{C}=\text{S}$) [10]. Мочевина и тиомочевина образуют продукты O- и S-алкилирования, соответственно (соли IIIa-в и IVa-г, поглощения в ИК спектрах в области 1675—1680 и 1650—1655 см^{-1}), что согласуется с работами [11, 12]. Данные о вновь синтезированных соединениях приведены в таблице.



R=CH₃ (а), C₆H₅ (б), CH₂COC₆H₅ (в), (H₂C₆H₅) (г).

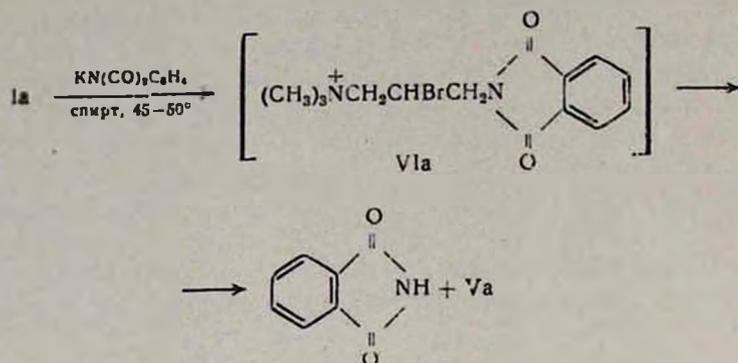
Ранее было показано [13], что аммониевые соли, содержащие 2,3-дибромалкильную группу, под воздействием спиртового раствора гидроксида калия легко подвергаются дегидробромированию, приводя к солям с 2- или 3-бром-2-алкильной группой или к их смеси. Оказалось, что и при взаимодействии солей Ia-г со вторичными и третичными аминами (пиперидин, диэтил- и триэтиламин, диметилбензиламин) образуются продукты дегидробромирования Va-г, в этом случае, в смеси с гидробромидами исходных аминов (по данным ИК и ПМР спектроскопии).



R₂NH=(CH₂)₅NH, (C₂H₅)₂NH; R₃N=(C₂H₅)₃N, (CH₃)₂NCH₂C₆H₅.

R'=(CH₃) (а), C₆H₅ (б), CH₂CO C₆H₅ (в), CH₂C₆H₅ (г)

К продукту дегидробромирования привело и взаимодействие соли Ia с фталимидом калия. Можно полагать, что сначала происходит нуклеофильное замещение терминального атома брома с образованием промежуточной соли VIa, которая легко диспропорционируется с образованием дегидробромированной соли Va и фталимида.



Неудачей окончились попытки ввести во взаимодействие соль Ia с пиридином. Как при длительном выдерживании спиртового раствора соли Ia с пиридином при 45—50°, так и при продолжительном кипячении реагентов с обратным холодильником изменения исходных соединений не наблюдается (ПМР, т. пл., титрация). Замеченная инертность пиридина в реакции дегидробромирования или нуклеофильного замещения, по-видимому, связана со сравнительно малой основностью [14] и нуклеофильностью [15] пиридина.

Антивирусная активность соединений IIa-г, IIa-в, IVa-г определялась по методу [16], с определением химико-терапевтического индекса (ХТИ), являющегося отношением максимальной переносимой дозы вещества к минимальной его активной концентрации. Согласно данным испытаний, соль IIa обладает активностью в отношении вируса простого герпеса (ВПГ-1) с ХТИ=2. Остальные соединения антивирусную активность не проявляют.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборах „UR-21“ и „Specord 75—IR“ в вазелиновом масле или KBr. Спектры ПМР снимали на спектрометре „Perkin—Elmer R-12B“ с рабочей частотой 60 МГц относительно ТМС. Растворитель—D₂O. ТСХ осуществлена на пластинках „Silufol UV-254“ в системе *n*-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота, 10 : 7 : 6 : 4. Проявитель — пары йода.

Взаимодействие аммониевых солей Ia-г с роданидом калия и тиомочевинной и солей Ia-в с мочевиной. К раствору 0,02 моля солей Ia-г в 25—30 мл метанола или этанола добавляли эквимолярное количество роданида калия или тиомочевины, а к раствору солей Ia-в—мочевины. Реакционную смесь при перемешивании магнитной мешалкой выдерживали при 35—40° в течение 12—14 ч. После этого в случае опытов с роданидом калия фильтрованием отделяли осевший бромид-

стый калий. Из реакционной смеси (в случае опытов с роданидом калия из фильтрата) в вакууме (40—50 мм рт.ст) отгоняли растворитель. Осевшую соль промывали абсолютным эфиром и сушили. Данные приведены в таблице.

Таблица

N,N,N-Триалкил(диалкиларил)-*N*-(2-бром-2-изоглоциантопропи)аммоний-бромиды (IIa-г).

O-(2-бром-3-триалкил(диалкиларил)аммоний)пропилурунийдибромиды (IIIa-в) и S-[(2-бром-3-триалкил(диалкиларил)аммоний)пропил]турунийдибромиды (IVa-г)

Обозначение	Выход %	Т. пл. °C	Выделено, % N	Брутто-формула	Вычислено, % N	R _f	ИК спектр, ν, см ⁻¹
IIa	80	64—65*	8,87	C ₇ H ₁₄ Br ₂ N ₃ S	8,86	0,75	190, 2070
IIб	80	161—163	7,36	C ₉ H ₁₈ Br ₂ N ₃ SO	7,39	0,57	580, 730, 770, 1475, 1450, 1515, 1575, 2070, 3030
IIв	85	103—104	6,75	C ₁₁ H ₂₂ Br ₂ N ₃ SO	6,61	0,77	590, 730, 770, 1600, 1645, 2165, 3030
IIг	87	109—111	6,61	C ₁₃ H ₂₆ Br ₂ N ₃ S	6,82	—	600, 700, 750, 770, 1500, 1600, 2070, 2090, 3030, 3070, 3065
IIIa	76	69—70*	10,54	C ₇ H ₁₄ Br ₂ N ₃ O	10,90	0,57	520, 1650, 3300, 3550
IIIб	75	93—97*	9,45	C ₁₂ H ₂₀ Br ₂ N ₃ O	9,00	0,55	590, 690, 770, 1500, 1600, 1675, 3630, 3030, 3350, 3430
IIIв	70	125—126*	7,70	C ₁₈ H ₃₂ Br ₂ N ₃ O ₂	7,60	0,61	590, 690, 770, 1490, 1600, 1680, (C=O и C=C), NH, 3030
IVa	70	84—85*	9,30	C ₈ H ₁₃ Br ₂ N ₃ S	10,15	0,81	510, 1650, 3180, 3280, 3370
IVб	72	86—87*	9,34	C ₁₂ H ₁₉ Br ₂ N ₃ S	8,89	0,72	580, 1500, 1560, 1590, 1650, 2030, 3060
IVв	69	103—104*	8,00	C ₁₁ H ₂₂ Br ₂ N ₃ OS	8,00	0,64	600, 695, 700, 770, 1480, 1600, 1655, 1670, 3030
IVг	82	110—112	8,53	C ₁₃ H ₂₂ Br ₂ N ₃ S	8,53	0,67	600, 700, 750, 1480, 1650, 3030, 3040

* Плавится с разложением.

Взаимодействие аммониевой соли Ia с триэтиламином. К раствору 6,8 г (0,02 моля) соли Ia в 25 мл этанола добавляли 2,02 г (0,02 моля) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой при комнатной температуре 10 ч. После отгонки растворителя в вакууме (40—50 мм рт.ст) выделили 7,6 г смеси триметил(2-бром-2-

пропенил) аммонийбромида (Va), [13] и бромгидрата триэтиламина. Спектр ПМР λ , м. ν : 1,60 т (9H, CH_2CH_3 , $J=8,0$ Гц), 3,34 с (9H, $^+\text{NCH}_3$), 3,61 к (6H, CH_2CH_3), 4,60 с (2H, $\text{NCH}_2\text{CBr}=\text{}$), 6,35 д (1H, $=\text{CH}$, $J=-2,5$ Гц), 6,35 д (1H, $=\text{CH}$, $J=2,5$ Гц). Аналогичные результаты получены при взаимодействии солей Ia-г с диэтиламинол, диметилбензиламинол, пиперидином и солей Ib, в с триэтиламинол.

Взаимодействие соли Ia с фталимидом калия. К раствору 3,4 г (0,01 моля) соли Ia в 20 мл абс. этанола добавляли 1,85 г (0,01 моля) фталимида калия. Реакцию проводили аналогично предыдущим при 45—50°. После фильтрования выпавшего осадка бромистого калия и отгонки растворителя от фильтрата выделили 3,7 г смеси соли Va и фталимида (согласно данным ПМР спектроскопин).

Взаимодействие соли Ia с пиридином. а) Опыт проводили аналогично предыдущим при 45—50° в течение 40 ч. После отгонки растворителя под вакуумом (40—50 мм рт.ст) осевшую соль обработали обычным способом. Обратно получена исходная соль с т. пл. 178° [17]. Спектр ПМР идентичен спектру исходной соли. б) Смесь спиртового раствора соли Ia и 3-кратного мольного количества пиридина кипятили с обратным холодильником 20 ч. После отгонки растворителя, в котором титрометрически определили наличие 90% исходного пиридина (Γ ЖХ), осевшую соль обработали обычным способом. Количественно обратно получена исходная соль Ia с т. пл. 178°, которая не дает депрессии температуры плавления с известным образцом. Спектр ПМР идентичен спектру исходной соли.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

ССХVII. 2,3-ԴԻԲՐՈՄՊՐՈՊԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԻՆ-ՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՈՒՎԵՈՑԻԼ ԴԵՄԳԵՆՏՆԵՐԻ ՀԵՏ: 2-ԲՐՈՄ-3-ԻԶՈԹԻՈՑԻԱՆԱՏՈ-, 3-ՈՒՐՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԵՎ -3-ԹԻՈՒՐՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱՎԻՐՈՒՄԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ:

Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Հ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ,
Ա. Ն. ԵՎՍՏՐՈՊՈՎ, Զ. Գ. ԽՈՒԴՈՆՈԳՈՎԱ, Օ. Վ. ՇԱԼԱՌԻՐՈՎԱ, Ի. Վ. ԱՐԻՍՏՈՎ,
Ե. Ռ. ՆԻԿՈՒՆ, Վ. Ե. ՅԱՎՈՐՈՎՍԿԱՅԱ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2,3-դիբրոմպրոպիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի փոխազդեցությունը մի շարք հուկլեոֆիլ ռեագենտների հետ: Ցույց է տրված, որ կալիումի ռոդանիդը, միզանյութը և թիոմիզանյութը բերում են ֆունկցիոնալ տեղակալված ամոնիումային աղերի առաջացմանը, այն դեպքում երբ կալիումի ֆտալիմիդը, երկրորդային և երրորդային ամինները հանգեցնում են ելային աղերի դեհիդրոբրոմացման արգասիքներին: Որոշվել է սինթեզված աղերի հակափրոուային ակտիվությունը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCXVII. THE INTERACTION OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3-DIBROMOPROPYL GROUP WITH NUCLEOPHILIC REAGENTS. SYNTHESIS AND DEFINATION OF ANTIVIRAL ACTIVITY OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 2-BROMO-3-ISOTHIOCYANATO-, -3-URONIMIC AND -3-THIURONIMIC GROUP

A. KH. GYULNAZARIAN, N. H. MARGARIAN, T. A. SAHAKIAN,
P. S. KINOYAN, A. N. YEVSTROPOV, Z. P. CHUDONOJOVA,
O. V. SHALAUROVA, I. V. ARISTOV, Ye. R. NIOLIN,
V. Ye. YAVOROVSKAYA and A. T. BABAYAN

The interaction of ammonium salts containing 2,3-dibromopropyl group with nucleophilic reagents has been studied. It has been shown that only potassium thiocyanate, urea and thiurea gives the products of substitution. The antiviral activity of this salts was definated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гюльназарян А. Х., Мартirosян Г. Т., Григорян Дж. В., Аракелян Э. М., Давтян Н. М., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 3, с. 222.
2. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 722.
3. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Евстроров А. Н., Яворовская В. Е., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 12, с. 752.
4. Краткая химическая энциклопедия. М., СЭ, 1964, т. 3, с. 329; 1965, т. 4, с. 688; 1967, т. 5, с. 158.
5. *Schneider D. Ch.* — Chem. Rev., 1955, v. 55, № 1, p. 181.
6. Евстроров А. Н., Яворовская В. Е., Киселева В. Н., Бабаян А. Т., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Гайдукевич А. Н., Гончаренко Ю. Л., Моисеев И. К. — Вопросы вирусологии, 1985, т. 30, № 4, с. 512.
7. Маркарян Н. О., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Евстроров А. Н. — Тезисы докладов X конференции молодых ученых «Синтез и исследование биологически активных соединений», Рига, 1989, с. 36.
8. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Пиносян Г. А., Бабаян А. Т., Евстроров А. Н., Яворовская В. Е. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с. 84.
9. Краткая химическая энциклопедия. М., СЭ, 1965, т. 4, с. 687.
10. *Bellamy L. J.* — „Advances in Infrared Group Frequencies“, Methuen, London, 1964, p. 57.
11. Общая органическая химия. М., Химия, 1983, т. 4, с. 568.
12. Общая органическая химия. М., Химия, 1983, т. 5, с. 667.
13. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Евстроров А. Н., Грищенко Л. Н., Шалаурова О. В., Яворовская В. Е., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 4, с. 223.
14. „Pyridine and its Derivatives“. „Interscience publ. Inc.“, N. Y., 193, v. 1, p. 31
15. Беккер Г. — Введение в электронную теорию органических реакций, М., Мир, 1965, с. 1976.
16. *De Clerck E., Descamps J., Verhulst G., Wulter R. T., Jones A. S., Torrens P. F., Shugar D.* — J of Infect. Diseases, 1980, v. 141, № 5, p. 53.
17. *Howton D. R.* — J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 10, p. 2555

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПИРИМИДОТИЕНОПИРИДАЗИНОВ

Р. С. ВАРТАНЯН, М. А. ШЕЙРАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН,
А. С. АГАРОНЯН и Н. О. СТЕПАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояз
АН Республики Армения, Ереван

Поступило 11 VI 1991

Осуществлен синтез ранее не описанных пиримидотиенопирридазинов, исходя из полученного ранее 2-амино-5,6-бисметоксикарбонил-3-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидротieno/2,3-d/пиридина. Проведено испытание ряда соединений на фибринолитическую активность и концентрацию фибриногена.

Табл. 1, библиографические ссылки 4.

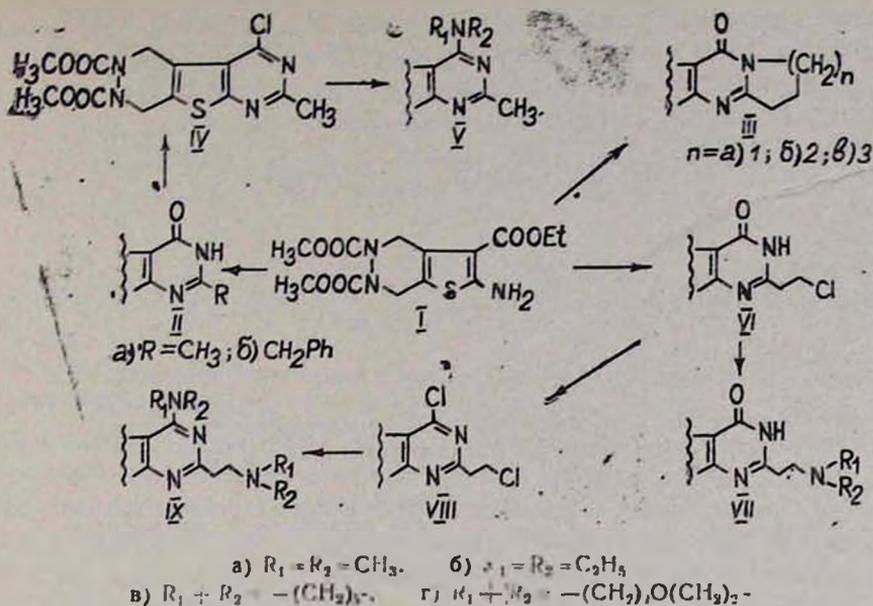
Большое разнообразие производных пиперидина, применяемых в качестве лекарственных препаратов, стимулирует поиск новых биологически активных соединений в родственных рядах соединений и, в частности, в ряду гексагидропирридазинов—практически не изученных азааналогов пиперидина.

Целью настоящей публикации является описание синтеза и результатов биологических испытаний ранее не описанных гексагидропиримидотиенопирридазинов с предполагаемой фибринолитической активностью, характерной для соответствующих структур пиперидинового ряда [1], исходя из полученного ранее 2-амино-5,6-бисметоксикарбонил-3-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидротieno/2,3-d/пирридазина [2]. Реализовано взаимодействие последнего с бутиро-, валеро- и капролактамами с получением тетрациклических систем, а также с бензилцианидом и акрилонитрилом с получением искомого соединений. Следует отметить, что при взаимодействии исходного аминоэфира I [2] с акрилонитрилом в результате реакции образуется соответствующее β -хлорэтильное производное (VI), трансформированное далее в β -диалкиламинопериодические (VII).

С целью получения 4-диалкиламинопериодических V, 2-(2-диалкил)-аминопериодических VII, а также 4- и 2-(2-диалкил)аминопериодических IX изучаемых систем осуществлена трансформация исходных соединений в соответствующие хлор- (IV, VI) и дихлор (VII) производные с дальнейшим взаимодействием их с рядом аминов.

Изучено биологическое действие полученных соединений на фибринолитическую активность и концентрацию фибриногена.

Опыты проведены на 200 крысах весом 120—130 г. Каждое соединение изучалось в дозах 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 мг/кг, некоторые—в дозах 0,25; 0,5; 1 мг/кг. Фибринолитическая активность изучалась по методу Тульчинского [3], концентрация фибриногена—по методу Рутберга [4].



Как видно из таблицы, наиболее активным является соединение IV, которое повышает фибринолитическую активность на 55% в дозе 0,25 мг/кг. Соединения VI и III в повышают фибринолитическую активность на 50% в дозах 5 и 10 мг/кг, соответственно, соединение IIIa—в дозе 10 мг/кг на 25%. Остальные соединения активности не проявляют. LD₅₀ этих соединений, мг/кг: IV—8,0; VI—35; IIIв—100; IIIa—290.

Таким образом, наибольшую фибринолитическую активность проявляет соединение IV, содержащее в положении 4 пиридинового кольца хлор, а во втором—метильную группу. Активно также соединение (VI), имеющее в пиридиновом кольце 4-оксо и 2-(2-хлорэтильную) группы. Одновременное присутствие 4-хлор и 2-(2-хлорэтильной) групп (VIII) приводит к потере активности. Замена атомов хлора во всех соединениях на аминную функцию также ведет к потере активности.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60» (60 МГц) с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры—на «MX-1320». ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254» в системах ацетон—гексан, 2:1 (А); ацетон—гексан, 1:1,5 (Б); ацетон—гексан, 1:1 (В). Проявитель—пары йода.

6,7-Бисметоксикарбонил-2-бензил-4-оксо-3,4,5,6,7,8-гексагидропири-мидо[5',4':4,5]тиено[2,3-d]пиридазин (Пб). Поток сухого газообразного хлористого водорода пропускают через смесь 1,0 г (0,003 моля) аминоэфира I [2] и 0,4 г (0,0035 моля) бензилцианида в 7 мл 1,4-диоксана в течение 5 ч. Реакционную смесь выливают на лед и подщела-

чивают аммиачной водой до pH 7. Осадок промывают водой, отфильтровывают, сушат на воздухе. Получают 1,7 г (58,5%) соединения Пб, т. пл. 265—267° (этанол-хлороформ), R_f 0,48 (В). Найдено, %: С 55,42; Н 4,67; N 13,19; S 8,09. $C_{15}H_{18}N_4O_5S$. Вычислено, %: С 55,07; Н 4,35; N 13,52; S 7,73. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580 (C_6H_5-); 1660 ($NH-C=O$); 1710 ($N-COOCCH_3$); 3110 и 3180 ($-C-NH-$). Спектр



ПМР (ДМСО), δ , м. д.: 8,67 уш. с. (1Н, NH); 7,30 с (5Н, C_6H_5); 5,4—4,03 м [4Н, $(N-CH_2)_2$]; 3,93 с (2Н, $CH_2-C_6H_5$); 3,67 с (6Н, OCH_3).

Масс-спектр, $M^+ = 114$.

Таблица

Изучение действия соединений на фибринолитическую активность и концентрацию фибриногена в крови у крыс

Группа животных	Условия опыта (мг/кг)	Фибринолитическая активность, %	Концентрация фибриногена, мг. %
Интактное животное	Контроль	11,0 ± 0,5	188,0 ± 5,0
	Соед. IV, 0,25	17,0 ± 2,0 P < 0,01	168,0 ± 6,0 P < 0,05
	Контроль	10,0 ± 0,3	211,0 ± 3,0
	Соед. VI, 5	15,0 ± 1,4 P < 0,001	169,0 ± 7,0 P < 0,001
	Контроль	12,0 ± 0,21	169,0 ± 2,4
	Соед. IIIa, 10	15,0 ± 1,3 P < 0,05	184,0 ± 6,2
	Контроль	11,0 ± 0,3	208,0 ± 14,0
	Соед. IIIb, 10	15,0 ± 1,3 P < 0,001	159,0 ± 4,0 P < 0,01
	Контроль	10,0 ± 0,6	172,0 ± 4,0
	Соед. Vb, 10	9,0 ± 0,5	230,0 ± 7,0
	Контроль	12,0 ± 0,2	187,0 ± 4,0
	Соед. VII, 5	11,0 ± 0,15 P > 0,95	182,0 ± 9,0 P > 0,05
	Контроль	12,0 ± 0,2	187,0 ± 3,0
	Соед. VIII, 10	12,0 ± 0,1 P > 0,05	170,0 ± 6,0
	Контроль	12,0 ± 0,2	187,0 ± 8,0
	Соед. VIIa, 10	11,0 ± 0,4	180,0 ± 7,5
	Контроль	12,0 ± 0,2	187,0 ± 8,0
	Соед. IXa, 10	11,0 ± 0,5	175,0 ± 8,5

6,7-Бисметоксикарбонил-2-(2-хлорэтил)-4-оксо-3,4,5,6,7,8-гексагидропириמידо[5',4':4,5]тиено[2,3-d]пиридазин (VI). Аналогично 116 из 1,7 г (0,005 моля) аминоэфира I в 5 мл сухого диоксиана и 0,5 г

(0,01 моля) акрилонитрила получено 1,4 г (72%) соединения VI, т. пл. 197° (метанол), R_f 0,68 (A). Найдено, %: С 43,77; Н 3,30; N 15,03; Cl 9,24. $C_{14}H_{15}ClN_4O_5S$. Вычислено, %: С 43,47; Н 3,88; N 14,49; Cl 9,18. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3205 (NH—C—); 1725—1705



(N—C—OCH₃); 1670 (NH—C=O). Спектр ПМР (CDCl₂), δ , м. д.: 9,9 с



(1H, NH). 5,6—4,2 м [4H, (N—CH₂)₂]; 4,0 т [2H, (C—CH₂, $J=6$ Гц)]; 3,67 с (6H, 2COOCH₃); 3,24 т [2H, =C—CH₂, ($J=6$ Гц)]. Масс-спектр $M^+ = 386$.

2,3-Бисметоксикарбонил-11-оксо-1,2,3,4,8,9-гексагидро-7Н-пирроло-1'',2'':1',2'/пиримидо[5',4'-4,5/тиено[2,3-d/пиридазин (IIIa). К смеси 1,7 г (0,005 моля) аминозэфира I, 0,5 г (0,0055 моля) бутиролактама и 3,7 мл абс. дихлорэтана при охлаждении добавляют 0,5 мл хлорокиси фосфора. Реакционную смесь кипятят 20 мин, охлаждают, добавляют 0,6 г ацетата натрия в 3,6 мл воды. Кипятят 20 мин, охлаждают, отделяют органический слой. Водный слой экстрагируют дихлорэтаном. Объединенные экстракты промывают водой, сушат сульфатом магния. После отгонки дихлорэтана осаждают метанолом. Осадок фильтруют, сушат на воздухе. Получено 1,4 г (76%) соединения IIIa, т. пл. 217—218° (этанол), R_f 0,39 (A). Найдено, %: С 48,95; Н 4,95; N 14,75; S 9,15. $C_{15}H_{16}N_4O_5S$. Вычислено, %: С 49,45; Н 4,40; N 15,38; S 8,79. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700, 1720 (NC—OCH₃); 1670 (—N—C=O).



Спектр ПМР (CDCl₂), δ , м. д.: 5,57—3,9 м [6H, (N—CH₂)₃]; 3,67 с (6H, OCH₃); 3,3—2,97 м (2H, =C—CH₂); 2,6—2,0 м (2H, CH₂—). Масс-спектр, $M^+ = 361$.

2,3-Бисметоксикарбонил-12-оксо-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидропиридо-[1'',2'':1',2'/пиримидо[5',4'-4,5/тиено[2,3-d/пиридазин (IIIб). Аналогично из 1,7 г (0,005 моля) соединения I, 0,5 г (0,0055 моля) валеролактама и 0,5 мл хлорокиси фосфора в 3,7 мл абс. дихлорэтана получают 1,2 г (62%) соединения IIIб, т. пл. 154—156° (абс. этанол), R_f 0,64 (A). Найдено, %: С 50,19; Н 5,10; N 14,10; S 8,77. $C_{16}H_{18}N_4O_5S$. Вычислено, %: С 50,79; Н 4,76; N 14,81; S 8,47. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1710, 1730 (NCOCH₃); 1680 (N—C=O). Спектр ПМР



(CDCl₂), δ , м. д.: 5,57—3,8 м [6H, (N—(CH₂)₃)]; 3,67 с (6H, OCH₃); 3,0—2,7 м (2H, =C—CH₂—); 2,0—1,7 м [4H, (CH₂)₂]. Масс-спектр, $M^+ = 373$.

2,3-Бисметоксикарбонил-13-оксо-1,2,3,4,8,9,10,11-октагидро-7Н-пиридазо[5'',4'':4',5'/тиено[2',3':4,5/пиримидо[1,2-азепин (IIIв). Аналогично из 3,4 г (0,01 моля) соединения I, 1,2 г (0,011 моля) капролактама и 1 мл хлорокиси фосфора получают 2,7 г (68,8%) соединения IIIв, т. п. 184—186° (абс. этанол), R_f 0,65 (B). Найдено, %: С 52,54; Н 5,39; N 14,80; S 8,00. $C_{17}H_{20}N_4O_5S$. Вычислено, %: С 52,04; Н 5,10;

N 14,29; S 8,16. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1705; 1720 (N—COOCH₃); 1670 (N—C=O). Спектр ПМР (CDCl₃), δ , м. д.: 5,57—4,20 м [6H, (N—CH₂)₃]; 3,73 с (6H, OCH₃); 3,20—2,80 м (2H, =C—CH₂—); 2,0—1,6 уш. с. [6H, (CH₂)₃]. Масс-спектр, $M^+ = 291$.

6,7-Бисметоксикарбонил-2-метил-4-хлор-5,6,7,8-тетрагидропиримидо[5',4':4,5]тиено[2,3-d]пиридазин (IV). Смесь 1,5 г (0,0044 моля) соединения IIa, 20 мл хлорокиси фосфора кипятят в течение 4 ч. Избыток хлорокиси фосфора отгоняют, после охлаждения добавляют 15 мл воды. Образовавшиеся кристаллы фильтруют, тщательно промывают водой, сушат на воздухе. Получают 1,3 г (85,2%) соединения IV, т. пл. 142—143° (петролейный эфир), R_f 0,45 (A). Найдено, %: C 43,50; H 3,83; Cl 9,56; N 15,29; S 9,21. C₁₃H₁₃ClN₄O₄S. Вычислено, %: C 43,76; H 3,65; Cl 9,96; N 15,71; S 8,98. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1730; 1790 (C=O карб.); 1595 (C=C); 1580 (C=N). ПМР спектр, (CDCl₃), δ , м. д.: 5,57—4,23 м [4H, (N—CH₂)₂]; 3,67 с (6H, OCH₃); 2,68 с (3H, CH₃). Масс-спектр, $M^+ = 356$.

6,7-Бисметоксикарбонил-2-метил-4-диметиламино-5,6,7,8-тетрагидропиримидо[5',4':4,5]тиено[2,3-d]пиридазин (Va). В 1,0 г (0,0027 моля) соединения IV, растворенного в 20 мл ацетона, пропускают диметиламин, контролируя по ТСХ полное протекание реакции. После удаления ацетона осаждают эфиром. Осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Получают 0,4 г (78,6%) соединения Va, т. пл. 154—155° (этанол), R_f 0,54 (B). Найдено, %: C 48,86; H 5,35; N 19,41; S 9,21. C₁₅H₁₉N₅O₄S. Вычислено, %: C 49,29; H 5,25; N 19,17; S 8,78. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1730, 1710 (C=O карб.), 1670 (C=N); 1600 (C=C). ПМР спектр (CDCl₃) δ , м. д.: 5,50—4,00 м [4H (N—CH₂)₂]; 3,80 с; 3,67 с [6H, (OCH₃)₂]; 3,00 с [6H, N—(CH₃)₂]; 2,58 с (3H, CH₃). Масс-спектр, $M^+ = 365$.

6,7-Бисметоксикарбонил-2-метил-4-диэтиламино-5,6,7,8-тетрагидропиримидо[5',4':4,5]тиено[2,3-d]пиридазин (Vb). К раствору 0,9 г (0,0025 моля) соединения IV в 20 мл ацетона добавляют 0,4 г (0,005 моля) диэтиламина. Реакционную смесь перемешивают в течение 5 ч при комнатной температуре, отфильтровывают. После удаления ацетона осаждают эфиром, осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Получают 0,8 г (81,6%) соединения Vb, т. пл. 103—104° (петролейный эфир), R_f 0,56 (B). Найдено, %: C 51,62; H 5,45; N 17,50; S 8,60. C₁₇H₂₃N₅O₄S. Вычислено, %: C 51,88; H 5,90; N 17,80; S 8,15. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=N); 1680 (C=C); 1710, 1720 (C=O карб.). ПМР спектр (CDCl₃), δ , м. д.: 5,50—4,30 м [4H, (N—CH₂)₂]; 3,83 с; 3,67 с (6H, OCH₃); 3,43—3,37 кв [4H, J=6 Гц, N(CH₂)₂]; 2,66 с (3H, C—CH₃); 1,13 т (6H, J=6 Гц, CH₂CH₃). Масс-спектр, $M^+ = 393$.

6,7-Бисметоксикарбонил-2-метил-4-пиперидино-5,6,7,8-тетрагидропиримидо[5',4':4,5]тиено[2,3-d]пиридазин (Vv). Аналогично из 0,9 г (0,025 моля) соединения IV и 0,4 г (0,005 моля) пиперидина получают 1,0 г (98,4%) соединения Vv, т. пл. 62—64° (петролейный эфир), R_f 0,59 (B). Найдено, %: N 17,02; S 7,54. C₂₃H₂₁N₅O₄S. Вычислено, %: N 17,27; S 7,91. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1740 (C=O); 1600 (C=N); 1580, 1550 (C=C). ПМР спектр (CDCl₃), δ , м. д.: 5,60—4,28 м [4H,

(N—CH₂)₂]; 3,90 с; 2,83 с [6H, (OCH₃)₂]; 3,33 уш. с [4H, N—(CH₂)₂]; 2,67 с (3H, C—CH₃); 1,77 уш. с. [6H, C—(CH₂)₂].

6,7-Бисметоксикарбонил-2-метил-4-морфолино-5,6,7,8-тетрагидропиримидо(5',4':4,5)тиено[2,3-d]пиридазин (V₂). Аналогично из 0,9 г (0,0025 моля) соединения IV и 0,4 г (0,005 моля) морфолина получают 1,0 г (98%) соединения V₂, т. пл. 136—138° (этанол), R_f 0,56 (B). Найдено, %: C 49,96; H 4,88; N 17,27; S 8,06. C₁₇H₂₁N₅O₅S. Вычислено, %: C 50,10; H 5,20; N 17,19; S 7,87. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1590 (C=N), 1660 (C=C), 1710; 1720 (C=O карб.). ПМР спектр (CD₃OD), δ, м. д.: 5,67—4,20 м/4H, (N—CH₂)₂ пиридаз.цикл.; 3,88 с, 3,83 с [6H, (OCH₃)₂]; 4,20—3,60 м [4H, O(CH₂)₂]; 3,60—3,00 м [4H, (N—CH₂)₂ морф.]; 2,67 с (3H, CH₃). ПМР спектр (CDCl₃), δ, м. д.: 5,60—4,20 м [4H, (N—CH₂)₂, пиридаз.цикл.]; 3,78 с; 3,75 [6H, (OCH₃)₂]; 4,00—3,50 м [4H, O(CH₂)₂]; 3,50—2,90 м [4H, (N—CH₂)₂ морф.]; 2,6 с (3H, CH₃). Масс-спектр, M⁺=407.

6,7-Бисметоксикарбонил-2-(2-диметиламиноэтил)-4-оксо-3,4,5,6,7,8-гексагидропиримидо(5',4':4,5)тиено[2,3-d]пиридазин (VIIa). Аналогично У_a пропуская ток диметиламина в смесь 0,5 г (0,00129 моля) хлорида VI и 20 мл ацетона (течение реакции контролируется ТСХ) получают 0,35 г (69%) соединения VIIa с т. пл. 173—175° (из этанола). Найдено, %: C 49,15; H 5,24; N 17,53; S 7,86. C₁₆H₂₁N₅O₅S. Вычислено, %: C 48,59; H 5,36; N 17,71; S 8,11. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3200 (NH); 1770, 1710 (C=O); 1610 (C=N); 1590 (C=C). Спектр ПМР (в CDCl₃), δ, м. д.: 5,80—4,30 м (4H, N—CH₂ пиридаз.); 3,80 с (6H, OCH₃); 2,80 м [4H, N—(CH₂)₂]; 2,40 с [6H, N—(CH₂)₂].

6,7-Бисметоксикарбонил-2-(2-диэтиламиноэтил)-4-оксо-3,4,5,6,7,8-гексагидропиримидо(5',4':4,5)тиено[2,3-d]пиридазин (VIIб). 0,95 г (0,0025 моля) соединения VI растворяют в ацетоне и добавляют 0,4 г (0,005 моля) диэтиламина. Перемешивают при комнатной температуре 5 ч. После удаления ацетона осаждают абс. эфиром. Получают 0,7 г (66,6%) соединения VIIб, т. пл. 175° (этанол-вода), R_f 0,71 (A). Найдено, %: C 50,80; H 6,27; N 16,69; S 7,44. C₁₈H₂₅N₅O₅S. Вычислено, %: C 51,06; H 5,91; N 16,55; S 7,57. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3200 (NH); 1700 (C=O эф.); 1690 (C=O амидн.); 1630 (C=N); 1610 (C=C). ПМР спектр (CDCl₃), δ, м. д.: 9,9 с (1H, NH); 5,6—4,2 м [4H, (N—CH₂)₂]; 3,67 с (6H, 2COOCH₃); 3,0—2,4 м [8H, (N—CH₂)₂, =C—CH₂]; 1,1 т [6H, (CH₂—CH₃)₂ J=6 Гц]. Масс спектр, M⁺ 423.

6,7-Бисметоксикарбонил-2-(2-пиперидиноэтил)-4-оксо-3,4,5,6,7,8-гексагидропиримидо(5',4':4,5)тиено[2,3-d]пиридазин (VIIв). К раствору 0,5 г (0,00129 моля) соединения VI в 20 мл ацетона при перемешивании прибавляют 0,2 г (0,0025 моля) пиперидина. Реакционную смесь перемешивают 8 ч при комнатной температуре. После отгонки растворителя осаждают водой, выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат. Получают 0,3 г (53,5%) соединения VIIв с т. пл. 157—160° (из этанола), R_f 0,5 (A). Найдено, %: N 16,50; S 7,58. C₁₉H₂₅N₆O₅S. Вычислено, %: N 16,08; S 7,36. Спектр ПМР (в

СДCl₃), δ , м. д.: 5,80—4,40 м [4Н, (N—CH₂)₂]; 3,80 с (6Н, ОСН₃); 2,80 м [4Н, =C—(CH₂)₂]; 2,60 м (4Н, N—CH₂ пипер.); 1,60 м (6Н, CH₂ пипер.).

6,7-Бисметоксикарбонил-2-(2-хлорэтил)-4-хлор-5,6,7,8-тетрагидропиримидо(5',4':4,5)тиено[2,3-d]пиридазин (VIII). Смесь 1,0 г (0,0026 моля) соединения VI и 13,3 мл хлорокиси фосфора кипятят в течение 4 ч. После отгонки избытка хлорокиси фосфора осаждают водой, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 0,8 г (76%) соединения VIII с т. пл. 95—97° (из петрол.эфира); R_f 0,66 (В). Найдено, %: С 41,06; Н 4,03; Cl 16,92; N 14,32; S 7,49. C₁₄H₁₄ClN₄O₄S. Вычислено, %: С 41,49; Н 3,49; Cl 17,49; N 13,83; S 7,91. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1730, 1720 (C=O карб.), 1630 (C=N), 1590, 1580 (C=C). Спектр ПМР (в СДCl₃), δ , м. д.: 5,80—4,40 м (4Н, N—CH₂); 4,0 т (2Н, CH₂—Cl, J = 7 Гц); 3,80 с (6Н, ОСН₃); 3,44 т (2Н, CH₂, J = 7 Гц).

6,7-Бисметоксикарбонил-2-(2-диметиламиноэтил)-4-диметиламино-5,6,7,8-тетрагидропиримидо[5',4':4,5]тиено[2,3-d]пиридазин (IXa). Аналогично Уа пропусканьем тока диметиламина в смесь 0,5 г (0,00123 моля) дихлорида VIII и 20 мл ацетона (течение реакции контролируется ТСХ) получают 0,4 г (77%) соединения IXa с т. пл. 105—107° (из этанола), R_f 0,68 (В). Найдено, %: С 50,78; Н 5,97; N 19,48; S 8,06. C₁₈H₂₆N₆O₄S. Вычислено, %: С 51,16; Н 6,21; N 19,89; S 7,59. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1740 (C=O карб.); 1600 (C=N); 1580, 1560 (C=C тиоф.). Спектр ПМР (в СДCl₃), δ , м. д.: 5,6—4,20 м [4Н, N—(CH₂)₂ пиридаз.]; 3,90; 3,80 с (6Н, COOCH₃); 3,20 с [6Н, N(CH₃)₂ у аром.]; 3,10 м [4Н, N—(CH₂)₂]; 2,40 с [6Н, N(CH₃)₂].

6,7-Бисметоксикарбонил-2-(2-диэтиламиноэтил)-4-диэтиламино-5,6,7,8-тетрагидропиримидо[5',4':4,5]тиено[2,3-d]пиридазин (IXб). К раствору 0,5 г (0,00123 моля) дихлорида VIII в 20 мл ацетона при перемешивании прибавляют 0,4 г (0,005 моля) диэтиламина. Реакционную смесь перемешивают в течение 8 ч при комнатной температуре, затем отфильтровывают, отгоняют растворитель, к остатку прибавляют 10—15 мл воды и тщательно экстрагируют хлороформом. Хлороформный экстракт сушат сульфатом магния. После удаления растворителя остаток кристаллизуется. Образовавшиеся кристаллы фильтруют и сушат. Получают 0,5 г (85%) соединения IXб с т. пл. 98—100° (из этанола), R_f 0,58 (ацетон-гексан, 1:2). Найдено, %: С 55,70; Н 6,81; N 17,35; S 7,32. C₂₂H₃₄N₆O₄S. Вычислено, %: С 55,20; Н 7,17; N 17,56; S 6,70. Спектр ПМР (в СДCl₃), δ , м. д.: 5,80—4,40 м [4Н, (N—CH₂)₂ пиридаз.]; 3,8 с (6Н, ОСН₃); 4,00—2,60 м [1ОН, N(CH₂)₄ диметилам., =C—CH₂—CH₂]; 1,20 т (12Н, CH₃ диэтилам.). Масс спектр, M⁺ 478.

6,7-Бисметоксикарбонил-2-(2-пиперидиноэтил)-4-пиперидино-5,6,7,8-тетрагидропиримидо(5',4':4,5)тиено[2,3-d]пиридазин (IXв). Аналогично из 0,5 г (0,00123 моля) дихлорида VIII, 0,4 г (0,005 моля) пиперидина получают 0,4 г (65%) соединения IXв с т. пл. 100—105° (этанол-гексан), R_f 0,54 (ацетон-гексан, 1:2). Найдено, %: С 57,70; Н 6,47; N 16,92; S 6,58. C₂₄H₃₄N₆O₄S. Вычислено, %: С 57,34; Н 6,83;

N 16,72; S 6,38. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720 (C=); 1620 (C=N); 1600 (C=C). Спектр ПМР (в CDCl_3), δ , м. д.: 5,80—4,20 м (4H, (N—CH₂)₂ пиридаз.); 3,80 с (6H, OCH₃); 3,40 м (4H, N—CH₂ пипер.); 2,60 м [8H, =C—(CH₂)₄]; 1,80 м [12H, (CH₂)₆] пипер.). Масс-спектр, M⁺ 502.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՈՒԹԻԵՆՈՊԻՐԻԴԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ռ. Ս. ՎԱՐԿԱՆՅԱՆ, Մ. Ա. ՇԵՅՐԱՆՅԱՆ, Ժ. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ,
Ա. Ս. ԱՉԱՐՈՆՅԱՆ և Ն. Օ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Ելնելով 2-ամինո-5,6-բիսմեթոքսիկարբոնիլ-3-էթօքսիկարբոնիլ-4,5,6,7-տետրահիդրօթիենո (2,3-d)-պիրիդազինից իրականացվել է նախկինում չըկարողրված պիրիմիդոթիենոպիրիդազինների սինթեզը:

Ուսումնասիրվել են մի շարք միացութունների ֆիբրոլիտիկ հատկութունները:

SYNTHESIS OF PYRIMIDOTHIENOPYRIDAZINES

R. S. VARTANIAN, M. A. SHEYRANIAN, Zh. V. GHAZARIAN,
A. S. ACHRONIAN and N. O. STEPANIAN

The synthesis of pyrimidothienopyridazines has been carried out starting from 2-amino-5,6-bismethoxycarbonyl-3-ethoxycarbonyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno,2,3-d/pyridazine.

The fibrinolytic activity of the obtained pyrimidothienopyridazines has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Maffrand J P, E'ou F.—J. Med. Chem, v. 13 p. 1347
2. Вартанян Р. С., Қазарян Ж. В., Шейранян М. А., Қарапетян А. А., Стручков Ю. Т., Алексанян М. А.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 5, с. 324.
- 3.Сб. «Лабораторные методы клинических исследований»/под ред. М. Тульчинского, 1965, с. 744.
4. Рутбарг Р. А.—Лаборат. дело, 1961, № 6, с. 6.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 61—66 (1992 г.)

УДК 547.852.9

СИНТЕЗ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ
ТРИАЗОЛОПИРИМИДОТИЕНОПИРИДАЗИНОВ

Ж. В. ҚАЗАРЯН, М. А. ШЕЙРАНЯН, Р. С. ВАРТАНЯН,
А. С. АГАРОНЯН и Н. О. СТЕПАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
АН Республики Армения. Ереван

Поступило 11 VI 1991

Исходя из 6,7-бисметоксикарбонил-4-гидразино-2-метил-5,6,7,8-тетрагидропиримидо /5',4':4,5'/тиено /2,3-d/пиридазина получены триазоло- и тетразолопиримидотиенопиридазины. Осуществлена перегруппировка /1,2,4/-триазоло /4'',3'':3',4'/в /1,2,4/-триазоло /1'',5'':3',4'/пиримидотиенопиридазины.

Изучена фибринолитическая активность синтезированных соединений.

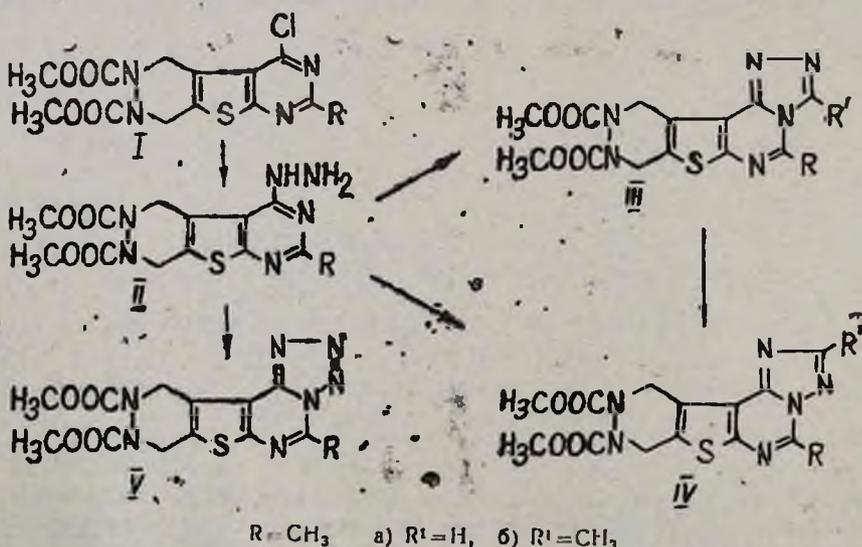
Табл. 1, библи. ссылок 5.

Наличие в литературе соединений с фибринолитической активностью в ряду триазолопиримидобензотиофенов [1] делало целесообразным поиск таковых в ряду триазоло- и тетразолопиримидотиенопиридазинов. С этой целью в продолжение исследований в области синтеза и изучения биологически активных производных гексагидропиридазина на основе тексагидропиридазин-4-она [2], исходя из ранее полученного 6,7-бисметоксикарбонил-2-метил-4-хлор-5,6,7,8-тетрагидропиримидо(5',4':4,5)тиено(2,3-d)пиридазина [3], был осуществлен синтез 6,7-бисметоксикарбонил-4-гидразино-2-метил-5,6,7,8-тетрагидропиримидо(5',4':4,5)тиено(2,3-d)пиридазина (II). Последний был введен во взаимодействие с муравьиной и уксусной кислотами, а также с соответствующими им ортоэфирами. В результате были получены изомерные [1,2,4]триазоло(4'',3'':3',4') и [1,2,4]триазоло(1'',5'':3',4')пиримидо(5',6':4,5)тиено(2,3-d)пиридазины (III, IV).

Известная в литературе перегруппировка [1,2,4]триазоло[4,3-c]тиено[3,2-e]пиримидино в (1,2,4)-триазоло(2,3-c)тиено(3,2-e)пиримидины [1] оказалась возможной и в ряду триазолопиримидотиенопиридазинов. Так, кипячением в бензоле в присутствии п-толуолсульфокислоты изомеризацией [1,2,4]-триазоло(4'',3'':3',4') III был получен [1,2,4]-триазоло(1'',5'':3',4')пиримидо(5',6':4,5)тиенопиридазин (IV).

Отнесение изомеров проводилось на основе данных ПМР спектров по хим. сдвигу 3-Н протонов в соответствующих изомерных триазолах.

Известно [1], что хим. сдвиг 3-Н протонов в [1,2,4]-триазоло(1'',5'':3',4')-тиенопиримидинах соответствует области 9,3 м. д., в то время как хим.сдвиг 3-Н протонов в соответствующих [1,2,4]-триазоло(4'',3'':3',4')-тиенопиримидинах соответствует более сильнополюсной области 8,3 м. д.: [3]. Следует отметить, что масс-спектры указанных систем существенно не отличаются.



Изучено действие производных тиенопиридазина на фибринолитическую систему крови. Исследование проводилось на белых крысах весом 120—140 г. Определяли фибринолитическую активность и концентрацию фибриногена методом Тульчинского и Рутберга [4,5] на интактных крысах. Соединения растворяли в карбоксиметилцеллюлозе и вводили в/б в дозах 5, 10, 25, 50 мг/кг. Фибринолитическую активность и фибриноген определяли через 50 мин после введения. Из изученных соединений фибринолитической активностью обладали соединения II, IIIб и IVб. Соединения II и IIIб повышают фибринолитическую активность, IVб—понижает.

Полученные данные приведены в таблице. Статистическая обработка проведена по методу Стьюдента.

Как видно из таблицы, наибольшей фибринолитической активностью обладает соединение II, которое в дозе 25 мг/кг повышает её на 50%; соединение IIIб в дозе 50 мг/кг повышает фибринолитическую активность на 40%.

Соединение IVб в дозах 25 и 50 мг/кг понижает фибринолитическую активность на 20%. LD₅₀ изученных соединений, мг/кг: II—310±26, IIIб—250±9,7; IVб—445±9,2.

Таким образом, введение метильной группы в положение 2 (IVб) или 3 (IIIб) триазолового кольца понижает или повышает фибринолитическую активность, соответственно; в то время как незамещенные 1,2,4-триазолопиримидотиенопиридазины (IIIа, IVа) не проявляют активности.

Таблица

Изучение действия производных тиенопиридазина на фибринолитическую активность и концентрацию фибриногена у белых крыс

Группа животных	Соединения	Доза, мг/кг	Фибринолитическая активность, %	Концентрация фибриногена, мг/г
Интактные	Контроль	Карбоксиметилцеллюлоза	10±0,15	189±6,9
	Со д II	25	15±1,0 P<0,01	148±10,0 P<0,01
	IIIб	50	14±0,5 P<0,001	186±11,5
	IVб	25	8±0,4 P<0,001	258±11,0 P<0,001

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR—20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Varian T—60» (60 МГц) с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре «MX—1320» с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV—254».

6,7-Бисметоксикарбонил-4-гидразино-2-метил-5,6,7,8-тетрагидропиримидо[5',4':4,5]тиено[2,3-d]пиридазин (II). К 1,8 г (0,005 моля) соединения I, растворенного в 40 мл этанола при перемешивании медленно прибавляют 1,2 г (0,025 моля) 60% гидразингидрата при комнатной температуре и перемешивают при той же температуре еще 5 ч. Осадок фильтруют, промывают небольшим количеством спирта, сушат на воздухе. Получают 1,2 г (68%) соединения II, т. пл. 230—232° (абс. этанол), R_f 0,48 (ацетон-гексан, 1:1). Найдено, %: С 43,95; Н 4,90; N 24,05; S 9,34. $C_{13}H_{16}N_6O_4S$. Вычислено, %: С 44,32; Н 4,55; N 23,86; S 9,09. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580 (C=N), 1620 (C=C), 1710, 1750 (C=O карб.), 3280, 3310 (NH—NH₂). ПМР спектр (CDCl₃), δ , м. д.: 5,57—4,33 м [4Н (N—CH₂)₂]; 4,20—3,9 уш. с. [3Н (NH—NH₂)]; 3,75 с (6Н, 2COOCH₃); 2,57 с (3Н, CH₃).

9,10-Бисметоксикарбонил-5-метил-8,9,10,11-тетрагидро[1,2]-триазоло[4'',3'':3',4']пиримидо[5',6':4,5]тиено 2,3-d пиридазин (IIIa). Метод А. Смесь 1,2 г (0,0034 моля) соединения II и 18 мл муравьиной кислоты при перемешивании нагревают так, чтобы температура реакционной смеси не превысила 45—50° в течение 16 ч. Избыток кислоты отгоняют при температуре не более 45—50°. Оставшуюся массу выливают на 20 мл воды. Полученные кристаллы фильтруют, промывают водой и сушат. Получают 0,9 г (73,2%) соединения IIIa, т. пл. 248—250° (этанол-хлороформ), R_f 0,52 (ацетон-гексан, 6:1). Найдено, %: С 46,79; Н 4,24; N 23,65; S 8,60. $C_{14}H_{14}N_6O_4S$. Вычислено, %: С 46,39; Н 3,90; N 23,19; S 8,85. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1720, 1700 (C=O карб.); 1640 (C=N); 1595 (C=C). ПМР спектр (CDCl₃), δ , м. д.: 8,90 с (1Н, N—CH); 5,90—4,23 м [4Н, (NCH₂)₂]; 3,75 с [6Н, (COOCH₃)₂]; 2,90 с (3Н, CH₃). Масс-спектр, M^+ =362.

Метод Б. Смесь 1,0 г (0,003 моля) II и 15 мл триэтилортоформата кипятят в течение 7 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат на воздухе. Получают 1 г (92%) соединения IIIa, т. пл. 248—250° (этанол-хлороформ).

9,10-Бисметоксикарбонил-3,5-диметил-8,9,10,11-тетрагидро[1,2,4]-триазоло [4'',3'':3',4']пиримидо [5',6']тиено [2,3-d]пиридазин (IIIb) Метод А. Аналогично из 1,2 г (0,0034 моля) соединения II и 23 мл ледяной уксусной кислоты получают 0,8 г (62,6%) соединения IIIb, т. пл. 220—222° (метанол-хлороформ), R_f 0,61 (ацетон-гексан, 2:1). Найдено, %: N 21,94; S 8,27. $C_{15}H_{16}N_6O_4S$. Вычислено, %: N 22,23; S 8,52. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1760, 1720 (C=O, карб.); 1640 (C=N); 1590 (C=C). ПМР спектр (DMCO), δ , м. д.: 5,70—4,20 м [4Н, (N—CH₂)₂]; 3,80 с ([6Н, (C5OH₃)₂]; 2,60 с ((3Н, CH₃ триазол. кольца); 2,00 с (3Н, CH₃ пиперид. кольца).

Метод Б. Аналогично из 0,5 г (0,00142 моля) соединения II и 10 мл триэтилортоацетата получают 0,4 г (74,6%) IIIb, т. пл. 220—222°.

9,10-Бисметоксикарбонил-5-метил-8,9,10,11-тетрагидро[1,2,4]триазоло[1'',5'':3'4']пиримидо[5',6':4,5]тиено[2,3-d]пиридазин (IVa). Смесь 1,2 г (0,0034 моля), соединения II и 18 мл муравьиной кислоты кипятят 3 ч. Реакционную смесь охлаждают и выливают на ле-

дьяную воду. Образовавшиеся кристаллы фильтруют и сушат. Получают 0,7 г (56,9%) соединения IVa, т. пл. 178—180° (метанол-хлороформ), R_f 0,54 (ацетон-гексан, 1:1). Найдено, %: С 46,18; Н 4,23; N 23,24; S 8,46. $C_{14}H_{14}N_6O_4S$. Вычислено, %: С 46,39; Н 3,90; N 23,19; S 8,85. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1720, 1740 (C=O карб.); 1630 (C=C); 1600 (C=N). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 8,42 с (1Н, N—CH); 5,84—4,41 м [4Н, (N—CH₂)₂]; 3,81 с [6Н, (COOCH₃)₂]; 3,02 с (3Н, CH₃). Масс-спектр, $M^+ = 362$.

9,10-Бисметоксикарбонил-3,5-диметил-8,9,10,11-тетрагидро-(1,2,4)-триазоло(1'',5''-3',4')пиримидо(5',6':4,5)тиено(2,3-d)пиридазин (IVб). Аналогично из 1,2 г (0,0034 моля) соединения II и 23 мл ледяной уксусной кислоты получают 0,8 г (62,6%) соединения IVб, т. пл. 226—227° (этанол), R_f 0,64 (ацетон-гексан, 1,5:1). Найдено, %: С 47,38; Н 4,48; N 22,80; S 9,06. $C_{16}H_{16}N_6O_4S$. Вычислено, %: С 47,86; Н 4,29; N 22,33; S 8,52. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1720, 1760 (C=C), 1730 (C=C), 1600 (C=N). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 5,80—4,33 м [4Н, (N—CH₂)₂]; 3,77 с [6Н, (COOCH₃)₂]; 2,97 с (3Н, CH₃ пиримид. кольца); 2,63 с (3Н, CH₃ триаз. кольца). Масс-спектр, $M^+ = 376$.

Превращение IIIa, б в IVa, б. Смесь 0,0165 моля соединения IIIa или III б и 0,0165 моля *n*-толуолсульфокислоты в избытке бензола (30 мл) кипятят 4 ч. Смесь охлаждают и фильтруют. Фильтрат отгоняют и полученные кристаллы перекристаллизовывают из соответствующего растворителя. Получают 95% соединения IVa, б с т. пл. 178—180, 226—227°, соответственно.

9,10-Бисметоксикарбонил-5-метил-8,9,10,11-тетрагидротетразоло(1'',5''-3,4)пиримидотиено(2,3-d)пиридазин (V). 0,6 г (0,0017 моля) соединения II растворяют в 25 мл ледяной уксусной кислоты, добавляют 0,2 г (0,0026 моля) нитрита натрия и перемешивают при комнатной температуре в течение 16ч. После добавления в реакционную смесь 35 мл воды экстрагируют хлороформом, сушат сульфатом магния. Отгоняют растворитель, осаждают водой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Получают 0,6 г (97%) соединения V, т. пл. 203—205° (этанол), R_f 0,58 (ацетон-гексан, 1:1). Найдено, %: С 42,55; Н 3,37; N 26,80; S 8,26. $C_{13}H_{13}N_7O_4S$. Вычислено, %: С 42,98; Н 3,58; N 27,00; S 8,82. ИК спектр, ν cm^{-1} : 1590 (C=N); 1625 (C=C); 1720, 1760 (C=O карб.). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 5,8—4,4 м [4Н, (N—CH₂)₂]; 3,67 с (6Н, 2COOCH₃); 3,15 с (3Н, CH₃). Масс-спектр, $M^+ = 363$.

**ՏՐԻԱԶՈՒՈՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻԵՆՈՊԻՐԻԴԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ԻԶՈՄԵՐԻԶՍՅԱՆ**

Ճ. Վ. ՂԱԶԱՐԹԱՆ, Մ. Ա. ՇԵՅՐԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ,
Ա. Ս. ԱԶԱՐՈՆՅԱՆ Է Ն. Օ ՈՍԵՓԱՆՅԱՆ

Ելնելով 6,7-բիսմեթօքսիկարբոնիլ-4-հիդրազինո-2-մեթիլ-5,6,7,8-տետրահիդրոպիրիմիդո(5',4':4,5)թիենո(2,3-d)պիրիդազինից ստացվել են տրիազոլո- և տետրազոլոպիրիմիդոթիենոպիրիդազինները: Իրականացվել է

(1,2,4)-տրիազոլոն (4'', 3'':3'',4'')-ի վերախմբավորումը (1,2,4)-տրիազոլոն-
(1'',5'',3',4') պիրիմիդոթիենոպիրիդազինների

Ուսումնասիրվել է սինթեզված միացությունների ֆիրրինոլիտիկ ակտի-
վությունը:

SYNTHESIS AND ISOMERIZATION OF TRIAZOLOPYRIMIDOTHIENOPYRIDAZINES

Zh. V. GHAZARIAN, M. A. SHEYRANIAN, R. S. VARTANIAN,
A. S. AHARONIAN and N. O. STEPANIAN

The synthesis of triazolo and tetrazolo pyrimidothienopyridazines have been carried out starting from 6,7-dimethyl-2-carbonyl-4-hydrazino-5,6,7,8-tetrahydropyrimido [5',4':4,4'] thieno [2,3-c] pyridazine. Isomerization of [3'',2''-c]-into [1'',5''-c]-triazolopyrimidothienopyridazines has been shown.

The fibrinolytic activity of the obtained compounds has been studied,

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вартанян Р. С., Газарян Ж. В., Шейранян М. А., Карапетян А. А., Стручков Ю. Т., Алексанян М. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 5 с. 324.
2. Вартанян Р. С., Шейранян М. А., Газарян Ж. В., Агиронян А. С., Степанян Н. О. — Арм. хим. ж., 1992, т. 45, № 1—2, с. 54.
3. Skishoo C. J., Devani M. B., Ulhas G. V., Ananthan S., Bhadti V. S. — J. Het. Chem., 1981, v. 18, № 1, p. 43.
4. Сб. «Лабораторные методы клинических исследований»/под ред. М. Тульчинского, 1965, с. 744.
5. Рутберг Р. А. — Лаборат. дело, 1961, № 6, с. 6.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 66—70 (1992 г.)

УДК 547.822.3

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИПЕРИДИН-4-ОНОВ В РЕАКЦИИ РИТТЕРА

В. О. МАРТИРОСЯН, К. Р. КОЛОЗЯН и Р. С. ВАРТАНЯН

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

Поступило 16 IV 1991

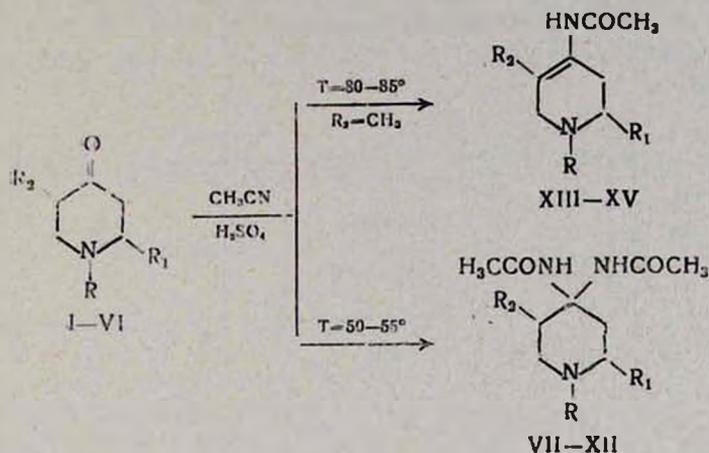
Взаимодействием пиперидин-4-онов с ацетонитрилом в условиях реакции Риттера получены бис-ациламинны или енамиды пиперидинового ряда.

Табл. 3, библи. ссылок 6.

Получение бис-амидов непосредственным взаимодействием карбонильных соединений с нитрилами в условиях реакции Риттера было ограничено только альдегидами [1, 2]. Кетоны же в различных модификациях проведения реакции подвергаются самоконденсации с последующим превращением в β -ациламинокетоны [3].

Недавно нами было показано, что в присутствии конц. серной кислоты такие кетоны, как циклогексанон и циклопентанон с ацетонитрилом образуют бис-ациламины с высокими выходами [4].

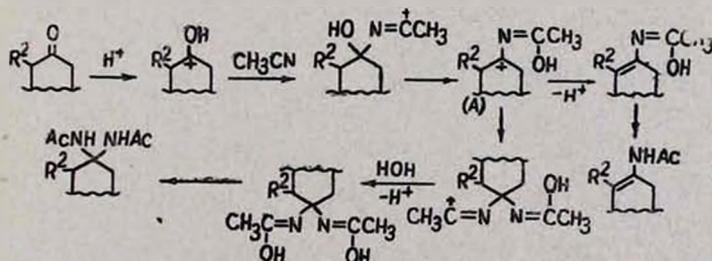
В продолжение этих исследований в настоящем сообщении приводятся результаты изучения превращений пиперидин-4-онов при взаимодействии с ацетонитрилом в присутствии конц. серной кислоты. При этом установлено, что в зависимости от типа замещения в пиперидиновом кольце и температурного режима проведения реакции направление процесса изменяется.



- 1) I, VII, XIII. R = CH₃; II, V, VIII–XI, XIV, XV. R = –(CH₂)₂–Ph
 2) I, II, IV, VI, VII, X, XIII, XV. R₁ = CH₃; III, V, VI, IX, XI, XII, XIV. R₁ = H;
 3) I, III, IV, VII, IX, X, XIII–XV. R₂ = CH₃; II, V, VI, VIII, XI, XII. R₂ = H.

Так, при проведении реакции при 50–55° независимо от природы заместителей в пиперидиновом кольце получают только бис-амиды VII–XII, а при ее проведении при 80–85°—пиперидин-4-оны, имеющие метильный заместитель в β-положении, образуют исключительно енимиды XIII–XV, в то время как при этой температуре незамещенные пиперидин-4-оны приводят к образованию бис-ациламинов.

Механизм реакции образования 4,4-диамидов и енамидов в условиях реакции, по своей вероятности, можно представить следующей схемой:



Промежуточный ион карбония (A) в зависимости от типа замещения и температурного режима стабилизируется либо присоединением второй молекулы нитрила с образованием диамидов, либо депротонированием с образованием енамидов.

Следует отметить, что получение енамидов в литературе ограничено термическим отщеплением цианистого водорода от ацилированных аминонитрилов [5] или недавно обнаруженной реакцией взаимодействия уксусного ангидрида с оксимами кетонов в пиридине [6].

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60» (60 МГц) в $CDCl_3$ с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. ТСХ проводилась на пластинках «Polygram Sil G/UV₂₅₄» в системе метанол—хлороформ, 1:10.

Таблица I

Характеристики синтезированных бис-ациламинов VI-XI

Соединение	Т. пл., °C	Выход, %	R_f	ИК спектр $\nu, \text{см}^{-1}$ (C=O; N—H)	Спектр ПМР, $\delta, \text{м. д.}$ (I, Гц)
VII	147—149	43	0,54	1680 3300	6,60 с (1H, 2NH), 3,60—2,20 м (1H, 3,6-CH ₂ , 2,5-CH); 2,40 с (3H, N-CH ₃), 2,00 с (6H, COCH ₃); 1,4—1,00 м (6H, 2,5-CH ₂)
VIII	261—262	50	0,50	1670 3300	7,20 с (1H, C ₆ H ₅); 6,54 с (2H, 2-NH); 3,40—2,18 м (11H, N-CH ₂ -CH ₂ -, 3,5,5-CH ₂ , 2-CH); 2,00 с (6H, 2-COCH ₃); 1,2 д (3H, 2-CH ₃ , J=6 Гц)
IX	241—245	49	0,47	1671 3300	7,25 с (5H, C ₆ H ₅); 6,40 с (2H, 2NH); 3,38—2,91 м (11H, N-CH ₂ -CH ₂ -, 2,3,6-CH ₂ -, 3-CH); 2,00 с (6H, 2-COCH ₃); 1,10 д (3H, 3-CH ₃ , J=6 Гц)
X	170—172	45	0,45	1680 3300	7,20 с (5H, C ₆ H ₅); 6,45 с (2H, 2NH); 3,42—2,01 м (10H, N-CH ₂ -CH ₂ -, 3,6-CH ₂ , 2,5-CH); 2,0 с (6, 2-COCH ₃); 1,2—0,9 м (6H, 2,5-CH ₂)
XI	237—238	52	0,56	1671 3300	7,20 с (5H, C ₆ H ₅); 6,20 с (2H, 2NH); 2,50—2,20 м (12H, 2,3,5,6-CH ₂ -, N-CH ₂ -CH ₂ -, 2,0) с (6H, 2-COCH ₃)
XII	207—208	46	0,60	1675 3300	7,20 с (5H, C ₆ H ₅); 6,35 с (2H, 2NH); 2,70—2,20 м (10H, N-CH ₂ -, 2,3,5,6-CH ₂); 2,00 с (6H, 2-COCH ₃)

Общая методика проведения реакции Риттера. К смеси 0,02 моля соответствующего пиперидин-4-она и 0,1 моля нитрила при перемешивании прибавляют по каплям 10 мл конц. серной кислоты

так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 55° (для получения енамидов температуру доводят до 80—85°). Перемешивают 16 ч при комнатной температуре, реакционную смесь выливают на 40 г льда, нейтрализуют гидроокисью аммония, экстрагируют хлороформом, высушивают сульфатом магния. После отгонки растворителя получают амиды, константы которых приведены в табл. 1, 2.

Таблица 2

Характеристики синтезированных енамидов XIII—XV

Соединение	Т. пл., °С	Выход, %	R_f	ИК спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$) (C—C, C=O, N—H)	Спектр ПМР $\tau, \text{м. д.}$ (J, Гц)
XIII	100—110	30	0,78	1650, 1810, 3350	4,80 с (1Н, NH); 3,40—2,40 м (5H, 3,6-CH ₂ , 2-CH); 2,20 с (3H, N—CH ₃); 2,00 с (3H, COCH ₃); 1,68 с (3H, 5-CH ₃); 1,2 д (3H, J=6 Гц, 2-CH ₃)
XIV	266—267	54	0,74	1660, 1680, 3310	7,30 с (5H, C ₆ H ₅); 6,40 с (1H, NH); 4,20—2,80 м (10H, 2,5,6-CH ₂ , N—CH ₂ —CH ₂ —); 2,00 с (3H, COCH ₃); 1,60 с (3H, 3-CH ₃)
XV	200—211	41	0,68	1600, 1680, 3370	7,2 с (5H, C ₆ H ₅); 6,50 с (1H, NH); 4,00—2,60 м (9H, 3,6-CH ₂ , 2-CH, N—CH ₂ —CH ₂ —); 2,00 с (3H, CO—H ₃); 1,60 с (3H, 5-CH ₃); 1,2 д (3H, 2-CH ₃ , J=6 Гц)

Таблица 3

Данные элементного анализа соединений VII—XV

Соединение	Найден, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
	C	H	N		C	H	N
VII	59,51	9,29	17,51	C ₁₂ H ₂₃ N ₃ O ₂	59,75	9,51	17,41
VIII	68,01	8,66	13,34	C ₁₈ H ₂₇ N ₃ O ₂	68,14	8,52	13,25
IX	68,24	8,44	13,31	C ₁₈ H ₂₇ N ₃ O ₂	68,14	8,52	13,25
X	69,00	8,67	12,73	C ₁₉ H ₂₉ N ₃ O ₂	68,88	8,76	12,69
XI	67,50	8,41	13,72	C ₁₇ H ₂₅ N ₃ O ₂	67,31	8,25	13,86
XII	66,59	7,84	14,46	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O ₂	66,44	7,96	14,53
XIII	65,77	9,72	15,41	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O	65,83	9,89	15,39
XIV	74,24	8,67	10,90	C ₁₆ H ₂₃ N ₂ O	74,42	8,53	10,82
XV	75,11	8,94	10,69	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O	75,00	8,82	10,29

Ռիտտերի սեռադիտայի պայմաններում պիրպերիդին-4-օների փոխադրե-
լաթիվածը ալիատիտայիկ հետ ստացվել են պիրպերիդինային շարքի բիս-
ացիլամիններ կամ ենամիդներ:

TRANSFORMATIONS OF PIPERIDINE-4-ONES IN RITTER REACTION

V. H. MARTIROSSIAN, K. R. KOLOZIAN and B. S. VARTANIAN

bis-Acylamines or enamides of piperidine series have been pre-
pared by the interaction of piperidine-4-ones with acetonitrile under the
conditions of Ritter reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Зильберман Е. Н. — Усп. хим., 1960, т. 29, № 6, с. 700.
2. Don Ben-Israel, Renee G. — Tetrah. Lett., 1965, v. 59, p. 4523.
3. Хорлик А. Я., Чижов О. С., Кочетков И. К. — ЖОХ, 1959, т. 29, с. 3411.
4. Варդանյան Բ. Ս., Մարտիրոսյան Վ. Օ., Կոլոզյան Կ. Ք. — Արմ. քիմ. ժ., 1987, տ. 40, № 6, с. 390
5. Kurtr P., Disselbacher H. — Lieb. Ann., Chem., 1972, т. 764, p. 61.
6. Boar R. B., Mc-Lite I. F., Robinson N., Barton D. H. P., Horwood D. C., Sitek R. V. — J. Chem. Soc. Perkin Trans 1, 1975, p. 1237.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 70—74 (1992 г.)

УДК 547.466

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СУЛЬФОКСИДА
О-ТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ-S-МЕТИЛ-D-ЦИСТЕИНОЛА

А. А. АРУТЮНЯН, А. Г. СААКЯН, Г. М. СТЕПАНЯН,
Э. В. КАЗАРЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫ

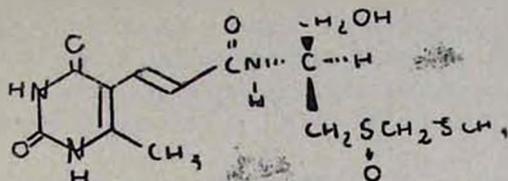
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
АН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 VI 1991

С использованием *p*-толуолсульфонильной защиты аминогруппы D-цистеина по-
лучен сульфоксид О-тетрагидропиранил-S-метил-D-цистеинола—ключевой полупро-
дукт в синтезе аминокислотного фрагмента спарсомицина. Изучены противоопухо-
левая и антибактериальная активности синтезированных соединений.

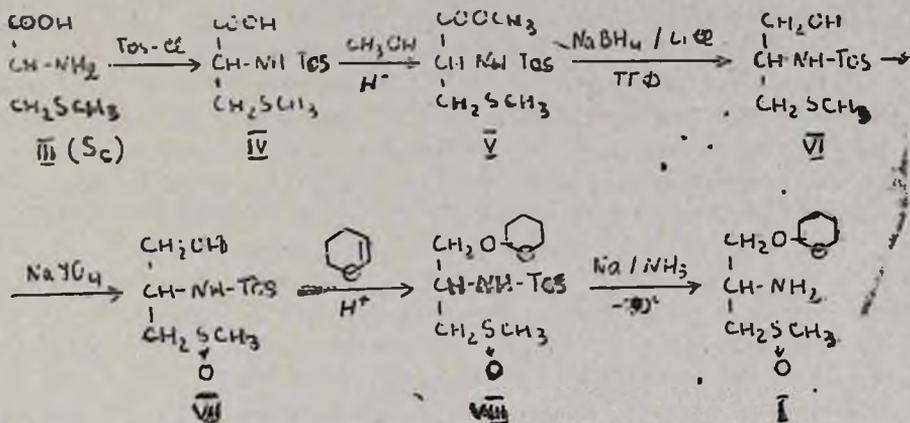
Табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Интерес к синтезу сульфоксида О-тетрагидропиранил-S-метил-
D-цистеинола [1] был вызван тем, что он является полупродуктом
аминокислотного фрагмента природного антибиотика спарсомицина
II [1—3].



Хелквист с сотр. впервые разработал синтез (R_c)-энантиомера вышеуказанного полупродукта [4, 5]. Однако этот путь многостадийен и включает использование труднодоступных реагентов.

В настоящей работе описывается синтез ключевого сульфоксида I по схеме:



Обработкой S-метил-D-цистеина *p*-толуолсульфохлаоридом в щелочной среде (pH 9—10) получают тозилат IV, последний этерифицируют и затем полученное карбметоксипроизводное V восстанавливают с использованием системы $\text{NaBH}_4/\text{LiCl}$ в ТГФ до соответствующего аминспирта VI. Окисление сульфида VI эквимольным количеством периодата натрия приводит к смеси двух (*R*) и (*S*) диастереомерных сульфоксидов VII, что подтверждается наличием в ПМР спектре двух синглетных сигналов в области 2,51 и 2,53 м. д., соответствующих S-метильным протонам вышеуказанных диастереоизомеров. Защита гидроксильной группы осуществлена действием дигидропирана ТГФ в присутствии каталитического количества *p*-толуолсульфокислоты. Тозильная группа в соединении VIII удалена под действием натрия в жидком аммиаке.

Таким образом, разработанная схема отличается от описанной в литературе тем, что нами использован сравнительно легкодоступный *p*-толуолсульфохлаорид; полученные промежуточные тозилаты—легкорастворимые, хорошо кристаллизующиеся вещества и, что немало важно, исключается стадия восстановления карбоксильной группы до оксиметильной с помощью LiAlH_4 в большом объеме эфира.

Строение IV—VIII вытекает из пути синтеза и подтверждается данными ПМР спектроскопии и элементного анализа.

Полупродукты V—VII испытаны на противоопухолевую и антибактериальную активности и токсичность по общеизвестной методи-

ке [6,7]. Установлено, что абсолютно смертельная доза при однократном внутривнутрибрюшинном введении составляет 1250—2000 мг/кг. Соединения V—VII в дозах, составляющих 1/10—1/20 от ЛД₁₀₀, проявляют умеренную противоопухолевую активность на лейкозе Швейца, угнетая рост опухоли на 50—55%. В отношении сарком 45 и 37 они неэффективны.

Соединение VI в дозе 1000 мг/кг при однократном введении внутрь при дизентерийной инфекции продлевает жизнь зараженных животных на 40%; остальные малоактивны. На стафилококковой модели V, VII неактивны.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Varian T-60». ТСХ проведена на силуфоле «UV-254» в системе бензол—эфир, 1:4.

N-Тозил-*S*-метил-*D*-цистеин (IV). К раствору 4,05 г (0,03 моля) *S*-метил-*D*-цистеина в 80 мл 0,5N NaOH прибавляют 5,7 г (0,03 моля) *p*-толуолсульфохлорида и перемешивают при комнатной температуре 5ч, поддерживая pH в пределах 10,5—11,5 добавлением 0,5N NaOH. Водный слой промывают 50 мл эфира и подкисляют 5N HCl до pH 2—2,5. Выделившееся масло экстрагируют CHCl₃ (2×100 мл), сушат над Na₂SO₄ и выпаривают. Выпавшие кристаллы промывают гексаном, фильтруют и сушат. Спектр ПМР (DMCO-d₆, ГМДС), δ, м. д.: 1,98с(3H, S—CH₃); 2,32с(3H, 4—CH₃); 2,68м(2H, CH₂S); 3,87м(1H, CH); 7,55(4H, АВ-кв, C₆H₄); 8,17д(1H, NH).

Метиловый эфир N-тозил-*S*-метил-*D*-цистеина (V). К раствору 2,89 г (0,01 моля) *N*-тозил-*S*-метил-*D*-цистеина (IV) в 50 мл сухого метанола прибавляют 0,5 мл конц. H₂SO₄ и оставляют на ночь при комнатной температуре. Отгоняют метанол, остаток растворяют в 70 мл CHCl₃, промывают 50 мл 5% раствора NaHCO₃, сушат над Na₂SO₄ и отгоняют досуха. Выпавшие кристаллы промывают гексаном, фильтруют и сушат. Спектр ПМР (DMCO-d₆, ГМДС), δ, м. д.: 1,92с(3H, SCH₃); 2,35с(3H, 4—CH₃); 2,62с(2H, CH₂—S); 3,40с(3H, OCH₃); 3,50м(1H, CH); 7,55(4H, АВ-кв, C₆H₄); 8,40д(1H, NH).

N-Тозил-*S*-метил-*D*-цистеинол (VI). К охлажденной до —5° смеси 0,57 г (0,015 моля) NaBH₄ и 0,64 г (0,015 моля) LiCl в 100 мл сухого ТГФ прибавляют при перемешивании 3,09 г (0,01 моля) метилового эфира V. После этого суспензию оставляют на ночь при комнатной температуре. ТГФ отгоняют, остаток растворяют в 100 мл CHCl₃, промывают 150 мл воды, высушивают над Na₂SO₄ и отгоняют. Остаток кристаллизуют гексаном. Спектр ПМР (CDCl₃, ТМС), δ, м. д.: 1,90с(3H, SCH₃); 2,45с(3H, 4—CH₃); 2,61д(2H, CH₂S); 3,00—4,00(4H, CHCH₂OH); 5,35—6,43 уш. горб(1H, NH); 7,60(4H, АВ—кв, C₆H₄).

N-Тозил-*S*-метил-*S*-оксо-*D*-цистеинол(VII). 2,81г(0,01 моля) сульфиды VI и 2,14 г (0,01 моля) NaSO₄ в 100 мл смеси ацетонитрил-вода (I—I) перемешивают сутки при 0°. К смеси прибавляют 50 мл воды, экстрагируют CHCl₃ (50 мл). Водный слой экстрагируют далее в ап-

парате Сокслета. После отгонки хлороформа остаток кристаллизуют гексаном, фильтруют и сушат. Спектр ПМР (ДМСО- d_6 , ГМДС), δ , м. д.: 2,40с (3H, 4-CH₃); 2,51 и 2,53 (3H, два сингл., смесь (R) и (S)-SCH₂); 2,84 м (2H, CH₂S); 3,40 м (3H, CH₂OH); 4,90 м (1H, CH); 7,60

↓
(1)
↓
O
(4H, АВ-кв, C₆H₄); 7,80 уш. горб (1H, NH).

N-Тозил-*O*-тетрагидропиранил-*S*-метил-*S*-оксо-*D*-цистеинол (VIII). Смесь 2,97 г (0,01 моля) VII и 20 мг *n*-толуолсульфокислоты в смеси 40 мл 2,3-дигидропирана и ТГФ(1:1) оставляют при комнатной температуре 48 ч, прибавляют 5 г Na₂CO₃ и перемешивают 2 ч. Отфильтровывают карбонат натрия, раствор упаривают в вакууме. Оставшееся масло сушат в вакууме. Спектр ПМР (ДМСО- d_6 , ТМС), δ , м. д.: 1,52 уш. с (6H, (-CH₂-)₂ (ТГП)); 2,43 с (3H, SCH₃); 2,60 с

↓
O
(3H, 4-CH₃); 2,90 м (2H, SCH₂); 3,57 м (5H, CH₂O-CHOCH₂); 4,45 м.
↓
O
(1H, CH); 7,51 (4H, АВ-кв, C₆H₄); 7,95 уш. горб (1H, NH).

Соединения IV—VIII

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
				C	H	N	S		C	H	N	S
IV	87,7	115—116	0,62	45,01	5,03	4,80	22,7	C ₁₁ H ₁₆ NO ₄ S ₂	45,71	5,23	4,84	22,19
V	89,0	53—54	0,70	48,04	5,87	4,20	20,99	C ₁₂ H ₁₇ NO ₄ S ₂	47,57	5,64	4,61	21,13
VI	86,8	65—66	0,47	47,93	5,82	4,48	22,70	C ₁₁ H ₁₇ NO ₃ S ₂	47,97	6,22	5,08	23,28
VII	73,8	158—160	0,56*	45,28	6,26	4,45	22,50	C ₁₁ H ₁₇ NO ₄ S ₂	45,34	5,88	4,81	22,0
VIII	91,9	ма. ло	0,64	51,22	6,78	3,65	16,99	C ₁₆ H ₂₆ NO ₆ S ₂	51,2	6,7	3,7	17,1

* CH₂OH-CHCl₂. 1—4.

Сульфоксид O-тетрагидропиранил-*S*-метил-*D*-цистеинола (I). В трехтубусную колбу, снабженную мешалкой, воздушным холодильником, помещают 3,81 г (0,01 моля) *N*-тозилпроизводного VIII, колбу охлаждают на бане из сухого льда до -70° и при перемешивании прибавляют кусочками по 0,1—0,2 г 1,38 г (0,06 моля) металлического натрия до появления устойчивой синей окраски. После этого к раствору осторожно прибавляют 3,0 г NH₄Cl. Колбу оставляют на ночь при комнатной температуре. Остаток промывают 100 мл CCl₄, сушат над N₂SO₄ и пропускают через воронку с силикагелем (L 5/40, СССР). После отгонки CCl₄ соединение I получают в виде масла. Выход 1,43 г (64,7%). Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 1,60 м [6H, -CH₂CH₂CH₂- (ТГП)]; 2,67—4,00 м (10H, CH₂SCH₃, CH₂OCHOCH₂); 4,60 уш. с. (1H,

↓
O
(CH), что соответствует литературе [5].

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼ-S-ՄԵԹԻԼ-D-ՑԻՍՏԵԻՆՈԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ
ՍԻՆԹԵԶԻ ՆՈՐ ՄԵԹՈԴ

Ա. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Հ. Մ. ՄՏԵՓԱՆՅԱՆ,
Է. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Թ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՈՋԱՆՋԱՆՅԱՆ

Մշակված է O-տետրահիդրոպիրանիլ-S-մեթիլ-D-ցիստեինոլսուլֆօքսիդի սինթեզի նոր մեթոդ, որը հանդիսանում է բնական հակաբիոտիկ սպարսոմիցինի ստացման կիսապրոդուկտ:

Ուսումնասիրված են նոր սինթեզված միացությունների հակաուռուցքային հատկությունները:

A NEW METHOD FOR THE SYNTHESIS OF O-TETRAHYDRIC-PYRANYL-S-METHYL-D-CYSTEINOL SULPHOXIDE

A. A. HAROUTYUNIAN, A. G. SAHAKIAN, H. M. STEPANIAN,
E. V. GHAZARIAN and R. G. MELIK-OHANJANIAN

A new method has been elaborated for the preparation of O-tetrahydropyranyl-S-methyl-D-cysteinol sulphoxide, which is a semiproduct in the synthesis of the natural antibiotic sparsomycin.

The PMR spectra and the antitumour properties of the newly synthesized substances have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Owen S. P., Dietz A., Cantner G. W. — Antimicrob. Agents Chemother., 1962, p. 781.
2. Wiley P. F., MacKellar F. A. — J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 417.
3. Wiley P. F., MacKellar F. A. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 371.
4. Helquist P., Shekhan M. S. — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1057.
5. Hwang D. R., Helquist P., Shekhan M. S. — J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 1264.
6. Чернов В. А. — Методы экспериментальной химиотерапии. М., Медицина, 1971, с. 357.
7. Падейская Е. Н. — Методы экспериментальной химиотерапии. М., Медицина, 1971, с. 109, 143.

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ (ХЛОР, БРОМ) ГЕКСАГАЛОГЕНИЗОПРОПАНОЛОВ И ИХ ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

А. О. ГУКАСЯН, Н. Т. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН и А. А. АВЕТИСЯН

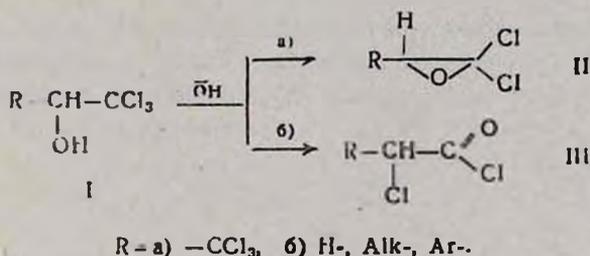
Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1991

Разработаны оптимальные условия для синтеза ряда гексагалогенизопропанолов и изучено их дегидрогалогенирование. Показано, что ввод атомов брома в молекулу гексагалогенизопропанола значительно облегчает акт дегидрогалогенирования, тем самым повышая выходы соответствующих гем-дигалогенэпоксидов.

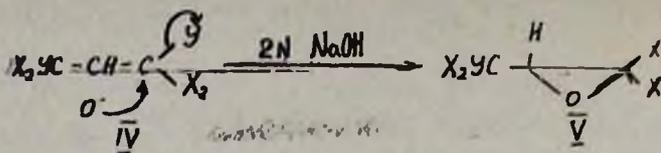
Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Гем-дихлорэпоксид—один из малоизученных классов органических соединений. Ввод гемипальных атомов сильно увеличивает напряжение трехчленного гетероцикла, что приводит к перегруппировке в хлорангидриды α -хлоркарбоновых кислот уже при низких температурах. Этим объясняются неудачные попытки синтеза гем-дихлорэпоксидов окислением гем-дихлорвиниловых соединений по Прилежаеву [1]. Дегидрохлорирование (α -трихлорметил)карбинолов I в основной среде дает положительный результат лишь в случае бис-трихлорметилкарбинола [2], в остальных же случаях гем-дихлорэпоксиды II перегруппировываются в α -хлоркарбонильные соединения III.



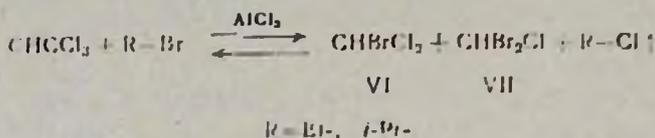
Стабильность 1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксида II, по-видимому, можно объяснить приблизительно равным—J эффектом двух атомов хлора и трихлорметильной группы на эпоксидное кольцо. Такое предположение подтверждается и стабильностью тетрачлорэтиленоксида, склонность которого к перегруппировке наблюдается при температурах 65° и выше [3].

Дегидрохлорирование бис-трихлорметилкарбинола протекает с низким (28%) выходом [2]. Исходя из факта, что дегидрохлорирование I в основной среде протекает через промежуточный алкоксид-ион IV по внутримолекулярному $\text{S}_{\text{N}}2'$ механизму, становится очевидным, что замена нуклеофуга хлора на менее основной бром должен облегчить дегидрогалогенирование.



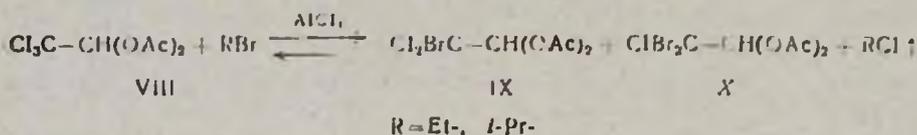
С целью решения этой задачи нами синтезировали ряд гексагалогенизопропанолов, содержащих атомы брома. Синтез осуществлен по нескольким направлениям.

Установлено, что для синтеза моно- и дибромхлорметанов из хлороформа поставщиками атомов брома могут служить алкилбромиды нормального и изо-строения, хлориды которых либо низкокипящие соединения, либо находятся в газовой фазе.

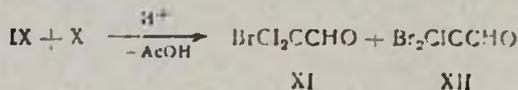


Самопроизвольное удаление газообразного хлористого этила или низкокипящего хлористого пропила (т.кип. 31°) смещает равновесие в сторону смешанных галоформов.

Метод с успехом распространяется и на хлораль.

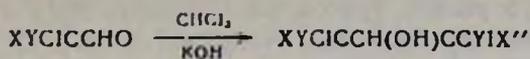


Легкое кислотно-катализируемое удаление ацетоксильных групп делает способ получения бромхлоралей XI и хлорбромалей XII предпочтительнее известного способа бромирования дихлорацеталей [4].



Интересно, что в случае использования этилбромида в качестве источника атомов брома соединения XI и XII получаются в соотношении выходов почти 1:1 (30 и 25%, соответственно), между тем в случае изо-пропилбромида основным продуктом реакции является соединение XI (XI—51%, XII—21%).

Синтезированные альдегиды в присутствии сухого КОН без растворителя конденсируются с хлороформом с образованием соответствующих гексагалогенизопропанолов XIVa—в с выходами от 26 до 48% (табл. 1).



XIIIa-в

XI а в

а) X = Y = Cl

а) X = Y = X' = Y' = Cl

б) X = Br, Y = Cl

б) X = Br, Y = Y' = X' = Cl

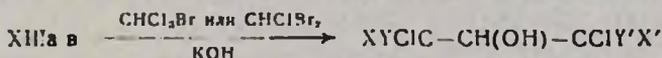
в) X = Y = Br

в) X = Y = Br, X' = Y' = Cl

Следует отметить, что в аналогичных условиях хлораль образует бис-трихлорметилкарбинол XIVа с выходом 48%, в то время как известным в литературе способом тот же карбинол получают всего с 20% выходом [2].

Трихлорметилирование хлоралья трихлоруксусной кислотой в среде ДМСО приводит к повышению выхода карбинола XIVа до 55%, однако с практической точки зрения метод уступает вышеописанному из-за трудности выделения целевого продукта из реакционной смеси.

Нами установлено, что в реакции конденсации тригалогенацетальдегидов со смешанными (хлор,бром) галогенметанами выходы соответствующих гексагалогенизопропанолов XIVг—ж достигают 86% (табл. 1), что, по-видимому, можно объяснить легкостью образования тригалоген-метил-аниона вследствие высокой подвижности атома водорода в молекуле галогенметана.



X IVг ж

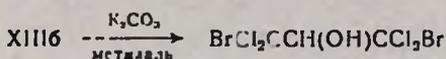
г) X = Br, Y = Y' = X' = Cl

д) X = X' = Br, Y = Y' = Cl

е) X = Y = X' = Br, Y' = Cl

ж) X = Y = X' = Y' = Br

Бромхлораль XIIIб по методу, аналогично описаному в работе [2], в присутствии сухого поташа в среде метилала подвергается диспропорционированию при комнатной температуре с образованием 1,1,3,3,3-тетрахлор-1,3-дибромизопропанола (XIVз (табл. 1).

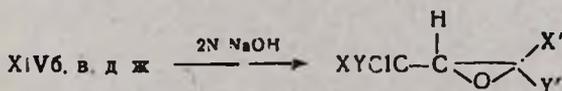


XIVз

Выход продукта XIVз при этом в отличие от [2] достигает 45%.

В ИК спектрах соединений XIVа—з наблюдается широкая полоса поглощения в области 3500—3400 см⁻¹, характерная ОН-группе, в спектрах ПМР проявляются сигналы протона ОН-группы в области 5,2—5,4 м. д. и протона СН-группы в области 3,3—3,4 м.д.

Синтезированные гексагалогенизопропанола XIVб, в, д, ж подвергнуты дегидрогалогенированию 2N NaOH с образованием соответствующих пентагалогенпропиленоксидов XVб, в, д, ж (табл. 2).



XVб в, д, ж

б) X = Y = X' = Y' = Cl

в) X = Y = Cl, X' = Br, Y' = Cl

д) X = Br, Y = X' = Y' = Cl

ж) X = Y = Br, X' = Cl, Y' = Br

Показано, что замена нуклеофуга хлора на бром в молекуле гексагалогенизопропанола XIV, как и предполагалось, значительно облегчает акт дегидрогалогенирования, и выходы гем-дигалогенэпоксидов увеличиваются до 96% (табл.2).

В ИК спектрах соединений XVб, в, д, ж исчезает полоса поглощения в области $3500-3400\text{см}^{-1}$, а в спектрах ПМР проявляется сигнал протона СН-группы в области 3,6 м. д...

Таким образом, на основе проведенных исследований разработаны оптимальные условия для синтеза ряда гексагалогенизопропанолов и соответствующих гем-дигалогенэпоксидов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR—20» в тонком слое или в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Hitachi Perkin Elmer R20B» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт—ГМДС, растворитель—тетрахлоруглерод.

Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV—254», элюент—ацетон-гексан, 3:7 и 4:6, проявитель—пары йода.

Бромхлороформ VI и хлорбромформ VII. К смеси 77,5 г (0,66 моля + 5% избытка) этилбромиды или 91,2 г (0,66 моля + 5% избытка) изо-пропилбромиды и 12,1 г (0,09 моля) AlCl_3 при 15° прикапывают 78,9 г (0,66 моля) хлороформа. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре до прекращения выделения этилхлорида (≈ 24 ч). Затем добавляют равное количество воды, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой, сушат сульфатом магния, растворитель отгоняют и остаток перегоняют. Выход бромхлороформа VI 49 г (45,3%), т.кип. $82-85^\circ$, n_D^{20} 1,4930, выход хлорбромформа VII 13,3 г (12,3%), т.кип. $118-120^\circ$, n_D^{20} 1,5410.

Хлоральацетат VIII. Смесь 165,5 г (1 моль) хлоральгидрата, 214,2 г (2,1 моля) уксусного ангидрида и 1—2 мл пиридина кипятят с обратным холодильником в течение 12 ч. Растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход соединения VIII 225,6 г (90%), т.кип. $153-155^\circ/4$ мм, n_D^{20} 1,4570.

Бромхлораль XI и хлорбромаль XII. К смеси 33,2 г (0,22 моля + 5% избытка) изопропилбромиды и 4,1 г (0,03 моля) AlCl_3 прикапывают 55 г (0,22 моля) хлоральацетата и оставляют при комнатной температуре на 24 ч. Образовавшийся изопропилхлорид удаляют, к остатку добавляют равный объем воды, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой, сушат сульфатом магния, растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в температурном интервале $175-200^\circ$. К этой смеси продуктов добавляют 3—4 мл кон. серной кислоты и перегоняют. Выход бромхлорала XI 23,1 г (51%), т.кип. $114-115^\circ$, n_D^{20} 1,4325; выход хлорбрoмала XII 16,2 г (21%), т.кип. $121-123^\circ$, n_D^{20} 1,4250.

Гексагалогенизопропанола XIVа—ж. К смеси 0,04 моля тригалогенацетальдегида IIIа—в и 0,05 моля галоформа при интенсивном перемешивании и -8° по частям добавляют 0,05 моля измельченного КОН. Перемешивание продолжают еще 30 мин, затем к реакционной

смеси добавляют 100 мл 2,5% холодного водного раствора серной кислоты и экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают 5% водным раствором NaHCO_3 , водой и сушат сульфатом магния. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме и получают соединения XIVа—ж, выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа гексагалогенизопропанолов XIVа-з $\text{X}(\text{Y})\text{C}(\text{X}')\text{C}(\text{Y}')\text{C}(\text{X}'')\text{C}(\text{Y}'')$

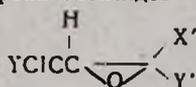
Соединение	X	Y	X'	Y'	Выход, %	Г. пл., °C	Т. кип., °C/мм	R_f	n_D^{20}	Найдено, % Cl	Брутто-формула	Вычислено, % Cl
XIVа	Cl	Cl	Cl	Cl	48	15	—	0,57	—	79,3	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_6$	79,8
XIVб	Br	Cl	Cl	Cl	26	—	97/2	0,54	1,4690	56,9	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_5\text{Br}$	56,9
XIVв	Br	Br	Cl	Cl	48	—	200/7	0,49	1,4565	39,3	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_4\text{Br}_2$	39,9
XIVг	Cl	Cl	Cl	Br	43	—	95-97/2	0,55	1,4690	57,2	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_5\text{Br}$	56,9
XIVд	Br	Cl	Br	Cl	55	20	63/2	0,49	1,4560	39,7	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_4\text{Br}_2$	39,9
XIVе	Br	Br	Cl	Br	86	—	120-123/9	0,53	1,4615	16,2	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_3\text{Br}_3$	26,6
XIVж	Br	Br	Br	Br	72	—	116-119/8	0,54	1,4615	15,6	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_2\text{Br}_4$	15,9
XIVз	Br	Cl	Cl	Br	45	19-20	63-65/2	0,49	1,4560	40,3	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_4\text{Br}_2$	39,9

1,1,3-Тетрахлор-1,3-дибромизопропанол (XIVз) синтезирован аналогично методу, описанному в работе [2] (табл. 1).

Пентагалогенпропиленоксиды XVб, в, д, ж синтезированы аналогично методу, описанному в работе [2]. Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа пентагалогенпропиленоксидов XVб, в, д, ж



Соединение	X	Y	X'	Y'	Выход, %	Г. пл., °C	Т. кип., °C/мм	R_f	n_D^{20}	Найдено, % Cl	Брутто-формула	Вычислено, % Cl
XVб	Cl	Cl	Cl	Cl	30	26	63/12	0,52	1,4953	76,3	C_3HOCl_5	76,9
XVв	Cl	Cl	Br	Cl	96	—	95-96/3	0,59	1,4590	52,0	$\text{C}_3\text{HOCl}_4\text{Br}$	51,6
XVд	Br	Cl	Cl	Cl	85	32	27-30/6	0,40	—	51,2	$\text{C}_3\text{HOCl}_4\text{Br}$	51,6
XVж	Br	Br	Cl	Br	73	—	125/11	0,41	1,4610	19,9	$\text{C}_3\text{HOCl}_3\text{Br}_2$	19,5

**ԽԱՌԸ (ՔԼՈՐ, ԲՐՈՄ) ՀԵՔՍԱՀԱԼՈԳԵՆՆԻՉՈՊՐՈՊԱՆՈՒՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԴԵՀԻԴՐՈՂԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ**

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ն. Ք. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՍՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Մշակված են օպտիմալ պայմաններ հեքսահալոգենիդոպրոպանոլների սինթեզի համար և ուսումնասիրված է նրանց դեհիդրոհալոգենացումը Ցուլց է տրված, որ բյուրի առումների մուտքը հալոգենիդոպրոպանոլի մուկիուլ նշանակալի հեշտացնում է դեհիդրոհալոգենացման ակտը, դրանով իսկ մեծացնելով համապատասխան հեմ-դիհալոգենէպօքսիդների ելքերը

**SYNTHESIS OF MIXED (CHLORINE, BROMINE)
HEXAHALOGENOISOPROPANOLS AND THEIR
DEHYDROHALOGENATION**

**A. H. GHOUKASSIAN, N. T. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN
and A. A. AVEISSIAN**

Optimal conditions for synthesis of series of hexahaloenoisopropanols have been elaborated and their dehydrohalogenation has been studied. It has been shown that the introduction of bromine atoms into hexahaloenoisopropanol molecule considerably facilitates the dehydrohalogenation process, thus increasing the yields of the corresponding gem-dehalogenoepoxides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шахназарян Г. М. — Молекулярные перегруппировки при окислении галогидрильных соединений, Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1979.
2. Newhoffer O. — Ann., 1960, v. 632, № 1—3, p. 22.
3. Frenkel D. M., Johnson C. E., Pitt H. M. — J. Org. Chem., 1957, v. 22, № 9, p. 1119.
4. Jacobsen O., Neumeister R. — Ber., 1862, v. 151, p. 600; Beil. 1, p. 627.

Армянский химический журнал, т. 15, № 1—2, стр. 80—84 (1992 г.)

УДК 547.751

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ (ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ)
КАРБИНОЛОВ.**

XI НОВЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ/2,3 Н/ИНДОЛИЗИНОВ

А. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН, Ш. С. АББАС И А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

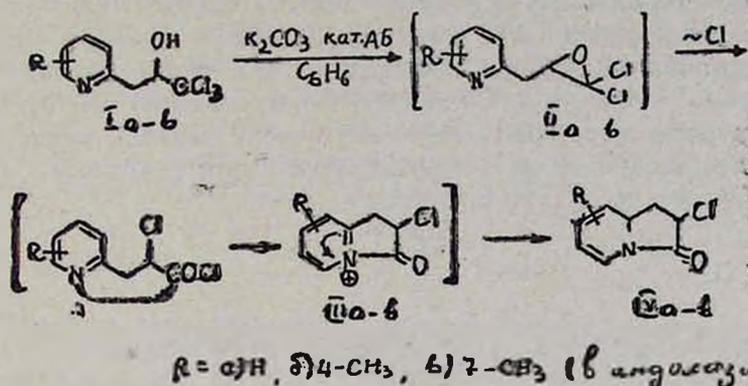
Поступило 2 XI 1990

Изучена реакция внутримолекулярной перегруппировки-циклизации 2-пиридометил(трихлорметил)карбинолов в условиях МФК в отсутствие сторонних нуклеофилов. Показано, что в зависимости от применяемого МФК (тв.-ж. и ж.-ж.) реакция

направляется в сторону образования замещенных 2,3H-индолизинов с α -хлоркетонной, либо ацилоиновой структурной единицами.

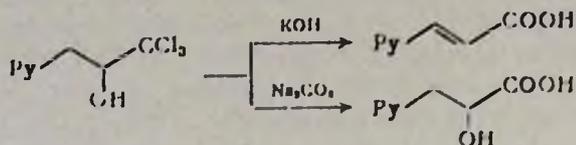
Библ. ссылок 5.

Индолизины, входящие в состав многих алкалоидов типа вератрум, соланум, синтезируются многостадийными методами Чичибабина, Шольца, Баррета и Дильса [1]. Нами установлено, что замещенные (незамещенные) 2-пиридил(трихлорметил)карбинолы (Ia—в) при щелочной обработке в условиях межфазного катализа одностадийно образуют 2-хлор-1-оксо-(2,3H)индолизины (IVa—в с 46—81% выходами. Схема превращения представляется следующим образом:

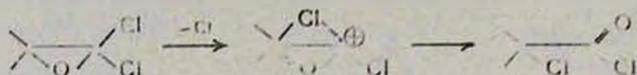


Выделенные соединения IVa—в с α -хлоркетонной группировкой—маслянистые, не перегоняющиеся в вакууме жидкости с желтоватым оттенком, чистота которых контролировалась методом ТСХ, а строение—ИК и ПМР спектрами. В ИК спектрах отсутствует полоса поглощения при $3500\text{—}3450\text{см}^{-1}$, характерная OH-группе исходного карбинола; между тем появляется интенсивное поглощение карбонильной группы при 1750см^{-1} . Скелетные колебания пиридинового ядра при 1580см^{-1} в исходном карбиноле в продукте регистрируются в виде двух полос при 1610 и 1600см^{-1} , характерных для кратных связей. Информативны спектры ПМР выделенных индолизинов, где сигналы «пиридиновых» протонов исходных карбинолов при 6,9—7,5 м.д. полностью исчезают, что свидетельствует о нарушении ароматичности, а «винильные» протоны конечного продукта регистрируются в сильном поле при 2,1 м.д.. Гем-протоны гидрированного индолизинового кольца регистрируются в виде синглета при 2,8 м.д.. Наблюдается полное смещение сигналов в сторону сильного поля, что характерно для конденсированных азотсодержащих гетероциклов. Когда реакция дегидратации-перегруппировки-циклизации осуществляется в МФ системе 50% водный раствор КОН-ацетон-бензол-катамин-АБ, в качестве продукта выделяется 2-гидроксипроизводное IV с 81% выходом, структура которого также доказана спектральными методами: ИК спектр, ν , см^{-1} : $3600\text{—}3350$ (ОН), 1740 (C=C), $1610, 1600$ (C=C); спектр ПМР, δ , м.д.: 4,9 (H, OH), 2,89 (2H, CH₂), 2,3 (—CH=CH—, 2H).

В литературе известны данные по реакции 2-пиридометил(трихлорметил)карбинолов с основными агентами, согласно которым, в зависимости от применяемого водного раствора основания образуются или 2-пиридилакриловые кислоты или α -гидрокси- β -пиридилиропионовые кислоты [2].



Следует отметить, что в условиях МФК α -гидрокси- или α -снoвые кислоты не образуются, что указывает на преобладающую скорость стадии внутримолекулярной циклизации над скоростью гидролиза хлорангидрида в кислоту. Очевидно, что в качестве альтернативы можно допустить образование промежуточного квазисостояния между гем-дихлорэпоксидом и α -хлорхлорангидридом, которое также может привести к продуктам циклизации.



По-видимому, приемлема и схема внутримолекулярной циклизации α -хлорхлорангидрида в конечный продукт IV, т.к. в подобранных условиях МФК вода настолько инактивна, что аналогичные системы используются взамен абсолютных [3].

Таким образом, дегидрохлорирование 2-пиридометил(трихлорметил)карбинолов в зависимости от природы МФК (тв.—ж., ж.—ж.) приводит к индолизинам с α -хлоркетонными и ацилиновыми структурными единицами.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR—20» в тонком слое или в растворе хлороформа, спектры ПМР—на спектрометре «Tesla BS—497» с рабочей частотой 100МГц. Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV—254», элюент—ацетон-бензол (1:1) и ацетон-гексан (3:7).

2-Пиридометил(трихлорметил)карбинол синтезирован по видоизмененной методике работы [4], соотношение пиколин-хлораль=1:1 в присутствии каталитического количества триэтиламина. Выход 70%, т.пл. 85—86°.

1-(3-Метил-2-пиридил)-3,3,3-трихлорпропанола-2 синтезированы по методике работы [5].

2-Хлор-1-оксо-7-метил[2,3H]-индолизин (IVв). Раствор 3г (0,0125 моля) 1-(3-метил-2-пиридил)-3,3,3-трихлорпропанола-2, 1,56г (0,012 моля) поташа и 0,2мл катамина АБ в 50мл абс. бензола кипятят с обратным холодильником 8ч. После охлаждения реакционную смесь отфильтровывают, фильтрат промывают 0,1н раствором соляной кислоты, водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя

получают вязкое, не перегоняющееся в вакууме маслообразное вещество. Выход 1g (46%), R_f 0,74, n_D^{20} 1,4919. Найдено, %: С 59,34; Н 5,01; N 7,88. C_9H_9NOCl . Вычислено, %: С 59,19; Н 4,96; N 7,67.

2-Хлор-1-оксо-4-метил-(2,3H)-индолизин (IVб) синтезируют аналогично IVв. Выход 55%, R_f 0,65, n_D^{20} 1,4500. Найдено, %: С 59,41; Н 4,78; N 7,58. C_9H_9NOCl . Вычислено, %: С 59,19; Н 4,96; N 7,67.

2-Хлор-1-оксо-(2,3H)-индолизин (IVа) синтезируют аналогично IVв. Выход 84%, R_f 0,70, n_D^{20} 1,4950. Найдено, %: С 56,71; Н 4,38; N 8,43. C_8H_7NOCl . Вычислено, %: С 56,99; Н 4,18; N 8,30.

2-Гидрокси-1-оксо-4-метил-(2,3H)-индолизин. Смесь 3 г (0,01 моля) 1-(6-метил-2-пиридил)-3,3,3-трихлорпропанола-2, 14 мл 50% водного раствора KOH, 0,2 мл катамина АБ, 15 мл ацетона и 15 мл бензола перемешивают на магнитной мешалке при 30° 8 ч. После охлаждения реакцию смесь экстрагируют эфиром, водный слой высаливают и воду декантируют. Остаток растворяют в ацетоне, отфильтровывают, из фильтрата отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 1,5 г (81%), т. кип. 95—96°/4 мм, n_D^{20} 1,4220. Найдено, %: С 65,49; Н 6,44; N 8,58. $C_9H_{10}NO_2$. Вычислено, %: С 65,83; Н 6,13; N 8,53.

ՈՒՍՈՒՄԼԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ (ՏՐԻՀԱԼՈԳԵՆՄԵԹԻԼ)ԿԱՐԲԻՆՈԼԻՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԹՈՒՄ

XI. ՏԵՂԱԿԱՎԱՍ (2,3 H) ԻՆՏՈԼԻԶԻՆԵՐԻ ՆՈՐ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Շ. Ս. ԱԲԲԱՍ Է Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-պիրիդոմեթիլ(տրիքլորոմեթիլ)կարբինոլների փոխարկումը հիմնային ՄՅԿ պայմաններում այլ նուկլեոֆիլների բացակայությամբ: Ցույց է տրված, որ տեղի է ունենում ներմոլեկուլային վերախմբավորում-ցիկլացում՝ (2,3H) ինդոլիզինների առաջացմամբ: Կախված ՄՅԿ բնույթից (հեղուկ-հեղուկ, պինդ-հեղուկ) ռեակցիան ինքնանում է ացիլորինային կամ α -քլորկետոնային կառուցվածքային միավորներ պարունակող ինդոլիզինների առաջացմամբ:

INVESTIGATION IN FIELD OF TRIHALOMETHYLALCOHOLS

XI. THE NEW SYNTHESIS OF /2,3H/INDOLIZINES

A. H. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN, Sh. S. ABBAS and A. A. AVETISSIAN

The basic treatment of 2-pyridomethyl(trichloromethyl)alcohols in condition of phase transfer catalyses lead to formation of /2,3H/indolizines. It was shown that according to type of phase transfer catalyses (solid-liquid, or liquid-liquid) forms the indolizines with α -chloroketonic structure units.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Heterocyclic Systems with bridgehead Nitrogen Atoms, New York, 1961, v. 1, p. 239.
2. Walter L. A., Hunt W. H., Fosbinder R. J. — JACS, 1941, v. 63, № 10, p. 2771.

3. Яновская Л. А., Юфит С. С. — Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1983, с. 28.
 4. Tullok C. W., McEvaun S. M. — JACS, 1939, v. 61, № 4, p. 961.
 5. Benjanein H., Nicholas W., Arnold J. — J. Med. Chem., 1979, v. 2, № 7, p. 840.

Армянский химический журнал, т. 15, № 1—2, стр. 84—88 (1992 г.)

УДК 547.491.8.07/088.8

СИНТЕЗ ЭФИРОВ СИММ-ТРИАЗИНИЛИМИДАЗОЛИДИНИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Г. С. АМАЗАСЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН и В. В. ДОВЛЯТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

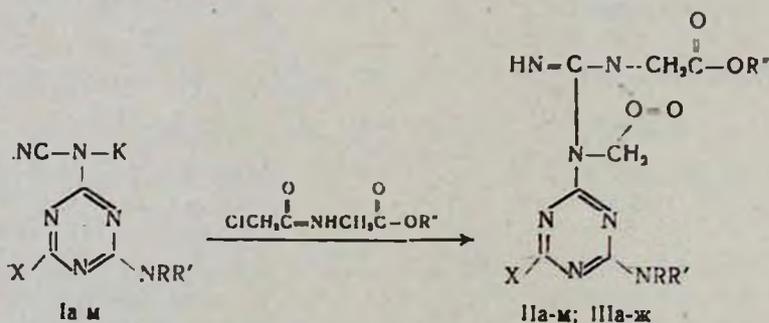
Поступило 17 IV 1991

Конденсацией калиевых солей цианаминно-симм-триазинов с алкиловыми эфирами N-хлорацетиламиноуксусной кислоты получены эфиры симм-триазинилимидазолидинилуксусных кислот. Изучены щелочной гидролиз и гидразинолиз полученных продуктов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Конденсацией калиевых солей цианаминно-симм-триазинов Ia—м с галогенкарбоновыми кислотами ранее нами были получены производные цианаминно-симм-триазинов [1,2]. В данном сообщении приводятся результаты взаимодействия солей Ia—м с алкиловыми эфирами N-хлорацетиламиноуксусной кислоты, а также некоторые превращения полученных продуктов.

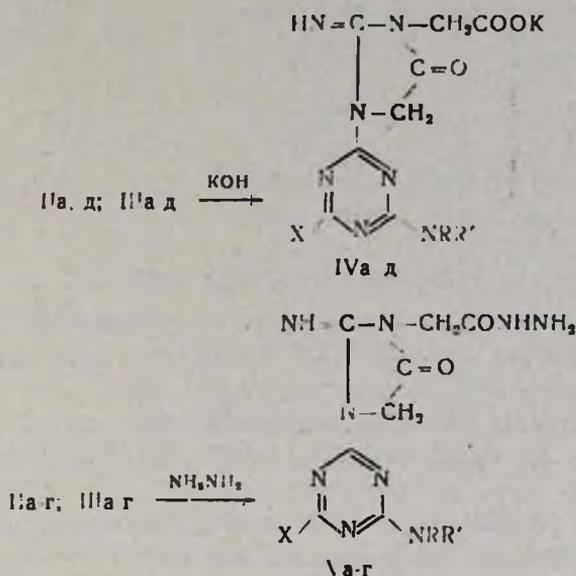
Показано, что при конденсации солей Ia—м с алкиловыми эфирами N-хлорацетиламиноуксусной кислоты в среде диметилформамида образуются продукты внутримолекулярной циклизации алкиловых эфиров N-циан-N-4,6-замещенных-симм-триазинилацетиламиноуксусных кислот—алкиловые эфиры 1-триазинил-2-имино-4-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IIa—м, IIIa—ж).



IIa-м. R^{*} = C₂H₅; IIIa-ж. R^{*} = CH₃; Ia-г, IIa-г. R = CH₃; Id-м, IIд-м. R = H

Изучены некоторые превращения полученных IIa—д, IIIa—д. В частности, показано, что взаимодействие солей IIa—д, IIIa—д со спиртовым раствором щелочи приводит к продуктам гидролиза IVa—д. С учётом высокой физиологической активности гидразидов кислот [3]

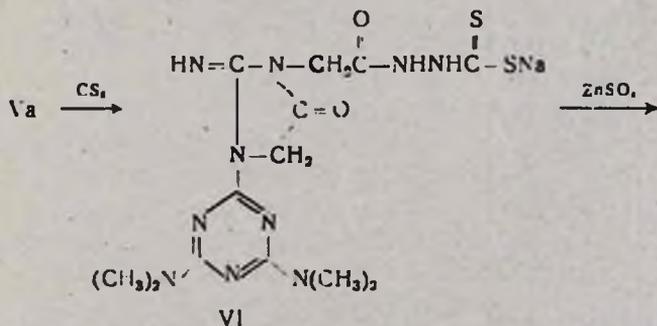
нами изучен гидразиолиз соединений II, IIIa—г, который также протекает в спиртовой среде с образованием соответствующих гидразидов *симм*-триазилимидазолидинилуксусных кислот.

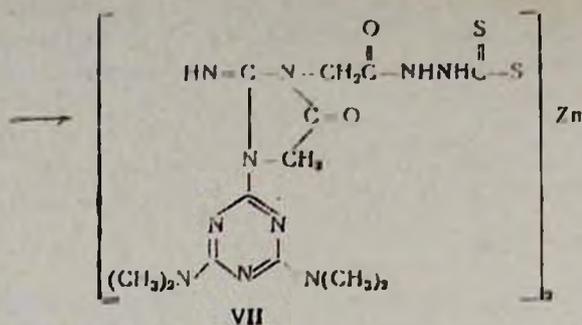


IVa, в R=R' = CH₃; IVг, д R=H, R' = *t*-C₃H₇.

Va, в R=R = CCl₃; Vг, R=H, R' = *t*-C₃H₇.

Известно, что некоторые производные дитиокарбазинатов обладают высокой фунгицидной активностью [4]. В этой связи целесообразно было изучить взаимодействие гидразидов Va—г с сероуглеродом. Многочисленные опыты показали, что реакция протекает только с соединением Va в присутствии едких щелочей с получением соответствующего дитиокарбазината натрия VI. Последний под действием водного раствора сульфата цинка легко превращается в соответствующий цинковый дитиокарбазинат VII.





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 50эВ. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV—254», элюент-ацетон-гептан, 1:1 (табл.1,2) или 1:2 (табл. 3), проявление 2% $\Lambda_0\text{NO}_3$ +0,4% ВФС+4% лимонной кислоты.

Алкиловые эфиры 1-(4',6'-замещенных-сим-триазилил-2)-2-имино-1-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IIa—м, IIIa—ж). К 0,01 моля соединений Ia—м в 12—14 мл диметилформамида прибавляют 0,01 моля алкилового эфира хлорацетиламиноуксусной кислоты [5]. Реакционную смесь нагревают в течение 8—10 ч при 70°, затем охлаждают, добавляют 30—40 мл воды и отфильтровывают выпавшие кристаллы (табл. 1, 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1520, 1600 (C=N тр), 1680 (C=O, C=N), 1730 (C=O), 3240 (NH). Масс-спектр соединения IIa, m/z , %: 348(100) M^+ , 320(52), 319(27), 304(22), 303(28), 275(32), 233(14), 206(93).

Таблица 1

Этиловые эфиры 1-(4',6'-замещенных-сим-и-триазилил-2)-2-имино-1-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IIa—м)

Соединение	X	R'	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						N	S		N	S
IIa	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	79	213—215	0,53	32,66	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_7\text{O}_3$	32,2	—
IIб	SCH_3	CH_3	71	168—190	0,51	27,41	10,3	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_7\text{O}_3\text{S}$	27,92	9,12
IIв	OCH_3	CH_3	62	18—169	0,49	29,61	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_7\text{O}_4$	29,25	—
IIг	Cl	CH_3	57	163—135	0,19	29,1	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_7\text{O}_2\text{Cl}$	28,86	—
IIд	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	72	163—170	0,43	28,95	—	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{O}_3$	29,79	—
IIе	NHC_2H_5	C_2H_5	70	190—192	0,52	31,92	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_7\text{O}_3$	32,2	—
IIж	NHC_2H_5	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	60	160—162	0,47	31,29	—	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}_3$	30,9	—
IIз	SCH_3	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	97	188—190	0,53	26,25	9,25	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}_3\text{S}$	26,63	8,76
IIи	Cl	C_2H_5	58	90—92	0,47	29,01	—	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{O}_2\text{Cl}$	28,86	—
IIк	OCC_2	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	49	160—162	0,52	24,21	—	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}_4$	24,5	—
IIл	SCH_3	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	78	16—148	0,49	25,41	3,95	$\text{C}_{16}\text{C}_{23}\text{N}_7\text{O}_3\text{S}$	25,7	8,34
IIм	OCH_3	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	51	150—152	0,48	26,32	—	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{O}_4$	26,85	—

Таблица 2

Метилловые эфиры 1-(4',6'-замещенных симм-триазирил-2')-2-имино-4-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IIIa-ж)

Соединение	X	R'	Выход, %	Т. пл., °C	K _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						N	S		N	S
IIIa	N(CH ₃) ₂	CH ₃	92	190—192	0,42	33,71	—	C ₁₃ H ₂₀ N ₈ O ₃	33,33	—
IIIб	SCH ₃	CH ₃	76	188—190	0,04	28,48	9,52	C ₁₂ H ₁₇ N ₇ O ₃ S	28,90	9,44
IIIв	OCH ₃	CH ₃	41	170—172	0,53	30,78	—	C ₁₂ H ₁₇ N ₇ O ₄	32,34	—
IIIг	NH(C ₂ H ₅)	C ₂ H ₅	64	220—222	0,31	30,91	—	C ₁₆ H ₂₄ N ₈ O ₂	30,79	—
IIIд	NHC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	37	195—197	0,57	53,68	—	C ₁₃ H ₂₀ N ₈ C ₂	33,33	—
IIIе	Cl	s-C ₂ H ₅	35	168—170	0,38	27,42	—	C ₁₃ H ₁₆ N ₇ O ₂ Cl	27,60	—
IIIж	SCH ₃	t-C ₃ H ₇	51	172—174	0,3	28,10	9,55	C ₁₂ H ₁₉ N ₇ O ₃ S	27,81	9,22

Калиевые соли 1-(4',6'-замещенных-симм-триазирил-2')-2-имино-4-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IVa—д). К 0,7 г (0,01 моля) 84% едкого кали растворенного в 7 мл метанола, прибавляют 0,01 моля соединения IIa—д или IIIa—д. Реакционную смесь нагревают 3—4ч при 50°. Затем смесь охлаждают, прибавляют 25—30 мл абс. эфира и отфильтровывают кристаллы (табл. 3), не плавящиеся до 350° ИК спектр, ν , см⁻¹: 1560,1600 (C=N), 1720 (C=O), 2000,2600 (солевой эффект), 3270 (NH).

Таблица 3

Калиевые соли и гидразиды 1-(4',6'-замещенных-симм-триазирил-2')-2-имино-4-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IVa д, Va-г)

Соединение	X	Выход, %	Т. пл., °C	r	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
					N	S		N	S
IVa	N(CH ₃) ₂	99	—	0,52	30,89	—	C ₁₂ H ₁₇ N ₈ O ₃ K	31,11	—
IVб	SCH ₃	84	—	0,58	27,35	8,21	C ₁₁ H ₁₄ N ₇ O ₃ SK	27,0	8,81
IVв	OCH ₃	87	—	0,55	28,66	—	C ₁₁ H ₁₄ N ₇ O ₄ K	23,24	—
IVг	t-C ₃ H ₇ NH	99	—	0,53	26,51	—	C ₁₄ H ₂₁ N ₇ O ₃ K	26,17	—
IVд	SCH ₃	90	—	0,57	26,28	8,82	C ₁₂ H ₁₆ N ₇ O ₃ SK	25,99	8,49
Va	N(CH ₃) ₂	97	168—170	0,53	41,35	—	C ₁₃ H ₂₀ N ₁₀ O ₂	41,64	—
Vб	SCH ₃	95	238—240	0,59	37,43	9,01	C ₁₁ H ₁₇ N ₉ O ₂ S	37,17	9,44
Vв	OCH ₃	94	243—245	0,51	38,15	—	C ₁₁ H ₁₄ N ₁₀ O ₂	38,44	—
Vд	t-C ₃ H ₇ NH	64	242—244	0,55	38,71	—	C ₁₁ H ₁₇ N ₉ O ₂	39,0	—

Гидразиды 1-(4',6'-замещенных-симм-триазирил-2')-2-имино-4-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (Vа—г). Смесь 0,01 моля соединений IIa—г или IIIa—г и 2,2 г (0,04 моля) 84% гидразингидрата в 10—12 мл метанола нагревают в течение 3ч при 60°. Затем смесь охлаждают, добавляют 15—20 мл воды и отфильтровывают кристаллические вещества (табл. 3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1680 (C=O,

C=N), 3230, 3360, 3450 (NH, NH₂). Масс-спектр Va, V, m/z, %: 336(50) M⁺, 304(22), 275(14), 261(72), 182(100), 110(26).

N-1-(4',6'-бис-диметиламино-симм-триазинил-2')-имино-1-оксо-1,3-имидазолидинил-3-ацетилдитиокарбазинат натрия (VI). К смеси 0,08 г (0,002 моля) 84% едкого кали, растворенного в 5 мл воды и 0,3 г (0,004 моля) сероуглерода, добавляют 0,7 г (0,002 моля) соединения Va. Смесь оставляют на ночь, отфильтровывают, при низком давлении из фильтрата удаляют растворитель. Выход дитиокарбазината натрия VI 0,8 г (94,3%), не плавится до 350°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1680 (C=O, C=N), 3230 (NH), Найдено, %: N 33,25; S 15,41. C₁₃H₁₉N₁₀O₂S₂Na. Вычислено, %: N 33,0; S 15,1.

N-1-(4',6'-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)-2-имино-1-оксо-1,3-имидазолидинил-3)-ацетилдитиокарбазинат цинка (VII). 0,85 г (0,002 моля) соединения VI растворяют в воде и добавляют 0,16 г (0,001 моля) безводного ZnSO₄. Перемешивают 1—2 ч, отфильтровывают кристаллы и сушат на воздухе. Выход соединения VII 0,8 г (91,3%), не плавится до 350°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1680 (C=O, C=N), 3250 (NH). Найдено, %: N 33,11; S 14,81. C₂₆H₃₈N₂₀O₄S₄Zn. Вычислено, %: N 32,3; S 14,8.

սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆԻԼԻՄԻԴԱԶՈԼԻԴԻՆԻԼՔԱՑԵԽԱԹՔՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍԳՅԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ Կ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ

Ցիանամինա-սիմ-տրիազինների կալիումական աղերի և N-քլորացետիլ-ամինոքացախաթթվի էսթերների կոնդենսամաթ ստացվել են սիմ-տրիազինիլիմիդազոլիդինիլքացախաթթվի էսթերների Ուոուդնասիթվել են վերջիններիս հիմնային հիդրոլիզն ու հիդրազինոլիզը:

THE SYNTHESIS OF ESTERS s-TRIAZINYL-IMIDAZOLIDINYL-ACETIC ACIDS AND ITS SAME TRANSFORMATION

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

By interaction of potassium salts cyan-amino-s-triazines with alkyl esters of s-triazinyl-imidasolidinylacetic acids are obtained.

Has been carried and their basic hydrolysis and hydrazinolysis.

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. Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 322.
3. Mstra N. C., Raulall K. K. — Ind. J. Chem. Soc., 1971, v. 48, № 5, p. 448.
4. Довлатян В. В., Геворгян Р. А. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, с. 85.
5. Roehnert H. — Arch. Pharm., 1962, v. 95, p. 697; C. A., 1963, v. 59, 762b.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-ЦИКЛОПЕНТИЛИДЕН- И N-ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНОВ С БУТАДИЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ

А. Ц. КАЗАРЯН, А. Н. ГЕОЛЕЦЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 V 1990

Изучено алкилирование N-циклопентилиден- и N-циклогекселиденбензиламинов бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия. Установлено, что основными являются продукты 3+2-циклоприсоединения—спироциклические пирролидины, продукты их N-алкилирования бутадиеном и дегидрирования до спироциклических пирролинов.

Определены основные направления протекания конкурирующих реакций и идентифицированы соответствующие побочные продукты.

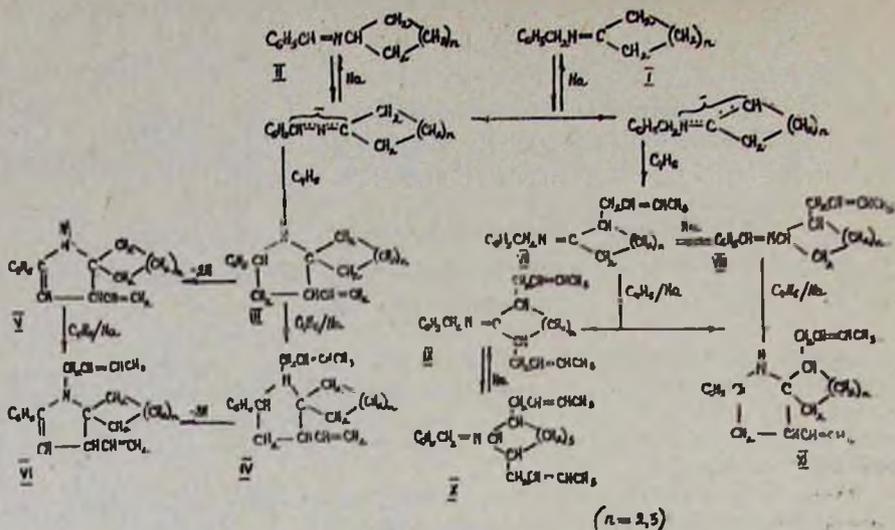
Табл. 2, библиографических ссылок 8.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии N-циклопентилиден- (Ia) и циклогекселиденбензиламинов (Iб) со стиролом получают спироциклические производные пирролидина [1]. Взаимодействие N-бензилальдиминов и α -метил-N-бензилиденбензиламина с бутадиеном также приводит к образованию замещенных пирролидинов [2—4]. В связи с этим представляло определенный теоретический и практический интерес изучение возможности синтеза спироциклических производных пирролидина с использованием легкодоступных бутадиена, бензиламина и циклических кетонов—циклопентанона и циклогексанона.

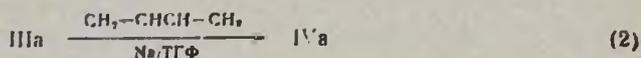
Реакции алкилирования азометинов Ia, б бутадиеном проводили в тетрагидрофуране (ТГФ) в присутствии каталитических количеств металлического натрия при 40—45°, т. к. в этих условиях выход продуктов 3+2-циклоприсоединения значительно выше выхода побочных продуктов α -С-алкилирования и конденсации [2].

Как и ожидалось, при взаимодействии иминов Ia, б с бутадиеном образуются, в основном, производные пирролидина II, в небольших количествах, продукты их дегидрирования, N-алкилирования, α -С-алкилирования и конденсации исходных азометинов (сх. 1, табл. 1).

Как видно из табл. 1, при взаимодействии эквимольных количеств азометинов Ia, б с бутадиеном основными продуктами реакции являются спироциклические производные пирролидина IIIa или IIIб (оп. 1, 6). Увеличение количества бутадиена (оп. 2 и 7) сопровождается снижением выходов продуктов IIIa, б и образованием в качестве основных продуктов N-замещенных пирролидинов IVa или IVб.

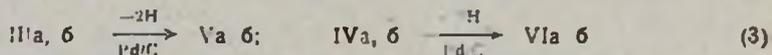


Структура спироциклических пирролидинов IIIa и IIIб установлена по данным ИК, ПМР и масс-спектров. Строение соединений IVa, б, кроме физико-химических методов, подтверждено их синтезом из соединений IIIa и IIIб (2) и хромато-масс-спектрометрической идентификацией продуктов N-алкилирования.



Производные пирролидина III и IV в условиях реакции частично легидрируются до пирролинов V и VI, однако дальнейшее дегидрирование до пирролов [3] не происходит. Отметим, что образование пирролинов и пирролов в результате дегидрирования первичных продуктов анионного 3+2-циклоприсоединения (пирролидинов и пирролинов) было описано в работах Кауфмана и соавт. [5, 6] и подтверждено нами [2—4]. Однако представляет интерес то, что дегидрирование пирролинов до пирролов происходит только при наличии атома водорода во втором положении гетероцикла. Двухзамещенные во втором положении пирролидины дегидрируются до пирролинов.

Дегидрированием на палладиевом катализаторе продуктов IIIa, б и IVa, б получены индивидуальные спироциклические пирролины Va, б и VIa, б, что подтверждает как их строение, так и механизм их образования в реакции алкилирования иминов Ia, б бутadiеном.



Взаимодействие иминов Ia, б с бутadiеном приводит также к образованию небольшого числа продуктов α-C-алкилирования, среди которых идентифицированы продукты моно- (VIIa, б, VIIIa, б) и диалкилирования (IXa, б, Xa, б). Примечательно, что если в течение реакции, по данным хроматографического анализа, соотношение продуктов VIIa:VIIIa равно 2,5:1, VIIб:VIIIб—3:1, IXa:Xa—2:1 и IXб:Xб—

3,5:1, то при завершении реакции через 2 ч (табл. 1) эти соотношения соответственно равны 1:3; 1:2,5; 1:4,5, и 1:5.

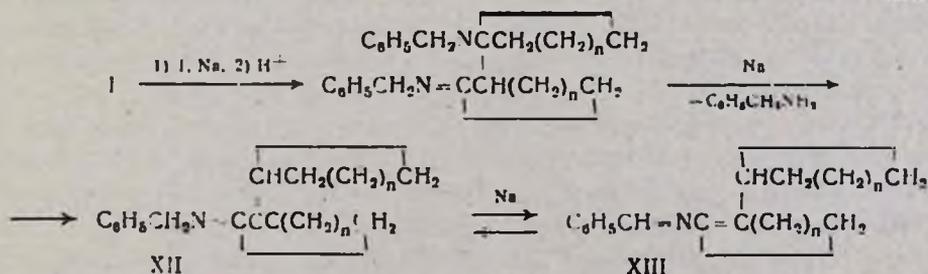
Продукты α -С-алкилирования VII и VIII также подвергаются циклоалкилированию бутадиеном с образованием спироциклического производного пирролидина (XI). Выход этого продукта существенно увеличивается при использовании избытка бутадиена (табл. 1, оп. 2, 5, 7, 9). Строение соединений XI а,б установлено хромато-масс-спектрометрически по молекулярному весу и фрагментации. Продукты дегидрирования и N-алкилирования спиропирролидинов XIa,б не были идентифицированы, вероятно, вследствие их незначительного содержания в продуктах реакции.

Таблица 1

Алкилирование иминов Ia и Ib бутадиеном в присутствии натрия
(10 мол. % натрия, 2 ч, 40—45° в ТГ D)

Опыт №	Имин	Мольное отношение имин: бутадиен	Конверсия имина, %	Выходы продуктов реакции, мол. %													Неидентифицированные соединения и смолы
				III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	б нгглами		
1	Ia	1:1	95	16	31	12	12	3	1	4	1	3	1	3	1	5	
2	Ia	1:2	93	2	20	26	4	10	2	7	1	4	7	2	4	7	
3	Ia*	1:1	88	73	—	—	—	—	—	—	—	—	3	5	3	4	
4	I'a	1:1	77	2	31	18	4	3	1	5	1	5	2	1	1	6	
5	IIa	1:2	92	1	19	23	9	11	2	7	1	4	5	1	3	12	
6	Ib	1:1	96	10	32	12	9	5	1	6	2	7	3	2	3	3	
7	Ib	1:2	95	3	17	22	10	7	2	9	2	10	7	2	4	2	
8	Ib	1:1	86	3	28	19	8	6	1	5	1	4	2	1	4	2	
9	IIb	1:2	97	4	20	24	12	7	2	8	1	4	5	2	4	3	

Если α -С-алкилирование иминов Ia,б бутадиеном протекает по механизму реакции Михаэля [7], то α -С-алкилирование исходным имином напоминает механизм альдольных конденсаций. Продукты конденсации представляют собой изомерные сопряженные азидиены XII и XIII, присутствующие в соотношении примерно 1:2, и бензил-амин (4).



С целью выделения идентификации продуктов конденсации XII и XIII исходные имины выдерживали в присутствии натрия в ТГФ

в течение 2 ч без добавления бутадиена (табл. 1, оп. 3). Были получены азидины XIIa и XIIb, бензиламин, имин II, смолы и ряд других продуктов полиалкилирования, поликонденсаций, переиминирования, идентифицированных хромато-масс-спектрометрически.

Исходные имины Ia, б в условиях алкилирования бутадиеном легко подвергаются имин-иминовой изомеризации с образованием азометинов IIa, б (табл. 1, сх. 1). Азометины IIa, б также могут алкилироваться бутадиеном с образованием, главным образом, продуктов 3+2-циклоприсоединения. Выходы продуктов α -С-алкилирования и конденсации на прореагировавшие имины при использовании азометинов IIa, б ниже, чем в случае Ia, б (оп. 4, 5, 8, 9). Причина этого, вероятно, заключается в том, что металлизирование иминов структуры II приводит исключительно к 2-азааллильным анионам, для которых затруднены реакции α -С-алкилирования [3, 8].

Таким образом, анионное 3+2-циклоалкилирование иминов Ia, б и IIa, б бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия позволяет с высокими выходами получать спироциклические производные пирролидинов и пирролинов. Метод может найти широкое применение в органическом синтезе благодаря простоте синтезов и легкодоступности исходных веществ.

Экспериментальная часть

Индивидуальность исходных и полученных продуктов установлена хроматографически на приборе «ЛХМ-80» с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель—гелий, скорость 30—40 м/мин, неподвижная фаза—5% силоксанового эластомера S-30 на хромосорбе W, размеры стальных колонок 2000 × 3 мм, температура 150—300°) и хромато-масс-спектрометрически на приборе „GC/MS Hewlett-Packard 5980“. ИК спектры сняты на приборе „ИКС-14“, спектры ПМР — на „Varian T-60“.

1. *Взаимодействие азометинов Ia, б и IIa, б с бутадиеном.* В четырехрубусную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником, охлаждаемым ацетоном (—60°), и трубкой для подачи бутадиена, помещают 17,3 г (0,1 моля) имина Ia, 25 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г ингибитора (неозон Д). При комнатной температуре в реакционную смесь пропускают 5,4 г (0,1 моля) или 10,8 г (0,2 моля) газообразного бутадиена со скоростью 0,25 мл/мин. После подачи бутадиена реакционную смесь продолжают перемешивать в течение 1 ч. После отделения органического слоя его анализируют хроматографически и хромато-масс-спектрометрически. Затем растворитель испаряют и ректификацией в вакууме получают продукт IIIa. Содержание остальных продуктов реакции определяют хроматографическим методом внутренней стандартизации относительно III. Данные по выходам продуктов IIIa—XIIIa и физико-химические константы продукта IIIa приведены в табл. 1. 2. Алкилирование бутадиеном иминов IIa, Ib. IIб выполняли аналогично.

Физико-химические константы и данные элементарного анализа

Соединение	Т. кип., °C/мм рт.ст.	Спектры ПМР, δ , м. д.	Масс-спектры, ИК спектры, ν , см ⁻¹	Найдено, %	Брутто- формула	Вычислено, %
1	2	3	4	5	6	7
IIIa	156-158,5 1,5400	7,1 с (5H, аром), 5,6-5,9 м (1H, =CH), 4,8 д (2H, =CH ₂), 2,0 с (1H, NH), 3,0-3,3 кв (1H, CH ₂ C ₆ H ₅), 2,2-2,5 м (4H, CH ₂), 1,2-1,4 м (6H, CH ₂), 2,0-2,2 м (1H, CH)	M ⁺ 227, (M-4H) ⁺ 223, (M-C ₆ H ₅) ⁺ 150, (M-C ₂ H ₄) ⁺ 199, (M-C ₄ H ₈) ⁺ 171, (M-4H, -C ₂ H ₄) ⁺ 195, (M-C ₄ H ₈ , -4H) ⁺ 167, (C ₉ H ₇) ⁺ 115, ИК спектр: 3 00 (NH), 1640 (=CH ₂)	C 84,38 H 9,15 N 5,47	C ₁₆ H ₂₁ N	C 84,59 H 9,25 N 6,17
IIIb	160-162,5 1,5442	7,1 с (5H, аром), 5,6-5,9 м (1H, =CH), 4,8 м (2H, =CH ₂), 2,0 уш (1H, NH), 3,1-3,3 кв (1H, CHC ₆ H ₅), 2,2-2,5 м (4H, CH ₂), 1,1-1,5 м (8H, CH ₂), 2,0-2,2 м (1H, CH)	M ⁺ 241, (M-4H) ⁺ 237, (M-C ₆ H ₅) ⁺ 164, (M-C ₂ H ₄) ⁺ 211, (M-4H, -C ₂ H ₄) ⁺ 207, (M-C ₄ H ₈) ⁺ 183, (M-4,1, -C ₄ H ₈) ⁺ 179, (C ₉ H ₇) ⁺ 115 ИК спектр: 3300 (NH), 1640 (=CH ₂)	C 84,51 H 9,30 N 6,39	C ₁₇ H ₂₃ N	C 84,64 H 9,54 R 5,81
IVa	177-180,5 1,5610	7,1 с (5H, аром), 5,6-5,9 м (3H, =CH-), 4,9 м (2', =CH ₂), 4,1-4,3 м (4H, CHC ₆ H ₅), 3,2-3,4 д (2H, CH ₂ N), 2,2-2,5 м (4H, CH ₂), 1,8 д (3H, CH ₃), 2,0-2,3 м (1H, CH), 1,2-1,5 м (6H, CH ₂)	M ⁺ 281, (M-H) ⁺ 280, (M-C ₆ H ₅) ⁺ 204, (M-C ₃ H ₆) ⁺ 240, (M-3H, -C ₃ H ₆) ⁺ 237, (M-3H, -C ₂ H ₄) ⁺ 250, (M-3H, -C ₄ H ₈) ⁺ 222, (C ₉ H ₇) ⁺ 115, (M-CH ₃) ⁺ 266, (M-H, -CH ₃) 265	C 85,20 H 9,47 N 5,33	C ₂₀ H ₂₇ N	C 85,40 H 9,61 N 4,95
IVb	181-183,5 1,5635		M ⁺ 295, (M-H) ⁺ 294, (M-3H) ⁺ 292, (M-C ₆ H ₅) 218, (M-C ₂ H ₄) ⁺ 267, (M-3H, -C ₂ H ₄) ⁺ 264, (M-C ₄ H ₈) ⁺ 239, (M-3H, -C ₄ H ₈) ⁺ 236, (C ₉ H ₇) ⁺ 115, (M-CH ₃) ⁺ 280, (M-H, -CH ₃) ⁺ 279	C 85,31 H 9,70 N 4,99	C ₂₁ H ₂₉ N	C 85,43 H 9,83 N 4,74

1	2	3
Va	169 - 171/5 1,5580	7,1 с (5H, аром), 5,6-6,6 м (2H, -CH-), 4,8 м (2H, CH ₂), 2,6 уш (1H, NH), 2,3-2,6 м (1H, CH), 2,2-2,5 м (4H, CH ₂), 1,5-1,8 м (6H, CH ₃)
V6	170-174/5 1,5510	7,1 с (5H, аром), 5,6-6,6 м (2H, -CH-), 4,8 м (2H, =CH ₂), 4,6 уш (1H, NH), 2,3-2,6 м (1H, CH), 2,2-2,5 м (4H, CH ₂), 1,1-1,5 м (6H, CH ₃)
Via	190-191/5 1,5744	7,1 с (5H, аром), 5,6-6,7 м (4H, =CH-), 4,8 м (2H, -CH ₂), 2,3-2,6 м (1H, CH), 3,2-3,4 д (2H, NCH ₂), 2,2-2,4 м (4H, CH ₂), 1,8 д (3H, CH ₃), 1,2-1,7 м (4H, CH ₂)

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
$M^+ 225, (M-H)^+ 291, (M-C_6H_5)^+ 148,$ $(M-C_4H_9)^+ 171, (M-H, -C_4H_9)^+ 170,$ $(M-CH_2=CHCH=C\langle \square \rangle)^+, 117,$	C 85,10 H 8,21 N 6,69	$C_{16}H_{19}N$	C 85,33 H 8,44 N 6,23
$(C_8H_5CH=NH)^+ 105, (C_7H_7)^+ 91$ ИК спектр: 3300 (NH), 1640 (=CH ₂)			
$M^+ 239, (M-H)^+ 238, (M-C_4H_9)^+ 183,$ $(M-H, -C_4H_9)^+ 182,$ $(M-CH_2=CHCH=H\langle \text{Cyclohexane} \rangle)^+ 131,$	C 85,23 H 8,55 N 6,22	$C_{17}H_{21}N$	C 85,35 H 8,78 N 5,86
$(C_8H_5CH=NH)^+ 105, (C_7H_7)^+ 91$ ИК спектр: 3300 (NH), 1640 (=CH ₂)			
$M^+ 279, (M-H)^+ 278, (M-C_4H_9)^+ 225,$ $(M-H, -C_4H_9)^+ 224, (M-CH_2)^+ 264,$ $(M-CH_2=CHCH=C\langle \square \rangle)^+ 171,$	C 85,92 H 8,70 N 5,45	$C_{20}H_{25}N$	C 86,02 H 8,91 N 5,03
$(C_8H_5CH=NH)^+ 105, (C_7H_7)^+ 91,$ $(C_8H_5CH=NCH)^+ 117$			

1	2	3
VI6	195—196/5 1,5715	
VI a	150—154 5 1,5187	7,1 с (H, аром), 5,6—6,3 м (2H, —CH=). 3,4—3,5 д (2H, C ₆ H ₅ CH ₂). 2,5—2,9 м (1H, CH). 2,3—2,7 м (2H, CH ₂). 2,0—2,2 τ (2H, CH ₂ CH=), 1,7 д (3H, CH ₃) 1,2—1,4 м (4H, CH ₂)
VII6	170—171/5 1,6550	
VIIIa	159—162/5 1,5408	7,1—7,8 м (5H, аром), 9,6 с (III, CH=N), 5,6—6,3 м (2H, —CH=) 3,1—3,3 м (1H, CH), 2,0—2,2 τ (2H, CH ₂ CH=), 2,0 м (1H, CH), 1,7 д (3H, CH ₃) 1,2—1,5 м (6H, CH ₂)
VIII6	175—178/5 1,5603	

4	5	6	7
$M^+ 293, (M-H)^+ 292 (M-CH_3)^+ 278,$ $(M-C_4H_8)^+ 237, (M-H, -C_4H_8)^+ 236,$ $(M-C_3H_5)^+ 252,$	C 85,78 H 9,02 N 5,20	$C_{21}H_{25}N$	C 86,00 H 9,21 N 4,79
$(M-CH_2=CHCH=C \langle \text{Cyclohexane ring} \rangle)^+$ $(C_8H_8CH \equiv NH)^+ 105, (C_7H_7)^+ 91,$ $(C_8H_8CH = NCH)^+ 117,$			
$M^+ 227, (M-H)^+ 226, (M-CH_3)^+ 212,$ $(M-C_4H_7)^+ 171, (M-C_6H_5)^+ 150,$ $(C_6H_5CH = NH)^+ 105, (C_6H_5CH = NCH)^+ 117,$ I К спектр: 1700 (C-H), 1640, 3090 (=CH ₂)	C 84,40 H 9,07 N 6,53	$C_{16}H_{21}N$	C 85,58 H 9,25 N 6,17
$M^+ 241, (M-H)^+ 240, (M-CH_3)^+ 236,$ $(M-C_4H_7)^+ 186, (M-C_6H_5)^+ 161,$ $(C_6H_5C \equiv NCH)^+ 117, (C_6H_5CH = NH)^+ 105$	C 84,48 H 9,51 N 6,01	$C_{17}H_{23}N$	C 84,64 H 9,54 N 5,81
$M^+ 227, (M-H)^+ 226, (M-CH_3)^+ 212,$ $(M-C_6H_5CN)^+ 113, (M-C_2H_4)^+ 199,$ $(M-C_4H_7)^+ 172, (C_6H_5CH = N)^+ 104,$ $(M-C_6H_5)^+ 150$	C 84,19 H 9,12 N 5,69	$C_{16}H_{21}N$	C 84,58 H 9,25 N 6,17
$M^+ 241, (M-H)^+ 240, (M-CH_3)^+ 226,$ $(M-C_6H_5)^+ 164, (M-C_4H_7)^+ 186,$ $(M-C_4H_8, -H)^+ 184, (M-C_2H_4, -H)^+ 212,$ $(C_6H_5CH = N)^+ 104$	C 84,52 H 9,27 N 6,21	$C_{17}H_{23}N$	C 84,64 H 9,51 N 5,81

1	2	3
IXa	170-173,5 1,5602	7,1 с (5H, аром). 5,6-6,3 м (1H, -CH=), 3,4-3,5 д (2H, CH ₂ C ₆ H ₅), 2,5-2,9 м (1H, 6H), 2,0-2,2 м (4H, CH ₂ CH=), 1,7 д (6H, CH ₃), 1,2-1,4 м (4H, CH ₂)
IXб	179-180,5 1,5622	
Xa	179-180,5 1,5613	7,1-7,8 м (5H, аром), 9,6 с (1H, CH=N), 5,6-6,3 м (4H, -CH=), 3,1-3,3 м (1H, NCH), 2,0-2,2 т (2H, CH ₂ CH=), 2,0 м (2H, CH), 1,7 д (6 l, CH ₃), 1,2-1,4 м (4H, CH ₂)
Xб	185-187,5 1,5660	
XIa	194-195,5 1,5678	7,1 м (5H, аром), 5,2 уш (4H, NH), 5,6 м (3H, -CH-), 4,8 м (2H, -CH ₂), 4,1-4,3 м (1H, CHC ₆ H ₅), 2,0-2,4 т (4H, CH ₂ CH=), 2,0-2,4 т (4H, CH ₂ CH=), 2,0-2,3 м (2H, CH), 1,7 д (3H, CH ₃), 1,2-1,5 м (3H, CH ₂)

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
M^+ 231, $(M-H)^+$ 280, $(M-CH_3)^+$ 266, $(M-C_6H_5)^+$ 204, $(M-C_4H_7)^+$ 266, $(C_6H_5CH=NCH)^+$ 117, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104	C 85,07 H 9,75 N 5,53	$C_{20}H_{27}N$	C 85,40 H 9,61 N 4,95
M^+ 295, $(M-H)^+$ 284, $(M-CH_3)^+$ 280, $(M-C_6H_5)^+$ 219, $(M-C_4H_7)^+$ 240, $(C_6H_5CH=NCH)^+$ 117, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104	C 85,12 H 9,75 N 5,13	$C_{21}H_{29}N$	C 85,42 H 9,83 N 4,74
M^+ 281, $(M-H)^+$ 280, $(M-CH_3)^+$ 266 $(M-C_6H_5CHN)^+$ 127, $(M-C_2H_4)^+$ 214, $(M-C_4H_7)^+$ 186 $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(M-C_6H_5)^+$ 164, $(C_7H_7)^+$ 91	C 85,12 H 9,52 N 5,21	$C_{20}H_{27}N$	C 85,40 H 9,61 N 4,95
M^+ 295, $(M-H)^+$ 294, $(M-CH_3)^+$ 280, $(M-C_4H_7)^+$ 240, $(M-H, -C_4H_9)^+$ 238, $(C_6H_5CH=NH)^+$ 105, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104	C 85,29 H 9,60 N 5,11	$C_{21}H_{29}N$	C 85,42 H 9,83 N 4,74
M^+ 281, $(M-H)^+$ 280 $(M-CH_3)^+$ 260, $(M-C_4H_9)^+$ 227, $(M-C_4H_7)^+$ 228, $(M-3H)^+$ 278, $(M-3H, -C_2H_4)^+$ 250, $(C_6H_5CH=NH)^+$ 105, $(C_6H_5CHN)^+$ 104	C 85,20 H 8,55 N 6,25	$C_{20}H_{27}N$	C 85,40 H 9,61 N 4,95

1	2	3
X16	200—201/5 1,5722	
X11a	137—138/5 1,5280	7,1 с (5H, аром), 3,1—3,5 с (2H, CH ₂ N), 2,5—2,9 м (6H, CH ₂), 1,2—1,6 м (8H, CH ₂)
X116	144—146/5 1,5392	
X111a	145—149/5 1,5330	7,1—7,8 м (5H, аром), 9,6 с (1H, CH—N), 2,1—2,3 м (1H, CH), 1,2—1,6 м (12H, CH ₂), 1,8—2,0 τ (2H, CH ₂)
X116	153—155/5 1,5428	

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
$M^+ 295, (M-H)^+ 294, (M-3H)^+ 281,$ $(M-C_2H_5)^+ 280, (M-C_4H_9)^+ 23,$ $(M-C_4H_7)^+ 20, (M-5H, -C_2H_4)^+$ $261, (C_6H_5CH-NH)^+ 105,$ $(C_6H_5CH=N)^+ 101$	C 85,19 H 8,79 N 6,02	$C_{21}H_{25}N$	C 85,42 H 9,83 N 4,74
$M^+ 223, (M-H)^+ 222, (M-C_6H_5)^+ 14,$ $(M-C_2H_4)^+ 195, (C_7H_7)^+ 91,$ $(M-H, -C_2H_4)^+ 194$	C 85,15 H 8,5 N 6,20	$C_{17}H_{21}N$	C 85,35 H 8,78 N 5,87
$M^+ 237, (M-H)^+ 236, (M-C_6H_5)^+ 160,$ $(M-C_2H_4)^+ 209, (M-H, -C_2H_4)^+ 209,$ $(C_7H_7)^+ 91$	C 85,08 H 9,02 N 5,90	$C_{18}H_{23}N$	C 85,37 H 9,09 N 5,53
$M^+ 223, (M-H)^+ 222, (M-C_2H_4, -H)^+$ $194, (M-C_4H_9, -H)^+ 166, (C_6H_5CH=N)^+$ $101, (C_6H_5)^+ 77$	C 85,20 H 8,62 N 6,18	$C_{17}H_{21}N$	C 85,35 H 8,78 N 5,87
$M^+ 237, (M-H)^+ 236, (M-H, -C_2H_4)^+$ $238, (M-H, -C_4H_9)^+ 180, (C_6H_5CH=N)^+$ $104, (C_6H_5)^+ 77$	C 85,10 H 8,92 N 5,98	$C_{18}H_{23}N$	C 85,37 H 9,09 N 5,53

2. *Гидролиз продуктов алкилирования азометина Ia.* Алкилировали 52 г (0,3 моля) имина Ia, 16,2 г (0,3 моля) бутадиена, как описано выше. Затем перегонкой отделили растворитель и реакционную смесь нагревали с 440 мл 10% серной кислоты в течение 5 ч при 80—90° и после охлаждения экстрагировали эфиром. Эфир упаривали, остаток анализировали хромато-масс-спектрометрически. Определили: циклопентанон (M^+ 84), 2-(2-бутенил)циклопентанон (M^+ 138), бензальдегид (M^+ 106), 2-циклопентилиденциклопентанон (M^+ 150). Водный слой выщелачивали едким натром. Выделившийся органический слой экстрагировали эфиром. Дробной перегонкой выделили продукт IIIa 17 г (33%), хромато-масс-спектрометрически определили продукты IIIa—VIa, XIa и продукты гидролиза исходных азометинов Ia и IIa, циклических азадиенов VII—Xa, XIIa, XIIIa: бензиламиин (M^+ 407), циклопентиламиин (M^+ 85), 2(2-бутенил)циклопентиламиин (M^+ 139).

Гидролиз и анализы продуктов алкилирования азометинов IIa, Ia и Ib проводили аналогично (табл. 1, 2).

3. *Дегидрирование соединений IIIa и IIIb.* В трехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 22,7 г (0,1 моля) IIIa и 1,2 г (5% вес. от IIIa) палладия, осажденного на животном угле. Реакционную смесь нагревали при перемешивании до 250° в течение 5 ч. Продукты реакции разделяли дробной перегонкой. Получили 9,5 г (42%) Va (табл. 2). Дегидрирование соединения IIIb проводили аналогично; выход продукта Vb—38% (9 г) (табл. 3).

4. *Алкилирование соединений Va и Vb.* В реакционную смесь, содержащую 22,5 г (0,1 моля) Va, 20 мл ТГФ, 0,1 г натрия и 0,1 г неозона Д вводили 5,4 г (0,1 моля) бутадиена. Получили 12,5 г (45%) продукта VIa (табл. 2). Алкилирование соединения Vb проводили аналогично; выход VIb—8,4 г (35%).

5. *Алкилирование соединений IIIa и IIIb бутадиеном.* В реакционную смесь, содержащую 11,3 г (0,05 моля) продукта IIIa, 15 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г неозона Д пропускали 2,7 г (0,05 моля) бутадиена. Получили 6,4 г (57%) продукта IVa (табл. 2). Алкилирование соединения IIIb выполняли аналогично.

6. *Алкилирование продуктов VIIa, б и VIIIa, б бутадиеном.* В реакционную смесь, содержащую 17 г (0,075 моля) соединений VIIa и VIIa, 15 мл ТГФ, 0,1 г натрия и 0,1 г неозона Д пропускали 4,1 г (0,075 моля) бутадиена. Продукты анализировали и выделяли по п.1. Получили 6 г (36%) продукта XIa (табл. 2). Алкилирование соединений VIIb, VIIIa и VIIIb проводили аналогично.

7. *Конденсация азометинов Ia и Ib.* Выполняли аналогично п.1 без подачи в реакционную смесь бутадиена. Данные приведены в табл. 1, 2.

2. Ց. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ն. ԳԵՈԼԵՑՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Ն-ցիկլոպենտիլիդեն- և Ն-ցիկլոհեքսիլիդենբենզիլ-
լամինների ալիլիումը բուտադիենով կատալիտիկ քանակությամբ նատրիումի
ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ հիմնական արգասիքներն են հանդիսանում սպիրո-
ցիկլիկ պիրոլիդինները, որոնք ստացվում են 3+2 ցիկլոմիացմամբ, նրանց
դեհիդրման արդյունքները՝ սպիրոցիկլիկ պիրոլինները, ինչպես նաև նըշ-
վածների Ն-ալիլիացված արգասիքները:

Որոշված են մրդակցող ռեակցիաների հիմնական ուղղությունները և
իդենտիֆիկացվել են համապատասխան կողմնակի արգասիքները:

INTERACTION BETWEEN-N-CYCLOPENTILIDENE- AND -N-CYCLOHEXILIDENEBENZILAMINES AND BUTADIENE IN THE PRESENCE OF SODIUM

H. Ts. GHAZARIAN, A. N. GEOLETSIAN and G. T. MARTIROSIAN

Researches on N-cyclopentilidene- and N-cyclohexilidenebenzil-
amines alkylation with butadiene in the presence of sodium catalytic
quantities were carried out. It is determined that the main products are
3+2 cycloadditions with spirocyclic pyrrolidin formations, their -N-alk-
ylation products with butadiene and dehydrogenation up to spirocyclic
pyrolins under the above mentioned terms. The main concurrent reaction
course directions are defined and the corresponding by-products are
identified.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Կազարյան Ա. Շ., Միսարյան Ս. Օ., Քեռազովա Ղ. Վ., Մարտիրոսյան Գ. Գ. — Արմ. քիմ. թ., 1977, տ. 30, № 4, ս. 316.
2. Գեոլեցյան Ա. Ն., Կազարյան Ա. Շ., Գրիգորյան Յ. Ա., Ակոպյան Ս. Կ., Մարտիրոսյան Գ. Գ. — Արմ. քիմ. թ., 1990, տ. 43, № 9, ս. 592.
3. Կազարյան Ա. Շ., Գեոլեցյան Ա. Ն., Ունեզյան Ն. Գ., Ակոպյան Ս. Կ., Մարտիրոսյան Գ. Գ. — Արմ. քիմ. թ., 1991, տ. 44, № 2, ս. 93.
4. Գեոլեցյան Ա. Ն., Կազարյան Ա. Շ., Միսարյան Ս. Օ., Գրիգորյան Յ. Ա., Ակոպյան Ս. Կ., Մարտիրոսյան Գ. Գ. — Արմ. քիմ. թ., 1991, տ. 44, № 2, ս. 105.
5. Kauffman T. — Angew. Chem., 1974, v. 86, № 20, 9715.
6. Kuffner T., Vuch A., Habersaut R., Köppelmann E. — Angew. Chem., 1973 № 85, p. 584.
7. Серрей А. — Справочник по органическим реакциям. М., Хим. лит., 1962, с. 188.
8. Գրիգորյան Գ. Ս., Դովազյան Վ. Ս., Մալխասյան Ա. Շ., Մարտիրոսյան Գ. Գ., Բելեցկայա Ի. Ս. — ЖОрХ, 1990, տ. 26, вып 4, с. 809.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИИ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЦЕТИЛЕНОВОГО И ЭТИЛЕНОВОГО РЯДОВ

И. А. МАРЕТИНА, Г. В. АСРАТЯН и И. Г. ОСТРОУМОВ

Армянский научно-исследовательский институт прикладной химии
Санкт-Петербургский технологический институт

Поступило 17 VII 1991

Обобщены данные о реакционной способности α,β -инаминокарбонильных соединений в реакциях электрофильного и нуклеофильного присоединения с участием одно- и двухцентровых реагентов. Амины такого типа являются участниками в построении пяти-, шести-, семи- и восьмичленных гетероциклических систем, а также конденсированных циклов с двумя гетероатомами. Отмечены особенности поведения описываемых систем в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения.

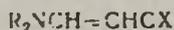
Табл. 5, библиографические ссылки 131.

1. Введение

В последние годы значительно возрос интерес к химии непредельных азотсодержащих систем, среди которых особое место занимают сопряженные α,β -инамины, играющие существенную роль как исходные соединения в построении гетероциклов. Исследования такого рода перспективны как в теоретическом плане (т. к. дают информацию о закономерностях формирования циклов), так и в практическом отношении, ибо пяти-, шести- и семичленные гетероциклические фрагменты входят в состав многих природных соединений и биологически активных веществ.

Изучение реакций ρ, π -сопряженных α,β -инаминов с бифункциональными соединениями, установление закономерностей между строением, природой реагента и направлением взаимодействия открывают пути синтеза практически важных соединений с заданной структурой.

Первые сведения о получении α,β -инаминокарбонильных соединений



О

I, II, III

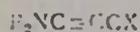
X — II (I), R¹ (II), OR¹ (III)

относятся к 60-м годам прошлого столетия. Этот новый класс органических веществ сразу привлек широкое внимание исследователей. Ранние работы в этой области посвящены, главным образом, синтезу отдельных представителей и попыткам обнаружить их двойственную реакционную способность.

Начиная с 20-х годов нашего века разнообразные химические превращения α,β -инаминокарбонильных соединений стали интенсивно изу-

чатся. Этому вопросу посвящен ряд обзорных публикаций [1—4], в том числе обобщающие статьи последних лет [5, 6].

Аминокарбонильные соединения ацетиленового ряда



IV, V, VI

X — H (IV), R (V), O (VI)

были впервые синтезированы спустя 100 лет после получения их этиленовых аналогов. Этот класс органических веществ является гораздо менее изученным, и к настоящему времени синтезированы лишь его отдельные представители.

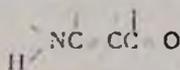
Настоящий обзор имеет целью систематизацию, обобщение и сопоставление литературных данных по химии ен- и инаминокарбонильных соединений—сиптонов направленного получения гетероциклов.

В одном из своих последних обзоров Шрот [6] развивает концепцию «алкины как псевдокарбонильные соединения» и формулирует правила ориентации. Примером более сложных закономерностей, имеющих место при формировании циклов, может служить химия ен- и инаминокарбонильных соединений, основные особенности которых, по данным работ последних лет, изложены ниже.

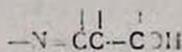
2. Новые данные о строении ен- и инаминокарбонильных соединений

Проблеме строения и изомерии енаминокарбонильных соединений уделено много внимания в литературе [1, с. 52; 7—22].

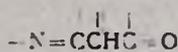
Теоретически возможны три таутомерных формы енаминокарбонильных соединений—енаминокетонная (А), иминоенольная (Б) и иминокетонная (В).



А



Б



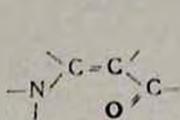
В

Енаминокетоны, альдегиды и сложные эфиры, содержащие третичную аминогруппу, существуют исключительно в енаминокетонной форме А.

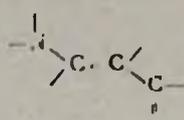
N-Протонсодержащие енаминоальдегиды и енаминокетоны образуют таутомерные смеси форм А и Б, причем енаминокетонная форма чаще всего преобладает. В случае сложных эфиров замещенных аминокриловых кислот таутомерное равновесие реализуется уже между формами А и В, хотя не отрицается и существование енольной структуры Б [9].

Енаминоальдегиды и кетоны, содержащие свободную NH_2 -группу, характеризуются еще большим содержанием енольной формы, причем таутомер Б при низких температурах может быть выделен в чистом виде. Энергия активации перехода формы Б в таутомерную смесь составляет около 64,89 кДж/моль [17].

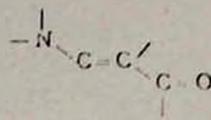
В связи с вопросом о структуре енаминокарбонильных соединений обычно обсуждаются три основных конфигурации: *цис-S-цис*, *транс-S-цис* и *транс-S-транс*.



цис-S-цис



транс-S-цис



транс-S-транс

Нециклические N-тризамещенные енаминокарбонильные соединения существуют почти исключительно в *транс-S-цис*-форме. Если при атоме азота имеется хотя бы один протон, то подобные системы находятся в виде равновесной смеси всех трех возможных изомеров и конформеров. Переход *цис*-изомера в *транс*- и наоборот в этом случае наблюдается уже при вакуумной перегонке или при небольшом нагревании чистого изомера. Энергетический барьер такого перехода, по данным работы [23], не превышает 62,8 кДж/моль.

Для некоторых енаминокарбонильных соединений удается наблюдать поворотную изомерию по отношению к связи C—N. Для N,N-диметилзамещенных енаминокетонов при достаточно низких температурах отмечают два пика сигналов CH₃-групп, не эквивалентных из-за заторможенного вращения аминного остатка. При повышении температуры дублет превращается в синглет. Путем изучения температурной зависимости сигналов группы -N(CH₃)₂ определены разные термодинамические величины, характеризующие легкость вращения диметиламиногруппы, например, энергия активации вращения, которая в зависимости от остальных заместителей пентады колеблется в пределах 16—83 кДж/моль [1, с. 62].

Подобная картина отчетливо наблюдалась в спектрах ПМР 3-диалкиламиноакролеинов (I) даже при комнатной температуре.

Соотношение таутомерных форм, поворотных и геометрических изомеров для енаминокарбонильных соединений очень чувствительно к изменению условий определения и зависит от полярности растворителя, температуры, способа регистрации физико-химической величины или спектра. Сильное влияние оказывают природа и положение заместителей в пентаде >NC=CC=O и многие другие факторы.

При анализе литературных данных нетрудно заметить, что выводы по химическому строению енаминокарбонильных соединений, полученные различными физико-химическими методами, могут различаться. По-видимому, такое положение создалось потому, что до сих пор имеется мало работ, в которых структура данной группы енаминов была бы изучена разными методами в сопоставимых условиях.

У N,N-диалкилзамещенных енаминокарбонильных соединений IIa-г на *транс*-конфигурацию этиленового фрагмента указывают величины констант спин-спинового взаимодействия протонов А и В, находящиеся в пределах 12,2—13,0 Гц (табл. 1) [24, 25]. *цис*-Конформацию таких систем доказывают константы спин-спинового взаимодействия альдегидного протона и протона Н_В (J_{ВХ}: 8,0—8,3 Гц)

для аминокальдегидов Ia-в. Заметной енолизации ацетильного фрагмента енаминокетонев IIa-г не наблюдается.

N-Протонсодержащие енаминокетоны существуют в растворах преимущественно в *цис-S-цис* форме (ν_{NH} 7,2—7,6 Гц). Спектральные данные этих таутомеров представлены в табл. 1. С увеличением N-алкильного заместителя сигнал протона NH смещается в более слабое поле. Однако в ИК и ПМР спектрах отчетливо проявляется существование иминоенольной формы, характеризующейся высокочастотным поглощением ассоциированной OH-группы в области 3630—3650 см^{-1} , увеличением числа полос в карбонильной области. Эта структура подтверждается также рядом сигналов в спектрах ПМР ($\nu_{\text{C}}-\text{CH}_3$ 2,02—2,05 м. д.; OH 9,56—9,67 м. д.; $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 7,5 и

5,0 м. д.). Содержание енольного таутомера уменьшается при прочих равных условиях с увеличением объема N-алкильного заместителя в ряду $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > (\text{CH}_3)_3\text{C}$.

Аналогичная, хотя и более сложная картина существует в растворах N-протонированных енаминоальдегидов Id, з, и, где также отмечается присутствие иминоенольного таутомера.

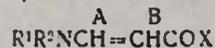
Инаминоальдегиды, инаминокетоны и сложные эфиры аминопропиоловых кислот представляют собой бесцветные или чуть желтоватые жидкости (за исключением Vb) с очень слабым запахом, отличающимся от запаха простых инаминов. Все соединения мало устойчивы при комнатной температуре, быстро темнеют на воздухе и осмоляются (инаминоальдегиды при достижении температуры 28—30°, экзотермически полимеризуются), однако долгое время могут храниться при температуре —60° без видимых изменений. Несмотря на крайнюю неустойчивость инаминокарбонильных соединений, для большинства веществ удалось определить их физические константы, а также измерить величины дипольных моментов ряда продуктов. Полученные результаты представлены в табл. 2 и 3 [25].

В ИК спектрах инаминокарбонильных соединений IV—VI валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ связи проявляются в области 2140—2190 см^{-1} , полоса поглощения карбонильной группы расположена при 1630—1680 см^{-1} .

В спектрах ПМР сигнал метильной группы ацетильного фрагмента инаминокетонев Va, б расположен в области 2,05—2,08 м. д., протон альдегидной группы соединений IVa—в резонирует в области 7,85—8,92 м. д., карбметоксильный фрагмент эфиров VIб образует синглетный сигнал при 3,51—3,53 м. д.

В спектрах ЯМР ^{13}C (табл. 3) атомы углерода, связанные тройной связью, имеют химические сдвиги 65,44—77,79 и 98,76—113,26 м. д., разность $\Delta\delta$ между сигналами этих атомов составляет от 27 до 36 м. д., что значительно меньше, чем для сигналов соответствующих атомов в енаминокарбонильных соединениях. Сигнал углеродного атома карбонильной и карбоксильной групп смещается в более сильное поле 173—180 м. д. (156 м. д. для сложного эфира VIб).

Данные ИК и ПМР спектроскопии енаминокарбонильных соединений



I, II, III

Соединение	X	R ¹	R ²	ИК спектр, ν , см^{-1}			Спектр ПМР, δ , м. д.					
				NH	C=C	C=O	R ¹ R ² N	H _A	H _B	X	J _{AB} , Гц	J _{BX} , Гц
Ia	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	1610	1600	2,84	7,25	4,79	1,87	12,5	—
Iб	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	1009	1650	1,10, 3,13	7,15	4,80	1,86	13,0	—
Iв	CH ₃	O(CH ₂) ₂	—	—	1610	1060	3,21, 3,60	7,25	5,02	1,93	13,0	—
Iг	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	—	1610	1670	0,89, 1,57, 3,13	7,25	4,86	1,91	13,0	—
IIд	CH ₃	H	CH ₃	3440, 3270 ш	1610	1680	2,96, 8,03	6,55	4,87	1,95	7,1	—
IIе	CH ₃	H	C ₂ H ₅	3430, 3260 ш	1630	1680	1,19, 3,20, 7,99	6,55	4,85	1,95	7,2	—
IIж	CH ₃	H	C ₃ H ₇	3270 ш	1600	1650	1,14, 3,33, 9,74	6,55	4,78	1,87	7,5	—
IIз	CH ₃	H	C ₄ H ₉	3270 ш	1600	1600	1,23, 10,01	6,56	4,75	1,84	7,6	—
IIIи	CH ₃	H	C ₆ H ₅	3300 ш	1610	1660	6,82—7,25	a	5,15	2,05	7,5	—
Ia	H	CH ₃	CH ₃	—	1620	1620	2,83	7,08	4,84	8,90	12,4	8,0
Iб	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	1620	1620	1,10, 3,28	7,16	5,01	8,99	12,8	8,3
Iв	H	O(CH ₂) ₂	—	—	1610	1610	3,50, 3,60	7,15	5,10	8,99	12,4	8,0
Iд	H	H	CH ₃	3450, 3270 ш	1600	1600	2,74, 7,26	7,43	5,11	8,96	13,0	8,2
Iз	H	H	C ₂ H ₅	3380, 3280 ш	1610	1600	1,24, 7,65	7,31	5,19	8,95	12,0	8,2
Iе	H	H	C ₃ H ₇	3390	1560	1630	3,83, 6,80—7,35	a	5,53	9,25	12,2	8,0
IIIa	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	—	1620	1690	2,84	7,27	4,35	3,50	12,8	—
IIIб	OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	1600	1680	1,12, 3,13	7,19	4,34	3,46	13,0	—

Примечание: a — сигнал закрыт мультиплетом ароматических протонов

Таблица 2

Физические константы и спектральные характеристики 3-диалкиламинопропиналей (IV) и 4-диалкиламино-3-бутин-2-онов (V) и 3-диалкиламинометилпропиноатов (VI) [25]
 $R_2NC\equiv CCOX$
 IV—VI

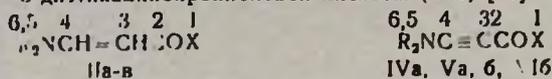
Соединение	X	R	Выход, %	Т. кип., °C (P, мм рт. ст.) Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	M _{rD}		n _{rD}	ИК спектр, ν, см ⁻¹		Спектр ПМР, δ, м. д.	
							найдено	вычислено		C≡C	C=O	X	R
IVa	H	CH ₃	35	72—73 (1)	1,4354	1,0071	2,18	27,21	—	2140	1640	8,92	2,96
IVб	H	C ₂ H ₅	56	76 (1)	1,4435	0,9526	34,87	36,48	5,70	2150	1640	8,92	1,22, 3,14
IVв	H	1/2 O(CH ₂) ₄	12	84—85 (0,5)	—	—	—	—	—	2160	1630	7,85	3,37, 3,48
Va	CH ₃	CH ₃	42	81—82 (1)	1,4725	0,9435	33,01	31,86	4,99	2190	1655	2,05	2,95
Vб	CH ₃	C ₂ H ₅	40	84—85 (1)	1,4737	0,9418	41,52	41,09	5,36	2160	1635	2,05	1,25, 3,11
Vв	CH ₃	1/2 O(CH ₂) ₄	57	77—78	—	—	—	—	—	2180	1640	2,08	3,20, 3,65
VIa	OCH ₃	CH ₃	40	72—74 (2)	1,5072	0,9983	37,93	33,33	—	2190	1680	3,53	2,88
VIб	OCH ₃	C ₂ H ₅	42	84—85 (2)	1,4938	0,9955	45,37	42,62	3,90	2180	1680	3,51	1,18, 3,02

Примечание: а δ_{HA} 6,67 м. д.; δ_{HB} 5,93 м. д.; J_{AB} 15,2 Гц. б δ_{HA} 6,68 м. д.; δ_{HB} 5,84 м. д.; J_{AB} 15,0 Гц. в δ_{HA} 6,70 м. д., δ_{HB} 5,85 м. д.; J_{AB} 15,0 Гц.

Величины дипольных моментов инаминокарбонильных соединений меньше соответствующих величин их этиленовых аналогов на 0,08—0,16 Д для кетонов, 0,80 Д для альдегидов и 0,20 Д для сложных эфиров. Уменьшение дипольных моментов при переходе от енаминов к инаминам связано, вероятно, с изменением геометрии молекул, уменьшением длины кратной связи, с эффектом встречной поляризации тройной связи [25, 26].

Таблица 3

Спектры ЯМР ^{13}C 4-диалкиламино-3-бутен-2-онов (IIa-в), 3-диметиламинопропиоля (IVa), 4-диалкиламино-3-бутин-2-онов (Va, б) и метилового эфира 3-диэтиламинопропионой кислоты (VIб) [26]



Соединение	X	R	Спектр ЯМР ^{13}C , г, м, в.					
			C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶
IIa	CH ₃	CH ₃	25,55	190,6	94,30	150,33	35—43 ^a	—
IIб	CH ₃	C ₂ H ₅	26,06	192,58	94,72	149,10	42,76	11,51
IIв	CH ₃	1/2 O(CH ₂) ₄	27,29	194,65	96,59	150,60	48,15	65,43
IVa	H	CH ₃	—	173,01	76,72	113,26	42,98	—
Va	CH ₃	CH ₃	29,11	177,74	71,78	105,10	41,78	—
б	CH ₃	C ₂ H ₅	31,59	180,19	77,79	104,80	47,95	13,03
VIб	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	50,99	155,70	65,44	99,76	47,66	12,94

Примечание: ^a Широкий сигнал из-за затрудненного вращения вокруг C—N связи.

Изученные константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C — ^{13}C ($^1J_{\text{CC}}$) двойной и тройной связей β -замещенных енаминов и инаминов содержат прямую структурную информацию об электронных эффектах замещения, определяющих в конечном итоге реакционную способность этих соединений.

В табл. 4 сведены параметры спектров ЯМР ^{13}C в ряду соединений Iб, IIб, IIIб, Vб, VIб, VII—XI. Константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C — ^{13}C измерены в режиме импульсной последовательности INADEQUATE с подавлением сигналов $^{13}\text{C}_1$ -изотопомеров [27, 28].

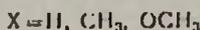
В ряду β -замещенных енаминов обращают на себя внимание необычно низкие значения $^1J_{\text{CC}}$ двойной связи в 3-диэтиламинопропене (Iб), 4-диэтиламино-3-бутен-2-оне (IIб) и метилом эфире 3-диэтиламинопропионой кислоты (IIIб), составляющие 71—73 Гц (табл. 4). В то же время в соединениях VII, VIII, не содержащих π -акцепторных заместителей, при двойной связи, значение этих констант составляет 77—79 Гц, что в точности соответствует ожидаемой величине, если исходить из аддитивности эффектов замещения. Действительно, никременты замещения $^1J_{\text{CC}}$ двойной связи для всех рассмотренных заместителей этого ряда ($-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$) составляют 1—2 Гц, значение $^1J_{\text{CC}}$ для ди-

Химические сдвиги ^{13}C и константы спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ p-замещенных аминов и иминонов ^a

Соединение	Формула	Параметры спектров ЯМР ^{13}C						
		C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	$J_{3,4}$
VII	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 1 2 3 4 5 6	12,75	45,03	136,94	99,64	24,75	16,90	79,2
VIII	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 1 2 3 4 5 6	13,33	45,38	141,17	99,41	138,19	103,43	71,2
16	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}=\text{CHCHO}$ 1 2 3 4 5	11,54	42,74	150,14	130,99	188,21	—	71,8
		14,74	50,22					
1.6	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}=\text{CHCOCH}_3$ 1 2 3 4 5 6	13,01	44,42	150,67	96,83	192,83	27,47	70,8
116	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}=\text{CHCOOCH}_3$ 1 2 3 4 5 6	13,30	45,31	157,09	83,48	169,37	41,88	72,8
IX	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}\equiv\text{CCH}_3$ 1 2 3 4 5	12,87	48,94	83,39	57,36	3,18	—	189,2
X	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_3$ ^a 1 2 3 4 5 6 7	13,17	48,85	99,73	63,19	112,15	128,30	174,1
XI	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCOCH}_3$ ^a 1 2 3 4 5 6 7 8	13,15	48,22	110,19	70,66	126,79	126,79	175,6
V6	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}\equiv\text{CCOCH}_3$ 1 2 3 4 5 6	13,08	47,95	174,80	77,79	150,19	31,39	186,5
V16	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}\equiv\text{CCOOCH}_3$ 1 2 3 4 5 6	12,94	47,66	98,76	65,44	155,70	50,58	177,0

Примечание: ^a *транс*-Изомеры; химические сдвиги приведены в м. д. от ТМС с точностью $\pm 0,05$ м. д.; КССВ $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ приведены в Гц с точностью $\pm 0,2$ Гц. Сигналы атомов углерода C¹ и C⁶ удвоены в соединениях IX и заметно уширены в соединениях 116 V16 вследствие заторможенного внутреннего вращения вокруг C-N связи. ^b C⁷ 15,47 м. д.; ^c C⁷ 194,98 м. д.; C⁸ 26,96 м. д.

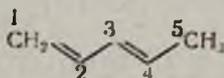
этиламиногруппы составляет 7—8 Гц, а константа спин-спинового взаимодействия в незамещенном этилене равна 67,6 Гц. Причина столь резкого отклонения от аддитивности (5—7 Гц) кроется в выравнивании кратностей связей в пентаде >N-C=C-O в силу прямого полярного сопряжения через двойную связь неподеленной пары электронов атома азота и π -системы карбонильного (карбоксильного) фрагмента, которое может быть изображено граничными структурами.



Значительный вклад резонансной биполярной формы Б приводит к заметному уменьшению двоевязанности, что и ведет к резкому уменьшению значений $^1J_{\text{CC}}$ в указанных соединениях по сравнению с санинами VII, VIII, в которых прямое полярное сопряжение отсутствует.

О частично двойном характере связей C-N и $\text{C}^\alpha-\text{C}^\beta$ в енаминокарбонильных соединениях однозначно свидетельствует также и заторможенное внутреннее вращение по связи C-N во всех изучаемых соединениях. Это проявляется в заметном уширении сигналов ЯМР ^{13}C метильных (IIa, табл. 5), [25] и этильных (IIб, табл. 4), групп. В β -диэтиламиноакролене 1б барьер внутреннего вращения столь высок, что наблюдаются две группы сигналов этильных заместителей (табл. 4).

Степень двоевязанности связи $\text{C}-\text{C}^\beta$ (которая характеризует, в свою очередь, степень прямого полярного сопряжения через двойную связь) в енаминокарбонильных соединениях можно оценить из значений констант $^1J_{\text{CC}}$, если в качестве разности крайних точек для чисто двойной (резонансная форма А) и чисто одинарной (резонансная форма Б) связей использовать разность констант спин-спинового взаимодействия $^1J_{3,5}$ 71,7 и $^1J_{2,3}$ 54,9 Гц в пентадиене—1,3 (XII) [29].



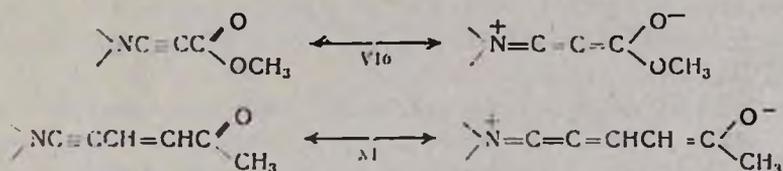
XII

Несмотря на то, что все атомы углерода C^1 , C^2 , C^3 и C^4 формально отвечают типу Sp^2 -гибридизации, значения $^1J_{3,4}$ и $^1J_{2,3}$ различаются примерно на 17 Гц, поскольку π -электронная плотность в этом соединении локализована в основном на связях C^1-C^2 и C^3-C^4 . Отклонение $^1J_{\text{CC}}$ связи C^1-C^2 от аддитивности в енаминокарбонильных соединениях составляет приблизительно третью часть от разности $^1J_{3,4}$ и $^1J_{2,3}$ в пентадиене—1,3, поэтому можно оценить $\sim 30\%$ вклад биполярной граничной структуры Б при описании распреде-

ления π -электронной плотности в енаминах, сопряженных с акцепторной карбонильной группой.

В ряду инаминов VIб, VIб, IX—XI с аналогичными заместителями, как и в случае изученных енаминов, характер изменения $^1J_{CC}$ тройной связи несколько сложнее. Это отчасти объясняется высокой чувствительностью константы спин-спинового взаимодействия Sp -гибридизованных атомов углерода к электронным эффектам замещения, значений. Например, в соединениях IXб и VIб значения $^1J_{CC}$ двойной связи и примерно в 10 раз выше чувствительности $^1J_{CC}$ одинарной связи.

Тем не менее и в инаминокарбонильных соединениях сохраняется основная закономерность отклонения величин констант спин-спинового взаимодействия от аддитивности в сторону аномально низких значений. Например, в соединениях IXб и VIб значения $^1J_{CC}$ тройной связи на 12—15 Гц ниже рассчитанных по аддитивной схеме. Причиной этого также является прямое полярное сопряжение неподеленной электронной пары атома азота с π -акцепторными группами через тройную связь.



Вклад кетениминиевой резонансной формы этих двух соединений трудно точно оценить ввиду отсутствия подходящей модели, в качестве которой могла бы быть рассмотрена молекула бутатриена, значения $^1J_{CC}$ в котором неизвестны. Однако даже в диацетилене $\text{HC}\equiv\overset{3}{\text{C}}\overset{4}{\text{C}}\equiv\text{CH}$ разность констант $^1J_{1,2}$ 190,3 Гц (формально тройная связь) и $^1J_{2,3}$ 153,4 Гц (формально одинарная связь) всего в 3 раза превышает отклонение от аддитивности (12—15 Гц) $^1J_{CC}$ тройной связи соединений VIб, IXб. Из этого следует, что по самым скромным подсчетам вклад кетениминиевой формы в данном случае должен превышать 50%.

Таблица 5

Вклады экранирования группы $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ этинильных и этенильных ядер углерода (ΔC^a и ΔC^b) β -замещенных енаминов и инаминов $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}=\text{CHX}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}\equiv\text{CX}$

Соединение	X	ΔC^a , м. д.	ΔC^b , м. д.	Соединение	X	ΔC^a , м. д.	ΔC^b , м. д.
VII	C_2H_5	23,9	-40,6	IX	CH_3	16,8	-21,9
VIII	$\text{CH}=\text{CH}_2$	23,8	-38,0	X	$\text{CH}=\text{CHCH}_3$	23,9	-19,3
16	CHO	21,5	-37,6	XI	$\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$	21,3	-5,2
IIб	COCH_3	22,0	-41,9	VIб	COCO_2	26,7	-4,1
VIб	CO_2CH_3	20,9	-45,5	VIб	CO_2CH_3	23,4	-9,7

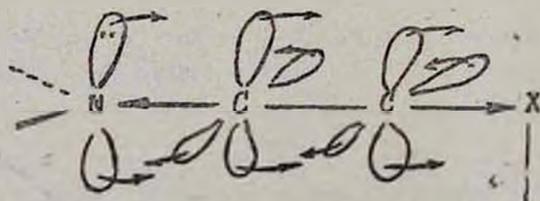
При анализе химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C центральных углеродных атомов исследованных еи- и инаминов сделан еще один важный вывод о встречной поляризации ортогональных π -систем тройной связи.

В табл. 5 приведены рассчитанные по аддитивным схемам вклады экранирования ΔC^{α} и ΔC^{β} группы $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ядер углерода двойной и тройной связей в ряду изученных соединений.

Величина ΔC^{α} характеризует электроотрицательный индукционный и электроположительный мезомерный эффекты диэтиламиногруппы на C^{α} атом, которые, как видно из табл. 5, являются достаточно постоянными как по отношению к двойной, так и к тройной связям, и приводят к дезэкранированию α -углеродного атома в среднем на 22—25 м. д.

Вклады экранирования β -углеродных атомов ΔC^{β} характеризуют прежде всего π -донорные свойства атома азота диэтиламиногруппы по отношению к двойной (тройной) связи еинаминов и инаминов. Как видно из табл. 5, величина ΔC^{β} практически постоянна в ряду β -замещенных еинаминов и составляет около—40 м. д., что свидетельствует об очень сильном p, π -взаимодействии электронной пары атома азота и π -системы двойной связи в ряду соединений Iб, IIб, VIб, VII, VIII.

Среди β -замещенных инаминов вклад экранирования ΔC^{β} существенно ниже, причем он обратно пропорционален увеличению акцепторных свойств заместителя X. В иминах Vб, IIб $\Delta\text{C}^{\beta} = -4 \div -5$ м. д., т. е. атом азота проявляет, казалось бы, очень слабые π -донорные свойства по отношению к тройной связи. Для этих соединений наблюдаются также максимальные отклонения $\delta(\text{C}^{\alpha})$ и $\delta(\text{C}^{\beta})$ от аддитивности, достигающие почти 20 м. д. и указывающие на сильные внутримолекулярные взаимодействия заместителей при тройной связи, которые не учитывают расчеты по аддитивной схеме. Таким взаимодействием, помимо прямого полярного сопряжения через тройную связь, является встречная поляризация ортогональных π -систем тройной связи [28], которая проявляется в дизамещенных производных ацетилена, содержащих заместители с ярко выраженным противоположным π -электронным действием.



Чем сильнее акцепторные свойства заместителя X, смещающего электронную плотность сонаправленно с диэтиламиногруппой, тем сильнее ответная реакция ортогональной π -электронной пары связи $\text{C}\equiv\text{C}$, компенсирующая это влияние. Именно встречная поляризация ортогональной π -системы тройной связи, не участвующей в прямом

полярном сопряжении, объясняет кажущиеся слабые π -донорные свойства атома азота исследуемых производных ацетилена.

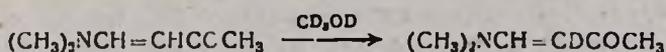
Таким образом, полученные данные о строении π - и σ -инаминокарбонильных соединений указывают на то, что на распределение электронной плотности в молекуле, а следовательно, на реакционную способность рассматриваемых систем существенное влияние оказывает сопряжение электронодонорной и электроноакцепторной групп, что приводит к специфическим свойствам карбонилсодержащих σ -инаминоацетиленов, отличных как от свойств простых σ -инаминов, так и ацетиленовых кетонов.

3. Взаимодействие с одноцентровыми реагентами

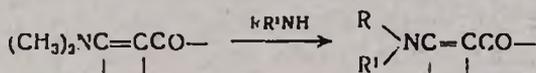
Различная природа кратной связи приводит к тому, что карбонилсодержащие π - и σ -инамины коренным образом отличаются друг от друга в реакциях с одними и теми же соединениями, при этом зачастую различаются не только продукты взаимодействия, но и его механизм.

3.1. Реакции со спиртами, аммиаком и аминами

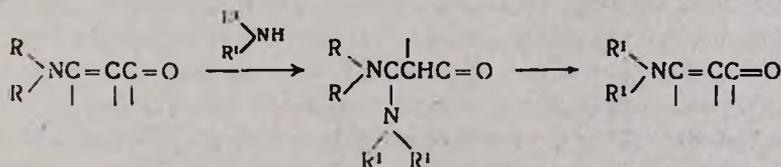
σ -Инаминокарбонильные соединения, растворяясь в низших спиртах, не претерпевают изменений даже при кипячении раствора. Было отмечено, что в дейтерированном метаноле происходит дейтерообмен с заменой водорода у C^2 углеродного атома на дейтерий [31].



В 1973 г. было обнаружено, что σ -инаминокетоны довольно легко вступают в реакцию переаминирования, образуя с 30—80% выходом соединения, содержащие новую дизамещенную аминогруппу [32, 31].

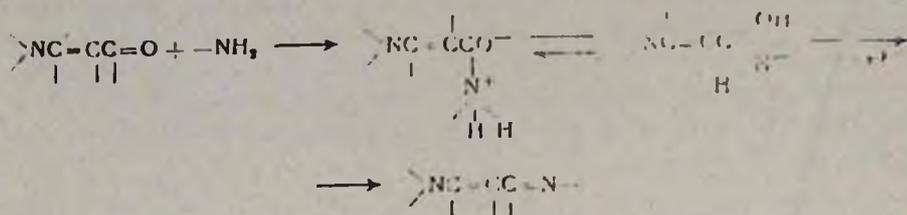


Для некоторых σ -инаминокарбонильных соединений при проведении данной реакции удается выделить гем-диамин как результат присоединения нового основания по двойной $\text{C}=\text{C}$ связи [1, с. 211; 31, 33].



По-видимому, основность не является определяющим фактором в этой реакции: на реакцию переаминирования влияет избыток вступающего амина, смещающий равновесие в сторону образования конечного продукта. Благоприятен кислотный катализ, активирующий систему сопряженных связей.

В некоторых случаях взаимодействие энаминокарбонильных соединений с первичными аминами протекает по карбонильной группе с образованием, чаще всего, энаминоимinov по следующей схеме [1, с. 215]:



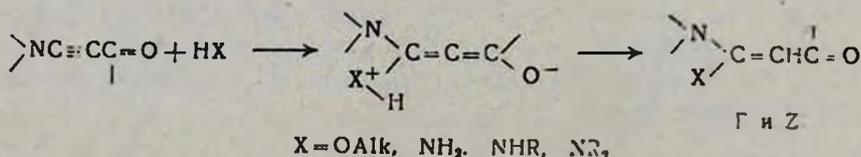
Часто энаминоимины получают в качестве побочных продуктов при синтезе энаминокетонов из β-хлорвинилкетонov и первичных аминов при использовании избытка основания [1, с. 22; 34—36].

Для того, чтобы направить атаку амина на карбонильную группу, применяют один из следующих методов активации этой группировки: а) ацилирование исходного энаминокарбонильного соединения по атому азота, приводящее к уменьшению донорного влияния виниламиногруппы на карбонильный атом углерода [1, с. 216]; б) проведение реакции в присутствии кислотных добавок [1, с. 216]; в) добавление к реакционной смеси хлористого цинка, координирующегося с энаминокетоном по карбонильной группе и выполняющего функцию протонной кислоты при проведении взаимодействия с аминами [1, с. 218].

В отличие от энаминокетонов инаминокарбонильные соединения активно вступают во взаимодействие со спиртами, аммиаком и аминами, присоединяя их по активированной тройной связи.

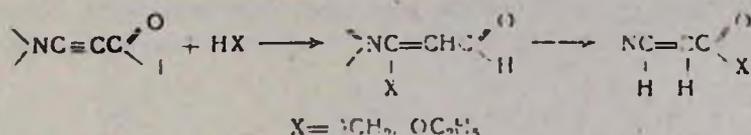
В то время как простые инамины реагируют с моноклеофильными соединениями лишь после предварительного протонирования [37], инаминокарбонильные соединения присоединяют спирты, аммиак и амины в отсутствие катализатора уже при комнатной температуре (инаминоальдегиды) либо при 60—70° (инаминокетонov и сложные эфиры) [38, 39].

Механизм, стереохимия и кинетика присоединения подробно изучены в работе [40]. Авторы работы считают, что лимитирующей стадией процесса является нуклеофильная атака спирта или амина по C³ углеродному атому. Образующееся биполярное соединение стабилизируется переносом протона, причем в полярных апротонных растворителях получающийся продукт имеет E-форму (внутримолекулярный перенос протона), а в протонных растворителях образуется смесь E- и Z-изомеров (возможно, внешнее протонирование). При повышении температуры происходит взаимный переход E- и Z-форм друг в друга.



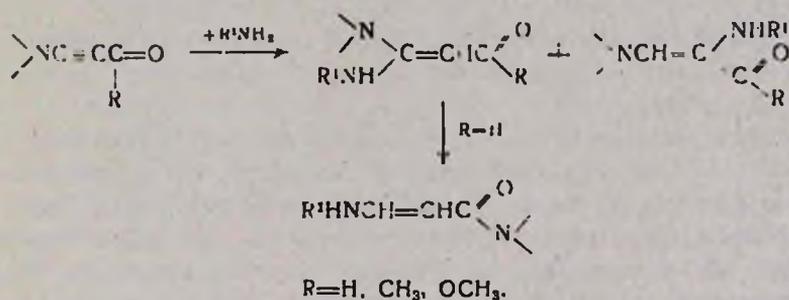
Присоединение мононуклеофилов к активированным ацетиленам является реакцией второго порядка.

Было обнаружено, что продукты присоединения низших спиртов к инаминоальдегидам при нагревании или при воздействии протонных кислот или кислот Льюиса способны перегруппировываться в изомерные эфиры аминокриловой кислоты. При этом формально происходит миграция алкоксигруппы от C^3 углеродного атома к карбонильной группе. Инаминокетоны и сложные эфиры к подобной трансформации не способны [38, 41, 42].



Эфиры 3-диметиламиноакриловой кислоты получают в E-конфигурации с 55—60% выходом. Авторы считают, что перегруппировка осуществляется через четырехчленное переходное состояние (оксетеновый цикл) с миграцией кислородного атома и диметиламиногруппы [38].

Продукты присоединения аминов к инаминоальдегидам подвержены перегруппировке в гораздо меньшей степени, но и здесь с выходом несколько процентов получают диметиламиды 3-аминоакриловых кислот, т. е. происходит подобная миграция кислородного атома и вновь вступившей аминогруппы.



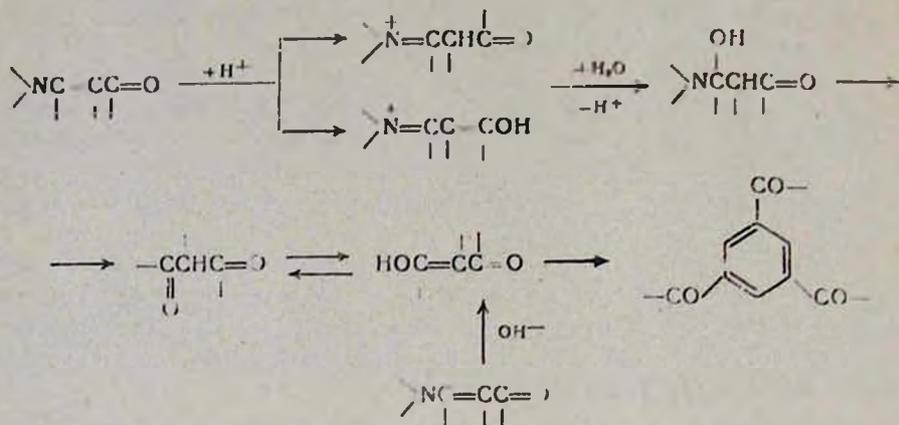
При присоединении аммиака и аминов к инаминоальдегидам и инаминокетонам наблюдается также образование продуктов обратного порядка присоединения по кратной связи, т. е. атаки атома азота по C^2 углеродному атому [41]. Однако процентное содержание второго изомера в смеси незначительно.

Таким образом, взаимодействие спиртов, аммиака и аминов с этиленовыми и ацетиленовыми аминокарбонильными соединениями протекает с участием одного из электрофильных реакционных центров субстрата, чаще всего β -углеродного атома тройной связи. В случае енаминов это приводит к замене аминогруппы на вновь входящий нуклеофил, а для ацетиленовых систем—к присоединению нуклеофильного реагента по тройной связи.

3.2. Реакции с водой

Реакции енаминокарбонильных соединений с водой всегда сопровождаются отщеплением аминогруппы от промежуточно образующегося гем-оксиамина, т. е. протекает гидролиз исходного соединения. Это взаимодействие подробно описано в монографии [1, с. 222]. Легче всего гидролиз протекает в присутствии сильной неорганической кислоты, однако возможен и в органических кислотах и щелочных средах.

Скорость гидролиза во многом определяется не только условиями его проведения, но и строением исходного енаминокетона. Чаще всего в результате реакции образуются β-дикарбонильные соединения [42].

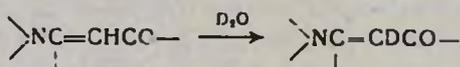


В присутствии минеральных кислот конечным продуктом зачастую являются 1,3,5-триацилбензолы, получающиеся циклизацией продукта гидролиза [43].

Показано, что в кислой среде енаминокетоны полностью протонированы. Именно катионная форма является той электрофильной частицей, которая далее взаимодействует с молекулой воды.

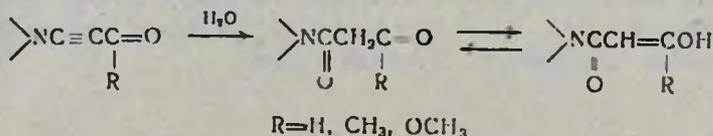
Механизм щелочного гидролиза не изучен. Он может протекать как через образование гем-оксиамина, так и по механизму S_N2 .

Исследован дейтерийный обмен α-водородного атома енаминокетонов при нагревании в тяжелой воде [1, с. 224; 31].



Степень дейтерирования зависит от продолжительности взаимодействия и составляет, по данным авторов, от 70 до 100% [31].

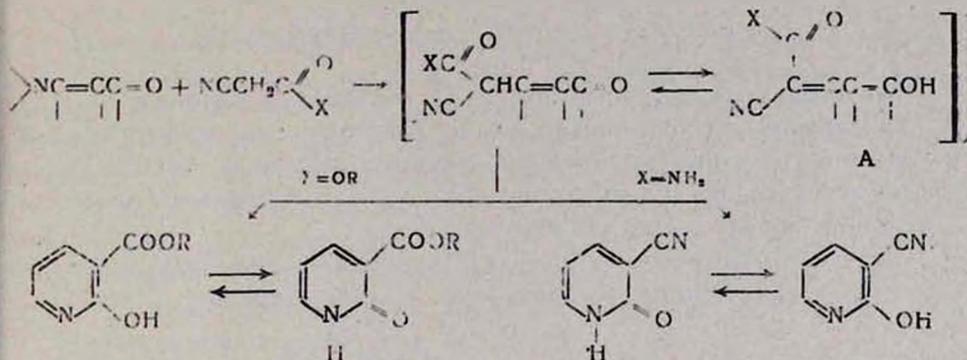
Гидратация инаминокарбонильных соединений происходит в нейтральной среде при 20° для инаминоальдегидов и 60–70° для кетонов и сложных эфиров [38].



Получающиеся амиды кетокислот существуют в виде таутомерной смеси кетонной и енольной форм, причем содержание последней, по данным ПМР спектроскопии в растворе CDCl_3 , колеблется от 4% для сложных эфиров ($\text{R} = \text{OCH}_3$) до 20% для кетонов ($\text{R} = \text{CH}_3$).

3.3. Синтезы с участием СН-активных соединений

Значительное число работ посвящено взаимодействию енамино-кетонов и альдегидов с СН-активными соединениями. В реакции с циануксусным эфиром [29] или цианацетамидом [2, 44, 45] получают производные пиридина.



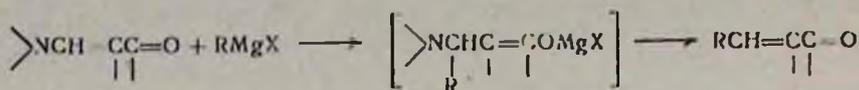
По данным авторов, первой стадией взаимодействия является образование интермедиата А за счет присоединения СН-кислоты по двойной углерод-углеродной связи с последующим элиминированием аминогруппы енаминокарбонильного соединения. Енольная форма промежуточного продукта А претерпевает внутримолекулярную циклизацию по двум различным направлениям в зависимости от природы заместителя X. В случае сложного эфира атака направляется на цианогруппу с образованием замещенного 3-карбалкокси-1Н-пиридин-2-она (либо его таутомерной формы--производного α -оксипиридина). При использовании амида циануксусной кислоты внутримолекулярная конденсация приводит к 3-циан-1Н-пиридин-2-онам. Этот синтез чрезвычайно важен, т. к. приводит к получению производных пикотиновой кислоты.

Аналогичные реакции в ряду енаминокарбонильных соединений не изучены.

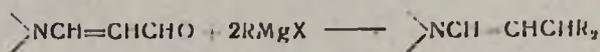
3.4. Взаимодействие с магниорганическими соединениями

При взаимодействии енаминокарбонильных соединений с реактивами Гриньяра, типичными реагентами на карбонильную группу, последняя часто остается индифферентной. Квантовохимический прогноз направления реакции по методу Хюккеля в данном случае неприменим; согласно расчету, наиболее электрофильным центром енаминокетонов является карбонильный атом углерода, а атака гриньяровского реагента направлена на β -углеродный атом двойной связи [1, с. 230], [36, 45]. Чаще всего промежуточные продукты 1,4-присое-

днения по кетовинильному фрагменту выделить не удастся, после гидролиза образуется β-алкилированный винилкетон [46, 47].



Порядок присоединения магниорганических соединений к енаминоальдегидам в целом подчиняется этому же правилу [47]. Тем не менее в данном случае возможна реакция и по карбонильной группе [48], причем во взаимодействие могут вступать два моля реактива Гриньяра, образуя дважды алкилированный енамин [49].



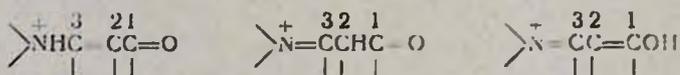
По мнению Я. Ф. Фрейманиса [1, с. 220], определяющую роль в направлении атаки гриньяровским реактивом на конкурирующие реакционные центры енаминокарбонильных соединений играют стерические факторы, поскольку атакующим реагентом является объемный алкильный или арильный заместитель.

Сведений, касающихся реакций карбонилсодержащих енаминов с металлоорганическими соединениями, в литературе нет.

3.5. Взаимодействие с протонными электрофильными реагентами

В реакциях енаминокарбонильных соединений большую роль играет кислотный катализ.

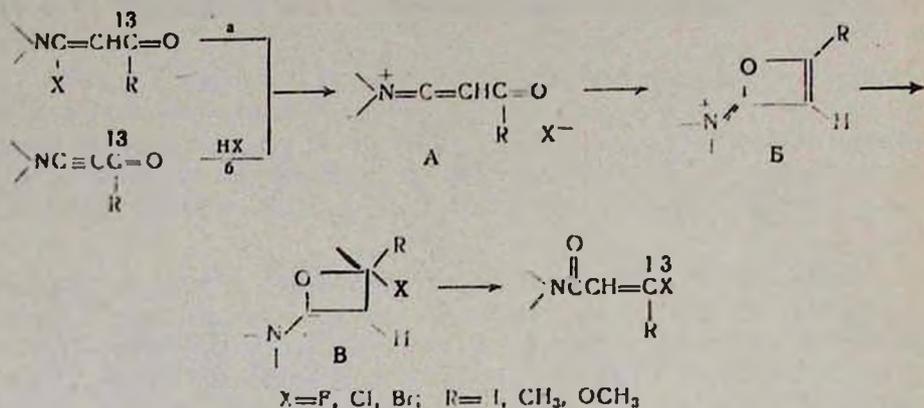
Исходя из распределения электронной плотности в молекулах енаминокарбонильных соединений I—III можно было ожидать протонирования по трем различным центрам с образованием катионов различного типа:



Несмотря на легкость протекания реакции гидролиза, часто сопровождающего протонирование енаминокарбонильных соединений [50], в некоторых случаях удается выделить солеобразные продукты [1, с. 187]. Специальные квантовохимические исследования (метод приближающихся реагентов) показали, что скорость протонирования должна быть наибольшей, если оно протекает по атому кислорода енаминкетона. Однако, вопреки такому заключению, экспериментально доказано, что соли енаминкетонов существуют в большинстве случаев в кетонимонисвой форме, т. е. имеет место C-протонирование.

Такое несоответствие теории и эксперимента объясняется тем, что метод приближающегося реагента учитывает кинетический, а не термодинамический характер взаимодействия. Для анализа же вероятности появления того или иного устойчивого продукта, подлежащего выделению и находящегося в равновесии со средой, необходим

только протона кислоты к α -С атому активированного ацетилена (путь «б») с образованием катиона А, циклизующегося в оксетеновый катион Б.

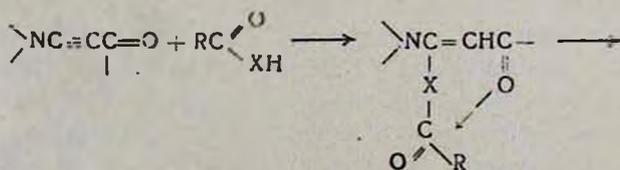


Стабилизация катиона Б происходит за счет присоединения аниона X^- . Образующийся оксетеновый цикл В исключительно неустоек и раскрывается с генерированием конечного продукта реакции. При использовании инамина, содержащего C^{13} карбонильный атом углерода, изотопная метка обнаруживается в β -положении двойной связи продукта перегруппировки. Переход $B \rightarrow V$ считается лимитирующей стадией, определяющей скорость всего процесса и требующей значительной энергии активации.

Перегруппировка продуктов присоединения кислот к инаминокарбонильным соединениям в производные диметиламида акриловой кислоты катализируется *n*-толуолсульфокислотой и протекает при постоянной концентрации кислоты в соответствии с закономерностями реакции первого порядка. Скорость процесса сильно возрастает с ростом полярности растворителя, а также в зависимости от природы кислотного остатка X в ряду $F \ll Cl < Br$. Стереохимическим результатом перегруппировки является получение исключительно *транс*-продукта (*Z*-конфигурация).

Рассмотренный оксетеновый механизм применим для перегруппировок продуктов присоединения галогеноводородных кислот к инаминоальдегидам, кетонам и сложным эфирам.

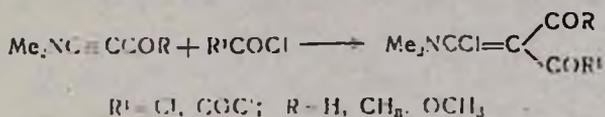
В случае присоединения органических карбоновых и тиокарбоновых кислот механизм перегруппировки несколько иной, он заключается во внутримолекулярном образовании промежуточного шестичленного биполярного иона с последующим стереоспецифичным раскрытием цикла [52, 53].



N,N-Дизамещенные енаминокетоны и альдегиды за редким исключением ацилируются только по кислороду независимо от степени замещенности α -С атома олефиновой связи.

Следует отметить, что реакция ацилирования енаминокарбонильных соединений в равных или близких условиях протекает для каждого конкретного представителя различно, и эти различия трудно объяснить как электрофильной силой реагента, так и величиной энергии локализации, зарядом на атомах, условиями проведения взаимодействия.

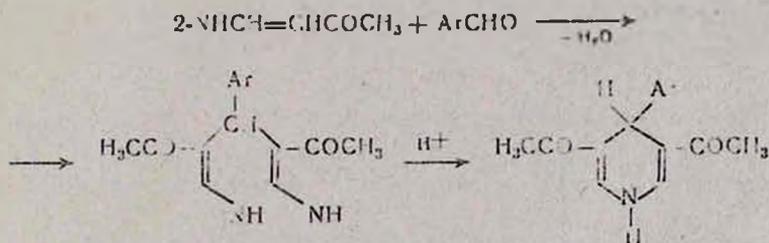
Ацилирование енаминокарбонильных соединений рассматривалось на примере их взаимодействия с фосгеном и дихлорангидридом щавелевой кислоты [66]. Установлено, что эти реагенты присоединяются по тройной связи активированного инамина в соответствии с распределением электронной плотности.



Образующиеся продукты чрезвычайно реакционноспособны и легко вступают в реакции гетероциклизации с рядом бифункциональных реагентов.

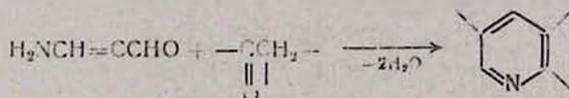
3.6.2. Реакции с альдегидами и кетонами алифатического и ароматического рядов

N-Протонсодержащие аминобутеноны вступают в реакцию конденсации с ароматическими альдегидами в соотношении 2:1, образуя с 50% выходом производные 1,4-дигидропиридина [67].



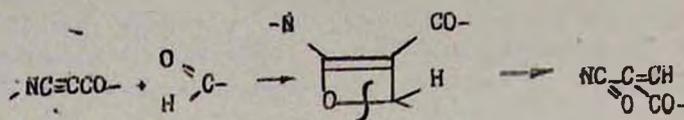
Реакция проходит через образование бис-аддукта, который в кислой среде циклизуется в конечный продукт.

Енаминоальдегиды, содержащие незамещенную NH_2 -группу, легко вступают во взаимодействие с алифатическими и алициклическими кетонами, образуя производные пиридина с 30—60% выходом [68, 69].



Совершенно в ином направлении протекает взаимодействие с альдегидами енаминокарбонильных соединений. Здесь наблюдается аналогия с реакцией простых инаминов [70]. При температуре 0—5°

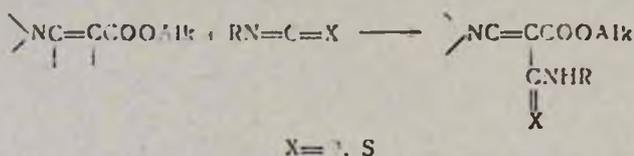
в растворе хлористого метилена происходит циклоприсоединение по схеме [2+2] карбонильной группы по тройной связи активированного ацетилена с образованием промежуточного продукта оксетенового типа.



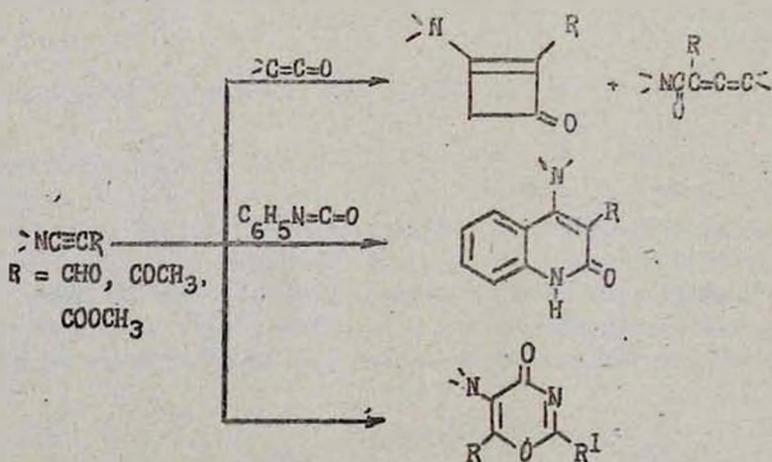
Стереоспецифическое раскрытие оксетенового цикла приводит к производным амидом непредельных кислот, имеющих *цис*-конфигурацию по этиленовому фрагменту [71].

3.6.3. Реакции с гетерокумуленами (изоцианатами и изотиоцианатами)

Осуществлена реакция с аминаркарбонильных соединений с изоцианатами и изотиоцианатами [1, с. 209]. Направление взаимодействия зависит от структуры амина. Эфиры β -аминоакриловых кислот реагируют как по атому азота, так и по α -углеродному атому. С изоцианатами, как правило, образуются продукты С-замещения по схеме:

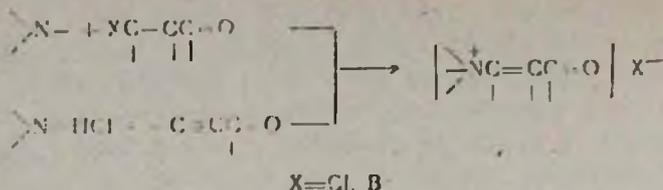


Иаминокарбонильные соединения в реакциях с гетерокумуленами реагируют иначе—образуют циклические продукты по схеме [2+2]- и [2+4]-циклоприсоединения [53, 72, 73].



3.6.4. Алкилирование аминаркарбонильных соединений

По алкилированию аминаркарбонильных соединений имеется очень обширный литературный материал [1, с. 180]. Обычными ал-

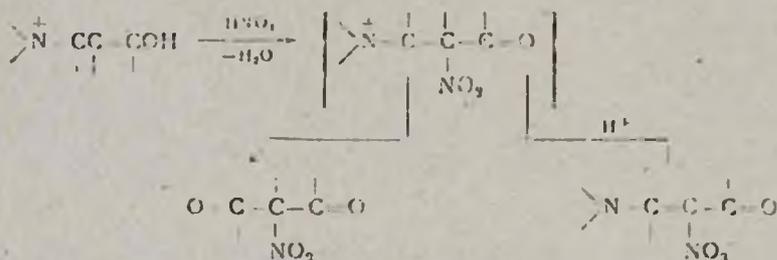


Образующиеся соли достаточно реакционноспособны и легко обменивают не только противоион [87], но и триалкиламмонийную группу на другой катионифиль. Эти реакции были названы Н. К. Кочетковым реакцией нитроалкилирования [2, 83, 84, 90, 91].

Данных по алкилированию аминамокарбонильных соединений в литературе нет.

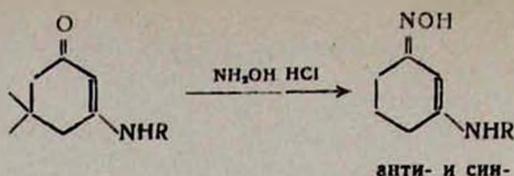
3. 6. 5. Реакции электрофильного замещения в ряду аминамокарбонильных соединений

Чаще всего нитрование аминамокетонов протекает при большом избытке водородных ионов в реакционной смеси, так что в полярной среде исходные соединения, по-видимому, должны существовать в виде сопряженного катиона. Атака электрофильной частицы направляется на центральный атом углерода пентады $\text{>N}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ [1, с. 206].



Поскольку взаимодействие проводится в сильно кислых средах, не всегда удается сохранить в конечном продукте аминогруппу, чаще всего реакция осложняется гидролизом и в результате выделяются 2-нитрозамещенные β-дикетоны. Реакция может сопровождаться окислительными процессами, даже если из нитрующей смеси удалены окислы азота.

В качестве нитрозирующих средств используются обычно азотистая кислота, хлористый нитрозил или эфиры азотистой кислоты. Реакция осуществляется в кислой или сильноокислой среде и всегда приводит к продуктам C-нитрозирования—нитрозо- или изонитрозо-производным. Она проведена в ряду циклических и ациклических аминамокетонов, а также эфиров β-аминокротоновой кислоты [1, с. 208; 92].

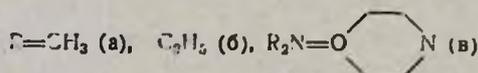
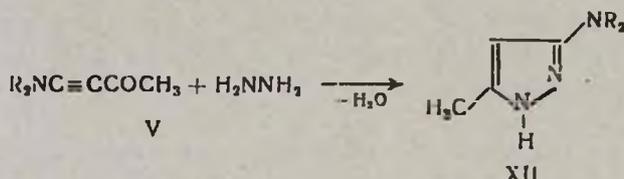


Авторы работы [109] в реакции енаминокетонов с монозамещенными гидразинами получили два изомерных продукта, структура которых соответствовала различному направлению атаки свободной аминогруппой на электрофильные центры молекулы субстрата. Соотношение изомеров зависело от условий проведения реакции.

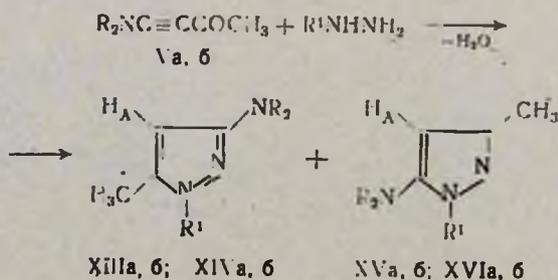
Рассмотренное взаимодействие енаминокарбонильных соединений с гидроксиламином и гидразинами служит еще одним подтверждением того, что активность электрофильного центра на углероде карбонильной группы в енаминоальдегидах и енаминокетонах понижена по сравнению со свободной карбонильной функцией. Для активирования енаминокарбонильных соединений в реакциях с этими реагентами чаще всего применяют кислотный катализ.

В литературе описаны реакции инаминокарбонильных соединений с гидразином и фенилгидразином [105].

В случае незамещенного гидразина реакция протекает с участием обоих электрофильных центров 4-диалкиламино-3-бутин-2-онов (Va—v) и приводит к образованию 3(5)-диалкиламино-5(3)-метилпиразолов (XIIa—v) с 56—63% выходом.



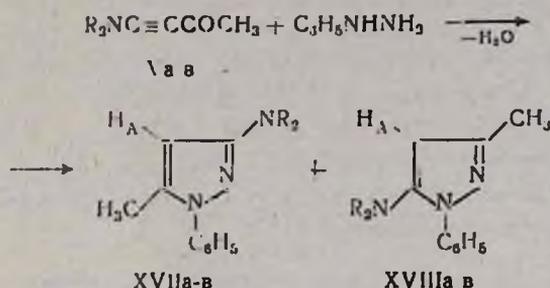
Реакции 4-диалкиламино-3-бутин-2-онов с монозамещенными алкилгидразинами (метилгидразином и п-пропилгидразином) во всех случаях приводили к получению смеси изомерных продуктов—1-алкил-3-диалкиламино-5-метилпиразолов (XIII, XIV) и 1-алкил-5-диалкиламино-3-метилпиразолов (XV—XVI), строение которых отвечало различной ориентации атомов азота гидразина относительно реакционных центров енаминокетонов.



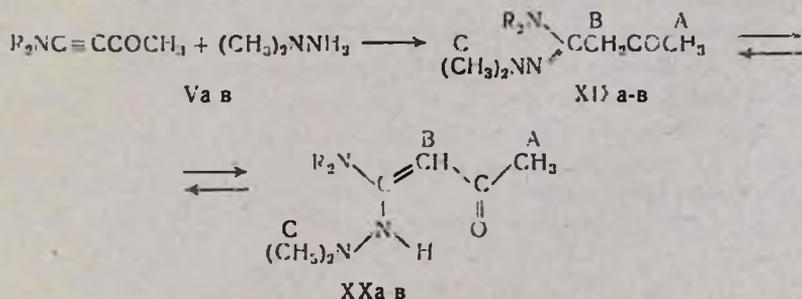
Соотношение изомеров составляло примерно 3:4, что установлено по данным ГЖХ и спектроскопии ЯМР ^1H .

Отнесение изомеров проводилось по сигналу этиленового протона H_A пиразольного цикла. Для соединений XV, XVI сигнал этого протона расположен в более слабом поле (5,38—5,48 м. д.) по сравнению с сигналом протона H_A изомеров XIII, XIV, содержащих диалкиламиногруппу в 3-ем положении цикла (5,07—5,18 м. д.). Протоны метильной группы в 3(5) положениях цикла резонируют в области 2,03—2,09 м. д.

Взаимодействием инаминокетонов Va-в с фенилгидразином также получены смеси изомерных 1-фенил-3-диалкиламино-5-метилпиразолов (XVIIa-в) и 1-фенил-5-диалкиламино-3-метилпиразолов (XVIII) в соотношении 3:4.



Для выяснения вопроса о том, по какому из электрофильных центров инаминокетонов осуществляется начальная атака аминогруппы гидразина, была проведена реакция инаминов (Va-в) с несим.-диметилгидразином, продукт присоединения которого к исследуемым соединениям должен быть не способен к циклизации. Оказалось, что 4-диалкиламино-3-бутин-2-оны в этом случае реагировали исключительно по тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ связи, давая с 49—54% выходом диалкиламиды *N,N*-диметил-3-оксобутангидразоновой кислоты (XIX, XX). Образование гидразинов с участием карбонильной группы не наблюдалось.



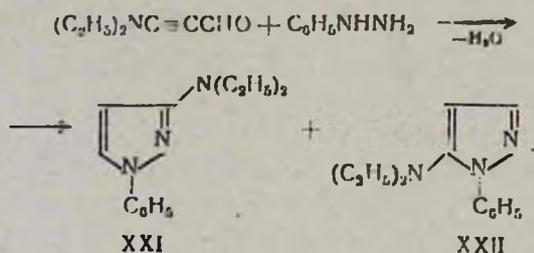
Полученные соединения существуют в растворах в виде таутомерной смеси двух форм—гидразонной XIX и енгидразинной XX.

В спектрах ПМР гидразонная форма XIXa-в характеризуется, прежде всего, синглетным сигналом протонов метиленовой группы H_B в области 3,40 м. д. Метильная группа несопряженного ацетильного фрагмента имеет сигнал в более слабом поле 2,10—2,15 м. д.,

чем протоны H_A сопряженной формы XX (1,85—2,03 м. д.), что соответствует химическому сдвигу метильной группы в енаминокетонах II. Этильный протон енгидразинной формы XX резонирует в области 5,0—5,5 м. д., а уширенный сигнал протона H_I при атоме азота расположен при 7,21—7,96 м. д.

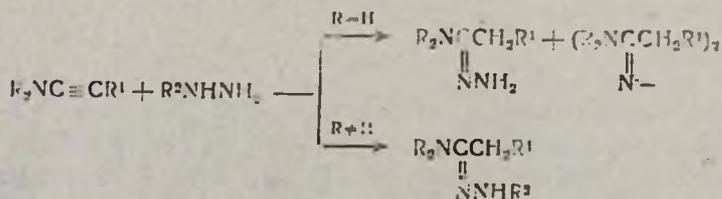
В ИК спектрах гидразонная форма XIX отличается полосой поглощения несопряженной карбонильной группы в области 1710—1730 cm^{-1} и поглощением связи $C=N$ в области 1450—1485 cm^{-1} . Сопряженные двойная связь и карбонильная группа формы XX имеют полосы поглощения при 1620 и 1650 cm^{-1} . Енгидразинный таутомер стабилизирован, помимо сопряжения, образованием прочной внутримолекулярной водородной связи. В высокочастотной области ИК спектра присутствует только широкая полоса при 3400—3420 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связи $N-H$, в которой протон участвует в фиксировании фрагмента $N-H...O=$.

Для определения влияния строения инаминокарбонильных соединений на направление реакции с гидразином была осуществлена реакция между диэтиламинопропиоловым альдегидом IVб и фенолгидразином, в результате которой с 67% выходом, получен продукт, состоящий из 1-фенил-3-диэтиламино-(XXI) и 1-фенил-5-диэтиламинопиразолов (XXII) в соотношении 1:10.



Диалкиламинопропиаль реагировал с фенолгидразином более избирательно с участием C^1 реакционного центра, в то время как 4-диалкиламино-3-бутин-2-оны имеют сравнимую активность обоих электрофильных атомов углерода. Очевидно, это связано с уменьшением стерических препятствий атаке по карбонильной группе альдегида и с ее повышенной электрофильной активностью.

Простые инамины реагируют с гидразином и его монозамещенными производными в присутствии кислотного катализатора с образованием аддуктов присоединения по тройной связи в соотношении 1:1 или 2:1 [106].



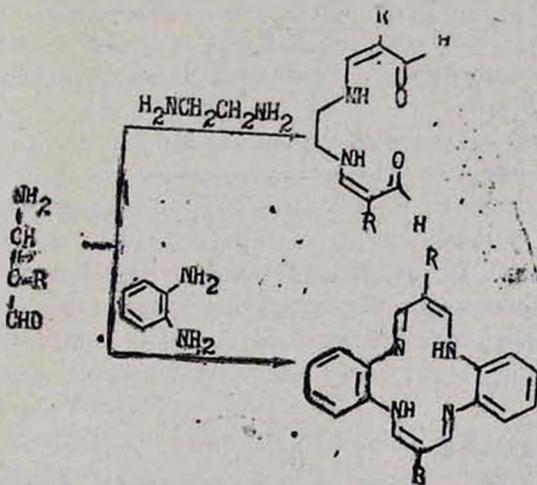
Ацетиленовые кетоны взаимодействуют с этими реагентами первоначально по карбонильной группе с образованием одного из воз-

можных изомерных пиразолов [107, 108]. В реакциях с монозамещенными производными гидразина инаминокарбонильные соединения отличаются как от простых инаминов, так и от ацетиленовых кетонов, образуя во всех случаях два изомерных продукта т. е. избирательности реакции не наблюдалось. Это свидетельствует о сравнимой активности обоих реакционных центров инаминокетонов в данных синтезах.

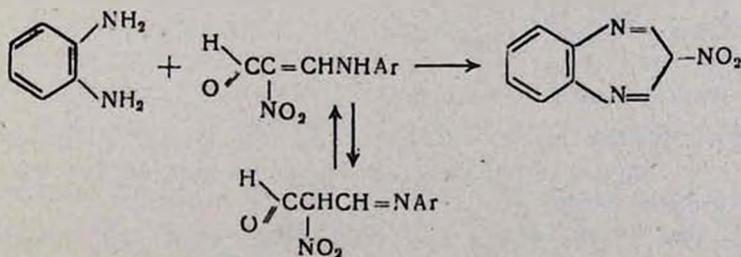
В реакциях с несим.-диметилгидразином, напротив, наблюдается полная аналогия с простыми инаминами и ацетиленовыми кетонами, присоединяющими данный реагент исключительно по тройной углерод-углеродной связи [109, 110].

4. 2. Взаимодействие с α,β -дифункциональными реагентами алифатического и ароматического рядов

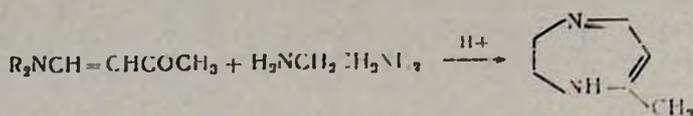
В литературе имеются немногочисленные сведения, касающиеся взаимодействия инаминокарбонильных соединений с бинуклеофильными реагентами, активные группы которых разделены двумя углеродными атомами. При этом наблюдалось образование самых разнообразных продуктов. В частности, в работе [111] показано, что β -аминоакролеин с этилендиамином вступает в реакцию переаминирования с образованием бис-аддукта. В реакции с *o*-фенилендиамином происходит образование макроциклического продукта состава 2:2.



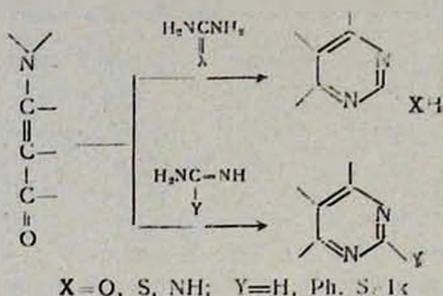
α -Нитро- β -ариламиноакролеин с *o*-фенилендиамином образует ожидаемый продукт 1,3-присоединения — 2-нитро-1,5-бензодиазепин [114].



Диалкиламинобутеноны с этилендиамином в условиях кислого катализа также образуют диазепин. Реакция протекает медленно и требует многочасового нагревания реакционной смеси [112].

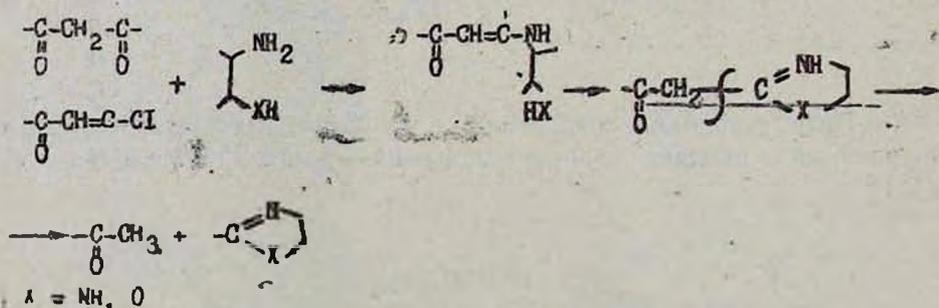


В отличие от рассмотренных выше бинуклеофилов, реагенты типа гуанидина взаимодействуют с енаминокарбонильными соединениями с образованием шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами. Образование нециклических продуктов в данных реакциях не зафиксировано [6, 95, 96, 113, 114].



Полагают, что и в данном случае первоначально происходит переаминирование исходного соединения с последующим замыканием цикла за счет конденсации свободной аминогруппы с карбонильным фрагментом [114].

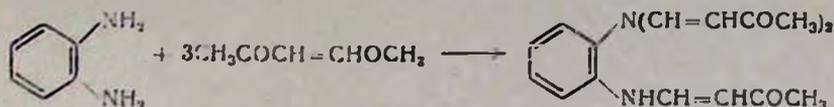
В подобных реакциях β-хлорвинилкетоны и β-дикетоны ведут себя следующим образом. После образования промежуточного продукта енаминокарбонильного типа свободная функция атакует не карбонильный, а C³ углеродный атом, присоединяясь по двойной углерод-углеродной связи. Последующий разрыв углеродной цепочки сопровождается выбросом молекулы кетона и образованием пятичленных гетероциклических производных с двумя гетероатомами [1, с. 214; 115, 116].



Такое взаимодействие вновь приводит к синтезу пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами, но в данном случае уже разделенными атомом углерода.

Кроме того, существует еще одно возможное направление взаи-

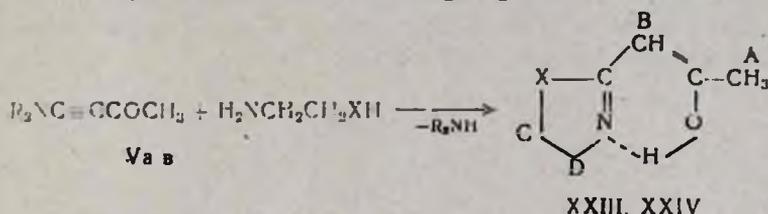
модействия: в некоторых случаях обе аминогруппы *o*-фенилендиаминна задействованы в простом переаминировании енаминокетона [117].



Из приведенного материала следует, что вопрос о взаимодействии спатиокарбонильных соединений с бифункциональными реагентами, особенно имеющими разделенные группы, еще далек от окончательного решения.

Взаимодействие ацетиленовых кетонов с такими бифункциональными реагентами, как β -меркаптоэтиламин [119], α,β -этандитиол [120], этиленгликоль [121], β -меркаптоэтанол [122], протекает по β -углеродному атому тройной связи и требует основного катализа (от поташа до метилата натрия). Диэтиламинопропин реагирует с этилендиамином и этаноламином в присутствии кислотного катализатора, образуя 2-замещенные пятичленные гетероциклы ряда имидазолина и оксазолина [123].

Реакция 4-диалкиламино-3-бутин-2-онон (Va, б) с этилендиамином и этаноламином протекает в отсутствие катализатора и приводит к образованию 1-(2-имидазолинил)-1-пропен-2-ола и 1-(2-оксазолинил)-1-пропен-2-ола (XXIV) с 60% выходом [118].



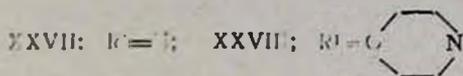
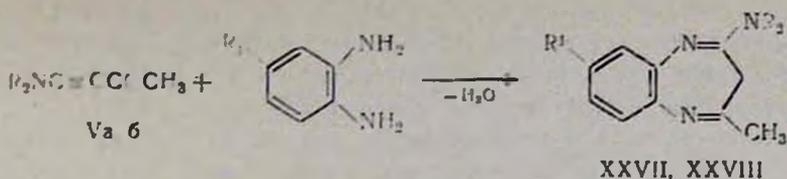
XXIII X=NH; XXIV. X=O, S

В ИК спектрах соединений (XXIII, XXIV) присутствуют полосы поглощения, подтверждающие енольное строение заместителя во 2-ом положении цикла. Это полоса двойной углерод-углеродной связи 1620 см^{-1} и полоса поглощения валентных колебаний ассоциированной ОН-группы в области $3250\text{—}3300\text{ см}^{-1}$.

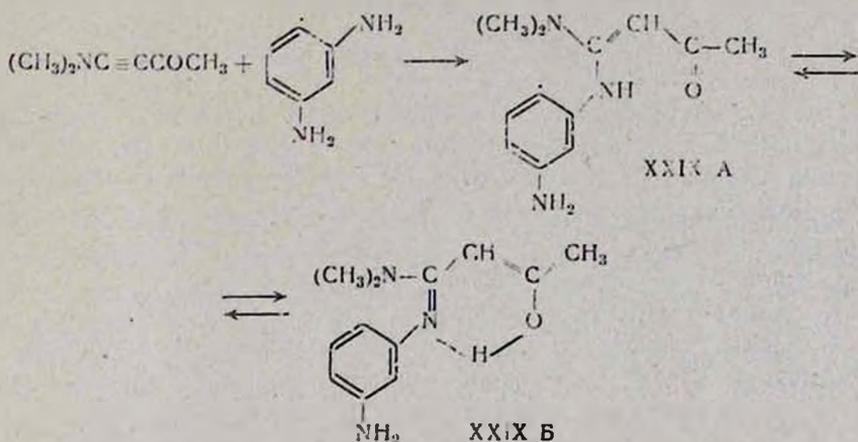
Енольный таутомер соединений (XXIII, XXIV) настолько стабилен, что ни изменение концентрации раствора, ни варьирование растворителей не позволили обнаружить кетонную форму. В литературе описаны имидазолины, содержащие во 2-ом положении гетероцикла полностью енолизированный β -кетоалкильный фрагмент [125].

Таким образом, инаминокетоны реагируют с этилендиамином и этаноламином подобно простым инаминам [125] с двукратной атакой C^3 электрофильного центра субстрата. В результате отщепления диалкиламиногруппы образуются 2-замещенные имидазолины и оксазолины, содержащие полностью енолизированный ацетонильный фрагмент.

Изменение природы карбонилсодержащего фрагмента отразилось на направлении реакции циклизации. Взаимодействие диэтиламино-

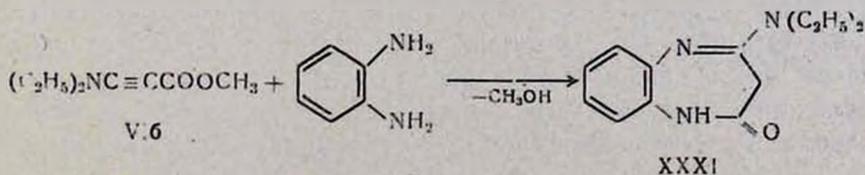


Для выявления направления первичной атаки ароматического диамина на сопряженный инаминокетон была проведена реакция 4-диметиламино-3-бутин-2-она (Va) с *m*-фенилендиамином в ампуле ЯМР спектрометра (без препаративного выделения конечного продукта). Показано, что *m*-фенилендиамин в растворе CDCl₃ при нагревании медленно присоединяется к инаминокетону по тройной связи, при этом продукт присоединения представлен главным образом иминоенольной таутомерной формой (B).



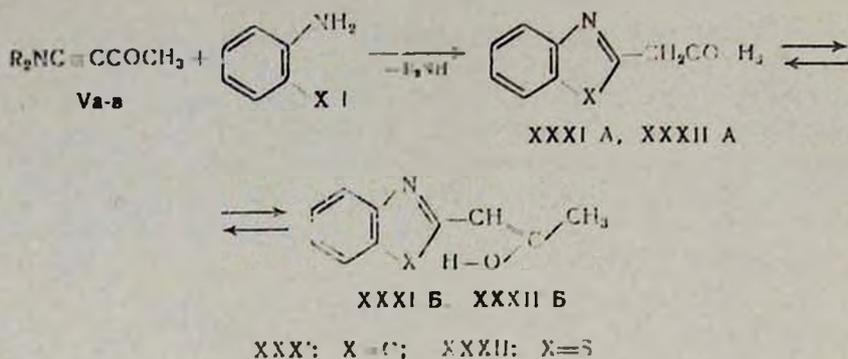
Возможность образования достаточно устойчивой иминоенольной таутомерной формы из всех изученных реагентов имеют только фенилендиамины, именно они обеспечивают длинную цепь сопряжения двойных C=N и C=C связей с ароматическим кольцом и гидроксильной группой. Интегральные площади пиков, отнесенных к метиловому протону —CH= и гидроксильной группы —OH, приблизительно равны, следовательно, енаминокетонный таутомер А присутствует в незначительных количествах.

1,3-Направление атаки *o*-фенилендиамином сохраняется и в случае 3-диэтиламинотетрапропionato (VIб). В результате реакции происходит образование семичленного конденсированного гетероцикла—4-диэтиламино-1,5-бензодиазепин-2-она (XXXI).



В отличие от приведенных примеров, простые инамины, а также алкениламинамины в условиях кислотного катализа образуют с *o*-фенилендиамином 2-замещенные бензимидазолы как результат синхронной двукратной атаки тройной связи [123].

o-Амвипофенол и *o*-ампнотиофенол в реакции с 4-диалкиламино-3-бутин-2-онами (Va-в) образовывали 2-замещенные пятичленные конденсированные гетероциклы—1-(2-бензоксазолил)-2-пропанон и 1-(2-бензотиазолил)-2-пропанон [118].

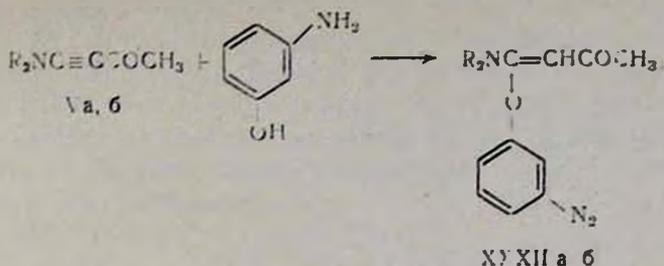


Бензоксазол и бензотиазол существуют в растворе в виде таутомерной смеси двух форм—кетонной (А) и енольной (Б). Очевидно, меньшая склонность конденсированных гетероциклов к образованию внутримолекулярной водородной связи объясняется ослабленными электронодонорными свойствами гетероатома за счет сопряжения его электрошной пары с ароматическим кольцом.

По данным ПМР, соотношение таутомерных форм соединений XXXI, XXXII зависит от природы растворителя. В частности, для бензотиазола XXXII содержание енольной формы Б растет с увеличением полярности растворителя и в растворе ДМСО-D₆ достигает 40% по сравнению с 20% содержанием в растворе дейтерохлороформа.

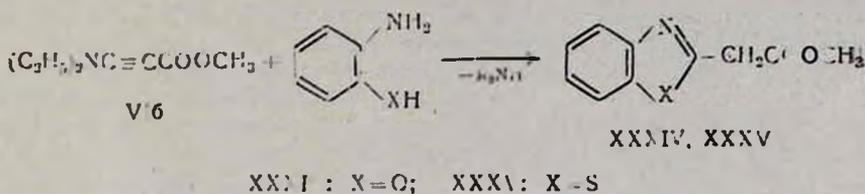
В ПМР спектрах 1-(2-бензоксазолил)-2-пропанона и 1-(2-бензотиазолил)-2-пропанона кетонная форма А представлена синглетом метиленовой группы —CH₂— 2,83 и 4,13 м. д., соответственно, а также сигналом протонов метильной группы ацетильного фрагмента 2,05—2,13 м. д. Для енольной формы Б отмечаются сигналы этиленового протона =CH— в области 5,17—5,72 м. д., синглет протонов метильной группы расположен в более сильном поле по сравнению с таутомером А (1,99—2,03 м. д.). В слабом поле 9,62—9,98 м. д. присутствует уширенный сигнал гидроксильного протона.

Для выяснения вопроса о направлении первичной атаки инаминокетона при наличии в реагенте конкурирующих реакционных центров разной природы была осуществлена реакция 4-диалкиламино-3-бутин-2-онов (Va, б) с *m*-аминофенолом. Анализ конечного продукта показал, что в данном случае реагирует только оксигруппа *m*-аминофенола, при этом образуются продукты нециклического строения—4-диалкиламино-4-(*m*-аминофенокси)-3-бутен-2-оны (XXXIIIa, б).



Таким образом, было показано, что легкость присоединения нуклеофильных реагентов в отсутствие кислотного катализатора согласуется с усилением кислотности функциональных групп и, вероятно, связана с автокатализом нуклеофильного присоединения.

3-Диэтиламинометилпропионат (VI6) в реакции с *o*-аминофенолом и *o*-аминотиофенолом образовывал соответственно 2-карбметоксиметилбензоксазол и 2-карбметоксиметилбензотиазол [127].

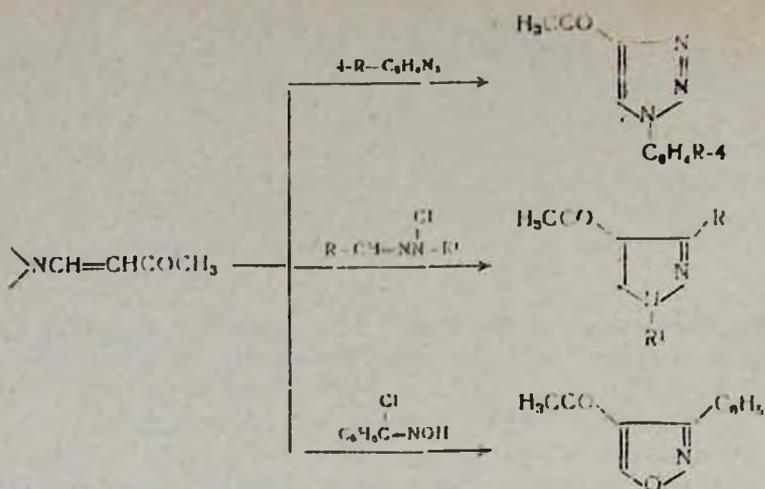


Все три типа инаминокарбонильных соединений независимо от акцепторной силы карбонильной группы в реакциях с *o*-аминофенолом и *o*-аминотиофенолом реагировали одинаково. Направление атаки в этом случае определяется активацией инаминного фрагмента за счет возможного автокатализа. Аналогично простым инаминам [123], взаимодействие протекает за счет двойной атаки C³ реакционного центра с образованием пятичленных конденсированных циклов ряда бензоксазола и бензотиазола.

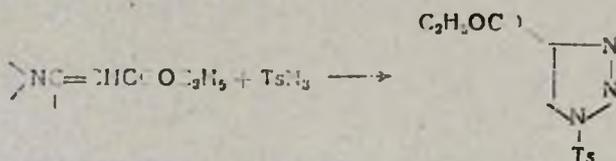
Таким образом, варьирование строения исходных сопряженных инаминов, содержащих акцепторные карбонильные группы, и природы бифункционального реагента позволяет осуществить направленный синтез пяти- и семичленных азот-, кислород- и серусодержащих гетероциклических соединений с двумя гетероатомами.

5.1.3 Диполярное циклоприсоединение

Взаимодействию енаминокетонов с 1,3-диполярными соединениями посвящено специальное исследование [128]. Установлено, что фенилазид и его производные—*N*-окись бензонитрила, ацетил- и этоксикарбонил-*N*-фенилнитрилимиды—реагируют исключительно по двойной углерод-углеродной связи, в результате чего после отщепления аминогруппы образуются пятичленные гетероциклические соединения ряда 1,2,3-триазола, пиразола и изоксазола.

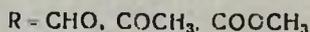
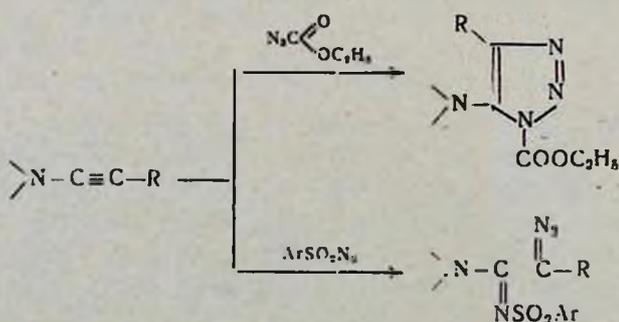


Сложные эфиры аминоакриловой кислоты с тозилазидом при комнатной температуре также образуют замещенные триазолы, которые, однако, не устойчивы при нагревании [129]:



Эти синтезы позволяют в одну стадию с хорошими выходами получить практически важные гетероциклы, содержащие ацетильный заместитель, что открывает широкие возможности для дальнейшей модификации полученных соединений.

Подобно инаминам и карбонилсодержащим ацетиленам, инаминокарбонильные соединения вступают в реакцию с 1,3-диполярными соединениями [38]. Так, при взаимодействии с этилазидоформиатом при 65° с хорошим выходом образуются замещенные триазолы. Арилсульфенилазиды, однако, образуют главным образом продукт раскрытия триазольного цикла, изомерный присутствующему лишь в небольших количествах триазолу [130].



Таким образом, изучение реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к ен- и инаминокарбонильным соединениям показало, что рассматриваемые системы, подобно ен- и инаминам винилацетиленового ряда [131], вступают в реакции диполярного присоединения в качестве диполярофилов и взаимодействуют с 1,3-диполярными системами своей кратной связью по обычной схеме циклизации без включения в цикл гетероатома.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрейдманс Я. Ф. — Химия енаминокетонов, енаминонинов, енаминотионов. Рига, Зинатне, 1974.
2. Pohland A. E., Benson W. R. — Chem. Rev., 1966, v. 66, p. 161.
3. Greenhill J. V. — Chem. Soc. Revs., 1977, v. 6, p. 277.
4. Cromwell N. H. — Chem. Rev., 1946, v. 38, p. 83.
5. Усов В. А., Тимохина Л. В., Воронков М. Г. — Усп. хим., 1986, т. 55, с. 1761.
6. Шрот В. — ХГС, 1985, № 11, с. 1443.
7. Dabrowski J., Terpinski J. — Bull. Acad. Polon Sci., Ser. Sci. Chim., 1961, v. 9, p. 779.
8. Грановский А. Д., Абраменко В. Л., Минкин Л. С., Сергиенко В. С., Порай-Кошиц М. А. — Тезисы докладов VI Всесоюз. конференции, посвященной 95-летию со дня рожд. акад. АН Лат.ССР Густава Ванага, Рига, апр. 1986, с. 87.
9. Raghelmer L. — Ber., 1916, Bd 49, S. 586.
10. Dabrowski J., Kamienska K. — Roczn. Chem., 1964, v. 38, p. 1121.
11. Домбровский У., Пентин Ю. А., Домбровский Я., Ташевский В. М., Кочетков Н. К. — ЖФХ, 1958, т. 32, с. 135.
12. Казичина Л. А., Куплетская Н. Б., Колесник Ю. А. — ЖОХ, 1962, т. 32, с. 1586.
13. Holtzschaw H. F., Collman J. P., Alize R. M. — J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80 p. 1100.
14. Cromwell N. H., Watson W. R. — J. Org. Chem., 1949, v. 14, p. 411.
15. Dabrowski J., Dabrowska U. — Roczn. Chem., 1958, v. 32, p. 821.
16. Кочетков Н. К., Домбровский Я. — ЖОХ, 1956, т. 26, с. 3081.
17. Aizwers K. V., Susemill W. — Ber., 1930, Bd 63, S. 1072.
18. Dabrowski J., Terpinski J., Kamienska-Trela K. — Roczn. Chem., 1965, v. 39, p. 769.
19. Dudek G. O., Holm R. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 84, p. 2691.
20. Skötsch C., Brettmaler E. — Ber., 1980, Bd 113, S. 795.
21. Dudek G. O., Volpp O. P. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 2697.
22. Потапов В. М., Трофимов Ф. А., Терентьев А. П. — ЖОХ, 1961, т. 31, с. 3344.
23. Vengay E. — Ber., 1923, Bd 56, S. 53.
24. Маркова Н. К., Маретина И. А. — ЖОрХ, 1984, т. 20, с. 962.
25. Остроумов И. Г. — Синтез гетероциклов взаимодействием аминпроизводных этиленового и ацетиленового рядов и бинуклеофилов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1987, с. 56.
26. Маретина И. А., Кривдин Л. Б., Остроумов И. Г. — ЖОрХ, 1989, т. 25, с. 698.
27. Vax A., Freeman R., Kampsell S. P. — J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4349.
28. Vax A., Freeman R. — J. Magn. Res., 1980, v. 41, p. 507.
29. Häbers R., Klessinger M., Wilhelm K. — Magn. Res. Chem., 1986, v. 24, p. 1016.
30. Витковская Н. М., Ляст И. Ц., Фролов Ю. Л. — ЖСХ, 1974, т. 15, с. 686.
31. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 11, с. 2543.
32. Стасевич Г. З., Гринкевич О. А., Ясер Муса, Кудреватых М. В. — Тезисы докладов VI Всесоюз. конференции, посвященной 95-летию со дня рожд. акад. АН Латв.ССР, Густава Ванага, Рига, апр. 1986, с. 181.
34. Якубович А. Я., Меркулова Е. Н. — ЖОХ, 1946, т. 16, с. 55.
35. Julia M. — Ann. ch im. 10, 195, v. 5, p. 595.

36. Кочетков Н. К. — Усп. хим., 1955, т. 34, с. 32.
37. Viehe H. G. — Angew. Chem., 1967, Bd 79, S. 744.
38. Gals H.-J., Hafner K., Neuenschwander M. — Helv. chim. Acta, 1969, Bd 42, S. 2641.
39. Neuenschwander M., Stämpfli U. — Chimia, 1970, Bd 23, S. 439.
40. Neuenschwander M., Bigler P. — Helv. chim. Acta, 1973, Bd 46, S. 959.
41. Niederhauser A., Neuenschwander M. — Helv. chim. Acta, 1973, Bd 56, S. 1318.
42. Neuenschwander M., Hafner K. — Angew. Chem., 1968, Bd 80, S. 444.
43. Исмаилов А. Г., Гусейнов М. М., Джавадов Ф. Э. — ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 1424.
44. Hauptmann S., Welsflog J. — J. prakt. Chem., 1972, Bd 314, S. 353.
45. Кочетков Н. К. — Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 1, с. 47.
46. Cuvigny F., Normant H. — Bull. Soc. chim. France, 1964, № 3, p. 515.
47. Jutz Ch. — Ber., 1958, Bd 91, S. 1867.
48. Köbrich U., Breckhoff W. E. — Ann., 1967, Bp 704, S. 42.
49. Нахманович А. С., Глотова Т. Е., Комарова Т. Н., Ларин М. Ф., Воронков М. Г. — ХГС, 1981, № 3, с. 402.
50. Fischer G. W., Lohs K. — Ber., 1969, Bd 102, S. 339.
51. Neuenschwander M., Niederhauser A. — Chimia, 1971, Bd 25, S. 122.
52. Gals H. J., Leld T. — Angew. Chem., 1978, Bd 90, S. 233.
53. Niederhauser A., Burt G., Neuenschwander M. — Helv. chim. Acta, 1973, Bd 56, S. 2427.
54. Neuenschwander M., Niederhauser A. — Chimia, 1973, Bd 27, S. 379.
55. Gals H. J. — Tetrah. Lett., 1984, v. 25, p. 273.
56. Neuenschwander M., Lienhard U., Fahrnt H.-P., Hurnl B. — Helv. chim. Acta, 1978, Bd 51, S. 2428.
57. Neuenschwander M., Lienhard U., Fahrnt H.-P., Hurnl B. — Chimia, 1978, Bp 32, S. 212.
58. Neuenschwander M., Fahrnt H.-P., Lienhard U. — Chimia, 1978, Bd 52, S. 214.
59. Lienhard U., Fahrnt H.-P., Neuenschwander M. — Helv. chim. Acta, 1978, Bd 51, S. 1609.
60. Gals H.-J. — Angew. Chem., 1978, Bd 90, S. 625.
61. Neuenschwander M., Fahrnt H.-P., Lienhard U. — Helv. chim. Acta, 1978, Bd 51, S. 2437.
62. Neuenschwander M., Niederhauser A. — Chimia, 1968, Bd 42, S. 491.
63. Neuenschwander M., Niederhauser A. — Helv. chim. Acta, 1970, Bd 53, S. 519.
64. Пашкевич К. И., Салогин В. И., Бусыгин И. Г., Бобров М. Б., Латыпов Р. Р., Ратнер В. Г., Крохалев В. М., Филякова В. И. — Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции, посвященной 95-летию со дня рожд. акад. АН Латв.ССР. Густава Ванага, Рига, апр. 1986, с. 32.
65. Righelmer L. — Ber., 1916, Bd 49, S. 586.
66. Gals H.-J., Hafner K. — Heterocycles, 1976, v. 4, p. 1921.
67. Inouye G. — Nippon Kagaku Zasshi, 1950, v. 80, p. 106; C. A., 1961, v. 55, 3586g.
68. Breitmaler E., Bayer E. — Angew. Chem., 1969, Bd 81, S. 875.
69. Breitmaler E., Bayer E. — Tetrah. Lett., 1970, v. 38, p. 3291.
70. Ficini J. — Tetrah., 1970, v. 32, p. 1449.
71. Neuenschwander M., Wiedmer E., Niederhauser A. — Chimia, 1971, Bd 25, S. 334.
72. Humbert G. — Ann., 1979, № 6, S. 829.
73. Gals H.-J., Hafner K. — Tetrah. Lett., 1970, № 58, p. 5101.
74. Ried W., Stahthofen P. — Ber., 1957, Bd 90, S. 825.
75. Кочетков Н. К., Иванова М. Г., Несмеянов А. Н. — Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 6, с. 676.
76. Hills P. R., McQuillin F. J. — J. Chem. Soc., 1953, № 12, p. 4060.
77. Fischer G. W., Lohs K. — Ber., 1970, Bd 103, S. 440.
78. Fischer G. W., Lohs K. — Z. Chem., 1968, Bd 8, S. 416.
79. Fischer G. W. — Z. Chem., 1968, Ad 8, S. 269.
80. Fischer G. W. — J. prakt. Chem., 1976, Bd 317, S. 779.
81. Fischer G. W. — Z. Chem., 1969, Bd 9, S. 300.
82. Fischer G. W. — Ber., 1971, Bd 104, S. 210.

83. *Fischer G. W.* — *Ber.*, 1970, Bd 103, S. 3470.
84. *Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И.* — *ДАН СССР*, 1957, т. 115, с. 315.
85. Авт. свид. 103767 (1956), СССР/Климко В. Т., Кочетков Н. К., Михалев В. А., Сколдинов А. П., Хорлин А. Я. — *Бюлл. изобр.*, 1956, № 7.
86. *Кочетков Н. К., Нифантьев Э. Е., Нифантьева Л. В.* — *ЖОХ*, 1960, т. 30, с. 241.
87. *Климко В. Т., Хорлин А. Я., Михалев В. А., Сколдинов А. П., Кочетков Н. К.* — *ЖОХ*, 1957, т. 27, с. 62.
88. Авт. свид. 133872 (1960), СССР/Сколдинов А. П., Протопопова Т. В., Климко В. Т. — *Бюлл. изобр.*, 1960, № 23.
89. *Venson W. R., Pohland A. E.* — *J. Org. Chem.*, 1964, v. 29, p. 365.
90. *Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И.* — *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1966, № 10, с. 1764.
91. *Несмеянов А. Н., Рыбинская М. А., Рыбин Л. В., Семьянина Л. Б., Слонимский Г. Л., Палков В. С.* — *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1966, № 10, с. 1758.
92. *Euler H.* — *Ber.*, 1903, Bd 36, S. 383.
93. *Calif G. E., Ritchie E. J.* — *Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 1949, v. 83, p. 117; *C. A.*, 19 1, v. 45, 10246a.
94. *Fischer G. W.* — *Ber.*, 1970, Bd 103, S. 3470.
95. *Brederick H., Seil R., Effenberger F.* — *Ber.*, 1964, Bd 97, S. 3407.
96. *Brederick H., Effenberger F., Boisch H., Rehn R.* — *Ber.*, 1965, Bd 98, S. 1081.
97. *Галишев В. А., Маретина И. А., Петров А. А.* — *ЖОрХ*, 1984, т. 20, № 7, с. 1589.
98. *Гаориленко Б. Б.* — Рукопись деп. в Укр. НИИТИ 03.04.86, № 975-Ук.; *РЖХим.*, 1986, 18ж132 Дел.
99. *Stark E., Spohn K.-H., Skötsch C., Fesch H., Lorch J., Hüpfel J., Bouchon G., Breitmaier E.* — *Chem. Ztg*, 1977, Bd 101, S. 151.
100. *Климко В. Т., Протопопова Т. В., Сколдинов А. П.* — *ЖОХ*, 1961, т. 31, с. 170.
101. *Ахрем А. А., Моисеенков А. М., Старков А. Я., Андабурская М. Б.* — *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, № 4, с. 836.
102. *Абловацкая М. В., Козловская Т. Ф., Старков А. Я.* — Тезисы докладов VI Всесоюз. конференции, посвященной 95-летию со дня рожд. акад. АН Латв.ССР Густава Ванага, Рига, апр. 1986, с. 48.
103. Авт. свид. 125253 (1959), СССР/Сколдинов А. П., Протопопова Т. В. — *Бюлл. изобр.*, 1960, № 1.
104. *Venson W. R., Pohland A. E.* — *J. Org. Chem.*, 1965, v. 30, p. 1129.
105. *Остроумов И. Г., Цилько А. Е., Маретина И. А., Петров А. А.* — *ЖОрХ*, 1987, т. 23, с. 1635.
106. *Маретина И. А., Толчинский С. Е., Петров А. А.* — *ЖОрХ*, 1980, т. 16, с. 1149.
107. *Vaitiekunas A., Miller R. E., Nerd F. F.* — *J. Org. Chem.*, 1951, v. 16, p. 1603.
108. *Lowers K. V., Ottens B.* — *Ber.*, 1925, Bd 58, S. 2060.
109. *Chapelle J.-P., Elkueiro J., Jacquier R., Tarrago G.* — *Bull. Soc. chim. France*, 1971, № 1, p. 283.
110. *Ried W., Köntig E.* — *Ann.*, 1972, Bd 755, S. 24.
111. *Stark E., Spohn K.* — *Chem. Ztg.*, 1977, Bd 101, S. 161.
112. *Соколова Е. А.* — Взаимодействие еп- и инамбинов винилацетиленового ряда с бифункциональными реагентами. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1984, с. 105.
113. *Соколянская Л. В., Волков А. Н., Цетлина Е. О., Стукалова Г. И.* — *ЖОрХ*, 1976, т. 12, с. 2063.
114. *Климко В. Т., Михалев В. А., Сколдинов А. П.* — *ЖОХ*, 1960, т. 30, с. 1258.
115. *Кашик Т. В., Кухарева В. А., Кухарев Б. Ф.* — Тезисы докладов VI Всесоюз. конференции, посвященной 95-летию со дня рожд. акад. АН Латв.ССР Густава Ванага, Рига, апр., 1986, с. 117.
116. *Omote Y., Kurihara K., Kurabayashi Y., Sugiyama N.* — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, v. 39, p. 1079; *C. A.*, 1966, v. 65, 8797c.
117. *Franke W., Käther J.* — *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 198, Bd 82, S. 82.
118. *Остроумов И. Г., Маретина И. А., Петров А. А.* — *ЖОрХ*, 1988, т. 24, с. 1165.
119. *Глотова Т. Е., Нахманович А. С., Скворцова Г. Г., Ключкова Т. Н., Калихман А., Петров А. А.* — *ЖОрХ*, 1981, т. 17, с. 749.

120. Елохина В. Н., Карнаухова Р. В., Нахманович А. С., Калихман И. Д., Воронков М. Г. — ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 57.
 121. Версцагин Л. И., Сушкова Н. В., Бузилова С. Р., Кириллова Л. П., Демина С. И. — ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 286.
 122. Нахманович А. С., Елохина В. Н., Калихман И. Д., Воронков М. Г. — ХГС, 1978, № 8, с. 1041.
 123. Соколова Е. А., Маретина И. А., Петров А. А. — ЖОрХ, 1984, т. 20, с. 1648.
 124. Авт. свид. 1330133 (1987), СССР/Остроумов И. Г., Асратян Г. В., Маретина И. А., Петров А. А. — Бюлл. изобр., 1987, № 30.
 125. Anderson M. W., Beale M. J., Jones R. S. F., Saunders J. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1984, Pt 1, № 11, p. 2599.
 126. Авт. свид. 1362732 (1987), СССР/Остроумов И. Г., Цилько А. Е., Маретина И. А., Петров А. А. — Бюлл. изобр., 1987, № 48.
 127. Остроумов И. Г., Маретина И. А., Петров А. А. — ЖОрХ, 1988, т. 24, с. 1025.
 128. Маркова Н. К., Цилько А. Е., Галишев В. А., Маретина И. А. — ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 2281.
 129. Reglitz M., Himbert G. — Ann., 1970, B1 734, S. 70.
 130. Köbrich G., Breckhoff W. E. — Ann., 1967, Bd 704, S. 42.
 131. Маркова Н. К., Маретина И. А., Галишев В. А. — ЖОрХ, 1984, т. 20, с. 449.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 140—143 (1992 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМИНАЛЕЙ И α -АМИНОЭФИРОВ С ТЕТРАБУТИЛДИБОРАНОМ

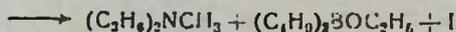
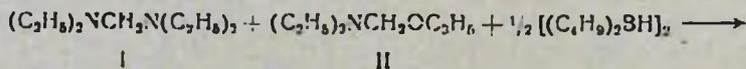
Г. Б. БАГДАСАРЯН, Е. А. САРКИСОВА и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 IX 1991

Ранее нами было установлено, что аминали [1] и α -аминоэфиры [2] при взаимодействии с тетраалкилдиборанами уже при комнатной температуре образуют диалкилметиламины и диалкиламино (диалкил) бораны или алкокси(диалкил)бораны, соответственно. Полученные данные свидетельствовали о разрыве в α -аминоэфирах C—O, а не C—N связи.

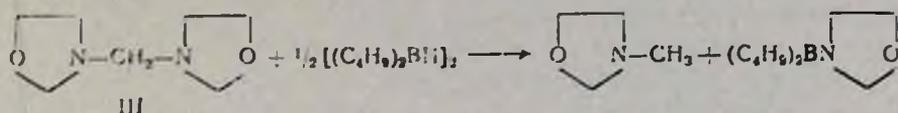
Для установления сравнительной реакционной способности аминалей и α -аминоэфиров в настоящей работе изучено взаимодействие эквимольной смеси бис(диэтиламино)метана I и этокси(диэтиламино)метана II с половинным мольным количеством тетрабутилдиборана. Реакция, протекающая при комнатной температуре, привела к образованию этокси(дибутил)борана (75,4%) и диэтилметиламина (71%). Примерно 93% аминала I без изменений вернулось обратно.



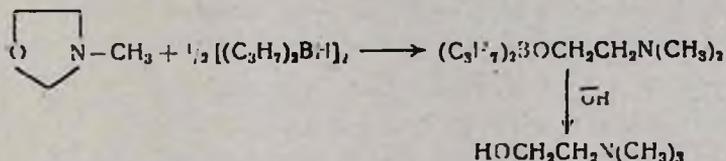
Полученные результаты указывают на большую реакционную способность α -аминоэфиров по сравнению с аминалами.

Несколько иная картина наблюдается при взаимодействии тетрабутилдиборана со свежеприготовленным* бис(оксазолидино)метаном III, сочетающим в себе циклический аминозэфирный и ациклический аминальный фрагменты.

Из продуктов реакции, протекающей с саморазогреванием, при комнатной температуре нам удалось выделить лишь N-метилоксазолидин (~46%) и небольшую фракцию его смеси с оксазолидино(дибутил)бораном.



Образование этих соединений указывает на то, что соединение III в реакции с тетрабутилдибораном по крайней мере на ~50% ведет себя как аминаль. Такое резкое различие в прочности С—О связей в соединении III и в ациклических α-аминоэфирах, по-видимому, можно было объяснить прочностью цикла, приводящей либо к более трудному реагированию циклических аминозэфиров, либо к их полной инертности по отношению к тетрабутилдиборану в изучаемых условиях. Для выяснения этого вопроса было изучено взаимодействие N-метилоксазолидина с тетрапропилдибораном. Установлено, что реакция протекает уже при комнатной температуре с саморазогреванием, приводя к 2-диметиламиноэтоксидипропилборану, могущему образоваться только в результате разрыва С—О связи. Строение этого продукта установлено по данным ПМР и щелочного гидролиза.



Изучено также взаимодействие эквимольной смеси этокси(диэтиламино)метана II и N-метилоксазолидина с половинным мольным количеством тетрабутилдиборана. Реакция протекает при комнатной температуре с саморазогреванием. Из полученной смеси продуктов нам удалось отделить и идентифицировать лишь диэтилметиламин (62,6%) и этокси(дибутил)боран (55%).

Полученные результаты свидетельствуют о меньшей реакционной способности ациклических аминалей по сравнению с аминозэфирами и, по-видимому, циклических аминозэфиров по сравнению как с аминалями, так и с циклическими аминозэфирами.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт—ГМДС).

Уже на следующий день это соединение начинает густеть а после 3—4-дневного стояния в холодильнике превращается в стекловидную неподвижную массу.

Взаимодействие смеси бис(диэтиламино)метана I и этокси(диэтиламино)метана II с тетрабутилдифбораном. К смеси 7,4 г (0,0468 моля) соединения I и 6,1 г (0,0465 моля) соединения II, находящейся в колбе, снабженной капельной воронкой и обратным холодильником, маленькими порциями, поддерживая температуру реакционной смеси 25—30°, прибавляли 6,1 г (0,0242 моля) тетрабутилдифборана. После 2 ч стояния при комнатной температуре перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до -70° змеевникового приемника получено 6 г (75%) этокси(дибутил)борана с т. кип. $70-76^\circ/11,5$ мм рт ст, n_D^{20} 1,4175 [3].

В змеевниковом приемнике собралось 2,9 г (71%) диэтилметиламина с т. кип. $60-62^\circ/650$ мм рт ст, n_D^{20} 1,3905 [4]. M_n , определенный титрованием, —85,1. Вычислено M_n —87. Обратно выделено 6,9 г (93,2%) I с т. кип. $60-62^\circ/19$ мм рт ст, n_D^{20} 1,4245, 0,8 г (13,8%) II и 1,4 г (22,9%) тетрабутилдифборана.

Взаимодействие бис(оксазолидино)метана III с тетрабутилдифбораном. К 25,4 г (0,1607 моля) соединения III, поддерживая температуру смеси 30—35°, в течение 2 ч добавляли 20,2 г (0,08 моля) тетрабутилдифборана. После 20 ч стояния реакционной смеси при комнатной температуре метанолизом пробы найдено 11% активного водорода (5,5% тетрабутилдифборана). Перегонкой реакционной смеси в вакууме в присутствии змеевникового приемника, охлаждаемого до -70° , получено 2,8 г фракции с т. кип. $53,5-54,5^\circ/1$ мм рт ст, n_D^{20} 1,4408, состоящей, по данным ПМР, из смеси N-метилоксазолидина—0,35 г (2,5% от исходного) и оксазолидино(дибутил)борана—2,45 г (7,7%). Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,8—1,7 м (18H, $2C_4H_9$), 2,3 с (3H, NCH_3), 2,8 т (2H, $\underline{NCH_2}CH_2$, $J_{H,H} = 6,5$ Гц), 3,65 т (2H NCH_2CH_2O , $J_{HH} = 6,5$ Гц), 4,05 с (2H, NCH_2O).

В змеевниковом приемнике собралось 6,4 г (45,7%) N-метилоксазолидина с т. кип. $96-98^\circ/650$ мм рт ст, n_D^{20} 1,4400 [5]. M_n , определенный титрованием, —85. Вычислено M_n —87. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 2,3 с (3H, NCH_3), 2,8 т (2H, $\underline{NCH_2}CH_2$, $J_{H,H} = 6,5$ Гц), 4,03 с (2H, NCH_2O).

Взаимодействие N-метилоксазолидина с тетрапропилдифбораном. К 3,1 г (0,0356 моля) N-метилоксазолидина в течение 2 ч добавляли 3,5 г (0,0178 моля) тетрапропилдифборана, поддерживая температуру смеси 30—35°. Перегонкой реакционной смеси после 15 ч стояния при комнатной температуре получено 3,9 г (59%) 2-диметиламиноэтоксид(дипропил)борана с т. кип. $92-98^\circ/15$ мм рт ст, n_D^{20} 1,4567. M_n , определенный титрованием, —184. Вычислено M_n —185. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,6—1,4 м [14H, $B(C_3H_7)_2$], 2,4 с [6H, $N(CH_3)_2$], 2,7 т (2H, $\underline{NCH_2}CH_2$, $J_{H,H} = 6,5$ Гц), 3,75 т (2H, $BOCH_2$, $J_{H,H} = 6,5$ Гц)

Гидролиз 2-диметиламиноэтоксид(дипропил)борана осуществляли по [6]. Из 2,2 г (0,0118 моля) борорганического соединения после 6 ч нагревания при $96-98^\circ$ и соответствующей обработки получено 0,5 г (46,6%), N,N-диметилаэаноламина с т. кип. $130-135^\circ/650$ мм рт ст и т. пл. пикрата $94-95^\circ$ [7].

Взаимодействие смеси этокси(диэтиламино)метана II и N-метилоксазолидина с тетрабутилдибораном. К смеси 6,2 г (0,0476 моля) соединения I и 4,1 г (0,0471 моля) N-метилоксазолидина при перемешивании маленькими порциями, поддерживая температуру реакционной смеси 16—20°, прибавляли 6,0 г (0,0238 моля) тетрабутилдиборана. После 20 ч стояния при комнатной температуре перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до —70° змеевникового приемника получено 4,4 г (55%) этокси(дибутил)борана с т. кип. 60°/4 мм рт ст, n_D^{20} 1,4170 [3] и 3 г смеси веществ, перегнавшейся при 85—105°/3 мм рт ст и ближе не изученной.

Перегонкой содержимого змеевникового приемника получено 2,6 г (62,6%) диэтилметиламина с т. кип. 60—62°/650 мм рт ст, n_D^{20} 1,3905 [4]. M_n , определенный титрованием,—92. Вычислено M_n —87. Получена также фракция (3 г), перегнавшаяся при 98—100°/650 мм рт ст, n_D^{20} 1,4340, являющаяся, по данным ГЖХ и ПМР, смесью диэтилметиламина, аминозфира и N-метилоксазолидина с явным преобладанием последнего.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Инджикян М. Г.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 2, с. 179.
2. Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Инджикян М. Г.—Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 3, с. 203.
3. Михайлов Б. М., Вавер В. А., Бубнов Ю. Н.—ДАН СССР, 1959, т. 126, № 3, с. 575.
4. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, с. 674.
5. Knorr L., Matthes H.—Chem. Ber., 1901, Bd. 74, № 3, S. 2484.
6. Васильев Л. С., Веселовский В. В., Михайлов Б. М.—Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, № 5, с. 1126.
7. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, с. 888.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 143—145 (1992 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 547.491.8+547.491.8(088.8)+547.715

ОЛИГОИМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СИММ-ТРИАЗИНОВЫЕ ЦИКЛЫ

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

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 3 XI 1989

В данном сообщении рассматриваются возможности получения линейных поликонденсатов на основе изоциануровой кислоты и N,N'-замещенных производных маленнимида. Из-за линейной структуры синтезированные олигоимиды растворяются в ряде органических растворителей.

Взаимодействие смеси этокси(диэтиламино)метана II и N-метилоксазолидина с тетрабутилдибораном. К смеси 6,2 г (0,0476 моля) соединения I и 4,1 г (0,0471 моля) N-метилоксазолидина при перемешивании маленькими порциями, поддерживая температуру реакционной смеси 16—20°, прибавляли 6,0 г (0,0238 моля) тетрабутилдиборана. После 20 ч стояния при комнатной температуре перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до —70° змеевникового приемника получено 4,4 г (55%) этокси(дибутил)борана с т. кип. 60°/4 мм рт ст, n_D^{20} 1,4170 [3] и 3 г смеси веществ, перегнавшейся при 85—105°/3 мм рт ст и ближе не изученной.

Перегонкой содержимого змеевникового приемника получено 2,6 г (62,6%) диэтилметиламина с т. кип. 60—62°/650 мм рт ст, n_D^{20} 1,3905 [4]. M_n , определенный титрованием,—92. Вычислено M_n —87. Получена также фракция (3 г), перегнавшаяся при 98—100°/650 мм рт ст, n_D^{20} 1,4340, являющаяся, по данным ГЖХ и ПМР, смесью диэтилметиламина, аминозфира и N-метилоксазолидина с явным преобладанием последнего.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Инджикян М. Г.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 2, с. 179.
2. Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Инджикян М. Г.—Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 3, с. 203.
3. Михайлов Б. М., Вавер В. А., Бубнов Ю. Н.—ДАН СССР, 1959, т. 126, № 3, с. 575.
4. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, с. 674.
5. Knorr L., Matthes H.—Chem. Ber., 1901, Bd. 74, № 3, S. 2484.
6. Васильев Л. С., Веселовский В. В., Михайлов Б. М.—Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, № 5, с. 1126.
7. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, с. 888.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 143—145 (1992 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 547.491.8+547.491.8(088.8)+547.715

ОЛИГОИМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СИММ-ТРИАЗИНОВЫЕ ЦИКЛЫ

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

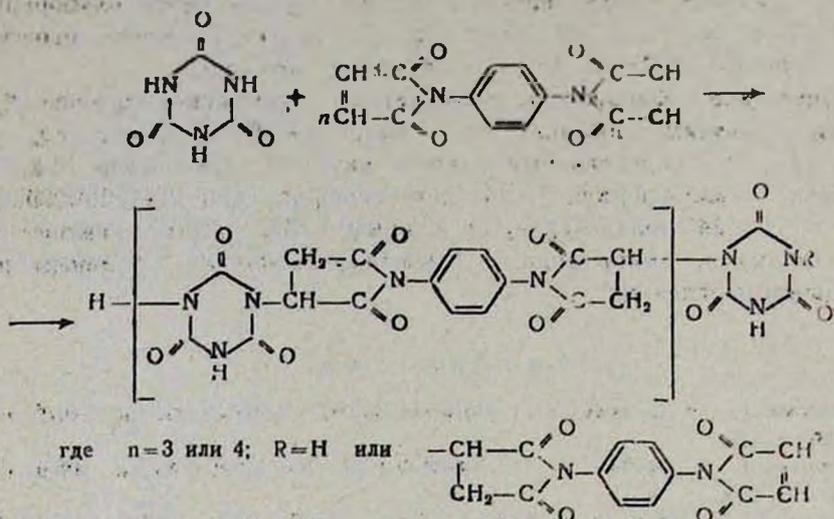
Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 3 XI 1989

В данном сообщении рассматриваются возможности получения линейных поликонденсатов на основе изоциануровой кислоты и N,N'-замещенных производных маленнимиды. Из-за линейной структуры синтезированные олигоимиды растворяются в ряде органических растворителей.

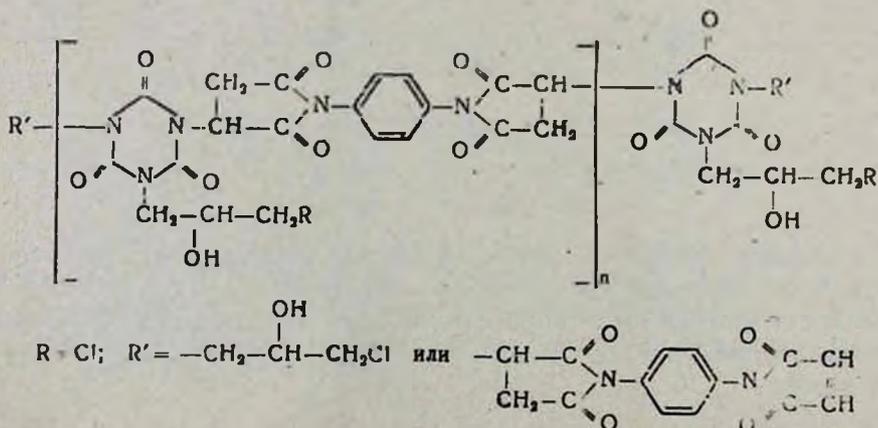
Олигоимиды интересны тем, что разработанные композиции на их основе могут отличаться высокими физико-механическими, тепло- и термостойкими характеристиками.

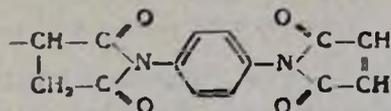
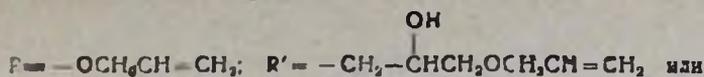
Получение олигомеров на основе изоциануровой кислоты и N,N'-фениленбисмалеинида проводилось в диметилформамиде при 125—130° в течение 3,5—4 ч. Реакция миграционной поликонденсации между вышеуказанными соединениями представляется в следующем виде:



Согласно представленной структуре, третья $>N-H$ -группа симм-триазина в олигомере не принимает участия в миграционной конденсации с N,N'-фениленбисмалеинимидом, что, по-видимому, связано со стерическими затруднениями подхода объемного бисмалеинимидного мономера к свободной $>N-H$ -группе, если две $>N-H$ -группы симм-триазина уже вступили в реакцию поликонденсации с указанным бисимидом.

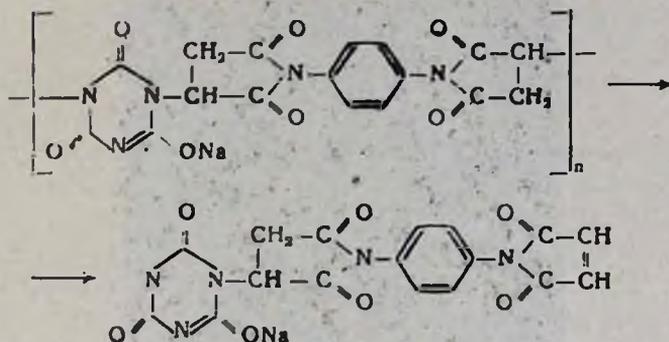
С целью улучшения растворимости, технологичности использования, а также способности образования трехмерных сеток полученные олигомеры модифицировались менее объемистыми соединениями, содержащими глицидиловые группы. Структура модифицированных олигомеров представляется в следующем виде:





При 80—85° синтезированный олигомер обрабатывался 0,1 М водным раствором NaOH, получена его натриевая соль, имеющая хорошую растворимость в воде.

Олигомерную соль можно представить в виде:



Олигомер и модифицированные на его основе продукты исследовались современными физико-химическими методами и элементарным анализом.

Дукопись депонирована в ВИНТИ.

Регистрационный № 4847—В91

от 28 декабря 1991 г.

Библ. ссылок 5

1991 թ. դեկտեմբերի 28-ին իր մանկանացուն կնքեց ֆիմիկոսների շրջանում հաջ հայտնի, վաստակաշատ գիտնական ու մանկավարժ Վաղարշ Դավթի Ագառյանը: Եւ բազմակողմանի զարգացած ու շափազանց բարեկերթ տնտեսավարություն էր, հանրանայտ Ներսիսյան դպրոցի վերջին շրջանավարտներից մեկը:



Վ. Դ. Ագառյանը ծնվել է Քիֆլիսում, 1904 թ. հունվարի 14-ին: Ավարտել է ազգի վեճի ծխական դպրոցը և 1913 թ. ընդունվել Ներսիսյան դրպրոցը: 1924 թ. տեղափոխվել է Երևան և ընդունվել համալսարանի գյուղատնտեսական ֆակուլտետը: Մանկավարժական և գիտական գործունեությունն սկսել է դեռևս ուսանողական տարիներին (1928 թ. նա նշանակվել է նույն ֆակուլտետի ասիստենտի պաշտոնում): Ավարտել է համալսարանի գյուղատնտեսության ֆակուլտետի կենսաբանության (1930) և ֆիմիայի (1931) բաժինները: Նկատի ունենալով Վ. Ագառյանի կազմակերպչական ունակությունները և բազմակողմանի զարգացածությունը՝ 1930 թ. նրան վստահեցին նոր բացվող մանկավարժական ինստիտուտի կենսաբանական և ֆիմիայի ֆակուլտետի դեկանի պաշտոնը (Հայկական մանկավարժական ինստիտուտը, որն ստեղծվել էր 1922 թ., 1928 թ. միացվել էր համալսարանին): 1932 թ. նա նշանակվեց այդ ինստիտուտի տնօրենի ուսումնական աշխատանքների գծով տեղակալի պաշտոնում: Այդպես էր կանխորոշել հակաազգիր. այնտեղ, ուր պետք էր ստեղծել նորը, հաղթահարել երկունքի ծանրությունը, այնտեղ էր ուղարկվում Վ. Դ. Ագառյանը:

1933 թ. նա դարձավ համալսարանի նորաստեղծ ֆիզիկական ֆակուլտետի տնօրէն ղեկավարը: Նրա ուսանողներն են եղել մեր մէծերը՝ հայ անվանի ֆիզիկոսներէից շատերը:

1935 թ. Վ. Ազատյանը գործուղվել է Մոսկվա՝ Կարպովի անվան ֆիզիկական ֆիմիայի ինստիտուտի ասպիրանտուրայում սովորելու: Մեկ տարի անց անդամակցել է ԽՍՀՄ ԳՍ Օրգանական ֆիմիայի ինստիտուտի ասպիրանտուրան, ուն. ավարտել է 1939 թ.: Այնուհետև անդամակցել է Երևան և նշանակվել Արմֆանի ֆիմիայի ինստիտուտի տնօրէն: 1941—42 թթ. նա զուգահեռաբար վարել է Արմֆանի նախագահի անդակալի պաշտոնը: 1943 թ., երբ ստեղծվեց Հայաստանի Գիտությունների Ակադեմիան, Քիմիայի ինստիտուտի տնօրէնի պաշտոնում նորից նշանակվեց Վ. Ազատյանը:

1945 թ. նա բողոք վարչական աշխատանքը և անցավ զուտ գիտական գործունեության: Այնուհետև նա լաբորատորիայի վարիչի և ավագ գիտաշխատողի պաշտոնում աշխատել է այդ, իսկ 1957-ից՝ Հայաստանի ԳՍ Օրգանական ֆիմիայի ինստիտուտում:

60-ական թվականների սկզբներին, երբ Ա. Բ. Նալբանդյանի նախաձեռնությամբ Երևանում բացվեց ֆիմիական ֆիզիկայի գիտական լաբորատորիան, Վ. Ազատյանն իր վրա վերցրեց լաբորատորիայի ստեղծման կազմակերպչական ղեկավարին գործը: Ավելի ուշ՝ 1965 թ. մշտական աշխատանքի անցավ ֆիմիական ֆիզիկայի լաբորատորիայում:

Նրա գիտական աշխատանքները նվիրված են ացետիլենային միացությունների սինթեզին, կատալիտիկ Երևայրենին, տարրօրգանական միացությունների և ցիկլոօկտանտետրսենի ուսումնասիրմանը:

Վ. Ազատյանը գործուն մասնակցություն է ունեցել Հայաստանում ֆիմիական դիտության և արդյունաբերության ստեղծման ու զարգացման աշխատանքներին: Հայրենական պատերազմի տարիներին նրա ղեկավարությամբ գործող ինստիտուտը կատարում էր պաշտպանական նշանակություն ունեցող նետազոտություններ և իրականացնում նրանց արտադրական իրագործումը: Նրա սնունը սերտորեն կապված է նաև հայերեն ֆիմիական լեզվի և տերմինաշինության զարգացման հետ: «Հայկական ֆիմիական սուսագրի» ստեղծման օրից նա գործուն մասնակցություն է ունեցել ամսագրի աշխատանքներին՝ ցուցադրելով իր՝ մասնագետի և լեզվի փառանմուտ գիտակի օւնակությունները: Վ. Ազատյանը Հայկական հանրագիտարանի ֆիմիայի գիտական նյութային լսմբագրության մշտական և գաճուն անդամներից էր: Նրա մասնակցությամբ են ստեղծվել նաև ուսուցանողական ֆառանատար (1954—58) և ուսուցանողական պոլիտեխնիկական քառարանները (1957):

Զգայուն ընկերոջ, ջնորհալի ֆիմիկոսի, ազնիվ ու հայրենասեր հայորդու Վաղարշ Դավթի Ազատյանի նիշատակը մշտապես կմնա մեր սրտերում:

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохимия
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобр.
Вестники государственных университетов, например, Ленинградского	Вест. ЛГУ
Высокомолекулярные соединения	ВМС
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Мен- делеева	ЖВХО
Журнал неорганической химии	ЖНХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОРХ
Журнал прикладной спектроскопии	ЖПС
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал Русского физико-химического общества	ЖРФХО, ЖРХО
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химическая	Изв. АН АрмССР, сер. хим.
Известия вузов, серия химия и химическая технология	Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.
Каучук и резина	Каучук и резина
Кинетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Нефтехимия	Нефтехимия
Оптика и спектроскопия	Опт. и спектр.
Пластические массы	Пласт. массы
Промышленность Армении	Пром. Армении
Промышленность неорганической химии	Пром. неорг. хим.
Промышленность органической химии	Пром. орг. хим.
Реакционная способность органических соединений	Реакци. способн. орг. соед.
Реферативный журнал „Химия“	РЖХ
Сборник „Органические реакции“	Орг. реакции
Синтезы гетероциклических соединений	Синт. гетер. соед.
Синтезы органических препаратов	Синт. орг. преп.
Словарь органических соединений	Словарь орг. соед.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Успехи химии	Усп. хим.

Ученые записки государственных университетов, например, Ереванского
Фармакология и токсикология
Химико-фармацевтический журнал
Химическая промышленность
Химия гетероциклических соединений
Химия природных соединений
Химия в сельском хозяйстве
Экспериментальная и клиническая медицина АН АрмССР
Электрохимия

Accounts of chemical Research
Acta Chemica Scandinavica
Acta chimica academiae scientiarum Hungaricae

Acta Crystallographica
Analytica Chimica Acta
Analytical Chemistry
Angewandte Chemie
Angewandte Chemie, International Edition
Annalen der Chemie (Justus Liebig's Annalen der Chemie)
Annales de chimie (Paris)
Annali di chimica (Rome)
Arkiv för Kemi
Australian Journal of Chemistry
Beilstein's Handbuch der organischen Chemie
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (до 1974 г)
Biochemical Journal
Biochemische Zeitschrift
Biochemistry
Bulletin de la société chimique de France
Bulletin des Sociétés chimiques Belges
Bulletin of the Chemical Society of Japan
Canadian Journal of Chemistry
Chemical Abstracts
Chemical Communications
Chemical and Engineering News
Chemical Reviews
Chemicke Zvesti
Chemicker Zeitung
Chemicki listy
Chemische Berichte
Chemisches Zentralblatt
Chemistry and Industry
Chemistry Letters
Chimie analytique
Collection of Czechoslovak Chemical Communications

Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences
Gazzetta chimica Italiana
Helvetica Chimica Acta
Indian Journal of Chemistry
Industrial and Engineering Chemistry
Inorganic Chemistry
Journal of the American Chemical Society

Уч. зап. ЕГУ
Фарм. и токс.
Хим.-фарм. ж.
Хим. пром.
ХГС
ХПС
Химия в сельск. хоз-ве.
Экспер. и клин. мед.
Электрохимия

Accounts chem. Res.
Acta Chem. Scand.
Acta chim. acad. sci.
Hung.
Acta Cryst.
Anal. Chim. Acta
Anal. Chem.
Angew. Chem.
Angew. Chem. Int. Ed.
Lieb. Ann.
Ann. chim.
Ann. chim. (Rome)
Ark. Kemi
Austral. J. Chem.
Beilst.
Ber.
Biochem. J.
Biochem. Z.
Biochemistry
Bull. soc. chim. France
Bull. Soc. chim. Belg.
Bull. Chem. Soc. Japan
Can. J. Chem.
C. A.
Chem. Commun.
Chem. Eng. News
Chem. Rev.
Chem. Zvesti
Chem. Ztg.
Chem. listy
Chem. Ber.
Zbl.
Chem. Ind.
Chem. Lett.
Chim. analyt.
Coll. Czech. Chem.
Commun

C. r.
Gazz. chim. Ital.
Helv. Chim. Acta
Indian J. Chem.
Ind. Eng. Chem.
Inorg. Chem.
J. Am. Chem. Soc.

Journal of Applied Chemistry	J. Appl. Chem.
Journal of Biological Chemistry	J. Biol. Chem.
Journal of Chemical Education	J. Chem. Educ.
Journal of Chemical Physics	J. Chem. Phys.
Journal of the Chemical Society (London)	J. Chem. Soc.
Journal de chimie physique et de physicochimie biologique	J. chim. phys.
Journal of the Electrochemical Society	J. Electrochem. Soc.
Journal of Heterocyclic Chemistry	J. Heterocycl. Chem.
Journal of the Indian Chemical Society	J. Indian Chem. Soc.
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry	J. Inorg. Nucl. Chem.
Journal of Molecular Spectroscopy	J. Mol. Spectr.
Journal of Organic Chemistry	J. Org. Chem.
Journal of Organometallic Chemistry	J. Organomet. Chem.
Journal of Physical Chemistry	J. Phys. Chem.
Journal of Polymer Science	J. Polym. Sci.
Journal für praktische Chemie	J. pr. Chem.
Justus Liebig's Annalen der Chemie	Lieb. Ann.
Makromolekulare Chemie	Makromol. Chem.
Monatshefte für Chemie	Monatsh. Chem.
Nature (London)	Nature
Naturwissenschaften	Naturwiss.
Nouveau Journal de Chimie	Nouv. J. Chim.
Organic Mass Spectrometry	OMS
Organic Magnetic Resonance	OMR
Organic Preparations and Procedures International	Org. Prep. Proc.
Proceedings of the Chemical Society	Proc. Chem. Soc.
Proceedings of the Royal Society (London)	Proc. Roy. Soc.
Pure and Applied Chemistry	Pure Appl. Chem.
Quarterly Reviews (London)	Quart. Rev.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	Rec. trav. chim.
Ročzniki Chemii	Ročzn. chem.
Spectrochimica acta	Spectrochim. acta
Tetrahedron	Tetrah.
Tetrahedron Letters	Tetrah. Lett.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Far. Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie	Z. analyt. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. allg. Chem.
Zeitschrift für Chemie	Z. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturforsch.
Zeitschrift für physikalische Chemie (DDR) (BDR)	Z. phys. Chem. (DDR) (BDR)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.

Не вошедшие в список журналы и периодические издания сокращаются в соответствии с сокращениями, принятыми в реферативных журналах.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. «Армянский химический журнал» публикует статьи, письма в редакцию и обзоры, посвященные вопросам общей, физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии высокомолекулярных соединений и биологически активных веществ.

2. Представленные работы должны содержать новые, ранее не опубликованные данные. Статьи, материал которых лишь дополняет ранее опубликованные данные, в журнале не публикуются.

3. «Письма в редакцию» должны содержать изложение существенно новых результатов, имеющих широкую значимость и требующих закрепления приоритета. В «Письмах» нежелательно наличие таблиц и графического материала. Экспериментальные данные и ссылки на литературу приводятся только те, которые необходимы для подтверждения основного вывода авторов.

4. Авторы, желающие опубликовать обзорную работу, должны предварительно согласовать с редакцией её тематику, представив краткую аннотацию (1—2 с. машинописного текста). В научных обзорах желательно освещать темы, посвященные актуальным проблемам химии.

5. Как правило, объем оригинальной статьи не должен превышать 8 стр., обзорной—25 стр. (включая список литературы, таблицы, рисунки и подписи к ним), писем в редакцию—2 стр. машинописного текста.

6. Рукопись представляется в двух экземплярах (один из них—обязательно перыш), подписанных всеми авторами, с приложением обычной документация, точного адреса и телефона лица, с которым следует вести переписку.

7. Текст статьи должен быть напечатан через два интервала. Заголовки не подчеркиваются. Формулы и буквенные обозначения следует четко вписывать черными чернилами или тушью. Сложные схемы реакций необходимо тщательно вычерчивать на отдельных листах.

Формулы и все обозначения четко вписываются от руки чернилами.

Если заглавные и строчные буквы одинаковы по начертанию, напр., V и v, Z и z, K и k, необходимо заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные отметить двумя черточками сверху. Курсивные буквы надо подчеркивать волнистой линией, греческие буквы—красным карандашом, латинские—синим.

Индексы, показатели степеней и линии связей должны стоять точно на нужных местах и не вызывать ни малейшего сомнения при наборе.

8. Текст статьи должен начинаться с указания индекса УДК (сверху, справа). Затем печатается заглавие статьи (просим обратить внимание на максимальную информативность заголовка, полностью раскрывающего суть работы), ниже которого следует перечисление инициалов и фамилий авторов, полное название учреждения и города, дата поступления статьи. Далее следует краткая аннотация статьи, в которой должны быть изложены основные результаты работы (примерно полстраницы машинописного текста). Аннотация не должна содержать без пояснения термины и формулы, смысл которых может быть понят только из текста статьи; в конце аннотации указывается количество рисунков, таблиц и библиографических ссылок.

Ниже печатаются описание и обсуждение результатов работы, экспериментальная часть, список литературы.

9. К статье на отдельных листах прилагаются английское и армянское резюме, отражающие основное содержание работы (на полстраницы машинописного текста). Следует обратить особое внимание на соответствие в написании инициалов и фамилий авторов в армянском и английском текстах.

10. Количество рисунков должно быть минимальным (не более четырех), не допускается дублирование материала в рисунках, таблицах и в тексте. Рисунки должны быть отчетливо и аккуратно выполнены черной тушью. Надписи на рисунках должны быть по возможности заменены арабскими цифрами, расшифровка которых дается в подписи к рисунку. Рекомендуется применение нескольких масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. На осях координат обязательно указываются откладываемые величины и единицы их измерения. Размер сложных рисунков должен быть не более 10×10 см, простых—4×5 см. Рисунки

и подписи к ним прилагаются в двух экземплярах в отдельном конверте, а в тексте на полях указывается место рисунка. На обороте каждого рисунка нужно указать фамилии авторов, название статьи и номер рисунка.

11. Все таблицы печатаются на отдельных листах. Каждая таблица должна иметь свой заголовок и порядковый номер, на который дается ссылка в тексте. Необходимо придерживаться следующего порядка чередования граф в таблицах: номер соединения (римскими цифрами без скобок); название соединения или радикал в общей формуле (структурные формулы в таблицах приводить не рекомендуется); выход, %; т. кип., °С/мм; т. пл., °С (в скобках указывается растворитель для перекристаллизации); физико-химические константы — d_4^{20} , анализ (Найдено, %: С; Н; и т. д., брутто-формула. Вычислено, %: С; Н; и т. д.), молекулярная масса (M , найдено, вычислено), спектральные характеристики, т. пл. различных производных, °С.

Все вновь полученные соединения должны быть названы. Формулы или названия соединений, часто упоминающиеся в тексте, нумеруются римскими цифрами, которые и используются в дальнейшем (без скобок) вместо полного названия для формулы, но с вспомогательным словом (например, «кетон IX»).

Использование различных номенклатур в публикуемых работах не допускается. Рекомендуется пользоваться номенклатурой ИЮПАК (см. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М., ВИНТИ, 1979, т. 2).

12. Спектроскопические данные рекомендуется оформлять следующим образом:

а) На спектрограммах электронных спектров по нижней оси абсциссы откладываются длины волн (в нм) в возрастающем порядке, слева направо; по верхней оси абсциссы могут быть даны, кроме того, волновые числа (в см^{-1}). По оси ординат слева откладывается логарифм коэффициента молярной экстинкции, в случае необходимости — коэффициент молярной экстинкции. В тексте и таблицах положения экстремумов обозначаются $\lambda_{\text{макс}}$ и $\lambda_{\text{мин}}$ (в нм).

б) При изображении инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния света на нижней оси абсциссы откладываются волновые числа (в см^{-1} , в нисходящем порядке слева направо) или частоты в соответствии со шкалой спектрометра; по верхней оси абсциссы могут быть даны длины волн (в мкм). По оси ординат слева дается пропускание, %, либо оптическая плотность (для ИК спектров) или интенсивность (для КРС спектров).

в) На спектрограммах ЯМР приводятся по оси абсциссы миллионные доли поля (м. д.); максимум сигнала растворителя или сигнал стандарта могут быть вне пределов рисунка. Рекомендуется приводить уменьшенные фотокопии экспериментальных спектров. При описании спектров указывается сокращенно: с — синглет, д — дублет, т — триплет, к — квартет, м — мультиплет. Химические сдвиги протонов приводятся в шкале δ , например: δ 5.24 м (2H). Химические сдвиги ядер ^{13}C , ^{31}P и другие приводятся в соответствии с рекомендациями ИЮПАК (сдвиг в слабое поле со знаком +, в сильное — со знаком -), например: δ_{C} 115 м. д., δ_{P} — 24 м. д.

г) Масс-спектры приводятся в виде числовых величин m/z и относительных интенсивностей ионного тока.

д) Данные рентгеноструктурного анализа представляются в виде рисунков и таблиц. Рекомендуется приводить лишь данные для части молекулы, представляющей интерес в связи с химическим исследованием.

13. Физические константы, спектральные и аналитические характеристики, а также выходы синтезированных веществ следует обобщать в таблицах. Для отдельных соединений эти данные приводятся в «Экспериментальной части» по следующей форме: «Получают 2.7 г (44%) соединения V, т. кип. $142^\circ/3$ мм; d_4^{20} 1,5126; d_4^{20} 0,8534. R_f 0,41 (спирт-эфир, 5:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=N), 3200—3400 (O—H). УФ спектр (спирт), λ_{max} , нм (lg ϵ): 250 (2, 8). Спектр ПМР (CD_3OD), δ , м. д.: 7,35 д (1H, CH=N, $J=6,7$), 6,3 м (1H, CH=C), 4,1 с (2H, Ar, CH_2N). Найдено, %: С 77,38; Н 8,81; N 6,45; ОН 8,8. М 199. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$. Вычислено, %: С 77,25; Н 9,00; N 6,35; ОН 8,8; М 195. Пикрат, т. пл. 149° (этанол-эфир). Найдено, %: N 12,80. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: N 12,55.

В брутто-формулах на первом месте приводится углерод, на втором—водород; символы остальных элементов располагаются в алфавитном порядке. Брутто-формулы гидроксидов, пирикатов и аналогичных аддуктов записываются в виде $C_6H_5N \cdot HCl$; $C_6H_5N \cdot C_6H_5N$ и т. д.

В экспериментальной части для приводимых спектров указываются марка прибора, растворитель, концентрация вещества, интервал измерения. Для ИК спектров, кроме того, указывается толщина слоя и призма. В случае различной толщины слоя для разных участков спектра это отмечается на спектрограмме.

Газожидкостные хроматограммы (ГЖХ) приводятся в исключительных случаях. Тонкослойные хроматограммы (ТСХ) не приводятся. Для ГЖХ указывается марка прибора (и детектор) и условия съемки (температура, длина и диаметр колонки, стационарная фаза, твердый инертный носитель, содержание стационарной фазы в процентах от твердого носителя, газ-носитель), для ТСХ-адсорбент, элюент, проявитель.

14. Размерность единицы дается в соответствии с международной системой единиц СИ: г, кг, мг; см, мкм (микрометр, микрон); нм (нанометр, миллимикрон), мк (микометр), Å (ангстрем); с (секунда), мин, ч (час); Гц (герц), МГц (мегагерц); Э (эрг), Гс (гаусс), В (вольт), эВ (электронвольт), А (ампер), Ом, Па (паскаль), МПа (мегапаскаль), ГПа (гектапаскаль), Дж (джоуль), К (кельвин), °С (градус Цельсия).

Используются следующие сокращения: моль, г-экв, г-экв, н (нормальный), г/см³, г/л, г-экв/л, М (молекулярная масса).

Можно применять в формулах следующие условные обозначения: алкил—Алк, арил—Аг, гетерил—Het, галоген—Hlg, CH_3 —Me, C_2H_5 —Et, C_3H_7 —Pr (*i*-Pr) C_4H_9 —Bu (соответственно: *s*-Bu, *i*-Bu, *t*-Bu), C_6H_5 —Ph, C_6H_5CO —Ac, мезитил—Ms, тозил—Ts.

15. Цитируемая литература должна быть пронумерована строго в порядке упоминания в тексте и приводится в квадратных скобках, например [15]. Все ссылки даются в оригинальном написании. Ссылаются на неопубликованные работы не разрешается (См. образец оформления списка литературы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Журналы—фамилии и инициалы всех авторов, сокращ. название журнала, год, том, номер, страница.
 - а) Шаврыгина О. А., Максим С. М.—Хим.—фарм. ж., 1970, т. 4, № 3, с. 24.
 - б) Bates H. A., Deng Ping Nan—J. Org. Chem., 1983, v. 48, № 24, p. 1163.
2. Книги—фамилии и инициалы всех авторов, полное название книги, место издания, издательство, год, страница, фамилии редакторов книг приводятся после их названий.
 - а) Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.—Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М., Мир, 1969, т. 2, с. 193.
 - б) Внутреннее вращение молекул/под ред. В. Дж. Орвилла-Томаса. М., Мир, 1977, с. 69.
 - в) Сборники—Мюллер Р. Л.—Химия твердого тела. Л., ЛГУ, 1965, с. 15.
3. Авторефераты диссертаций—фамилия, инициалы автора, название диссертации, степень, город, год, страница.

Айрапетян А. К.—Синтез и путь применения смешанных алилизодиануратов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1982, 23 л.
4. Патенты—с обязательной ссылкой на реферативный журнал или Chemical Abstracts. В ссылках на авторское свидетельство СССР необходимо указать публикацию в Бюллетене изобретений.
 - а Пат. 2697089 (1954), США/фамилии...—С. А., 1955, 14027.
 - б. Пат. 23129 (1962), ГДР/фамилии...—РЖХ, 1963, 4П 119П.
 - в. Авт. свид. 186486 (1966), СССР/Дегутис Ю. А., Барскаускас В. П.—Бюлл. изобр., 1966, № 19.

16. В случае возвращения автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в редакцию вместе с новым текстом. При задержке авторами статьи более чем из месяц без уважительной причины первоначальная дата поступления не сохраняется.

17. Не принятые к опубликованию статьи авторам не возвращаются.

18. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок типографии, никаких изменений в текст вносить не разрешается.

Напоминаем, что с 1 января 1980 года в СССР изъяты следующие ранее широко применявшиеся единицы; приводим таблицу соотношения этих единиц с единицами СИ:

$$1 \text{ А} = 10^{-10} \text{ м (точно)} = 0,1 \text{ нм (точно)};$$

$$1 \text{ мм вод. ст.} = 9,80665 \text{ Па (точно)};$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Па} = 1,33322 \text{ гПа};$$

$$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж (точно)};$$

$$1 \text{ кал (термохимическая)} = 4,1840 \text{ Дж};$$

$$1 \text{ Р (рентген)} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг (точно)} = 0,258 \text{ мКл/кг};$$

$$1 \text{ атм. (атмосфера физ.)} = 101,325 \text{ кПа};$$

$$1 \text{ литр-атмосфера (л. атм.)} = 101,325 \text{ Дж}.$$