

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՆՆԱԿԻ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուշյան, Հ. Գ. Բարսեղյան, Գ. Տ. Թադևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալթիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Ց. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 53.5+537.311+666.1127

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
РАСПЛАВЛЕННЫХ БОРАТНЫХ СТЕКОЛ

К. А. КОСТАНЯН и Е. А. ЕРЗНҚЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 12 VIII 1969

Исследована температурная зависимость электропроводности литиевых и калиевых боратных стекол в широком температурном интервале. Показано, что выше температуры стеклования зависимость логарифма удельной электропроводности от обратной абсолютной температуры представлена плавной кривой с выпуклостью в сторону высоких проводимостей. Предложено уравнение для расчета удельной электропроводности исследованных стекол в указанном интервале температур. Дано структурное объяснение наблюдаемому явлению.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылки 11.

Исследование электропроводности стекол в широком температурном интервале (от твердого до расплавленного состояния) позволяет получить косвенную информацию о структурных превращениях, происходящих в стекле в процессе его твердения.

Имеющиеся литературные данные, относящиеся главным образом к силикатным стеклам, показывают, что температурная зависимость электропроводности стекол в координатах $\lg \kappa - 1/T$ выражается вытянутой S-образной кривой с тремя прямолинейными участками, отвечающими твердому, высоковязкому (аномальная область температур) и расплавленному состояниям [1]. Вопрос о том, насколько указанная картина температурного хода является общей для кислородных стекол, требует дополнительных исследований с различными стеклообразующими окислами.

Известно, что зависимость электропроводности сравнительно простых боратных стекол от состава во многом сходна с силикатными. В то же время имеются значительные отличия, особенно по влиянию окислов двухвалентных металлов как в твердом, так и в расплавленном состояниях [2—6].

Настоящая работа посвящена исследованию температурной зависимости боратных стекол ($\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3$), составы которых приведены в [6].

На рисунке 1 показана зависимость $\lg \kappa$ от $1/T$ для нескольких боратных стекол от температур твердого состояния до расплавленного. Из приведенных графиков видно, что для рассматриваемых боратов зависимость $\lg \kappa - 1/T$ прямолинейна лишь в области твердого состояния. С переходом в аномальную область температур, вблизи T_g в боратных стеклах, как и в силикатных, наблюдается отклонение от

прямолинейного хода. Но, в отличие от силикатных, температурный ход электропроводности боратных стекол выше температур твердого состояния характеризуется отсутствием более или менее четко выраженных прямолинейных участков на графике $\lg \kappa - 1/T$ и представлен плавной кривой с выпуклостью в сторону высоких проводимостей. Для сравнения на рисунке 2 приведен график $\lg \kappa - 1/T$ для нескольких силикатных стекол, на котором видны четкие прямолинейные участки, соответствующие твердому, высоковязкому и расплавленному состояниям. Высокотемпературный изгиб в зависимости от состава этих стекол имеет место при $750-950^\circ$ и соответствует вязкостям приблизительно $10^{3,5} - 10^{4,5}$ пуаз.

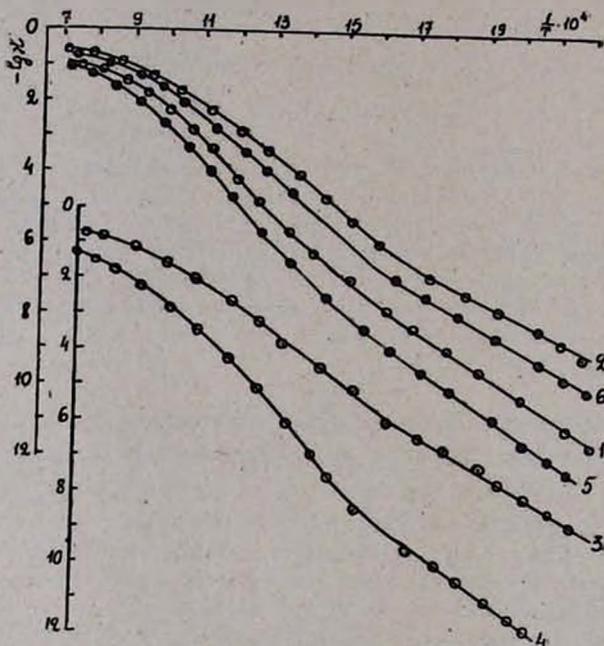


Рис. 1. Зависимость $\lg \kappa$ от $1/T$ литиевых и калиевых боратных стекол (в мол. %): 1— $10\text{Li}_2\text{O}-20\text{ZnO}-70\text{B}_2\text{O}_3$; 2— $20\text{Li}_2\text{O}-10\text{MgO}-70\text{B}_2\text{O}_3$; 3— $20\text{Li}_2\text{O}-20\text{ZnO}-60\text{B}_2\text{O}_3$; 4— $10\text{K}_2\text{O}-10\text{MgO}-80\text{B}_2\text{O}_3$; 5— $10\text{K}_2\text{O}-20\text{CdO}-70\text{B}_2\text{O}_3$; 6— $20\text{K}_2\text{O}-10\text{CaO}-70\text{B}_2\text{O}_3$.

Разделение графика $\lg \kappa - 1/T$ на температурные участки расплавленного и высоковязкого состояний для силикатных стекол является, как известно, чисто условным и исходит из симбатности температурных зависимостей вязкости и электропроводности кривых $\lg \eta - 1/T$ и $\lg \kappa - 1/T$ для некоторых натрий-кальций-магний-алюмо-силикатных стекол [7]. Следует полагать, что эта закономерность в общих чертах присуща большинству силикатных стекол.

Полученные нами данные (рис. 1) говорят о том, что указанная закономерность температурной зависимости электропроводности для боратных стекол не соблюдается. Изгиб кривой $\lg \kappa - 1/T$ для борат-

ных стекол происходит в сравнительно широком интервале температур — от 650 до 750°, когда вязкость их меньше 10^3 пуаз.

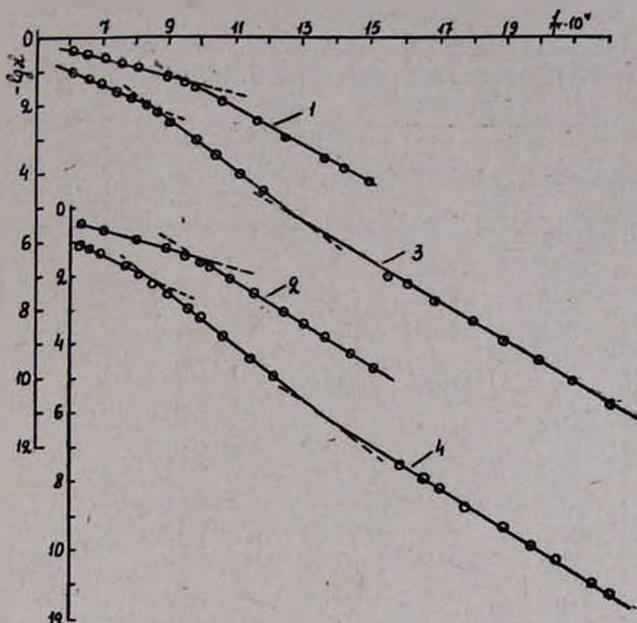


Рис. 2. Зависимость $\lg \kappa$ от $1/T$ калиевых силикатных стекол (в мол. %): 1 — $25K_2O-12CaO-63SiO_2$; 2 — $25K_2O-18CaO-57SiO_2$; 3 — $12K_2O-12BaO-76SiO_2$; 4 — $12K_2O-18BaO-70SiO_2$.

Из вышеизложенного становится ясным, что проводимость расплавленных боратов не подчиняется уравнению простой экспоненты. В свете результатов настоящей работы необходимо уточнить полученные в некоторых ранних исследованиях данные о подчинении проводимости боратных стекол простому экспоненциальному уравнению. Например, для щелочно-боратных расплавов это подчинение является, по-видимому, результатом сравнительно короткого температурного интервала, в котором производилось измерение электропроводности.

Температурную зависимость электропроводности стекол $M_2O-MO-V_2O_5$ выше температур твердого состояния можно выразить уравнением

$$\lg \kappa = a + bT + cT^2,$$

где a , b и c — постоянные.

В таблице приведены значения постоянных уравнения и температурный интервал, в котором они оказались справедливыми. Максимальное отклонение расчетных значений удельной электропроводности от экспериментальных не превышает 4%.

Ранее указанное уравнение применялось для выражения температурной зависимости электропроводности силикатных стекол в рас-

плавленном состоянии [7, 8], а также в температурном интервале расплавленного и высоковязкого состояний одновременно [9].

Таблица

Значения постоянных уравнения и отклонения между экспериментальными и расчетными данными для стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Стекла, №	$-a$	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^{-6}$	Отклонение $\lg \chi_{\text{расч.}}$ от $\lg \chi_{\text{эксп.}}$ %	Температурный интервал, °С
201	15,69	21,11	7,57	1,74	594—1106
248	24,68	34,30	12,38	1,47	587—1077
250	31,62	46,27	17,40	4,03	597—1087
253	14,36	20,27	7,46	2,87	597—1127
255	16,01	23,66	9,14	3,92	607—1099
259	10,58	14,63	5,33	2,25	607—1096
260	7,77	9,14	2,77	2,72	606—964
263	18,18	26,54	9,97	3,50	596—1103
216	19,12	25,68	9,22	1,43	591—1082
220	21,83	30,44	11,26	1,65	601—1041
224	23,99	32,14	11,28	2,79	620—1106
226	22,46	30,57	10,90	2,22	594—1112
231	20,53	30,58	11,80	3,65	612—1124
232	11,13	13,87	4,51	2,26	607—1127
236	11,91	16,33	5,88	1,04	620—1042
241	17,11	24,27	8,92	2,72	619—1051

Неподчинение температурной зависимости электропроводности боратных стекол уравнению простой экспоненты можно объяснить, вероятно, некоторым отличием связей В—О в боратах от связей Si—О в силикатах. В конечном итоге изменение борокислородной решетки с температурой должно отражаться на степени диссоциации электропроводящих ионов. В силикатных стеклах четырехвалентный и четырехкоординированный атом кремния образует прочные тетраэдры SiO_4 , в которых изменение природы связей как внутри тетраэдра Si—О, так и вне его О—М с температурой должно быть, по-видимому, несколько монотонным. В боратных же стеклах наряду с трехвалентными четырехкоординированными атомами бора, образующими тетраэдры BO_4 , существуют и трехвалентные трехкоординированные атомы бора. С переходом стекла в расплавленное состояние, благодаря переключению ионно-ковалентных связей В—О, устанавливается, вероятно, некоторое равновесие между атомами бора в тройной и четверной координации. Кроме того, образование пространственной квазирешетки в боратах и силикатах происходит по-разному: если в кремнекислородном тетраэдре все четыре связи Si—О в первом приближении можно считать одинаковыми, то в борокислородном

тетраэдре, благодаря четвертой (донорно-акцепторной) связи, являющейся связывающим звеном между отдельными борокислородными слоями, возникает некоторое напряжение между отдельными связями. При этом донорно-акцепторная связь между бором и кислородом энергетически более слабая и, по-видимому, является одним из структурно слабых узлов борокислородного каркаса.

Таким образом, можно предполагать, что изменение температуры в боратах связано с несколькими процессами структурных превращений, которые должны обусловить более сложную температурную зависимость электропроводности боратных стекол, по сравнению с силикатными.

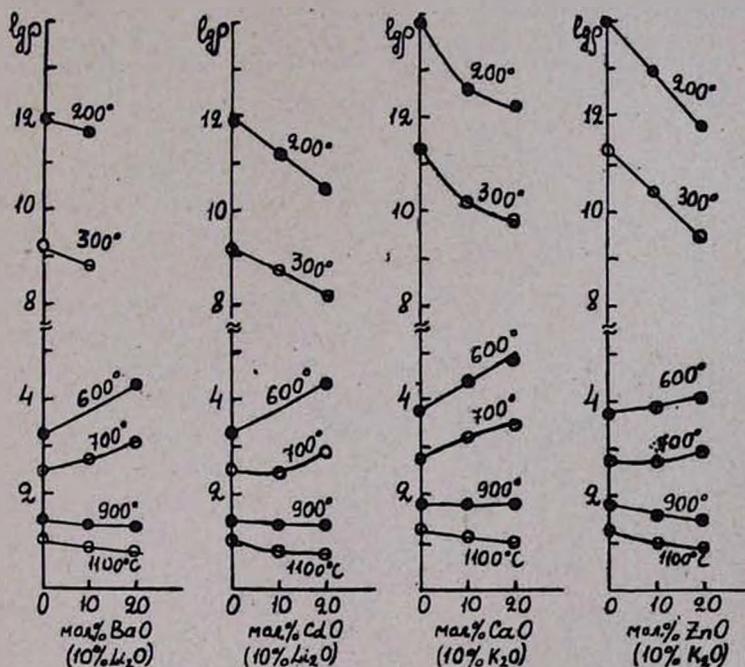


Рис. 3. Изотермы проводимости литневых и калиевых боратных стекол в зависимости от количества окисла двухвалентного металла при постоянном содержании щелочного окисла (в мол. %) в широком температурном интервале.

При рассмотрении зависимости проводимости щелочно-боратных стекол от состава в широком температурном интервале наблюдается любопытное явление, которое иллюстрируется на рисунке 3. Здесь приведены изотермы проводимости от твердого до расплавленного состояний при введении в щелочно-боратное стекло окислов двухвалентных металлов. Как видно из рисунка, высокотемпературные (900, 1100°) и низкотемпературные (200, 300°) изотермы имеют одинаковый ход, т. е. с увеличением содержания двухвалентного окисла (при постоянном мольном содержании щелочного окисла) происходит повышение проводимости. В области же средних температур (500—700°),

наоборот, ход изотерм показывает понижение проводимости. Такое, парадоксальное на первый взгляд, явление можно объяснить, если рассмотреть политермы $\lg \kappa - 1/T$ в широкой области температур — от твердого до расплавленного состояний. Эти политермы показаны на рисунке 4 (для ясности приводятся кривые $\lg \kappa - 1/T$ только для крайних двух стекол — без МО и с содержанием 20 мол. % МО). Здесь имеется двойное перекрещивание кривых — вблизи температуры стеклования и при более высоких температурах. Сравнение рисунков 3 и 4 объясняет причину аномального хода изотерм при средних температурах. Перекрещивание кривых $\lg \kappa - 1/T$ вблизи температуры стеклования наблюдалось и Мюллером при рассмотрении электропроводности натрийборатных стекол [10].

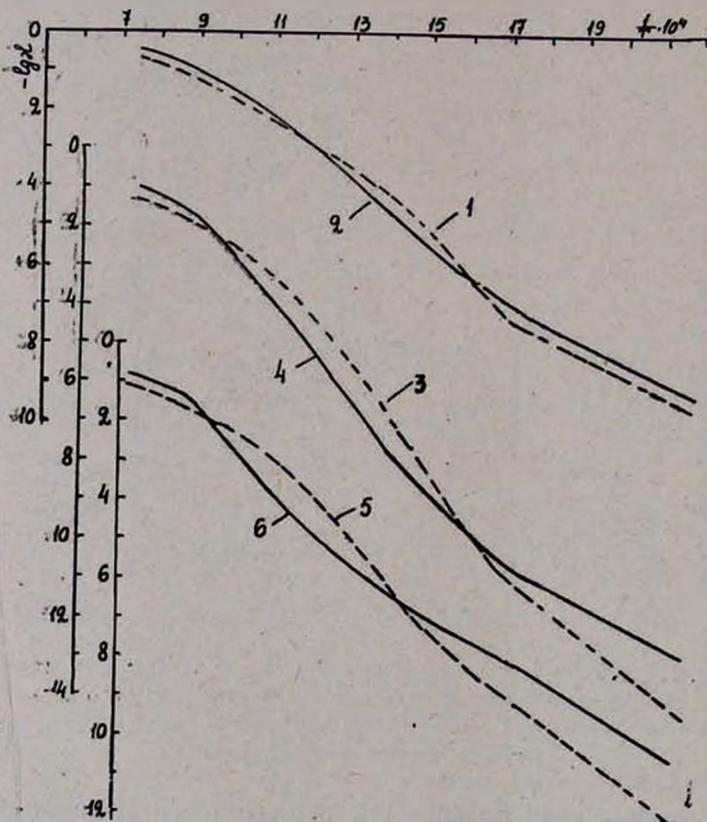
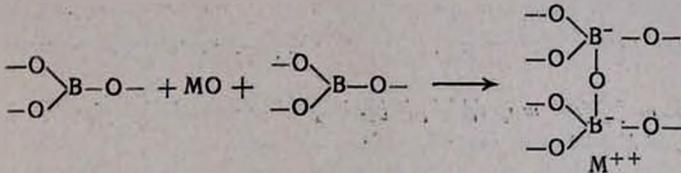


Рис. 4. Политермы $\lg \kappa - 1/T$ щелочно-боратных стекол составов (в мол. %): 1 — $20\text{K}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$; 2 — $20\text{K}_2\text{O}-20\text{CaO}-60\text{B}_2\text{O}_3$; 3 — $10\text{K}_2\text{O}-90\text{B}_2\text{O}_3$; 4 — $10\text{K}_2\text{O}-20\text{BaO}-70\text{B}_2\text{O}_3$; 5 — $10\text{Li}_2\text{O}-90\text{B}_2\text{O}_3$; 6 — $10\text{Li}_2\text{O}-20\text{CdO}-70\text{B}_2\text{O}_3$.

Перекрещивание кривых $\lg \kappa - 1/T$ при введении в боратное стекло некоторых окислов двухвалентных металлов в рассматриваемом случае происходит по двум причинам: 1) возрастания электропроводности боратного стекла вообще (и в расплавленном и в твердом состояниях), 2) повышения температуры стеклования.

На первый взгляд эти две причины являются взаимоисключающими. Однако, ввиду специфичной структуры боратных стекол, полученные результаты можно считать резонными. Аналогичная картина имеет место и при прибавлении щелочного окисла к борному ангидриду—возрастание проводимости благодаря увеличению концентрации носителей тока (щелочных ионов) и повышение температуры стеклования из-за образования пространственного борокислородного каркаса [11]. При этом в стеклах, содержащих окислы двухвалентных металлов, образование пространственного каркаса можно представить по следующей схеме:



Здесь происходит „сшивание“ двух плоских борокислородных треугольников и образуется пространственный каркас, в котором два тетраэдрически расположенных атома бора имеют отрицательный заряд; около них и располагается двухвалентный ион. В свою очередь двухвалентный ион может служить, по-видимому, связывающим звеном для двух таких тетраэдров благодаря лишнему заряду.

Таким образом, в образовании пространственной конфигурации борокислородов окислам двухвалентных металлов можно приписать двойную роль: создание пространственного борокислородного комплекса с переводом бора из тройной в четверную координацию и связывание отдельных частей этого комплекса посредством самих двухвалентных ионов. При этом характер возникновения связей в образовавшемся комплексе неодинаковый и определяется природой двухвалентного катиона.

**ՔՈՐԱՏԱՅԻՆ ՀԱՆՎԱԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ
ՉԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՄԱՆ ՄԱՍԻՆ**

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ե. Հ. ՆՐՁՆԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ուսումնասիրված է $\text{Li}_2\text{O} - \text{MO} - \text{B}_2\text{O}_3$ և $\text{K}_2\text{O} - \text{MO} - \text{B}_2\text{O}_3$ ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախումը լայն ինտերվալում: Բերված $\lg \chi - 1/T$ գրաֆիկները (նկ. 1) ցույց են տալիս, որ $\lg \chi$ կախումը $1/T$ -ից ուղղադիր է միայն կարծր վիճակի միջակայքում, իսկ T_g -ից բարձր ջերմաստիճաններում նա ներկայացված է սահուն կորով, կորն թարթվելու նով դեպի բարձր հաղորդականությունների կողմը և բնորոշվում է քիչ թէ շատ պարզ արտահայտված ուղղադիր մասերի բացակայությամբ: Բերված է

բորատային և սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականութիւն շերտաձև ստիճանային կախման համեմատութիւնը (նկ. 1 և 2);

Բորատային ապակիների էլեկտրահաղորդականութիւն շերտաձև ստիճանային կախման չարտահայտվելը պարզ է քսպոնենտի բանաձևով բացատրվում է նրանց կառուցվածքային առանձնահատկութիւններով:

Տարբեր քանակութեամբ MO պարունակող ալկալի բորատային ապակիների $lg \alpha - 1/T$ պոլիթերմերը լայն շերտաձև ստիճանային միջակայքում հատվում են երկու անգամ (նկ. 4): Այդ համապատասխանում է հաղորդականութիւն իզոթերմերի տարբեր ընթացքի բարձրացմանը՝ ցածր և բարձր շերտաձև ստիճանների դեպքում, և նվազումին՝ միջին շերտաձև ստիճանների դեպքում (նկ. 3): Երկարժեք իոնների դերը կայանում է տարածական բորաթթվածնային կոմպլեքս գոյացնելու և բորի ատոմների կոորդինացիան 3-ից 4-ը փոխադրելում:

Ուսումնասիրված ապակիների էլեկտրահաղորդականութիւնը T_g -ից բարձր շերտաձև ստիճաններում հաշվելու համար առաջադրված է բանաձև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян Е. А. Ерзникян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).
2. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла, Тр. ЛТИ им. Ленсовета, вып. 62, 1962.
3. Р. Л. Мюллер, Электропроводность стеклообразных веществ (сб. статей), Изд ЛГУ, 1968, стр. 105.
4. Е. К. Мазурин, К. С. Евстропьев, Изв. ВУЗ-ов СССР, Химия и хим. технология 10, 673 (1967).
5. К. А. Костанян, Е. А. Ерзникян, ДАН АрмССР, 43, 279 (1966); Е. А. Ерзникян К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 21, 759 (1968); К. А. Костанян, К. С. Саакян, Э. М. Аветисян, Сб. «Электрические свойства и строение стекла», Матер. к IV Совещанию по стеклообразному состоянию, Москва—Ленинград, 1964, стр. 39.
6. Е. А. Ерзникян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 22, 103 (1969).
7. К. А. Костанян, Докторская диссертация, ЛТИ, 1967.
8. W. Sutton, A. Silverman, J. Am. Cer. Soc., 7, 86 (1924).
9. Е. А. Ерзникян, К. А. Костанян, Сб. Стеклообразное состояние, V, вып. 1, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1970, стр. 199.
10. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 2428 (1955).
11. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 236 (1955).

УДК 542.952.2+547.538.141+547.571

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭФИРАТА ФТОРИСТОГО БОРА*

А. А. ДУРГАРЯН, А. С. ГРИГОРЯН, З. А. КИРАКОСЯН и Г. С. САРКИСЯН

Ереванский государственный университет
Институт физических исследований АН Армянской ССР

Поступило 17 IX 1969

Исследовано влияние растворителей и температуры на состав полученного под действием эфирата фтористого бора сополимера стирола с бензальдегидом. Найдено, что по своему влиянию растворители располагаются следующим образом: 1,2-дихлорэтан > бензол > гексан; влияние растворителя зависит от температуры. Полученные данные объясняются замещением (вытеснением) концевой единицы бензальдегида молекулами стирола, а также молекулами растворителя.

Рис. 5, табл. 4, библиографические ссылки 11.

До сих пор исследовано влияние растворителей на состав сополимера только для соединений, содержащих $C=C$ связи и отличающихся только заместителем. Между тем замечено, что, чем сильнее мономеры различаются по своей химической природе, тем отчетливее выражено вышеуказанное влияние [1, 2]. Следовательно, интересно было исследовать влияние растворителя на состав сополимера в случае резко отличающихся друг от друга мономеров, т. е. таких, у которых реакционный центр содержит атомы разных элементов. В указанном аспекте мы изучили влияние растворителей на примере сополимеризации стирола с бензальдегидом под действием эфирата фтористого бора [3]. Исследована также зависимость этого влияния от температуры.

Полученные данные

Вновь исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при $50 \pm 0,2$, а также при $23,5 \pm 0,2$ и $-10 \pm 1^\circ$ в массе. Составы сополимеров определены по содержанию углерода в сополимере, а также методом ИК спектроскопии. Для количественного анализа использованы полосы поглощения $-C-O-C$ группы при 1070 и фенольной группы при 1460 см^{-1} . Для определения количества мономеров в сополимере использована калибровочная прямая рисунка 1. Соотношение $\frac{m_2}{m_1}$ определено по содержанию углерода в сополимере. Ошибка

* XII-ое сообщение из серии „Гетероцепная сополимеризация“.

определения состава сополимера при использовании метода ИК спектроскопии составляет $\pm 0,02$ мол. доли, в случае же элементарного анализа углерода — $\pm 0,95$ мол. доли, а иногда выше.

На рисунке 2 приведены данные, полученные при проведении реакции в массе при 50, 23,5 и $-10 \pm 1^\circ$. Как видно из кривых, ниже $23,5^\circ$ зависимость состава сополимера от состава исходной смеси почти не меняется от температуры. Данные, полученные при 50° , не совпадают с ранее полученными [4]. Такое несовпадение, вероятно, вызвано тем, что в первых опытах ампулы с мономерами и катализатором охлаждали сухим льдом, запаивали, а потом нагревали. В последних опытах катализатор прибавляли так, чтобы сразу иметь температуру реакции.

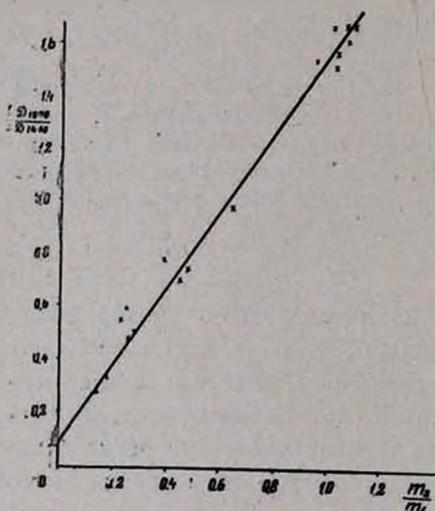


Рис. 1. Калибровочная кривая зависимости $\frac{D_{1070}}{D_{1460}}$ от отношения молей бензальдегида (M_2) к стиролу в сополимере $\left(\frac{m_2}{m_1}\right)$.

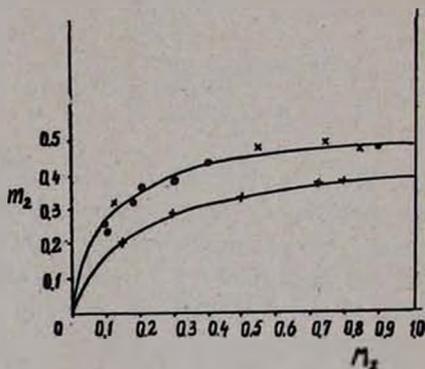


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации бензальдегида со стиролом под действием эфирата фтористого бора: + — $50 \pm 0,2$; × — $23,5 \pm 0,2$; ● — $-10 \pm 1^\circ$.

Исследована зависимость состава сополимера от количества растворителя: 1,2-дихлорэтана, бензола, гексана при 50 и $23,5^\circ$ (табл. 1—3). Как показывают данные рисунков 3 и 4, имеется прямолинейная зависимость между обратной концентрацией бензальдегида $\left(\frac{1}{[M_2]}\right)$ и отношением мольного количества стирола к бензальдегиду в сополимере $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$, а также между отношением концентрации растворителя к бензальдегиду и $\frac{m_1}{m_2}$ при постоянном соотношении мономеров в реакционной смеси.

Таблица 1

Зависимость состава сополимера бензальдегида со стиролом от концентрации этих мономеров в дихлорэтано при 50° (катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)

Мол. доля бензальдегида в исходной смеси	Сред. мол. доля бензальдегида в смеси мономеров	Концентрация бензальдегида, моль/л	$\frac{[P]}{[M_2]}$ сред.	Продолжительность реакции, мин	% превращения	% С в сополимере	m_2 по % С	$\frac{D_{1070}}{D_{1460}}$		m_2 по ИКС
								$\frac{m_1}{m_2}$ по ИКС	m_2 по ИКС	
0,306	0,355	1,54	3,85	50	36,8			0,28	7,7	0,11
0,306	0,375	1,07	7,5	50	38,8			0,206	12,5	0,07
0,305	0,375	0,82	11	50	39,0	91,30	0,06	0,17	20,0	0,05
						91,48				
0,456		1,72	4,55	20	10,0			0,325	6,3	0,14
0,585		2,14	3,66	50	10,0			0,315	6,3	0,14
0,186	0,2	0,67	11	20	20,0			0,224	9,7	0,09
								0,236		
0,510		1,9	3,9	15	2,5			0,41	4,8	0,17
								0,39		
0,735		4,15	1,26	80	2,7	89,7	0,2	0,58	2,9	0,25
						90,0	0,17	0,55		
0,735		3,04	2,54	95	2,7	90,98		0,31	6,6	0,13
						91,02				
0,75		3,9	1,46	30	1,5			0,48	3,6	0,22

Таблица 2

Зависимость состава сополимера бензальдегида со стиролом от концентрации этих мономеров в бензоле и в гексане при 50° (катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)

Мол. доля бензальдегида в исходной смеси	Сред. мол. доля бензальдегида в смеси мономеров	Концентрация бензальдегида, моль/л	$\frac{[P]}{[M_2]}$ сред.	Продолжительность реакции, часы	% превращения	% С в сополимере	По % С	$\frac{D_{1070}}{D_{1460}}$		m_2 по ИКС	
								$\frac{m_1}{m_2}$ по ИКС	$\frac{m_1}{m_2}$ по рас-чету		
0,32		1,74	2,7		2,3			0,61	3,0	3,61	0,25
								0,58			
0,307	0,32	1,18	6,1	1,2	18			0,37	5,2	5,2	0,17
0,29	0,31	0,82	9,5		22			0,28	7,8	7,9	0,11
0,61		3,28	1,58	1,2	8,0	89,58	0,2	0,695	2,5	2,5	0,29
						89,60		0,697			
0,61		2,24	3,0	1,2	0,8			0,64	2,6	3,2	0,76
								0,65			
0,61		1,68	4,6		3,7			0,43	4,6	4,1	0,18
								0,37			

В г е к с а н е

0,31		1,11	3,8	1,4	2,7			0,8	2,2	2,43	0,31
0,31		0,85	6,1	2,55	2,9			0,58	3,0		0,25
								0,57			
0,62		2,3	2,0	4,0	0,74			0,89	1,8	1,8	0,35
								0,90			
0,61		1,7	3,1	5,1	0,15			0,67	2,32		0,30
								0,78			

В ряду: 1,2-дихлорэтан, бензол и гексан влияние растворителя на состав сополимера уменьшается; в последнем случае оно почти равно нулю. Данные таблиц 1—3 показывают, что с понижением температуры при одинаковых концентрациях уменьшается влияние растворителя на состав сополимера.

Таблица 3

Зависимость состава сополимера бензальдегида со стиролом от концентрации этих мономеров в дихлорэтано и в бензоле при 23,5° (катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)

Мол. доля бензальдегида в исходной смеси	Сред. мол. доля бензальдегида в смеси мономеров	Концентрация бензальдегида, моль/л	$\frac{[P]}{[M_2]}$ сред.	Продолжительность реакции, часы	% превращения	% С в сополимере	m_2 по % С	$\frac{D_{1070}}{D_{1460}}$	$\frac{m_1}{m_2}$		m_2 по ИКС	
									по ИКС	по расчету		
0,3	0,32	2,0	2,1	1,0	6,0	88,6	0,3	1,07	1,45	1,8	0,404	
0,3		1,12	6,75	1,9	19,0			0,717	2,35	2,4	0,30	
0,75		4,75	0,89	2,0	3,5			0,712	1,11	1,22	1,2	0,445
0,75		2,87	2,63	3,0	1,5			1,38	1,12	1,45	1,44	0,406
0,44		1,7	4,6	2,3	15,0			1,06	0,85	1,9	1,9	0,345
0,69	2,6	3,05	2,0	11,0	1,0	0,96	1,6	1,52	0,38			
								0,97				

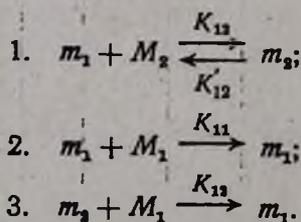
В бензоле

0,3	1,11	6,1	2,0	5,4		0,91	1,6	1,64	0,38
0,3	0,86	9,5	2,2	10,5		1,02			
0,608	2,27	3,03	2,4	2,7		0,94	1,7	1,74	0,37
0,605	1,74	4,65	3,2	0,78		1,31	1,2	1,22	0,45
						1,17	1,33	1,26	0,427

Обсуждение результатов

Влияние растворителя на активность мономеров обычно связывают с изменением диэлектрической постоянной среды [5], сольватацией активных центров растворителем [6]. Ввиду того, что в данном случае имеется прямолинейная зависимость между $\frac{[m_1]}{[m_2]}$ и $\frac{1}{[m_2]}$, возникает вопрос об обратимости реакции роста цепи с бензальдегидом. Если принять, что рост цепи с бензальдегидом обратим и бензальдегид не присоединяется к собственному иону, то рост цепи при сополимеризации со стиролом можно выразить следующей схемой:

Схема 1



Этой схеме соответствует следующее уравнение состава сополимера:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 S + \frac{r_1 \rho_{12}}{[M_2]}, \quad (1)$$

где

$$r = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad \rho_{12} = \frac{K'_{12}}{K_{21}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

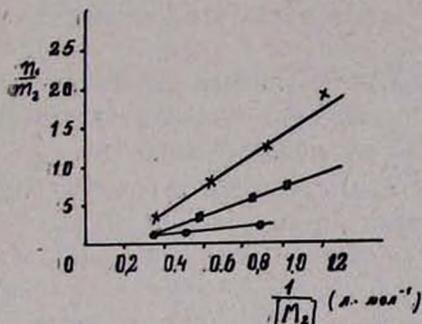


Рис. 3. Зависимость отношения молей стирола к бензальдегиду $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$ в сополимере от обратной концентрации бензальдегида в реакционной смеси при постоянном соотношении $\frac{[M_1]}{[M_2]}$.

Ниже приведены мольные доли бензальдегида в смеси мономеров, температура реакции и растворитель: X — 0,36, 50°, 1,2-дихлорэтан; ■ — 0,32, 50°, бензол; ● — 0,30, 23,5°, 1,2-дихлорэтан.

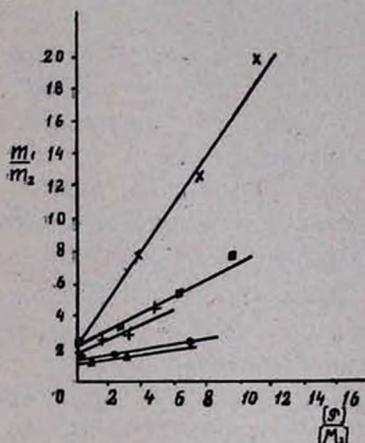


Рис. 4. Зависимость отношения молей стирола к бензальдегиду $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$ в сополимере от отношения молей растворителя к молям бензальдегида в реакционной смеси при постоянном их соотношении в смеси мономеров $\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)$. Ниже приведены мольные доли бензальдегида в смеси мономеров, температура реакции и растворитель: X — 0,36, 50°, 1,2-дихлорэтан; ■ — 0,32, 50°, бензол; + — 0,61, 50°, бензол; ● — 0,30, 23,5°, 1,2-дихлорэтан; ▲ — 0,75, 23,5°, 1,2-дихлорэтан.

Как видно из уравнения (1), при постоянном соотношении $S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$, $\frac{1}{[M_2]}$ против $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} \approx \frac{m_1}{m_2}$ для малых процентов превращений дает прямую линию, тангенс угла наклона которой является $r_1 \rho_{12}$. Зная $r_1 \rho_{12}$, можно, используя другие данные, определить r_1 . Как показали расчеты, уравнение (1) действительно описывает зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при 50° в массе, когда $r_1 = 0,013$, а $r_1 \rho_{12} = 4,36$. Согласно уравнению (1), при разбавлении

раствора и $S = \text{const} \frac{m_1}{m_2}$ будет увеличиваться независимо от растворителя, однако в гексане $\frac{m_1}{m_2}$ почти не изменяется при уменьшении $[M_2]$, а в дихлорэтаноле и бензоле с уменьшением $[M_2]$ $\frac{m_1}{m_2}$ увеличивается. Когда по тангенсу угла наклона определяется $r_{1\rho_{12}}$, затем с использованием других данных определяется r_1 , значение последнего получается отрицательным.

Таким образом, несмотря на то, что имеются некоторые закономерности, соответствующие закономерностям обратимости реакции роста цепи при сополимеризации, все данные невозможно описать этим уравнением.

Как показывают данные таблиц 1—3, влияние диэлектрических постоянных растворителей на состав сополимера весьма незначительно и по сравнению с другими факторами им можно пренебречь.

Диэлектрическая постоянная стирола при 25° равна 2,43, бензальдегида — 17,8. С изменением состава смеси мономеров диэлектрическая постоянная будет изменяться сильнее, чем при прибавлении использованных нами растворителей. В случае влияния диэлектрической постоянной (ϵ) на состав сополимера нужно было ожидать аналогичного влияния бензола ($\epsilon = 2,284$) и гексана ($\epsilon = 1,89$), а также различия во влиянии бензола и дихлорэтанола ($\epsilon = 10,36$). В действительности, влияние бензола только в 3 раза уступает влиянию 1,2-дихлорэтанола и сильно отличается от влияния гексана. Если в 1,2-дихлорэтаноле два хлора функционируют самостоятельно, тогда его активность только в 1,6 раза будет больше активности бензола. Дихлорэтан при низких содержаниях бензальдегида, вероятно, увеличивает ϵ среды; при высоких же его содержаниях ϵ будет уменьшаться. В случае применения бензола ϵ всегда будет уменьшаться. Несмотря на это, различие их влияния на состав сополимера всегда по закону одинаковое. В этих рассуждениях с некоторой приближенностью принимается, что диэлектрическая постоянная среды находится в линейной зависимости от компонентов смеси.

В некоторых случаях возможны очень сильные взаимодействия между растущим активным центром и растворителем. Тогда растворитель можно рассматривать в качестве участника актов роста цепи без вхождения его в полимерную цепь [7].

Один из путей влияния растворителя на состав сополимера — изменение в результате сольватации растущей цепи константы скорости реакции активных центров с мономерами. Такое влияние в данном случае не имеет большого значения, так как соответствующее уравнение [7]

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r_1' S + 1)(r_1 S + 1 + r_2 S_1)}{1 + r_2 S_1 + r_1' S}, \quad (2)$$

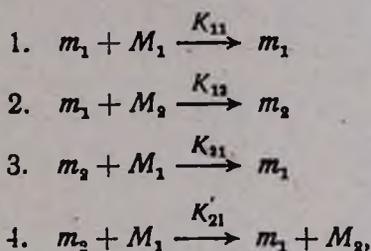
где

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}, \quad r_1' = \frac{K_{31}}{K_{32}}, \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}; \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]}$$

не может описать полученные данные.

Данные сополимеризации, полученные при 50° в массе, можно объяснить, как и в случае нитрил-эпоксидной сополимеризации [8], замещением бензальдегидных единиц в конце растущей цепи молекулами стирола, т. е. можно принять следующую схему реакции роста цепи:

С х е м а 2



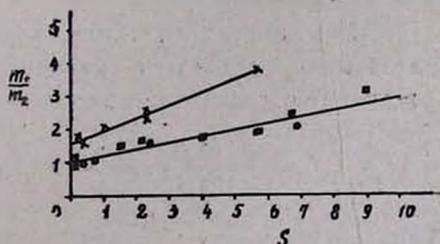
которой соответствует следующее уравнение состава сополимера [9]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = 1 + C + (1 + C)r_1 S, \quad (3)$$

где

$$C = \frac{K_{21}'}{K_{21}}; \quad r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

Рис. 5. Зависимость отношения молей стирола к бензальдегиду в сополимере $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$ от отношения в смеси мономеров при сополимеризации в массе под действием эфирата фтористого бора: \times — при 50°; \bullet — 23,5°; \blacksquare — -10°.



Из уравнения (3) следует, что зависимость $\frac{m_1}{m_2} - S$ дает прямую линию, тангенс угла наклона которой будет равен $(1 + C)r_1$, а отрезок, отсекаемый от координаты $\frac{m_1}{m_2}$, будет равен $1 + C$.

Данные в соответствующих координатах приведены на рисунке 5. Действительно, имеется прямолинейная зависимость между $\frac{m_1}{m_2}$ и S .

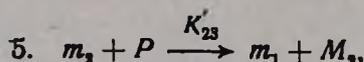
и из этих прямых определены константы для разных температур, которые приведены в таблице 4. Как видно из данных этой таблицы, изменение значений r_1 в зависимости от температуры не выходит за пределы ошибок измерения, а C сильно изменяется и уже при 23,5° практически равно нулю.

Таблица 4

Константы сополимеризации, рассчитанные по уравнению (4) по данным сополимеризации бензальдагида со стиролом под действием эфирата фтористого бора в приведенных растворителях

Температура, °C	Растворитель	r_1 $\left(\frac{K_{11}}{K_{12}}\right)$	C_1 $\left(\frac{K_{21}}{K_{11}}\right)$	C'_1 $\left(\frac{K_{22}}{K_{21}}\right)$	$r_1 C'_1$
50	1,2-ДХЭ	0,267	0,55	5,8	1,50
23,5	1,2-ДХЭ	0,2	0,0	0,7	0,14
50	Бензол	0,267	0,55	1,8	0,46
23,5	Бензол	0,2	0,0	0,14	0,028
50	Гексан	0,267	0,55	0,00	0,00
50	—	0,267	0,55	—	—
23,5	—	0,2	0,0	—	—
-10	—	0,2	0,0	—	—

Если имеет место замещение бензальдегидных концевых групп молекулами стирола, можно ожидать аналогичные действия растворителей на состав с близкой нуклеофильностью и тогда к схеме 2 прибавляется реакция 5.



где P — растворитель.

Если принять, что растворитель существенно не влияет на относительную активность мономеров, в последнем случае получается следующее уравнение состава сополимера [7]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = 1 + C + (1 + C)r_1S + r_1C'_1S_1, \quad (4)$$

где

$$C = \frac{K'_{21}}{K_{21}}; \quad r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad C'_1 = \frac{K'_{23}}{K_{11}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}; \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]}.$$

Как видно из уравнения (4), при $S = \text{const}$, $S_1 = \frac{[P]}{[M_2]} - \frac{m_1}{m_2}$ дает прямую линию, тангенс угла наклона которой равен $r_1 C'_1$, а отрезок отсекаемый от координаты $\frac{m_1}{m_2}$ равен $1 \pm C + (1 + C)r_1S$. Из рисунка

4 видно, что зависимость $\frac{m_1}{m_2} - S_1$, действительно, выражается прямой линией. Из этих прямых определены $r_1 C_1'$, а остальные константы определены из данных, полученных при сополимеризации бензальдегида со стиролом при соответствующих температурах в массе (табл. 4).

Согласно константам таблицы 4 и на основании уравнения (3), на рисунке 2 приведены расчетные кривые и сопоставлены с экспериментальными данными. В таблицах 1—3 экспериментальные значения $\frac{m_1}{m_2}$ сопоставлены со значениями $\frac{m_1}{m_2}$, рассчитанными с использованием уравнения (4) и констант таблицы 4. Из приведенных констант вытекает, что растворители располагаются согласно их активности в отношении замещения бензальдегидных единиц в ряд: 1,2-дихлорэтан > бензол > гексан.

Стирол в качестве замещающего агента уступает бензолу почти в 3 раза, что, по-видимому, связано с тем, что стирол реагирует с бензальдегидным активным центром двойным образом, т. е. присоединяется к концу растущей цепи с бензальдегидной единицей и замещает ее.

Как видно из таблицы 4, значения C и C_1' очень сильно зависят от температуры, что указывает на то, что энергия активации реакций 5 и 4 схемы 2 больше энергии активации реакции 3. Так как

$$C_1' = \frac{K'_{23}}{K_{21}} = \frac{A'_{23}}{A_{21}} e^{-\frac{(E'_{23} - E_{21})}{RT}},$$

$$C = \frac{A'_{21}}{A_{21}} e^{-\frac{(E'_{21} - E_{21})}{RT}}.$$

Расчеты с использованием данных для двух температур дают в случае 1,2-дихлорэтана $(E'_{23} - E_{21}) = 15,8$ ккал/моль, $\frac{A'_{23}}{A_{21}} = 1,3 \cdot 10^{11}$, в случае бензола $-(E'_{23} - E_{21}) = 18,0$ ккал/моль, $\frac{A'_{23}}{A_{21}} = 2,7 \cdot 10^{12}$.

Полученные приближенные разницы значений энергии активации нам кажутся не вызывающими возражений, однако значения предэкспонентного множителя дают основание задуматься. Большая энергия активации реакции замещения указывает на то, что происходит разрыв довольно устойчивой связи (вероятно оксониевой) и вновь образованная связь, по-видимому, будет иметь энергию того же порядка. В случае растворителя бензола, вероятно, образуются π или σ комплексы [10], а при 1,2-дихлорэтано — хлорониевые соединения [11]. С гексаном образование таких соединений невозможно и его влияние на состав сополимера практически равно нулю.

Экспериментальная часть

Стирол очищен обычным способом, высушен сульфатом кальция и перегнан в вакууме в атмосфере азота.

Бензальдегид марки „ч. д. а.“ перегнан в атмосфере азота в вакууме, высушен над сульфатом кальция и перед употреблением перегнан в вакууме в атмосфере азота. Бензол и гексан промыты серной кислотой, раствором соды, затем дистиллированной водой, высушены хлористым кальцием и перегнаны над пятиокисью фосфора.

1,2-Дихлорэтан промыт несколько раз разбавленным раствором едкого кали, водой, высушен хлористым кальцием, перегнан над пятиокисью фосфора. Реакции проводили в ампулах, предварительно наполненных азотом; мономеры и растворитель прибавлялись в токе азота шприцом. Использованы свежеперегнанные мономеры и растворитель. Катализатор прибавлялся при температуре реакции.

Сополимеры переосаждались 3 раза из бензольных растворов метанолом, высушивались в вакуум-сушильном шкафу под остаточным давлением 15 мм и при температуре 50—70°.

ИК спектры поглощения сополимеров сняты из пленки на пластинке КВг в 2-лучевом спектрометре ИКС-14А. Количественный анализ выполнен методом внутреннего стандарта, в качестве которого служила полоса поглощения при 1460 см⁻¹.

ԶԻՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ Ե ԼՈՒՄԻՉԻ ԱԶԴԻՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՈՐՖՏՈՐԻԴԻ ԵԹԵՐԱՍԻ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԲԵՆԶԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԵՏ ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Զ. Ա. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ Ե Գ. Ս. ՍԱՐԿԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 50 ± 0,2, 23,5 ± 0,2 և -10 ± 1°-ում բորֆտորիդի եթերատ կատալիզատորի ներկայությամբ ստացված բենզալդեհիդ-ստիրոլ զուգի համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախումը մոնոմերների ելալին խառնուրդից:

Ուսումնասիրված է 1,2-դիքլորէթանի, բենզոլի և հեքսանի ազդեցությամբ համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա 50°-ում, նաև 1,2-դիքլորէթանի և բենզոլի ազդեցությամբ 23,5°-ում:

Համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախումը ելալին խառնուրդի բաղադրությունից և լուծիչից նկարագրվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + C_1 + (1 + C_1)r_1S + r_1C_1S_1,$$

որտեղ

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad C_1 = \frac{K'_{21}}{K_{21}}; \quad C'_1 = \frac{K'_{23}}{K_{21}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}; \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]}.$$

K'_{21} և K'_{23} — աճող շղթայի ծայրերին բենզալդեհիդային միավորի ստիբուլի և լուծիչի մոլեկուլներով տեղակալման ռեակցիաների արագութիւնների հաստատուններն են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. G. Overberger, V. G. Kamath, J. Am. Chem. Soc., 85, 446 (1963).
2. I. Imanishi, T. Higashimura, S. Okamura, J. Pol. Sci., 3A, 2455 (1965).
3. А. А. Дургарян, А. Азумян, Высокомол. соед., 11, 1755 (1963).
4. А. А. Дургарян, А. Азумян, А. С. Григорян, Высокомол. соед., 7, 483 (1968).
5. B. D. Phyllps, T. L. Hanlo, A. V. Tobolsky, J. Pol. Sci., 2A, 4231 (1964).
6. C. G. Overberger, T. M. Charpan, T. Wojnarowski, J. Pol. Sci., 3A, 2865 (1965).
7. А. А. Дургарян, Арм. хим. ж. (в печати).
8. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомол. соед., 9A, 114 (1967).
9. А. А. Дургарян, Высокомол. соед., 9A, 2335 (1967).
10. К. Т. Коган, А. Стейнвизер, Р. В. Тафт, Современные проблемы физической органической химии, Изд. «Мир», Москва, 1967, стр. 448.
11. A. G. Davies, E. C. Vaughan, J. Chem. Soc., 1961, 1711.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+543.544+546.73

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЦИТРАТНОГО,
ОКСАЛАТНОГО И ТАРТРАТНОГО КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА
МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

З. З. ТЕРМЕНДЖЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 VII 1969

Изучена сравнительная устойчивость тартратных, цитратных и оксалатных комплексов вольфрама методом сорбции вольфрама (VI) на сильноокислотном катионите КУ-2 в водородной форме в присутствии и отсутствии лимонной, винной и щавелевой кислот.

По убывающей устойчивости комплексы вольфрама располагаются в следующий ряд: виннокислый — щавелевокислый — лимоннокислый.

Рис. 3, библиографические ссылки 7.

Ранее метод определения сравнительной устойчивости комплексных соединений [1] был использован для определения сравнительной устойчивости тартратного, цитратного и оксалатного комплексов молибдена [2] и ванадия [3].

Для исследования процесса комплексообразования ионообменным методом применялся сильноокислотный монофункциональный катионит полимеризационного типа КУ-2.

Предварительная очистка катионита (фракция 0,25—0,50 мм) от железа осуществлялась в делительной воронке многократной обработкой 2 н раствором соляной кислоты (проба на SCN^-) с последующим промыванием его водой до нейтральной реакции.

Раствор вольфрамата натрия готовился по методике, описанной в [4]. Он содержал 2 мг/мл вольфрама. Мольные растворы лигандов лимонной, винной и щавелевой кислот готовились по точной навеске.

Для предварительного определения оптимальных условий сорбции вольфрама на катионите КУ-2 были поставлены опыты по исследованию процесса сорбции в статических условиях как в присутствии, так и в отсутствии выбранных нами лигандов при различной кислотности исследуемого раствора. К 1,0 г воздушно-сухого катионита в Н-форме добавляли около 25 мл дистиллированной воды и оставлял

до набухания смолы. После декантации воды к набухшей смоле добавляли 25 мл раствора соляной кислоты, содержащей 1000 мкг вольфрама. Раствор встряхивали около часа для установления сорбционного равновесия, после чего в аликвотной части раствора определяли количество непоглощенного вольфрама.

В зависимости от кислотности растворов и присутствия соответствующих лигандов вольфрам может находиться как в катионной, так и в анионной формах.

Как видно из рисунка 1, в слабокислой среде на катионите КУ-2 в Н-форме вольфрам сорбируется хорошо. Максимальная сорбция наблюдается при $\text{pH} = 2-3$. При концентрации же раствора соляной кислоты 0,5 и сорбция его уменьшается.

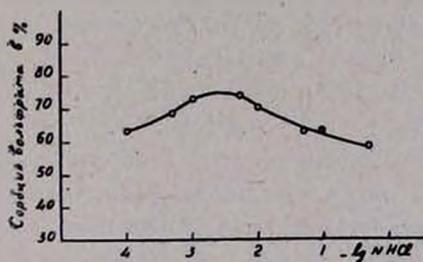


Рис. 1. Зависимость сорбции вольфрама (VI) от концентрации раствора соляной кислоты в статических условиях на КУ-2 в Н-форме.

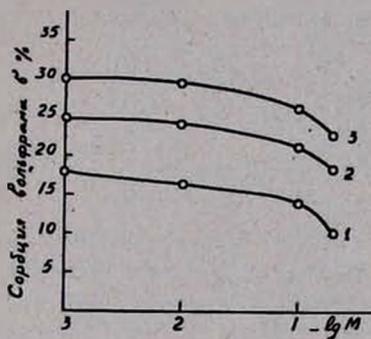
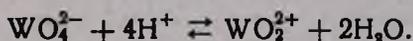


Рис. 2. Зависимость сорбции вольфрама (VI) от концентрации лигандов: 1 — винная кислота; 2 — щавелевая кислота; 3 — лимонная кислота.

Сорбция в этих условиях объясняется смещением равновесия в сторону образования вольфрамовых катионов WO_2^{2+} [5]:



Исследование сорбции вольфрама в динамических условиях (анализ элюатов) показало, что 2 мг вольфрама количественно поглощаются катионитом КУ-2 в Н-форме (размер колонки 1×50 см).

В следующих сериях опытов исследовалось влияние присутствия лимонной, винной и щавелевой кислот на сорбцию вольфрама катионитом КУ-2 в статических условиях (рис. 2).

Как показывают данные рисунка 2, свыше 18% взятого вольфрама поглощается катионитом в Н-форме из 0,001 М растворов указанных лигандов ($\text{pH} = 2,0-3,0$). Повышение концентрации последних приводит к уменьшению сорбции вольфрама вследствие перехода катиона вольфрама в соответствующий анионный комплекс.

Для определения относительной прочности этих комплексных соединений через колонку (1×50 см) с катионитом со скоростью 1 мл/мин пропускали дистиллированную воду, подкисленную до pH=2,1*, затем 25 мл исследуемого раствора такой же кислотности, содержащего 2 мг вольфрама. Фильтрат собирали в мерную колбу емкостью 25 мл. Смолу с поглощенным вольфрамом промывали по-

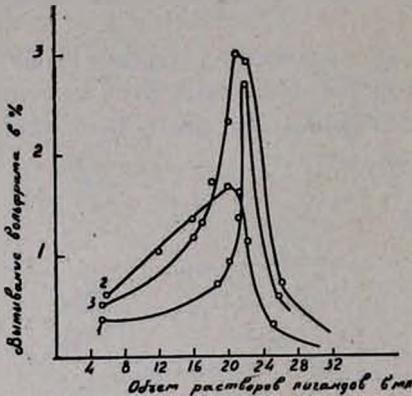


Рис. 3. Зависимость вымывания вольфрама (VI) от объемов растворов лигандов: 1—лимонная кислота; 2—винная кислота; 3—щавелевая кислота.

в ряд: виннокислый—щавелевокислый—лимоннокислый, что находится в полном согласии с данными работы [7], авторы которой для аналогичного исследования использовали спектрофотометрический метод.

следовательно 0,01 М растворами лимонной, винной и щавелевой кислот. Фильтраты собирали по 10 мл и в каждой пробе определяли количество перешедшего в раствор вольфрама, фотометрически роданидным методом [6].

При отборе промывных фракций точки максимума вымывания в случае трех лигандов совпадали.

Для дифференцирования в дальнейших опытах фракции были собраны по 1 мл (рис. 3).

Данные рисунка 3 показывают, что по убывающей устойчивости соответствующие комплексные соединения вольфрама располагаются

ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՅԻՆԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

III. ՎՈՂՅՐԱՄԻ ԿԻՏՐՈՆԱԹՔՎԱՅԻՆ, ԹՐԹԵԶԿԱԹՔՎԱՅԻՆ ԵՎ ԳԻՆԵԹՔՎԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ շԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԿԱՑՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ձ. Ձ. ՏԵՐՄԵՆԺՅԱՆ Ե Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Վ

Ուսումնասիրել ենք վոլֆրամի սորբցիան КУ-2 ուժեղ թթվային կատիոնափոխանակիչով կիտրոնաթթվի, գինեթթվի և թրթնջկաթթվի ներկայությամբ և բացակայությամբ, ստատիկ պայմաններում:

Ելնելով իոնափոխանակային քրոմատագրաֆիայի եղանակով սորբցիայի արժեքներին և լվացման կորերի առավելագույնների դիրքին, որոշվել է վոլֆրամի կիտրոնաթթվային, գինեթթվային և թրթնջկաթթվային կոմպլեքս միացությունների համեմատական կայունությունը:

* Для приведения смолы к рабочей кислотности.

Ըստ կալույնութիան նվազման հաստատվել է վոլֆրամի կոմպլեքս միացությունների հետևյալ հաջորդականությունը՝ գինեթթվալին—թրթնջկաթթվալին—կիտրոնաթթվալին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Сенявин, Л. И. Тихонова, ЖНХ, 1, 2772 (1956).
2. Д. С. Гайбакян, Э. З. Терменджян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 23, 22 (1970).
3. Д. С. Гайбакян, Э. З. Терменджян, Арм. хим. ж., 23, 22 (1970).
4. П. П. Коростелев, Приготовление растворов для химико-аналитических работ, Москва, 1964, стр. 248.
5. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, Тр. ком. по аналит. хим., Изд. АН СССР, Москва, 7 (10), 64 (1956).
6. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ, Москва 1935, стр. 598.
7. М. В. Пятницкий, Л. Ф. Кравцова, Укр. хим. ж., 34, 706 (1968).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

LXVIII. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ
 СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 1-АЛКОКСИ-2-БРОМЭТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Р. Б. МИНАСЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 23 VI 1969

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа 1-бутоксигруппы 2-бромэтильную группу, подвергаются реакции перегруппировки-расщепления с образованием в качестве безазотистых продуктов, исключительно сложных эфиров ненасыщенных карбоновых кислот. Установлена возможность нуклеофильного замещения или гидратации α -алкоксивинильной группы в четвертичных аммониевых солях в воднощелочной среде.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

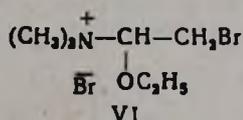
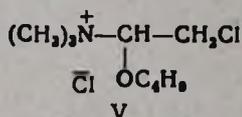
Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа 1-этоксигруппы 2-бромэтильную группу, под действием водной щелочи подвергаются сначала дегидробромированию, а затем реакции перегруппировки-расщепления с образованием сложных эфиров или продуктов их гидролиза — свободных кислот [1].

В настоящей работе установлено, что замена этоксиальной группы на буюксиальную полностью подавляет щелочной гидролиз, приводя к образованию исключительно сложных эфиров ненасыщенных карбоновых кислот. Так, при воднощелочном расщеплении бромистого диметилаллил(1-бутоксигруппы 2-бромэтил)аммония (I) в качестве единственного безазотистого продукта реакции перегруппировки-расщепления был получен буютиловый эфир буютен-3-карбоновой кислоты (64%).

Аналогично, взаимодействие со щелочью бромистых солей диметилметаллил(1-бутоксигруппы 2-бромэтил)- и диметил- α -метилкротил(1-бутоксигруппы 2-бромэтил)аммония привело к образованию буютиловых эфиров 3-метилбуютен-3-карбоновой (59%) и 2-метилпентен-3-карбоновой (63%) кислот:

Исходные соединения	Ионный галогид, % (N, %)		Продукты расщепления
	най- дено	вычис- лено	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \quad \text{I}$	24,05 (4,52)	23,19 (4,05)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \quad \text{II}$	22,83 (4,43)	22,16 (3,87)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$
$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \quad \text{III}$	*	*	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{NCH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \quad \text{IV}$	25,50 (4,65)	25,08 (4,38)	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ CH_3COOH
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \\ \\ \text{NCH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \quad \text{V}$	16,31 (6,68)	15,43 (6,08)	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ CH_3COOH
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{NCH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \quad \text{VI}$	(5,13)	(4,81)	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ CH_3COOH

Сходные результаты были получены и при расщеплении соли V:



Расщепление же соли VI привело к образованию триметиламина (52%), диметиламина (6%) и уксусной кислоты (50%).

Результаты расщепления всех изученных солей приведены в таблице.

Отметим, что расщепление гидроокиси триметил(1-этоксивинил)аммония исследовалось Аренсом с сотрудниками [2]. По утверждению авторов, в результате реакции ими были получены триметиламин, гид-

Таблица

Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %				Колич. образ. Бг, г-ион/г-моль соли
					С		Н		
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	
71,8									
5,2									0,87
6,0	115—117/680	$C_9H_{12}O_2$		1,4001					
63,6	75—77/15	$C_9H_{10}O_2$	0,8818	1,4248	68,95	69,23	10,31	10,25	
73,8									
17,9									1
15,4	115—117/680	$C_9H_{12}O_2$		1,4001					
58,8	90—92/15	$C_{10}H_{14}O_2$	0,8811	1,4381	70,65	70,58	10,01	10,58	
54,0									
	113—114/680								0,91
28,6	115—117/680	$C_9H_{12}O_2$		1,4001					
59,7	87—89/10	$C_{11}H_{20}O_2$	0,8985	1,4390	70,68	71,13	10,79	10,86	
76,3									
76,7	115—117/680	$C_8H_{12}O_2$	—	1,4001					0,98
9,2									
90,5									1
76,7									
7,7									
58,8									
6,5									0,97
50,0									

роокись тетраметиламмония, этилацетат, диметиламин и этоксиацетилен. Однако в экспериментальной части упоминаются только два последних продукта, количественные данные о которых не приводятся.

Экспериментальная часть

Четвертичные соли получены медленным прикапыванием третичного амина (в случае солей I—III) или эфирного раствора триметиламина (в случае солей IV—VI) к охлаждаемому до -10° раствору 1-буксокси-1,2-дибромэтана [3] в сухом эфире (на 0,1 моля компонентов бралось 30 мл абс. эфира). Температуры плавления солей из-за их гигроскопичности определить не удалось.

Соль III получить в чистом виде не удалось. Она получается в виде смеси с бромгидратом. Количество соли в смеси установлено на основании данных анализа. Полученная смесь непосредственно вводилась в реакцию расщепления. Выходы продуктов расщепления в таблице рассчитаны на чистую соль.

Диметилаллил- и диметилметаллиламины [4, 5] получены по прописям.

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь испытуемой соли с 3-кратным мольным количеством водного раствора едкого кали оставлялась на ночь в колбе с нисходящим холодильником, соединенным с приемником и склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. Затем титрованием амина определялся процент расщепления и в случае необходимости смесь нагревалась на кипящей водяной бане. Остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к содержимому приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой эфирного слоя выделялись получающиеся в реакции сложные эфиры.

Бутилацетат идентифицирован с помощью газо-жидкостной хроматографии (сравнение с известным образцом), ненасыщенные сложные эфиры — с помощью данных ИК спектров, свидетельствующих о наличии незамещенной винильной группы и сложноэфирной группировки (920, 995, 1120, 1140, 1160—1185, 1250, 1640, 1730, 3080 см^{-1}).

Обратным титрованием солянокислых растворов определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелочением, экстрагированием эфиром и перегонкой извлекались свободные амины, которые идентифицировались по отсутствию депрессии температур плавления проб смешения с известными образцами. В опытах расщепления солей I и IV—VI разделение вторичного и третичного аминов проводилось по [1]. В остатке в реакционной колбе титрованием определялось общее количество ионного галоида. Подкислением и экстрагированием эфиром извлекались карбоновые кислоты.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXVIII. 1-ԱՆԿՈՔՄԻ-2-ԲՐՈՄԷԹԻՆ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՂԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Ռ. Բ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ այն չորրորդային ամոնիումային աղերը, որոնք ալիլային տիպի խմբի հետ մեկտեղ պարունակում են նաև 1-էթօքսի-2-բրոմէթիլ խումբ, շրային հիմքի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի, առաջացնելով էսթերներ կամ համապատասխան կարբոնաթթուներ:

Ներկա աշխատանքում ջուլց է տրված, որ էթօքսի խմբի փոխարինումը բուտօքսի խմբով լրիվ կերպով կասեցնում է հիմնային հիդրոլիզը, բերելով բացառապես չհագեցած կարբոնաթթուների էսթերների առաջացմանը: Ցուլց է տրված նաև, որ I—III աղերի ջրա-հիմնային ճեղքման ժամանակ վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի հետ մեկտեղ տեղի է ունենում նուկլեոֆիլ տեղակալման (կամ հիդրատացման) ռեակցիա: Ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 572 (1965).
2. J. F. Arens, J. G. Bouman, D. H. Koerts, Rec. trav. chim., 74, 1040 (1955).
3. J. F. Arens, Rec. trav. chim., 74, 273 (1955).
4. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, Э. А. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 449 (1963).
5. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, К. А. Рашмаджян, ЖОРХ, 3, 432 (1967).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИИ

ЛХІХ. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ АЛКИН-2-ИЛЬНУЮ ИЛИ 3-ХЛОРАЛКЕН-2-ИЛЬНУЮ ГРУППУ НАРЯДУ С 1-АЛКОКСИ-2-БРОМЭТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Р. Б. МИНАСЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН, Ф. С. КИНОЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

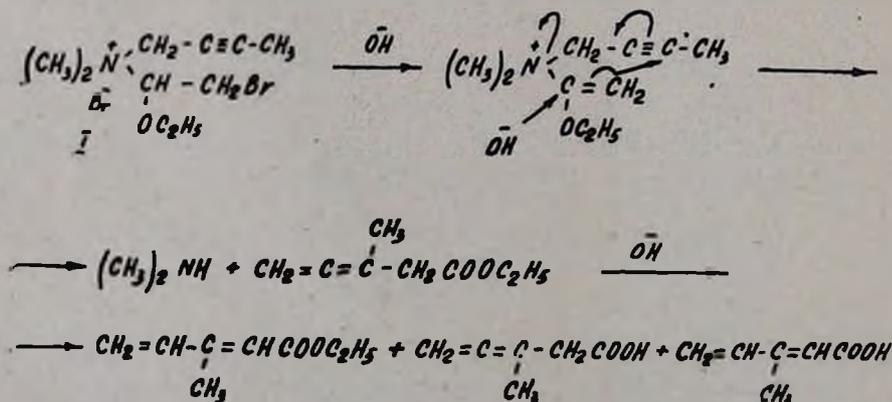
Поступило 23 VI 1969

Установлено, что алкин-2-ильная и 3-хлоралкен-2-ильная группы могут являться β,γ-непредельной группой, вступающей в реакцию перегруппировки-расщепления.

Табл. 1, библиографические ссылки 6.

В предыдущем сообщении нами изучалась реакция перегруппировки-расщепления четвертичных аммониевых солей с потенциальной винильной группой.

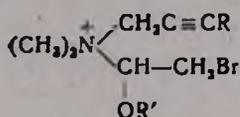
В настоящей работе установлено, что в качестве β,γ-непредельной группы в этой реакции может быть применена алкин-2-ильная. Так, при расщеплении бромистого диметилбутин-2-ил(1-этоксиг-2-бромэтил)аммония (I) были получены диметиламин (37%), трудноразделимая смесь этиловых эфиров 2-метилбутадиен-1,3- и 2-метилбутадиен-2,3-карбоновых кислот [(10%) и смесь соответствующих свободных кислот (24%):



Как видно из схемы, в качестве первоначального продукта реакции перегруппировки-расщепления образуется сложный эфир с алле-

новой группировкой. Соединения с диеновой группировкой получаются в результате прототропной изомеризации этого продукта в условиях реакции.

Аналогичные результаты были получены и при щелочном расщеплении солей II—IV. Во всех случаях имело место образование продуктов реакции перегруппировки-расщепления с участием тройной связи и продуктов нуклеофильного замещения или гидратации [2]:

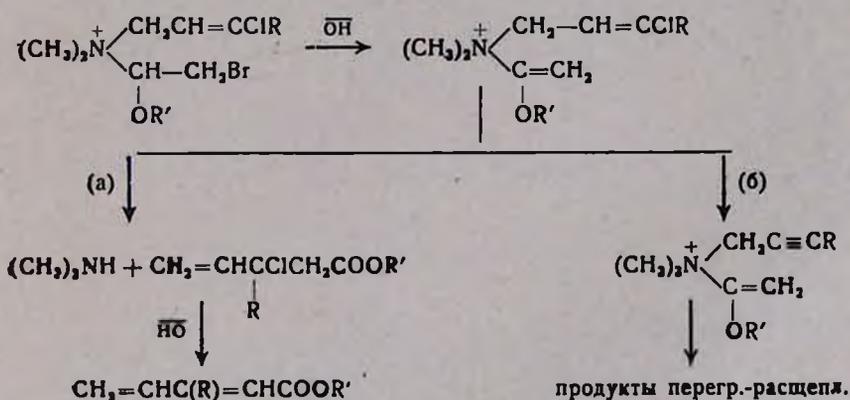


II R=CH₃; R'=C₄H₉; III R=H; R'=C₄H₉; IV R=C₆H₅; R'=C₂H₅

Интересно, что и в случае солей I и II не наблюдалось образования ощутимых количеств винилацетилена. Следовательно, бутин-2-ильная группа намного легче вовлекается в реакцию перегруппировки-расщепления, чем подвергается 1,4-отщеплению.

Исследования показали, что вступающая в реакцию перегруппировки-расщепления β,γ-непредельная группа может являться также 3-хлорбутен-2-ильной и 3-хлорпропен-2-ильной. Так, щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей V—VII также привело к образованию наряду с продуктами нуклеофильного замещения или гидратации продуктов реакции перегруппировки-расщепления.

Для протекания реакции перегруппировки-расщепления в солях с названными группами теоретически возможны две следующие схемы:



где V R=CH₃, R'=C₄H₉; VI R=CH₃; R'=C₄H₉; VII R=H; R'=C₄H₉.

По схеме (а), сначала идет реакция перегруппировки-расщепления, затем дегидрохлорирование образовавшегося сложного эфира. Согласно же схеме (б), исходная четвертичная аммониевая соль сначала подвергается дегидрохлорированию с образованием ацетиленовой группировки, которая и вовлекается в реакцию перегруппировки-расщепления.

Исходные соединения	Ионный галлоид. % (N. %)		Продукт расщепления
	найдено	вычислено	
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \text{Br} \quad \\ \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \text{I} \end{array} $	25,25 (4,74)	24,31 (4,25)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOH}$
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \text{Br} \quad \\ \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \\ \text{II} \end{array} $	21,21 (3,95)	22,40 (3,92)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOH}$
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \text{Br} \quad \\ \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \\ \text{III} \end{array} $	24,15 (4,55)	23,32 (4,08)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \text{Br} \quad \\ \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \text{IV} \end{array} $	21,87 (3,62)	20,46 (3,58)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHCOOH}$
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \text{Br} \quad \\ \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \text{V} \end{array} $	22,64 (3,80)	21,88 (3,83)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOH}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \text{Br} \quad \\ \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \\ \text{VI} \end{array} $	21,20 (3,45)	20,33 (3,55)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCl} \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \text{Br} \quad \\ \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \\ \text{VII} \end{array} $	21,00 (3,58)	21,08 (3,69)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$

Таблица

Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d_{4}^{20}	Анализ, %				Т. пл. пикрата, °С	Молекулярный вес	
				С		N			найденно	вычислено
				найденно	вычислено	найденно	вычислено			
37,7	—	—	—	—	—	—	—	156		
25,6	116—120/680	—	—	—	—	—	—	120		
10,4	72—74/20	$C_8H_{12}O_2$	1,4675	68,45	68,57	8,76	8,57			
24,2	102—103/10	$C_8H_8O_2$	1,5059	63,78	64,28	7,21	7,14		113,9 112	
44,3	—	—	—	—	—	—	—	156		
32,0	—	—	—	—	—	—	—	120		
30,4	115—117/680	$C_8H_{12}O_2$	1,4001							
30,2	95—97/11	$C_{10}H_{16}O_2$	1,4840	70,82	71,42	9,65	9,52			
6,0	107—109/13	$C_8H_8O_2$	1,5059	64,61	64,28	8,08	7,14		113,1 112	
22,7	—	—	—	—	—	—	—	156		
31,7	—	—	—	—	—	—	—	145—146		
34,5	115—117/680	—	1,4001							
29,0	108—109/20	$C_8H_{14}O_2$	1,4488	69,98	70,13	9,35	9,09			
33,5	—	—	—	—	—	—	—	156		
28,6	128—130/20	—	—	—	—	—	—			
28,6	154—157/55	$C_{13}H_{14}O_2$	1,5490	76,60	77,22	7,43	6,93			
7,7	185—190/10	$C_{11}H_{10}O_2$	—	75,25	75,85	5,53	5,74		171,3 174	
37,0	—	—	—	—	—	—	—	156		
20,6	136—140/680	—	—	—	—	—	—	102	142 133,5	
9,8	77—80/23	$C_8H_{12}O_2$	1,4675	68,51	68,57	8,76	8,57			
20,0	103—105/11	$C_8H_8O_2$	1,5059	64,18	64,28	7,09	7,14			
9,2	—	—	—	—	—	—	—		109,5 112	
34,2	—	—	—	—	—	—	—	156		
39,7	136—140/680	—	—	—	—	—	—	102		
42,3	115—117/680	$C_8H_{12}O_2$	1,4001							
34,2	100—103/13	$C_{10}H_{16}O_2$	1,4840	71,13	71,42	9,49	9,52			
37,0	—	—	—	—	—	—	—	156		
32,0	118—122/680	—	1,4001					115—116		
32,5	115—117/680	—	—	—	—	—	—			
28,4	108—109/20	$C_8H_{14}O_2$	1,4410	69,75	70,13	8,98	9,09			
10,7	—	$C_8H_8O_2$	—	60,89	61,22	6,41	6,22	—	92 98	

Если реакция протекает по схеме (б), то, как и в случае сходно построенных солей с тройной связью, нужно было ожидать образования смеси продуктов с алленовой и 1,3-диеновой группировками. В случае же протекания реакции по схеме (а), мы должны были иметь только продукты с сопряженной диеновой группировкой.

Как показали данные ИК спектра, на самом деле получается смесь продуктов. К сожалению, полученные экспериментальные данные не дают возможности судить о том, протекает ли реакция по схеме (а). Можно только с уверенностью сказать, что протекание реакции по схеме (б), хотя бы частично, имеет место.

Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли получены прикапыванием третичного амина к эквимолекулярному количеству бромэфира в сухом эфире (на 0,1 моля компонентов бралось 30 мл эфира) при -5° . Выход 70—75%. Температуры плавления солей из-за их гигроскопичности определить не удалось.

Диметилбутин-2-ил—[3], диметилпропаргил—[4], диметил-3-фенилпропаргил—[5] и диметил-3-хлорпропен-2-ил—[6] амины получены по прописям.

Реакция щелочного расщепления. Смесь испытуемой соли с 3-кратным (в случае солей, содержащих один атома галоида в радикалах) или 4-кратным (в случае солей, содержащих два атома галоида в радикалах) мольным количеством 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась на кипящей водяной бане в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. В опытах расщепления солей I, II, V и VI в систему был включен газометр. По окончании расщепления остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к содержащему приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой эфирного слоя выделялись получающиеся в реакции сложные эфиры, бутилацетат и ненасыщенные сложные эфиры идентифицировались, как описано в предыдущем сообщении [2]. В ИК спектрах обнаружены частоты, свидетельствующие о наличии сопряженной и несопряженной сложнэфирной групп, сопряженных диеновой и алленовой группировок (935, 995, 1050, 1080, 1104, 1140, 1170, 1240—1250, 1475, 1600, 1630, 1660, 1730, 1950, 3026, 3053, 3070, 3100 см^{-1}). Обратным титрованием соединенных солянокислых растворов определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелочением и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. После удаления эфира остаток подвергался разгонке. Количество диметиламина определялось титрованием отогнавшегося эфира. При расщеплении соли III отделение диметиламина от диметилпропаргиламина проводилось по [1]. В опыте расщепления соли V для выделения этилацетата приемник не содержал кислоты. Перегнавшийся этилацетат вторично перегонялся, после чего

проводилась обычная обработка. В остатке в реакционной колбе титрованием определялось количество ионного галоида. Подкислением и экстрагированием эфиром извлекались свободные кислоты, которые идентифицировались с помощью ИК спектров, свидетельствующих о наличии незамещенной винильной группы, сопряженной и несопряженной карбоксильных групп, сопряженной диеновой и алленовой группировок (910, 930, 995, 1600, 1635, 1690, 1720, 1960, 3100, 3500 cm^{-1}).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXIX. ԱԿԻՆ-2-Ի ԿԱՄ Յ-ՔԼՈՐԱԿԵՆ-2-Ի- ԵՎ ՄԻԱԺԱՄԱՆԱԿ, 1-ԱԿՈՔՍԻ-2-ԲՐՈՄԷԹԻԼ ԽՈՒՄԲ ԳԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Բ. Բ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Մ. Չ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ա. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում ցույց է տրված, որ ալիլային տիպի խմբի հետ մեկտեղ 1-ալիլօքսի-2-բրոմէթիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերն ջրային հիմքի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի, առաջացնելով էսթերներ կամ համապատասխան կարբոնաթթուներ:

Կախված ակիլ խմբերի դիրքից և տեղից ալիլային խմբի γ -դիրքում և եթերային խմբի սպիրտային ռադիկալից ստացվում են կամ էսթերներ կամ էլ նրանց համապատասխան շհագեցած կարբոնաթթուներ:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայում որպես β, γ -շհագեցած խումբ կարելի է հաջողությամբ կիրառել ալիլին-2-իլ, 3-քլորբուտեն-2-իլ և 3-քլորպրոպեն-2-իլ խմբերը:

Նշված խմբերով չորրորդային ամոնիումային աղերի (I—VII) ջրա-հիմնային ճեղքումը բերում է վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի պրոդուկտների առաջացմանը: II, III, VI և VII աղերի ճեղքումը ուղեկցվում է նաև նուկլեոֆիլ տեղակալման կամ հիդրատացման ռեակցիայով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, 18, 572 (1965)
2. Р. Б. Минасян, М. Г. Инджикян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 23, 234 (1970).
3. А. Т. Бабаян, А. Г. Терзян, ДАН АрмССР, 9, 105 (1948).
4. Н. М. Давтян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 4, 556 (1968).
5. С. Mannich, Ber., 66, 418 (1933).
6. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Р. С. Гюли-Кевхян, ЖОХ, 28, 1259 (1958).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ
 ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

XXXIII. НЕКОТОРЫЕ СМЕШАННЫЕ ЭФИРОТИОЭФИРЫ
 ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

О. Л. МНДЖОЯН, А. А. ГАМБУРЯН и С. Н. АСРАТЯН

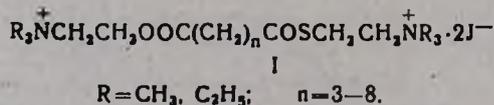
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 1 VIII 1969

Осуществлен синтез четвертичных аммониевых солей диалкиламиноэтиловых эфиров монодиалкиламиноэтилтиоэфиров дикарбонновых кислот. Установлена возможность синтеза смешанных эфиров и эфиротиоэфиров через полимерные ангидриды кислот. Четвертичные аммониевые соли этих соединений вызывают расслабление скелетной мускулатуры, причем у триметиламмониевых производных активность возрастает в соединениях с четным числом углеродных атомов в кислотной части молекулы, а у триэтиламмониевых производных — с нечетным числом углеродных атомов. Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Ранее нами был осуществлен синтез смешанных эфиротиоэфиров янтарной кислоты из ее циклического ангидрида [1].

В данном сообщении описан гомологический ряд четвертичных аммониевых солей эфиротиоэфиров дикарбонновых кислот следующего строения:



Получение указанных смешанных эфиротиоэфиров — от адипиновой до себаценовой, осуществлялось из полимерных ангидридов, а эфиров глутаровой кислоты — из ее циклического ангидрида.

Полимерные ангидриды синтезировались взаимодействием соответствующих кислот с уксусным ангидридом [2]. После перекристаллизации последние подвергались ИК спектроскопированию. Полученные данные подтверждают наличие в составе полимерных ангидридов незначительного количества циклических соединений.

С целью проверки возможности использования полимерных ангидридов для получения эфиротиоэфиров указанным путем [1] был осуществлен синтез β-диметиламиноэтилового эфира пробковой кислоты и моноэтилового эфира адипиновой кислоты, которые были идентифицированы с продуктами, полученными эстерификацией пробковой кислоты β-диметиламиноэтанолам [3], взаимодействием адипиновой

кислоты с ее диэтиловым эфиром [4], а также реакцией моноэтилового эфира адипиновой кислоты с 28%-ным аммиаком [5]. Полученные данные подтвердили возможность использования полимерных ангидридов в синтезе вышеуказанных эфиротиэфиров.

β -Диалкиламиноэтилмеркаптаны, полученные по ранее описанному методу [1], превращались в соответствующие натриевые производные в толуоле и вводились в реакцию с полимерными ангидридами, а затем — с диалкиламиноэтилхлоридами. Выделенные β -диалкиламиноэтилэфиротиэфиры представляют маслообразные жидкости со слабым запахом аминамеркаптанов.

Для химической характеристики и фармакологического испытания были получены гидрохлориды и четвертичные аммониевые соли этих соединений.

Некоторые физико-химические константы, а также данные анализов приведены в таблице.

Предварительные данные фармакологических испытаний четвертичных аммониевых солей эфиротиэфиров свидетельствуют о том, что эти соединения, подобно четвертичным аммониевым производным β -диалкиламиноэтиловых эфиров дикарбоновых кислот, расслабляют скелетную мускулатуру приблизительно в таких же дозах.

Полученные данные говорят о том, что, как и в случае йодметилатов β -диметиламиноэтиловых эфиров дикарбоновых кислот, наблюдается чередование (усиление или уменьшение) курареподобной активности с возрастанием у соединений с четным числом углеродных атомов.

В случае триэтиламмониевых производных активность усиливается у соединений с нечетным числом углеродных атомов.

В обоих случаях усиление дыхания и прессорного эффекта достигает максимума у эфиротиэфиров пробковой кислоты.

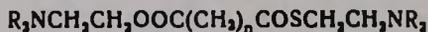
Экспериментальная часть

Ангидриды двухосновных карбоновых кислот. Смесь 1 моля двухосновной карбоновой кислоты и 2 молей ангидрида уксусной кислоты оставлялась на ночь, на следующий день нагревалась на кипящей водяной бане в течение 5—6 часов. Избыток уксусного ангидрида и уксусная кислота отгонялись при пониженном давлении. По охлаждении остаток закристаллизовывался. Перекристаллизацией из смеси бензола с этилацетатом получены ангидриды с выходами 65,8—87%.

Моноэтиловый эфир адипиновой кислоты. Смесь 32 г (0,25 моля) ангидрида адипиновой кислоты и 13,8 г (0,3 моля) абсолютного этилового спирта нагревалась на водяной бане 2 часа, затем обрабатывалась раствором карбоната натрия (рН 8,9) и экстрагировалась эфиром. Водный раствор подкислялся соляной кислотой (рН 5) и экстрагировался эфиром. После высушивания над сульфатом натрия и

R	n	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула
CH ₂	3	58,5	169—170/1	C ₁₃ H ₂₆ O ₃ N ₂ S
CH ₂	4	56,4	173—75/1	C ₁₄ H ₂₈ O ₃ N ₂ S
CH ₂	5	53,7	180—81/1	C ₁₅ H ₃₀ O ₃ N ₂ S
CH ₂	6	55,2	190—91/1	C ₁₆ H ₃₂ O ₃ N ₂ S
CH ₂	7	54,0	200—2/1	C ₁₇ H ₃₄ O ₃ N ₂ S
CH ₂	8	52,9	212—14/1	C ₁₈ H ₃₆ O ₃ N ₂ S
C ₂ H ₅	3	68,0	175—177/1	C ₁₇ H ₃₄ O ₃ N ₂ S
C ₂ H ₅	4	62,0	208—10/1	C ₁₈ H ₃₆ O ₃ N ₂ S
C ₂ H ₅	5	55,0	195—97/1	C ₁₉ H ₃₈ O ₃ N ₂ S
C ₂ H ₅	6	55,4	202—4/1	C ₂₀ H ₄₀ O ₃ N ₂ S
C ₂ H ₅	7	56,7	228—30/1	C ₂₁ H ₄₂ O ₃ N ₂ S
C ₂ H ₅	8	50,5	230—32/1	C ₂₂ H ₄₄ O ₃ N ₂ S

Таблица



d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з, %				Т. пл. солей, °С		
		найде- но	вычис- лено	N		S		гидро- хлориды	Йодме- тилаты	Йодэти- латы
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
1,0419	1,4865	80,16	80,10	9,55	9,64	10,97	11,04	176—78	169—72	185
1,0213	1,4878	85,89	84,37	9,36	9,02	9,76	10,53	169—70	180—185	—
1,0161	1,4889	90,37	88,98	8,93	8,16	9,93	10,06	148—50	190—91	—
1,0334	1,4892	94,79	93,60	8,21	8,42	9,30	9,64	162—63	194—96	—
1,0043	1,4795	98,93	98,22	7,93	8,08	9,41	9,36	153—55	198—99	—
0,9921	1,4850	103,37	102,84	7,42	7,76	8,49	8,89	135—37	208	—
1,0022	1,4750	97,35	98,22	8,10	8,08	9,26	9,36	158	—	200—05
0,9868	1,4772	102,64	102,84	7,51	7,76	8,50	8,59	140—42	—	180—83
0,9776	1,4728	107,74	107,46	7,42	7,47	8,25	8,58	110	188	208—11
0,9664	1,4708	112,36	112,08	7,59	7,21	7,94	8,25	167	193	169—70
0,9734	1,4758	116,82	116,69	6,73	6,95	7,71	7,96	115—18	—	188—90
0,9741	1,4720	121,15	121,31	6,64	6,72	7,42	7,69	85	—	173—75

отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме при 188—189°/20 мм (лит.: 155—157°/7 мм) [7], выход 36,7%. Найдено %: С 54,90; Н 7,91. $C_{18}H_{14}O_4$. Вычислено %: С 55,17; Н 8,00.

Моноамид адипиновой кислоты. К 0,1 моля ангидрида адипиновой кислоты при охлаждении ледяной водой прикапывалось 0,1 моля аммиака в виде 28%-ного водного раствора. Смесь оставлялась на ночь, затем нагревалась 2 часа. По охлаждении продукт реакции отфильтровывался и перекристаллизовывался из горячей воды. Выход 72%; т. пл. 131° (лит.: 131—132°) [6].

β-Диметиламиноэтиловый эфир пробковой кислоты. К суспензии 1,15 г (0,05 моля) натрия в 100 мл абсолютного толуола прибавлялось 6,7 г (0,075 моля) β-диметиламиноэтанола. Смесь при перемешивании нагревалась в течение 2 часов. По охлаждении к ней прибавлялось 7,8 г (0,05 моля) ангидрида пробковой кислоты, кипячение продолжалось 2 часа. После охлаждения прибавлялось 21,5 г (0,2 моля) β-диметиламиноэтилхлорида и содержимое колбы кипятилось еще 4 часа. После добавления 50 мл воды продукт реакции экстрагировался эфиром, высушивался карбонатом натрия, растворитель отгонялся, остаток перегонялся в вакууме при 187°/1 мм. Выход 5,8 (40%). Найдено %: N 8,50. $C_{16}H_{22}N_2O_4$. Вычислено %: N 8,85.

Йодметилат, полученный взаимодействием аминоэфира и йодистого метила в сухом ацетоне, плавится при 154—155°. Найдено %: J 42,52. $C_{18}H_{28}N_2O_4J_2$. Вычислено %: J 42,77.

β-Диалкиламиноэтиловые эфиры моно-β-диалкиламиноэтилтиоэфиров дикарбоновых кислот. К суспензии 2,3 г (0,1 г-ат) натрия в 50 мл абсолютного толуола прибавлялось 0,1 моля β-диалкиламиноэтантола. Смесь при перемешивании нагревалась в течение 3 часов, к ней добавлялось 0,1 моля ангидрида дикарбоновой кислоты, после чего перемешивание продолжалось 2 часа при комнатной температуре и затем еще 2 часа при кипячении. После добавления 0,15 моля β-диалкиламиноэтилхлорида в 50 мл абсолютного толуола кипячение продолжалось в течение 4 часов. Продукт реакции обрабатывался водой, экстрагировался эфиром, высушивался карбонатом натрия. Растворители отгонялись, остаток перегонялся в вакууме (см. табл.).

Гидрохлориды и йодалкилаты аминоалкилэфиротиоэфиров получены соответственно взаимодействием с хлористым водородом в эфире и йодистыми алкилами в сухом ацетоне.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿՉԻՄՆ ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXIII. ԵՐԿՉԻՄՆ ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԽԱՌՇ ԷՍԹԵՐԱԹԻՈՒՆՆԵՐՆԵՐ

2. 1. ՄՆՋՈՑԱՆ, 2. 2. ԳԱՄՐՈՒՐՑԱՆ Լ Ս. Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իրականացված է երկհիմն կարբոնաթթուների մոնոդիալկիլամինատէթիլ-գիալկիլամինատէթիլթիոէսթերների չորրորդային ամոնիումային աղերի սինթեզ, ընդ որում խառը էսթերների և թիոէսթերների ստացումը կատարված է թթուների պոլիմերային անհիդրիդի միջոցով:

Այս միացութիւնների չորրորդային ամոնիումային աղերն առաջ են բերում կմախքային մկանների թուլացում, ընդ որում տրիմեթիլամոնիումային ածանցյալների ակտիվութիւնն աճում է մոլեկուլի թթվային մասում զուգթվով ածխածին պարունակող միացութիւնների ղեպքում, իսկ տրիէթիլամոնիումային ածանցյալները՝ կենտ թվով ածխածին պարունակող միացութիւնների ղեպքում:

Նախկինում նկարագրված մեթոդով սինթեզված β -դիալկիլամինատէթիլ-մերկապտանները տոլուոլի մեջ փոխարկված են նատրիումի մերկապտիդների և ռեակցիայի մեջ են մտցված պոլիմերային անհիդրիդի, ապա β -դիալկիլամինատէթիլթիոէթերների հետ: Գոյացած β -դիալկիլամինատէթիլթիոէսթերների էսթերները ամինամերկապտանի թույլ հոտով լուղանման հեղուկներ են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Լ. Մնձջոյն, Օ. Լ. Մնձջոյն, Ն. Ա. Բաբյան, ДАН АрмССР, 27, 4, 239 (1958)
2. J. W. Hill, J. Am. Chem. Soc., 52, 4110 (1930); 54, 4015 (1932); Blanc, C. r., 144 1357 (Blst., 17, 418).
3. Ա. Լ. Մնձջոյն, Օ. Լ. Մնձջոյն, Օ. Ե. Գասպրյան, Авт. свид. № 144837. Бюлл. изобрет., № 4, 1962.
4. Nelson, J. Chem. Soc., 29, 319 (1876).
5. G. H. Jeffery, A. I. Vogel, J. Chem. Soc., 56, 1101 (1934).
6. E'taix, A. Ch. (7) 9, 376 (Blst., 2, 653).
7. Ш. Сванн, Р. Элэр, Р. Бусвелль, Синт. орг. препаратов, том II, ИЛ, Москва, 1949. стр. 345—346.

ПРОИЗВОДНЫЕ γ -АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

I. СИНТЕЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ N-ЗАМЕЩЕННЫХ- α -ФЕНИЛАМИНО-УКСУСНЫХ КИСЛОТ И ПРОДУКТОВ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

С. М. ДАВТЯН, Г. Л. ПАПАЯН и С. Н. АСРАТЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило I VIII 1969

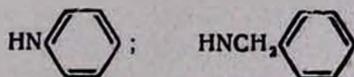
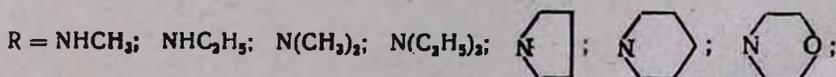
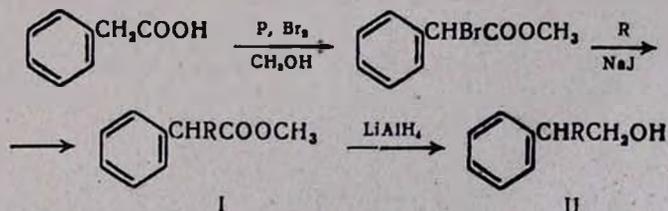
Для синтеза производных γ -аминомасляной кислоты (ГАМК) получены промежуточные метиловые эфиры α -фенил-N-алкил-, диалкил-, арил- и арилалкиламиноуксусных кислот и α -фенил-, α -1-пирролидил- и -пиперидилуксусные эфиры. Восстановлением алюмогидридом лития перечисленные эфиры переведены в соответствующие β -аминоэтанола.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 9.

γ -Аминомасляная кислота (ГАМК) и ряд ее производных обладают высокой биологической активностью. В основном они действуют на центральную нервную систему и успешно применяются против некоторых форм нервно-психических расстройств. ГАМК оказывает также гипотензивное действие, замедляет сердечную деятельность и возбуждает дыхание.

Для изучения влияния заместителей в углеродной цепи и при атоме азота на биологическую активность ГАМК нами синтезируются соединения с фенильной группой в γ -положении и заменой одного или обоих атомов водорода аминогруппы разными заместителями.

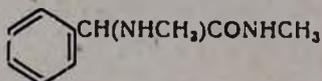
В настоящем сообщении описывается синтез промежуточных соединений I, II и III.



Фенилуксусную кислоту бромировали в присутствии красного фосфора. Аналогичная реакция с дибромдиоксаном [2] дает менее удовлетворительные выходы. Полученный таким образом α -бромфенилуксусный эфир конденсировали с аминами.

Полученные эфиры N-замещенных- α -фениламиноуксусных кислот (табл. 1), за исключением метилового эфира α -фенил-фениламиноуксусной кислоты, представляют собой жидкости и образуют хорошо кристаллизующиеся гидрохлориды.

При взаимодействии метиламина с метиловым эфиром α -бромфенилуксусной кислоты, в зависимости от взятого количества метиламина и продолжительности нагревания, наблюдалось образование амида аминокислоты.



III

Три соединения этого ряда — эфиры α -диметиламино-, α -пиперидил- и α -бензиламиноуксусных кислот описаны в литературе [1, 3, 4, 5].

Восстановлением эфиров алюмогидридом лития с 75—95% выходами получены соответствующие аминоксаноламы II (бензиламиноэтанол кристаллический).

Из них β -диметиламино-, β -пиперидил- и β -бензиламинопроизводные, полученные другими способами, описаны в литературе [4, 9].

Все спирты образуют хорошо кристаллизующиеся гидрохлориды (табл. 2). Высокие выходы аминоксаноламов и их структурные особенности позволяют использовать их, помимо намеченной цели, и в разных синтезах.

Чистота синтезированных веществ проверена хроматографически. Хроматография проводилась в тонком слое окиси алюминия II степени активности. Система растворителей и значения R_f приведены в таблицах 1 и 2.

Биологические свойства гидрохлоридов эфиров N-замещенных- α -фениламиноуксусных кислот и соответствующих аминоксаноламов проверялись на шести биотестах. Опыты проводились на наркотизированных кошках при внутривенном введении. На кровяное давление пресорный эффект (10—15 мм) в дозах 1—2 мг/кг показали метиловые эфиры α -фенил-, метил- и этиламиноуксусных кислот (10661 и 10658). Соответствующие аминоксаноламы (10472 и 10475) были неактивными. Более заметно они влияли на изменение характера дыхания. Так, метиловый эфир α -фенил-N-пирролидилуксусной кислоты (10662) возбуждал дыхание в дозе 0,5 мг/кг на 50%, а в дозах 1 и 2 мг/кг — на 60—70%. В тех же дозах α -фенил-N-пирролидилэтанол (10663) немного уступает действию соединения (10662).

Возбуждающее действие усиливается при переходе от эфира α -фенилэтиламиноуксусной кислоты (10658) (2 мг/кг — 30%) к соответствующему аминоксаноламу (10659) (0,5 мг/кг — 20%).

Метилловые эфиры α -фенил- α -диметиламино- (10471), α -фенил- α -этиламиноуксусных кислот (10658), а также β -фенил- β -диметиламино- (10472)* и β -фенил- β -диэтиламиноэтанола (10475) в дозах 1 и 2 мг/кг на 10–15 мм усиливали эффект адреналина. В этом отношении особый интерес представляли метиловый эфир α -фенил-N-пирролидилуксусной кислоты (10662) и соответствующий ему аминокислотный спирт (10663), в тех же дозах усиливающие эффект адреналина почти в 2 раза (см. рис.). На остальные биотесты — спазмолитический, анестетический (проводниковый) и периферические M-холинореактивные структуры — соединения были не эффективными.

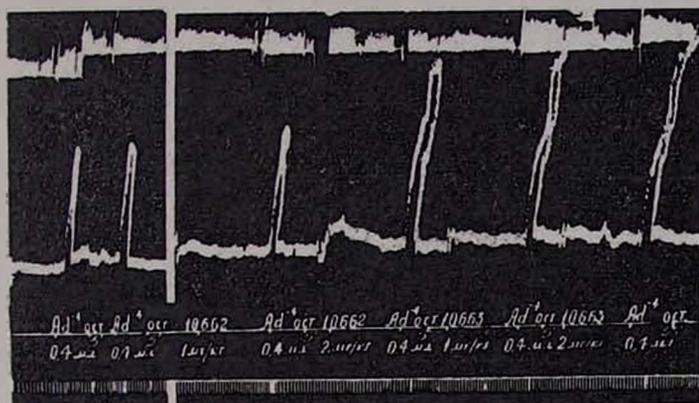


Рис. Увеличение прессорного эффекта адреналина на фоне действия препаратов 10662 и 10663 (по 1–2 мг/кг) при внутривенном введении наркотизированной кошке.

Опыты с соединениями 10662 и 10663 как с наиболее активными представителями этого ряда продолжают.

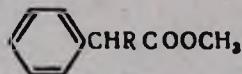
Экспериментальная часть

Метиловый эфир α -бромфенилуксусной кислоты получен по прописи [1].

Метиловый эфир α -диэтиламинофенилуксусной кислоты (I, R=N(C₂H₅)₂). К раствору 22,9 г (0,1 моля) метилового эфира α -бромфенилуксусной кислоты и каталитического количества йодистого натрия в 100 мл безводного бензола при перемешивании и охлаждении водой прикапали 14,6 г (0,2 моля) диэтиламина. Смесь оставили на ночь, затем нагревали на водяной бане в течение 2 дней. После охлаждения отфильтровали выделившийся гидробромид диэтиламина, фильтрат несколько раз промыли водой, подкислили разбавленной соляной кислотой, водный слой нейтрализовали карбонатом натрия. Выделившееся маслянистое вещество экстрагировали эфиром, высушили над сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме.

* Этот аминокислотный спирт в виде йодметилата понижает артериальное давление и повышает перистальтику [6].

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	M _R D		R _f		Молекулярная формула	Анализ гидрохлоридов, %								Т. пл. гидрохлорида, °С
					найдено	вычислено	значение	система растворителей		С		Н		N		Cl		
										найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
NHCH ₃	42,64	132—34/2	1,0718	1,5152	50,43	50,04	0,85	хл : ац 14 : 1	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ ·HCl	55,60	55,94	6,30	6,06	6,60	6,52	16,52	16,55	114—115
NHC ₂ H ₅	59,1	128—30/2	1,0544	1,5119	55,00	54,69	0,84	хл : ац 22 : 1	C ₁₁ H ₁₆ NO ₂ ·HCl	57,09	57,51	7,10	6,97	5,59	6,10	14,90	15,47	198—199
N(CH ₃) ₂	80,22	122—24/1	1,0439	1,5108	55,46	54,99	0,79	хл : ац 14 : 1	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ ·HCl	57,60	57,51	6,96	6,97	5,72	6,10	15,27	15,47	202—203
	72,82	183—84/4	1,0743	1,5220	62,25	62,57	0,70	хл : ац 9 : 1	C ₁₃ H ₁₈ NO ₂ ·HCl	61,13	61,05	7,39	7,05	5,26	5,48	13,39	13,89	182—183
	93,8	154—55/7	1,0674	1,5279	67,30	67,19	—	—	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂ ·HCl	62,11	62,34	7,74	7,42	5,15	5,20	13,53	13,17	184—185
	80,3	150—53/4	1,1099	1,5310	65,84	65,32	0,83	хл : ац 14 : 1	C ₁₃ H ₁₈ NO ₂ ·HCl	57,60	57,42	6,08	6,63	5,30	5,15	13,23	13,07	199—200
NHC ₆ H ₅	57,1*	—	—	—	—	—	0,30	пет. эфир : бенз. 1 : 1	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ ·HCl	64,79	64,86	5,80	5,76	5,08	5,05	12,72	12,80	182—183
NHCH ₂ C ₆ H ₅	70,2	208—12/5	1,0990	1,5630	75,65	74,14	0,85	хл : ац 9 : 1	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂ ·HCl	65,90	65,86	6,10	6,17	4,34	4,80	12,52	12,17	178—179

* Основание — кристаллическое вещество с т. пл. 72—73°.

Примечание: хл — хлороформ, сп — спирт, пет. эфир — петролейный эфир, ац — ацетон.

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		значение
					найдено	вычислено	
NHCH ₃	64,65	115—20/4	1,0193	1,5319	45,96	45,29	0,61
NHC ₂ H ₅	75,8	125—130/2	1,0062	1,5236	50,21	49,91	0,47
N(CH ₃) ₂	85,2	130—35/2	1,0394	1,5381	49,73	50,24	0,63
	89,35	170—74/7	1,0681	1,5502	57,05	57,28	0,38
	90,4	163—66/5	1,0556	1,5486	61,86	61,89	—
	88,4	163—64/2	1,1061	1,5486	59,41	58,92	0,60
NHC ₆ H ₅	79,7	209—210/4	—	—	—	—	0,59
NHCH ₂ C ₆ H ₅	82,3	213—15/7*	—	—	—	—	0,46

* Т. пл. 69—70°.

Таблица 2



R _f	Молекулярная формула	Анализ гидрохлоридов, %								Т. пл. гидрохлорида, °С
		С		Н		N		Cl		
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
хл : сп 14 : 1	C ₉ H ₁₃ NO	71,25	71,52	8,34	8,61	9,49	9,27	—	—	—
хл : сп 14 : 1	C ₁₀ H ₁₅ NO · HCl	59,50	59,55	8,50	7,94	7,61	6,94	17,12	17,62	139—140
аф : сп 29 : 1	C ₁₀ H ₁₅ NO · HCl	59,70	59,55	7,57	7,94	6,80	6,94	17,61	17,62	113—114
хл : ац 1 : 1	C ₁₂ H ₁₇ NO · HCl	62,45	63,29	7,20	7,91	6,31	6,11	15,45	15,64	186—187
—	C ₁₂ H ₁₉ NO · HCl	64,81	64,67	7,95	8,32	5,83	5,79	14,97	14,78	153—154
хл : сп 11 : 1	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ · HCl	59,38	59,13	7,04	7,39	5,57	5,75	14,96	14,58	158—159
хл : ац 2 : 1	C ₁₄ H ₁₉ NO · HCl	67,40	67,34	6,54	6,41	5,62	5,61	14,45	14,22	143—144
хл : ац 2 : 1	C ₁₅ H ₁₇ NO · HCl	67,81	68,31	6,90	6,83	6,06	5,31	13,14	13,47	229—230

Т. кип. 123—129°/3 мм, выход 18,9 г (85,6%); d_4^{20} 1,0135; n_D^{20} 1,5040 M_{RD} найдено 64,65, вычислено 64,22. Гидрохлорид — т. пл. 153—154°. Найдено %: С 60,14; Н 7,83; N 5,72; Cl 13,68. $C_{12}H_{20}Cl$. Вычислено %: С 60,58; Н 7,76; N 5,44; Cl 13,78. $R_f = 0,80$ (хлороформ:эфир, 29:1).

Остальные аминоэфиры получены аналогично. Выходы и физико-химические константы приведены в таблице 1.

N-Метиламид α -метиламино- α -фенилуксусной кислоты (III). В бензольный раствор 50 г (0,22 моля) метилового эфира α -бромфенилуксусной кислоты и каталитического количества NaI при охлаждении пропускали высушенный газообразный метиламин в большом избытке. Насыщенный амином раствор нагревали в автоклаве в течение 4 дней при 120°. Отфильтровали образовавшийся бромгидрат метиламина. После удаления растворителя остаток закристаллизовался. Вещество очищали перегонкой в вакууме. Выход 17,5 г (51,62%), т. кип. 185—189°/5 мм, т. пл. 83—84°. Найдено %: С 67,54; Н 8,24; N 15,73. Вычислено %: С 67,46, Н 7,86; N 15,72. В ИК спектре вещества обнаружены амидный карбонил (1650 cm^{-1}) и NH амидной группы (3320 cm^{-1}).

β -Диэтиламино- β -фенилэтанол. К перемешиваемому раствору 7,6 г (0,2 моля) алюмогидрида лития в 250 мл эфира небольшими порциями прибавляли 22,1 г (0,1 моля) I ($R=(C_2H_5)_2N$) в 100 мл эфира с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. После прибавления смесь кипятили с обратным холодильником 14 часов, затем охладили и разложили водой. Эфирный раствор отделили, а осадок тщательно промыли эфиром. Экстракты высушили над серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегнали в вакууме. Выход аминспирта с температурой кипения 137—140°/5 мм — 17,35 г (89,9%); d_4^{20} 1,0394; n_D^{20} 1,5381. M_{RD} найдено 49,72; вычислено 50,24. Т. пл. гидрохлорида 135—136°. Найдено %: С 63,01; Н 8,10; N 6,51; Cl 15,52. $C_{12}H_{20}ClO$. Вычислено %: С 62,74; Н 8,71; N 6,10; Cl 15,47. $R_f = 0,81$ (хлороформ:спирт, 9:2).

Остальные β -амино- β -фенилэтанола получены аналогично (табл. 2).

ԿԱՄԻՆԱԿԱՐԱԳԱԹԹՎԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

I. N-ՏԵՂԱԿԱԿԱՐԱՅՆ ԵՆԵՒԱՄԻՆԱԹԱՍԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄԵԹԻԼՍԹԵՐԵՆԵՐԻ ԵՎ ԵՐԱՆՑ ՎԵՐԱԿԱՆԳԵՄԱՆ ԳՐՈԴՈՒԿՅՆԵՐԻ ՍԵՐՅԵՁ

Ս. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Հ. Լ. ԳԱԳԱՅԱՆ Ե Ս. Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Կ-Ամինակարգաթթվի ածանցյալներ ստանալու նպատակով սինթեզել ենք α -ամինա- α -ֆենիլքացախաթթուների մեթիլէսթերներ, որոնց լիթիումալլումահիդրիդով վերականգնելով ստացել ենք համապատասխան β -ամինա- β -ֆենիլլիթանոլներ: Ստացված միացութունները ենթարկվել են նախնական կենսաբանական փորձարկումների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *J. Kloss*, Arch. Pharm., 285, 332 (1952).
2. *А. Е. Фаворский*, ЖРХО, 38, 741 (1906); *Л. А. Яновская*, ДАН СССР, 71, № 4, 693 (1950).
3. Пат. США 2,527,574 (1950); [С. А., 45, 2022e (1951)].
4. *M. Teffeneau, E. Fourman*, Bull. Soc. Chim. France, 13, 971 (1870).
5. *C. L. Browne, R. E. Lotz*, J. Org. Chem., 17, 1187 (1952).
6. *J. De Lestrance, J. Hevy*, Bull. Sci. Pharmacol., 36, 353 (1929).
7. *H. J. Roth, A. Brandau*, Arch. Pharm., 292, 761 (1959).
8. *J. H. Hunt, D. McHale*, J. Chem. Soc., (1957) 2073.
9. *H. S. Isaacs, R. E. Parker*, J. Chem. Soc., (1960) 3497.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ
 УКСУСНЫХ КИСЛОТ

XXVIII. ДИАЛКИЛАМИНОПРОПИЛОВЫЕ ЭФИРЫ
 α-НАФТИЛГЕТЕРИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

А. Л. МНДЖОЯН и В. Е. БАДАЛЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 6 VI 1969

Осуществлен синтез некоторых γ-диалкиламинопропиловых эфиров α-нафтилгетерилуксусных кислот взаимодействием диалкиламинопропиловых эфиров α-нафтилхлоруксусной кислоты с пирролидином, пиперидином и морфолином. Диалкиламинопропиловые эфиры α-нафтилхлоруксусной кислоты получены взаимодействием хлорангидрида α-нафтилхлоруксусной кислоты с соответствующими диалкиламинопропанолами, полученными восстановлением метиловых эфиров β-диалкиламинопропионовых кислот алюмогидридом лития.

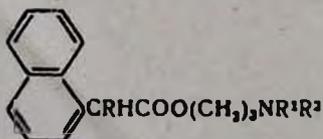
Табл. 6, библиографические ссылки 14.

По литературным данным, исследования в ряду аминоксидов двузамещенных уксусных кислот выявили целый ряд активных препаратов как, например, пропиван [1], тразентин (спазмолитин) [2], пентафен [3], арпенал [4] и т. д., нашедших широкое применение в клинической медицине.

Введение второго заместителя в ацильный радикал производных фенилуксусной кислоты приводит к увеличению спазмолитической активности [5], причем азотсодержащие заместители (пиперидин и его производные, диалкиламины и другие) еще более усиливают этот эффект [6]. С другой стороны, во многих случаях замена фенильного радикала нафтильным также увеличивает спазмолитическую активность [7].

Таким образом, сочетание α-нафтильного и азотсодержащих гетероциклических радикалов должно было привести к усилению спазмолитического действия. Это предположение послужило основой для синтеза аминоксидов α-нафтил-N-гетерилуксусных кислот (табл. 4—6).

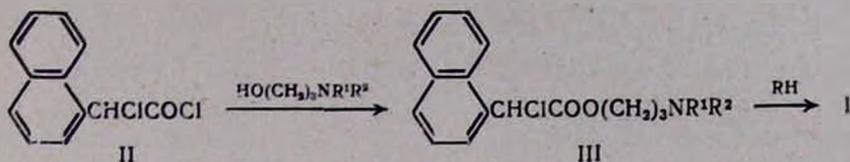
Получены соединения общей формулы I:



где R = пирролидинил, пиперидил, морфолинил;

$R^1 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, \text{изо-}C_3H_7, C_4H_9; R^2 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, \text{изо-}C_3H_7, C_4H_9$

Синтез аминоэфиров осуществлен по схеме:



Хлорангидрид α -нафтилхлоруксусной кислоты (II) получен взаимодействием α -нафтилгликолевой кислоты с хлористым тионилем [8]. γ -Диалкиламинопропиловые эфиры α -нафтилхлоруксусной кислоты (III) (табл. 3) получены взаимодействием хлорангидрида α -нафтилхлоруксусной кислоты с соответствующими аминоспиртами в среде абсолютного толуола. Эти вещества не перегонялись из-за значительного разложения. Их очистки от непрореагировавшего хлорангидрида производилась через гидрохлориды. Остатки аминоспиртов отгонялись на кипящей водяной бане при остаточном давлении не более 1—2 мм. Полученные соединения III были достаточно чисты для проведения дальнейших реакций, о чем свидетельствуют результаты химических анализов (табл. 3), а также данные бумажной и тонкослойной хроматографии.

Аминоэфиры I получены взаимодействием γ -диалкиламинопропиловых эфиров α -нафтилхлоруксусной кислоты с пирролидином, пиперидином и морфолином в среде толуола.

γ -Диалкиламинопропанола (табл. 2) получены восстановлением алюмогидридом лития соответствующих метиловых эфиров β -диалкиламинопропионовых кислот (табл. 1), полученных, в свою очередь, взаимодействием симметричных и несимметричных вторичных аминов с метилакрилатом.

Исходные несимметричные амины, за исключением метилэтиламина, полученного восстановлением N-метилацетамида алюмогидридом лития, получены по методу Гофмана. Выход аминов возрастает от 20 до 50% с увеличением алкильного радикала от метила до бутила, а в случае *изо*-пропильных производных, по сравнению с *н*-пропильными, выходы почти в 2 раза выше и достигают 70%. Выход и чистота аминов сильно зависят от метода выделения. Ректификация эфирных растворов смесей аминов на насадочной колонке с числом теоретических тарелок 10—12 и при флегмовом числе порядка 20 обеспечивает хорошее разделение и необходимую чистоту.

Бумажная хроматография аминоспиртов и аминоэфиров в системе бутиловый спирт, уксусная кислота, вода в соотношении 12:3:5 (проявитель—йод), а также газожидкостная хроматография на хроматографе марки „Цвет“ показали их высокую чистоту.

Экспериментальная часть

Несимметричные вторичные амины. Получены взаимодействием первичных аминов с соответствующими галоидными алкилами, взятыми

в соотношении 1:1. Ректификация эфирных растворов смеси аминов проводилась, как описано выше.

Метиловые эфиры β-диалкиламинопропионовой кислоты. Смесь 0,5 моля амина, 0,5 моля метилакрилата и 200 мл абсолютного бензола кипятят 6—8 часов. При применении аминов, содержащих изопропильный радикал, реакция проводится в запаянной трубке при 95° в течение 16—20 часов, а в случае применения диизопропиламина длительность нагрева составляет 150 часов. После отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

γ-Диалкиламинопропанола. К эфирному раствору 0,25 моля алюмогидрида лития добавляют эфирный раствор 0,25 моля метилового эфира β-диалкиламинопропионовой кислоты. Смесь кипятят 6 часов и разлагают концентрированным раствором едкого натра. Осадок экстрагируют в аппарате Соклетта в течение 4—18 часов, причем с увеличением алкильных радикалов у азота продолжительность экстракции уменьшается. Эфирные экстракты сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и перегоняют в вакууме (табл. 2).

Хлорангидрид γ-нафтилхлоруксусной кислоты. Смесь 50,5 г (0,25 моля) нафтилгликолевой кислоты [8] и 180 мл хлористого тионила кипятят 6 часов. Отгоняют избыток хлористого тионила, а остаток перегоняют в вакууме; т. кип. 152—154°/2 мм, выход 45,2 г (76,0%). Найдено %: С 60,08; Н 3,53; Cl 29,59. C₁₂H₈Cl₂O. Вычислено %: С 60,28; Н 3,37; Cl 29,65.

γ-Диалкиламинопропиловые эфиры α-нафтилхлоруксусной кислоты. Смесь 0,1 моля хлорангидрида α-нафтилхлоруксусной кислоты, 0,1 моля γ-диалкиламинопропанола и 200 мл абсолютного толуола кипятят 6—8 часов. Отгоняют растворитель, пастообразный остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте, экстрагируют эфиром, подщелачивают раствором гидроокиси натрия и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты сушат, отгоняют растворитель, остаток аминспирта отгоняют на кипящей водяной бане при остаточном давлении 1—2 мм (табл. 3). Продукты из-за разложения не перегоняются. Для дальнейших реакций использовались их толуольные растворы.

γ-Диалкиламинопропиловые эфиры α-нафтил-N-гетерилуксусных кислот. Смесь 0,025 моля III в 100 мл толуола и 0,05 моля пирролидина (пиперидина, морфолина) кипятят 6—8 часов. Отгоняют растворитель, пастообразный остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте, экстрагируют эфиром, подщелачивают раствором гидроокиси натрия. Эфирные экстракты сушат, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме (табл. 4—6).

Таблица 1



R ¹	R ²	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з, %					
							найдено	вычислено	С		Н		N	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₃ NO ₂ *	90,0	150—151/680										
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₇ H ₁₅ NO ₂	85,3	166—168/680	0,9135	1,4228	40,13	40,12	58,01	57,88	10,65	10,42	9,43	9,65
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₇ NO ₂	80,6	110—112/40	0,9187	1,4261	44,29	44,74	60,11	60,35	10,65	10,76	8,73	8,80
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₇ NO ₂	72,5	105—106/40	0,9190	1,4268	44,77	44,74	60,43	60,35	10,97	10,76	8,91	8,80
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₉ H ₁₉ NO ₂	82,7	122—123/40	0,8978	1,4377	50,63	49,36	62,56	62,40	11,31	11,05	8,32	8,08
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₇ NO ₂ *	86,0	173—177/680										
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₉ H ₁₉ NO ₂	88,7	100—102/20	0,9285	1,4322	48,53	49,36	62,59	62,40	11,34	11,05	8,25	8,08
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₉ H ₁₉ NO ₂	76,0	97—98/20	0,9094	1,4311	49,33	49,36	62,13	62,40	11,08	11,05	8,10	8,08
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	75,5	104—105/15	0,9020	1,4308	53,72	53,97	64,30	64,13	11,25	11,29	7,32	7,48
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	94,2	100—101/15	0,8981	1,4319	54,07	53,97	63,85	64,13	11,10	11,29	7,68	7,48
C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	86,5	93—95/15	0,9068	1,4338	53,82	53,97	64,37	64,13	11,42	11,29	7,51	7,48
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	78,2	116—118/15	0,8969	1,4315	58,15	58,59	65,60	65,63	11,60	11,50	7,20	6,97
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	34,4	90—92/15	0,8978	1,4335	54,08	53,97	63,95	64,13	11,06	11,29	7,80	7,48
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	75,0	110—111/15	0,8926	1,4318	58,47	58,59	65,80	65,63	11,42	11,50	7,12	6,97
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₁₂ H ₂₅ NO ₂ **	86,4	140—143/30										

* Т. кип. соответственно 152—154°/760 мм, 177—181°/760 мм [9].

** Т. кип. 140—143°/30 мм [10].

Таблица 2

R¹R²NCH₂CH₂CH₂OH

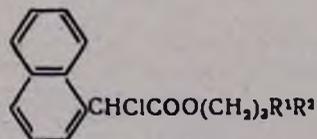
R ¹	R ²	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ, %								R _f
							найдено	вычислено	С		Н		N		OH		
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₁₃ NO*	77,7	158—160/680													0,52
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₆ NO**	83,2	164—166/680													0,58
CH ₃	C ₂ H ₇	C ₇ H ₁₇ NO	80,2	98—100/30	0,8793	1,4402	40,49	39,99	64,27	64,04	13,30	13,07	10,85	10,68	13,50	12,97	0,65
CH ₃	<i>изо</i> -C ₂ H ₇	C ₇ H ₁₇ NO	81,6	94—95/30	0,8893	1,4450	39,37	39,99	64,31	64,04	13,21	13,07	10,45	10,68	11,10	12,97	0,58
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₉ NO	79,5	120—121/30	0,8695	1,4442	44,42	44,61	66,29	66,16	13,41	13,18	9,75	9,64	10,31	11,70	0,69
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₇ H ₁₇ NO**	87,0	90—92/25													0,67
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₉ NO	78,2	106—108/30	0,8694	1,4427	44,23	44,61	65,87	66,16	13,08	13,18	9,50	9,64	11,90	11,70	0,72
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₉ NO**	78,3	180—182/680													0,64
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₉ H ₂₁ NO	83,8	131—132/30	0,8675	1,4440	48,77	49,23	67,70	67,90	13,00	13,28	8,71	8,79	11,42	10,67	0,78
C ₂ H ₇	C ₃ H ₇	C ₉ H ₂₁ NO***	80,6	76—77/10													0,75
C ₂ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₉ H ₂₁ NO	76,5	129—130/30	0,8658	1,4448	48,95	49,23	67,82	67,90	13,00	13,28	8,58	8,79	11,90	10,67	0,68
C ₂ H ₇	C ₄ H ₉	C ₁₀ H ₂₃ NO	86,2	140—142/30	0,8561	1,4437	53,53	53,84	69,12	69,32	13,10	13,36	7,86	8,08	11,70	9,82	0,80
<i>изо</i> -C ₂ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₉ H ₂₁ NO****	72,2	85—87/9													0,68
<i>изо</i> -C ₂ H ₇	C ₄ H ₉	C ₁₀ H ₂₃ NO	81,3	134—135/30	0,8663	1,4423	52,96	53,84	69,12	69,32	13,40	13,36	8,15	8,08	10,30	9,82	0,76
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₁₁ H ₂₅ NO***	97,3	115—116/8													0,83

* Т. кип. 163—164°/760 мм [11].

** Т. кип. соответственно 170°/760 мм, 90—92°/25 мм, 188°/760 мм [12].

*** Т. кип. соответственно 76—77°/10 мм, 115—116°/8 мм [13].

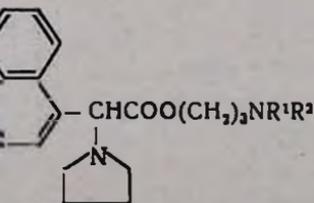
**** Т. кип. 85—87°/9 мм [14].



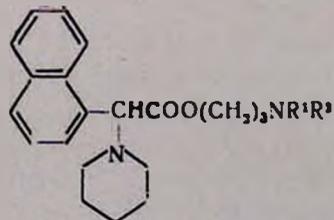
R ¹	R ²	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD		Анализ, %							
							найдено	вычислено	С		Н		N		Cl	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	C ₁₇ H ₂₀ ClNO ₂	76,3	70—71	—	—	—	—	66,87	66,77	6,29	6,59	4,73	4,58	11,88	11,59
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₈ H ₂₂ ClNO ₂	77,8	—	1,1292	1,5541	90,70	89,05	67,37	67,58	7,12	6,93	4,23	4,38	10,88	11,10
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₁₉ H ₂₄ ClNO ₂	73,8	—	1,1195	1,5418	93,72	93,67	68,55	68,35	7,15	7,25	4,01	4,19	10,71	10,63
CH ₃	<i>и</i> зо-C ₃ H ₇	C ₁₉ H ₂₄ ClNO ₂	73,4	—	1,1136	1,5402	93,92	93,67	68,40	68,35	7,02	7,25	4,20	4,19	10,88	10,63
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₂₀ H ₂₆ ClNO ₂	93,4	—	1,1138	1,5468	98,59	98,29	69,06	69,05	7,43	7,53	4,14	4,02	10,06	10,20
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₉ H ₂₄ ClNO ₂	85,6	—	1,1153	1,5457	94,75	93,67	68,61	68,35	7,12	7,25	4,03	4,19	10,68	10,63
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₂₀ H ₂₆ ClNO ₂	91,6	—	1,1099	1,5438	98,68	98,29	69,19	69,05	7,60	7,53	4,21	4,02	10,50	10,20
C ₂ H ₅	<i>и</i> зо-C ₃ H ₇	C ₂₀ H ₂₆ ClNO ₂	95,8	—	1,1086	1,5434	99,04	98,29	68,80	69,05	7,37	7,53	3,94	4,02	10,31	10,20
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₂₁ H ₂₈ ClNO ₂	97,3	—	1,0900	1,5411	101,25	102,90	69,41	69,65	8,07	7,81	4,11	3,87	9,78	9,82
C ₂ H ₇	C ₃ H ₇	C ₂₁ H ₂₈ ClNO ₂	83,3	—	1,1020	1,5440	103,55	102,90	69,74	69,65	7,97	7,81	4,10	3,87	9,98	9,82
C ₃ H ₇	<i>и</i> зо-C ₃ H ₇	C ₂₁ H ₂₈ ClNO ₂	97,3	—	1,0787	1,5418	104,41	102,90	69,90	69,65	7,70	7,81	3,65	3,87	10,02	9,82
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₂₂ H ₃₀ ClNO ₂	84,2	—	1,0976	1,5470	108,45	107,52	70,48	70,26	8,26	8,04	3,51	3,73	9,19	9,45
<i>и</i> зо-C ₃ H ₇	<i>и</i> зо-C ₃ H ₇	C ₂₁ H ₂₈ ClNO ₂	87,0	—	1,1031	1,5453	103,75	102,90	69,37	69,65	8,05	7,81	4,10	3,87	9,76	9,82
<i>и</i> зо-C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₂₂ H ₃₀ ClNO ₂	93,3	—	1,0962	1,5423	107,98	107,52	70,05	70,26	8,21	8,04	3,95	3,73	9,68	9,45
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₂₃ H ₃₂ ClNO ₂	90,7	—	1,0200	1,4923	110,89	112,14	71,05	70,83	8,41	8,27	3,72	3,59	8,87	9,10

R ¹	R ²	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰
CH ₃	CH ₃	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₂	74,8	219—220/3	1,0988
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₂	75,2	225—226/3	1,1075
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₂	75,8	229—230/3	1,0612
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₂	78,8	227—228/3	1,0780
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₂	76,4	236—237/3	1,0758
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ O ₂	87,1	231—232/3	1,0819
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₂	89,0	237—238/3	1,0678
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₂	75,2	228—229/3	1,0649
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₂₅ H ₃₆ N ₂ O ₂	92,3	245—246/3	1,0576
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₂₃ H ₃₆ N ₂ O ₂	89,8	243—244/3	1,0538
C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂₃ H ₃₆ N ₂ O ₂	70,7	232—234/3	1,0656
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ O ₂	68,8	247—248/3	1,0469
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂₅ H ₃₆ N ₂ O ₂	86,2	225—226/3	1,0570
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ O ₂	83,7	236—238/3	1,0448
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₂₇ H ₄₀ N ₂ O ₂	68,9	255—256/3	1,0420

Таблица 4



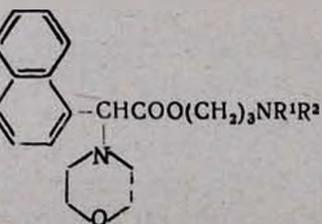
п ² _D	MR _D		А н а л и з. %						Т. пл. солей, °С			R _f
	найдено	вычислено	С		Н		N		гидро-хлоридов	йодметилатов	йодэтнлатов	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено				
1,5648	100,90	99,78	73,86	74,09	8,11	8,29	8,43	8,22	48—49	102—103	—	0,86
1,5613	104,00	104,40	74,65	74,52	8,77	8,54	8,11	7,91	62—63	85—86	—	0,79
1,5479	110,21	109,01	74,83	74,96	9,01	8,75	7,65	7,60	—	68—69	—	0,77
1,5550	109,46	109,01	74,90	74,96	8,66	8,75	7,77	7,60	—	108—109	72—73	0,75
1,5518	113,39	113,63	75,12	75,35	9,07	8,96	7,16	7,32	62—63	57—58	—	0,73
1,5588	109,75	109,01	75,12	74,96	8,90	8,75	7,61	7,62	55	85—86	128—129	0,82
1,5525	114,45	113,63	75,20	75,35	8,84	8,96	7,46	7,32	54—55	66—67	68—69	0,76
1,5509	114,52	113,63	75,48	75,35	9,09	8,96	7,12	7,32	90—91	67—68	93—95	0,70
1,5448	118,50	118,25	75,81	75,72	8,87	9,15	7,21	7,06	92—93	80—81	—	0,73
1,5482	119,45	118,25	75,47	75,72	9,38	9,15	7,09	7,06	43—44	59—60	—	0,74
1,5570	119,75	118,25	75,90	75,72	9,31	9,15	6,84	7,06	45—46	88—89	—	0,67
1,5428	123,52	122,87	76,36	76,07	9,20	9,32	7,11	6,82	39—41	52—53	—	0,70
1,5490	119,30	118,25	75,50	75,72	9,30	9,15	7,27	7,06	52—53	70—71	—	0,62
1,5438	124,03	122,87	76,28	76,07	9,15	9,32	7,10	6,82	47—49	84—85	98—99	0,51
1,5390	127,45	127,49	76,70	76,39	9,31	9,49	6,44	6,59	42—43	48—49	96—97	0,61



R ¹	R ²	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR ₁₁		А н а л и з, %						Т. пл. солей, °С			R _f
							найдено	вычислено	С		Н		N		гидрохлоридов	йодметилатов	йодэтилатов	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено				
CH ₃	CH ₃	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O ₂	76,9	228—230/3	1,0607	1,5580	104,79	104,39	74,66	74,56	8,80	8,52	7,77	7,90	205	92—93	—	0,81
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₂	83,8	234—236/3	1,0685	1,5548	110,74	109,01	75,20	74,98	8,54	8,75	7,53	7,60	72—73	—	115—116	0,78
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₂	75,3	240—242/3	1,0599	1,5509	115,16	113,63	75,16	75,35	9,21	8,96	7,20	7,32	82—83	—	—	0,76
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₂	80,7	236—238/3	1,0615	1,5571	115,92	113,63	75,31	75,35	9,10	8,96	7,44	7,32	95—96	103—104	109—110	0,71
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₂₅ H ₃₆ N ₂ O ₂	78,2	247—249/3	1,0521	1,5476	119,62	118,25	75,80	75,72	9,37	9,15	6,80	7,06	71—72	—	—	0,67
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₂	83,8	247—248/3	1,0483	1,5528	114,57	113,63	75,21	75,35	9,14	8,96	7,47	7,32	47	—	129—130	0,57
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₂₅ H ₃₆ N ₂ O ₂	83,2	254—256/3	1,0479	1,5482	120,09	118,25	75,94	75,72	9,22	9,15	6,78	7,06	69—71	—	—	0,62
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂₅ H ₃₆ N ₂ O ₂	81,7	249—250/3	1,0440	1,5468	120,46	118,25	75,49	75,72	9,00	9,15	7,18	7,06	76—77	50—51	—	0,66
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ O ₂	90,7	258—260/3	1,0476	1,5410	123,17	122,87	76,15	76,07	9,27	9,32	6,66	6,82	47—48	48—49	—	0,69
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ O ₂	85,6	259—260/3	1,0471	1,5460	124,11	122,87	75,83	76,07	9,16	9,32	7,03	6,82	186	45—46	—	0,61
C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ O ₂	79,2	252—254/3	1,0283	1,5338	122,78	122,87	75,97	76,07	9,50	9,32	6,91	6,82	46—47	93—94	—	0,77
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₂₇ H ₄₀ N ₂ O ₂	76,4	264—266/3	1,0367	1,5398	128,26	127,49	76,40	76,36	9,75	9,50	6,46	6,60	44—45	45—46	—	0,63
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ O ₂	82,1	246—247/3	1,0586	1,5493	123,46	122,87	76,22	76,07	9,53	9,32	6,67	6,82	76—77	86—87	—	0,42
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₂₇ H ₄₀ N ₂ O ₂	79,8	256—258/3	1,0352	1,5411	128,82	127,49	76,37	76,36	9,80	9,50	6,70	6,60	51—52	54—55	—	0,71
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₂₈ H ₄₂ N ₂ O ₂	88,2	268—270/3	1,0211	1,5340	133,33	132,10	76,92	76,69	9,45	9,64	6,68	6,38	50—51	47—48	—	0,61

R ¹	R ²	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰
CH ₃	CH ₃	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₃	65,0	238—240/3	1,1314
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O ₃	76,4	246—248/3	1,1075
CH ₃	C ₃ H ₇	C ₂₅ H ₃₂ N ₂ O ₃	75,3	254—255/3	1,0993
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂₅ H ₃₂ N ₂ O ₃	84,2	250—251/3	1,1029
CH ₃	C ₄ H ₉	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₃	69,8	260—262/3	1,0829
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₃	84,6	256—258/3	1,0967
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₃	68,4	263—265/3	1,0803
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₃	70,4	258—260/3	1,0832
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₂₅ H ₃₆ N ₂ O ₃	87,5	268—271/3	1,0699
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₂₅ H ₃₆ N ₂ O ₃	83,9	268—270/3	1,0948
C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂₅ H ₃₆ N ₂ O ₃	69,5	262—264/3	1,0847
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ O ₃	76,3	274—276/3	1,0610
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₂₅ H ₃₆ N ₂ O ₃	82,8	256—256/3	1,0930
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ O ₃	66,9	270—272/3	1,0620
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₂₇ H ₄₀ N ₂ O ₃	76,5	278—280/3	1,0581

Таблица 6



п^{D}	MR_{D}		А н а л и з, %						Т. пл. солей, °С			R_f
	найдено	вычислено	С		Н		N		хлор-гидратов	йодметилатов	йодэтилатов	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено				
1,5620	102,15	101,42	70,55	70,76	8,13	7,92	7,97	7,85	82—83	108—109	—	0,56
1,5572	107,55	106,04	71,26	71,31	7,99	8,17	7,66	7,56	86—88	76—77	69—70	0,66
1,5530	112,00	110,66	71,70	71,84	8,15	8,39	7,43	7,28	112—113	71—72	—	0,75
1,5523	111,58	110,66	72,06	71,84	8,40	8,39	7,11	7,28	85—86	77—78	84—85	0,71
1,5498	117,01	115,27	72,14	72,35	8,72	8,59	6,85	7,02	69—70	—	—	0,78
1,5541	112,17	110,66	71,11	71,84	8,40	8,39	7,28	7,28	—	73—74	—	0,61
1,5510	117,71	115,27	72,48	72,35	8,61	8,59	7,14	7,02	120—121	66—67	—	0,71
1,5502	115,46	115,27	72,57	72,35	8,44	8,59	6,91	7,02	105—106	77—78	—	0,81
1,5420	121,16	119,89	72,69	72,80	8,74	8,79	6,58	6,78	95—96	—	—	0,76
1,5462	120,37	119,89	73,09	72,80	9,04	8,79	7,00	6,78	73—74	—	—	0,78
1,5466	120,34	119,89	72,66	72,80	8,55	8,79	6,92	6,78	39—40	59—60	—	0,67
1,5400	126,15	124,51	73,15	73,24	9,07	8,92	6,60	6,57	72—73	49—50	—	0,84
1,5500	120,11	119,89	73,06	72,80	8,54	8,79	6,68	6,78	74—75	65—66	—	0,70
1,5408	125,95	124,51	73,30	73,24	8,98	8,92	6,34	6,57	100—101	63—64	—	0,81
1,5385	129,21	129,13	73,57	73,61	9,46	9,15	6,44	6,35	85—86	—	—	0,67

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏՆՂԱԿԱԼՎԱԾ ՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVIII. α-ՆԱԿԹԻԼ-Ն-ՀԵՏՆՐԻԼՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱԳՐՈՊԻԼԱՑԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ | և Վ. Ե. ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Երկտեղակալված քաղախաթթուների ամինաէսթերների կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրությունները ի հայտ բերեցին մի շարք ակտիվ պրեպարատներ:

Կրականությունում նշված է, որ ֆենիլքաղախաթթվի ածանցյալների թթվային մասում երկրորդ ռադիկալի մտցնելը ուժեղացնում է սպազմոլիտիկ հատկությունները, ըստ որում ազոտ պարունակող տեղակալիչներն այդ ազդեցությունը ավելի են ուժեղացնում: Մյուս կողմից շատ դեպքերում ֆենիլ ռադիկալը α-նապթիլով փոխարինելը նույնպես ուժեղացնում է սպազմոլիտիկ հատկությունները: Այդպիսով կարելի էր սպասել, որ α-նաֆթիլ և ազոտ պարունակող հետերոցիկլների զուգակցումը մեկ մոլեկուլայի մեջ կհանգեցնի այդ հատկությունների ուժեղացմանը:

Ներկա աշխատանքում նկարագրված են 45 ամինաէսթերներ և կենսաբանական ուսումնասիրությունների համար ստացված ջրում լուծելի նրանց աղերը:

Ամինաէսթերների սինթեզի համար օգտագործել ենք ազոտի մոտ սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ ալկիլային մնացորդներով Դ-դիալկիլամինապրոպանոլներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. N. Halpern, P. Buco, Arch. Intern. Pharmacodyn., 59, 149 (1937); [C. A., 32 9260 (1938)].
2. K. Miuser, K. Гофман, Пат. США, 2,143,491 (1939); [C. A., 33, 3077 (1939)].
3. Ch. Tilford, M. G. Van Campen, R. S. Shelton, J. Am. Chem. Soc., 69, 2902 (1947).
4. „Арпенал“, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1964, стр. 49.
5. F. F. Blicke, J. A. Faust, H. Raffelson, J. Am. Chem. Soc., 76, 3161 (1954).
6. P. Janssen, J. Am. Chem. Soc., 76, 6192 (1954); H. Najer, P. Chabrier, R. Giudicelli, Bull. soc. chim. Fr., 1958, 355; H. Najer, R. Giudicelli, Bull. soc. chim. Fr., 1960, 956.
7. M. Delepine, E. Szarvasi, L. Nevy, L. Fontaine, C. r., 260, 921 (1965).
8. И. Ларкин, М. Шклиева, Г. Корякин, О. Винокурова, ЖОХ, 17, 1332 (1947).
9. И. Н. Назаров, Р. Кругликова, ЖОХ, 27, 346 (1957).
10. A. Surrey, A. Olluet, Пат. США 3,097,211 (1963); [C. A., 59, 13830 (1963)].
11. C. Cosgrove, R. La Forge, J. Org. Chem., 21, 197 (1956).
12. H. Brill, J. Am. Chem. Soc., 54, 2484 (1932).
13. E. Hannig, H. Bekemeter, Pharmazie, 14, 201 (1959).
14. S. Searles, V. Gregory, J. Am. Chem. Soc., 76, 2789 (1954).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XVI. ДИЭТИЛЕНИМИДЫ 2,6-ДИМЕТИЛ-5-(*п*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИЛ-4-АМИДОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

М. С. КРАМЕР и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 1 VIII 1969

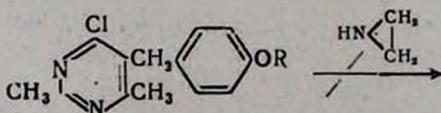
С целью изыскания новых соединений с канцеролитическими свойствами получены диэтиленимиды 2,6-диметил-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидил-4-амидофосфорных кислот, а также 2,6-диметил-4-амино- и замещенные амино-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидины.

Табл. 3, библиографические ссылки 7.

Предварительные испытания противоопухолевой активности ранее синтезированных [1] 2,6-диметил-4-окси-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидинов показали, что торможение роста саркомы 45 колеблется в пределах 30—55%, в отношении же ингибирования роста саркомы 37 и М1 они оказались неэффективными.

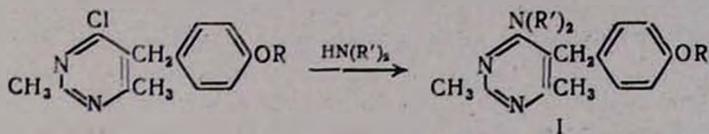
С целью усиления метаболитной активности пиримидинов и основываясь на идее создания противоопухолевых препаратов с помощью присоединения алкилирующих групп к метаболитам, было решено ввести в структуру пиримидина этилениминную группу. Такой подход оправдал себя при получении ряда моно-, ди-, триэтиламинопиримидинов, один из которых — 2,4-диэтиленимино-6-хлорпиримидин (этимидин) — вошел в лечебную практику [2].

Осуществить синтез 2,6-диметил-4-этиленимино-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидинов действием на 4-хлорпиримидины этиленимина в присутствии триэтиламина при комнатной температуре или при 40—50° нам не удалось.



Из ранних работ [3] этой серии видно, что в 4,6-дихлорпроизводных пиримидина в аналогичных условиях происходит замещение одного хлора этилениминогруппой. Эти данные показывают, что атом хлора в монохлорпиримидинах менее подвижен, чем в дихлорпиримидинах.

мидинах. Применение более жестких условий, как нагревание в автоклаве при 140—150°, также не дало положительного результата, в то время как в тех же условиях удалось заменить хлор в 4-ом положении на вторичные амины.

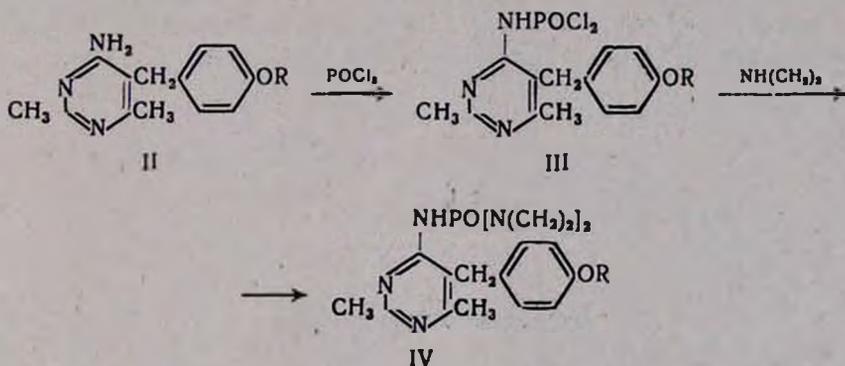


$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{N}(\text{R}')_2 = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, 1\text{-пиперидил}, 4\text{-морфолил}$.

Из литературных данных [4] известно, что поиски эффективных противоопухолевых средств привели к открытию этиленимидов фосфорной и тиофосфорной кислот (ТЭФ и Тю ТЭФ), относящихся к весьма активным противоопухолевым агентам. Ввиду присущих им определенных недостатков, представляло интерес синтезировать и исследовать вещества, содержащие, помимо активных этиленимидных радикалов, остатки природных соединений (аминокислот, витаминов и т. д.).

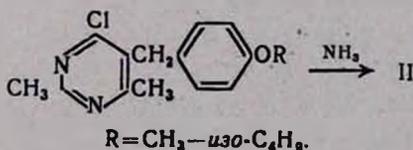
В последние годы ведутся интенсивные исследования в области различных производных диэтиленимидов пириимидил-2-, 4- и 5-амидофосфорных кислот [5, 6], из которых наиболее интересным оказался фосфазин (диэтиленимид пириимидил-2-амидофосфорной кислоты), обладающий известной эффективностью при раке легких, молочной железы и некоторых других опухолях.

Исходя из вышеуказанных данных, мы нашли целесообразным синтезировать диэтиленимиды 2,6-диметил-5-(*p*-алкоксибензил)пириимидил-4-амидофосфорных кислот, для получения которых была использована следующая схема:



$R = \text{CH}_3 - \text{изо-C}_4\text{H}_9$.

2,6-Диметил-4-амино-5-(*p*-алкоксибензил)пириимидины (II) синтезируются действием на 4-хлорпириимидины избытка этанольного раствора аммиака. Хорошие результаты были получены при проведении реакции в автоклаве при 170—180°.



$R = \text{CH}_3 - \text{изо-C}_4\text{H}_9$.

Аминопроизводные — белые кристаллические вещества — получают с 65—70% выходами; умеренно растворяются в эфире, бензоле, хлороформе, перекристаллизовываются из этанола.

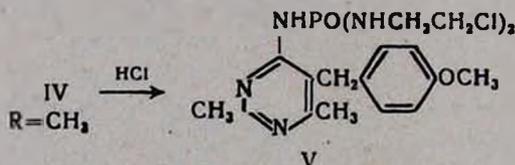
Дихлорангидриды 2,6-диметил-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидил-4-амидофосфорных кислот (III) были получены нагреванием 4-аминопиримидинов с избытком хлорокиси фосфора при 130—140°.

Другими авторами [7] получение аналогичных соединений проводилось двумя путями: действием одного моля хлорокиси фосфора на 2 моля аминоксоединения при 40—50° и кипячением при 130—140° гидрохлорида аминоксоединения с избытком хлорокиси фосфора. Первоначально мы попытались провести реакцию фосфорилирования аминопиримидинов вышеуказанными способами, что не привело к удовлетворительному результату.

Вследствие плохой растворимости дихлорангидридов в инертных растворителях и чувствительности к влаге они были введены в следующую стадию без предварительной очистки.

Синтез диэтиленимидов 2,6-диметил-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидил-4-амидофосфорных кислот (IV) осуществлен по методике Кропачевой и Сазонова [5] — действием этиленимина на галогениды фосфора в бензольном растворе в присутствии триэтиламина. Диэтиленимиды, полученные с 60—65% выходами, представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в этаноле, хлороформе, этилацетате, и не растворимые в воде, ацетоне, петролейном эфире.

Для подтверждения присутствия в структуре IV этиленимидных групп диэтиленимид 2,6-диметил-5-(*n*-метоксибензил)пиримидил-4-амидофосфорной кислоты был подвергнут кислотному расщеплению сухим хлористым водородом до ди-(β-хлорэтиламида)-2,6-диметил-5-(*n*-метоксибензил)-пиримидил-4-амидофосфорной кислоты (V).



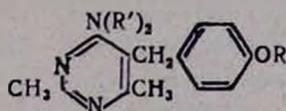
Экспериментальная часть

2,6-Диметил-4-замещенные amino-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины (I). Смесь 0,01 моля 2,6-диметил-4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидина и 0,03 моля вторичного амина в 30 мл этанола нагревают в автоклаве при 150—160° 5—6 часов. После удаления растворителя к остатку прибавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над безводным сульфатом натрия. Эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

2,6-Диметил-4-амино-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины (II). К 0,01 молю 2,6-диметил-4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидина прибавляют 30 мл этанольного раствора аммиака (0,85 г, 0,04 моля). Смесь нагревают в автоклаве 10—12 часов при 170—175°. По окончании

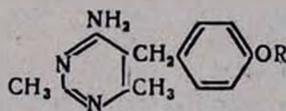
реакции этанол отгоняют, к остатку добавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор промывают 5%-ным раствором едкого натра, водой и высушивают над безводным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток кристаллизуется (табл. 2).

Таблица 1



R	N(R') ₂	Выход, %	Т. кип., °С/1 мм	R _f	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
						С		Н		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	1-пиперидил	71,5	200—202	0,53	C ₁₆ H ₂₅ N ₃ O	73,01	72,94	7,98	8,09	13,27	13,49
CH ₃	4-морфолия	63,8	210—215	0,39	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O ₂	69,20	68,98	7,70	7,39	13,37	13,40
CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂	60,5	203—205	0,40	C ₁₈ H ₂₅ N ₃ O	72,54	72,25	8,60	8,42	14,45	14,04
C ₂ H ₅	1-пиперидил	64,6	208—210	0,56	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O	73,44	73,81	7,70	7,36	12,60	12,91
C ₂ H ₅	4-морфолия	68,3	218—220	0,41	C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O ₂	69,07	69,69	8,00	7,69	13,01	12,83
C ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂	61,2	205—207	0,47	C ₁₉ H ₂₇ N ₃ O	72,50	72,85	8,58	8,68	13,72	13,41

Таблица 2

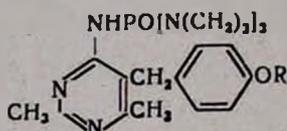


R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	66,8	168—169	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O	69,21	69,10	7,44	7,04	17,53	17,23
C ₂ H ₅	62,5	115—116	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O	69,73	70,01	7,70	7,44	15,95	16,40
C ₂ H ₇	70,3	130—131	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O	71,10	70,81	7,58	7,79	15,39	15,48
изо-C ₃ H ₇	60,6	160—161	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O	70,58	70,81	7,53	7,79	14,98	15,48
C ₄ H ₉	69,5	111—112	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O	71,24	71,54	8,00	8,12	14,50	14,72
изо-C ₄ H ₉	65,3	139—140	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O	71,65	71,54	8,46	8,12	14,97	14,72

Дихлорангидриды 2,6-диметил-5-(*p*-алкоксибензил)пириимидил-4-амидофосфорных кислот (III). Смесь 0,01 моля 4-аминопириимидина II и 8—9 мл хлорокиси фосфора нагревают 5—6 часов на масляной бане при 130—140°. Избыток хлорокиси фосфора тщательно отгоняют в вакууме водоструйного насоса, а маслянистый остаток хорошо промывают безводным эфиром.

Диэтиленимиды 2,6-диметил-5-(*n*-алкоксибензил)пириמידил-4-амидофосфорных кислот (IV). К 50 мл бензольного раствора дихлорангидрида амидофосфорной кислоты III при перемешивании и охлаждении до 8—10° прибавляют 2 г (0,05 моля) этиленимида и 5 г (0,05 моля) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивают при той же температуре 30 минут, при комнатной температуре — 2—3 часа и оставляют до следующего дня. Выпавший гидрохлорид триэтиламина отфильтровывают, промывают абсолютным бензолом 2—3 раза. После отгонки растворителя маслянистый остаток закристаллизовывается лишь после тщательного высушивания в вакуум-эксикаторе. Кристаллы диэтиленимидов несколько раз промывают петролевым эфиром (табл. 3).

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	62,3	115—116	C ₁₈ H ₂₄ N ₅ PO ₂	58,20	57,90	6,14	6,47	19,02	18,74
C ₂ H ₅	60,5	94—95	C ₁₉ H ₂₆ N ₅ PO ₂	58,50	58,90	6,80	6,76	18,34	18,06
C ₃ H ₇	72,4	121—122	C ₂₀ H ₂₈ N ₅ PO ₂	60,00	59,84	7,00	7,03	17,04	17,43
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	59,6	153—154	C ₂₀ H ₂₈ N ₅ PO ₂	59,44	59,84	7,16	7,03	17,14	17,43
C ₄ H ₉	60,0	185—186	C ₂₁ H ₃₀ N ₅ PO ₂	60,98	60,71	7,33	7,27	17,10	16,84
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	65,5	126—127	C ₂₁ H ₃₀ N ₅ PO ₂	60,55	60,71	6,95	7,27	16,90	16,84

Ди-(β-хлорэтиламид)-2,6-диметил-5-(*n*-метоксцбензил)пири-мидил-4-амидофосфорной кислоты (V). В раствор 0,7 г (0,002 моля) диэтиленимида IV (R=CH₃) в 30 мл сухого бензола пропускают при охлаждении ток сухого хлористого водорода в течение 15—20 минут. Бензольный слой декантируют, тягучий маслянистый остаток кристаллизуется при промывании несколько раз абсолютным эфиром. Кристаллы отфильтровывают и высушивают в вакуум-эксикаторе. Выход V 1 г (83,3%); т. пл. 77—78°. Найдено %: Cl 16,23. C₁₈H₂₆N₅PO₂Cl₂. Вычислено %: Cl 15,90.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XVI. 2,6-ԴԻՄԵԹԻԼ-5-(պ-ԱԿՎՕՔՍԻՐԵՆՉԻԼ) ՊԻՐԻՄԻԴԻԼ-4-ԱՄԴԴԱՅՈՍՅՈՐԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԴԻԷԹԻԼԵՆԻՄԻԴԵՆԵՐ

Մ. Ս. ԿՐԱՄԵՐ Ե Զ. Ա. ՉԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Հակաուռուցքային հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով 2,6-դիմեթիլ-4-քլոր-5-(պ-ակվոքսիրենզիլ)պիրիմիդինների և ամիակի ու երկրորդային ամինների փոխազդմամբ սինթեզել ենք համապատասխան 4-ամինապիրիմիդիններ:

2,6-Դիմեթիլ-4-ամինա-5-(պ-ակվոքսիրենզիլ)պիրիմիդինները ֆոսֆորի օքսիքլորիդի ավելցուկի հետ 130—140° տաքացնելիս փոխարկվել են 2,6-դիմեթիլ-5-(պ-ակվոքսիրենզիլ)պիրիմիդիլ-4-ամիդաֆոսֆորական թթուների դիքլորանհիդրիդների: Վերջիններս բենզոլի միջավայրում և տրիէթիլամինի ներկայությամբ ռեակցիայի մեջ ենք մտցրել էթիլենիմինի հետ և 60—65%₀ ելքերով ստացել ենք 2,6-դիմեթիլ-5-(պ-ակվոքսիրենզիլ)պիրիմիդիլ-4-ամիդաֆոսֆորական թթուների դիէթիլենիմիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Крамер, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 23 (1970).
2. J. A. Hendry, R. F. Нотер, J. Chem. Soc., 1952, 328.
3. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 22, 57 (1969); М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян, А. А. Ароян (в печати).
4. R. Bestian, Lieb. Ann., 566, 210 (1950); Пат. США, 2606900, С. А., 47, 5423 (1953).
5. А. А. Кропачева, Н. В. Сазонов, ЖОХ, 32, 3796 (1962); Хим. фарм. ж., 8, 32 (1967); С. W. Noell, С. С. Cheug, J. Med. Chem., 11, 63 (1968).
6. И. Е. Мамаева, Н. В. Сазонов, А. А. Кропачева, Хим. фарм., ж., 2, 31 (1968).
7. А. А. Кропачева, В. А. Паршина, ЖОХ, 29, 557 (1959).

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ СУПРАСТИНА

М. А. ИРАДЯН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 28 III 1969

С целью изучения антигистаминных свойств синтезировано двенадцать N-2-алкокси-5-хлорбензил-N',N'-диалкилэтилендиаминов. Исходные 2-(2'-алкокси-5'-хлорбензиламино)пиридины синтезированы восстановительным алкилированием 2-аминопиридина 2-алкокси-5-хлорбензальдегидом и муравьиной кислотой.

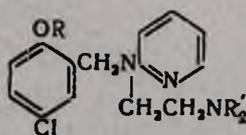
Табл. 3, библиограф. ссылок 9.

На основе многочисленных исследований в области антигистаминов можно с уверенностью утверждать, что наличие бензильного и пиридинного радикалов в производных этилендиамина приводит к повышению активности.

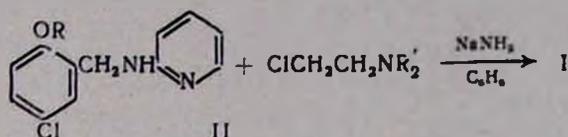
Так, введение бензильного радикала в молекулу этилендиамина вместе с фенильным радикалом приводит к препарату антергану, а сочетание бензильного и α -пиридинного радикалов — к пирибензамину. Оба соединения находят успешное клиническое применение [1, 2]. Наличие алкоксильной группы в бензольном радикале также способствует повышению активности соединения. Примером может служить неоантерган, в котором имеется сочетание 4-метоксибензильного и пиридинного радикалов [3].

Особое место в исследованиях занимает вопрос о влиянии галогена на антигистаминную активность. Работы Вогана с сотрудниками показывают, что наличие галогена повышает активность соединений, в частности, когда галоидный атом находится в 4-ом положении бензильного радикала. Также показано, что активность препарата возрастает с увеличением электроотрицательности галоидного атома и уменьшением атомного веса при переходе от йода к фтору [4]. N-4-Хлорбензил-N-2-пиридил-N',N'-диметилендиамин имеет более высокую активность, чем пирибензамин, отличаясь при этом небольшой токсичностью. Под названием „супрастин“ (синопен) этот препарат находит клиническое применение при лечении разных заболеваний аллергической природы.

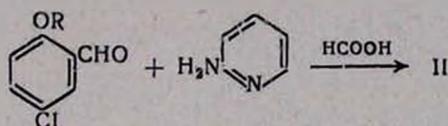
Исходя из вышеуказанных данных, мы нашли целесообразным синтезировать соединения, имеющие в своей структуре атомные группы, содействующие повышению антигистаминной активности. В частности, нами синтезированы производные этилендиамина со следующей общей формулой:



Соединения I синтезированы конденсацией 2-(2'-алкокси-5'-хлорбензиламино)пиридинов с диалкиламиноэтилхлоридами в присутствии амида натрия в среде абсолютного бензола:



Замещенные этилендиамины получают с 60—64% выходами. 2-(2'-Алкокси-5'-хлорбензиламино)пиридины (II) синтезированы восстановительным алкилированием 2-алкокси-5-хлорбензальдегидов 2-аминопиридином и муравьиной кислотой:



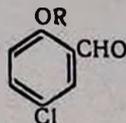
2-Алкокси-5-хлорбензальдегиды синтезированы методом Соммле [5] и действием уротропина на 2-алкокси-5-хлорбензилхлориды [6] в среде уксусной кислоты с дальнейшим гидролизом уротропиновых солей соляной кислотой [7].

Экспериментальная часть

2-Алкокси-5-хлорбензальдегиды. Смесь 0,2 моля 2-алкокси-5-хлорбензилхлорида [6], 56 г (0,4 моля) гексаметилентетрамина, 55 мл уксусной кислоты и 55 мл воды кипятят 3 часа. Затем из капельной воронки приливают 65 мл концентрированной соляной кислоты и кипячение продолжают еще 20 минут. После охлаждения раствор экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают водой и несколько раз взбалтывают с раствором соды. Эфирный экстракт сушат над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

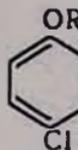
2-(2'-Алкокси-5'-хлорбензиламино)пиридины. В колбу, снабженную обратным холодильником и водоотделителем, помещают 0,1 моля 4-алкокси-5-хлорбензальдегида, 9,4 г (0,1 моля) 2-аминопиридина и 40 мл бензола. Раствор нагревают до тех пор, пока уровень выделенной воды в водоотделителе не станет постоянным (2—3 часа). Затем к горячему раствору осторожно добавляют 10,8 г (85—90%) муравьиной кислоты. При этом наблюдается сильное выделение углекислого газа. Раствор нагревают в течение 20 часов. В вакууме водоструйного насоса отгоняют бензол и избыток муравьиной кислоты, остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Таблица 1



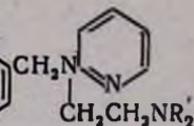
R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		А н а л и з, %			
							найдено	вычислено	С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃ *	65,0	122—124/1	82—83	C ₈ H ₇ O ₂ Cl	—	—	—	—	56,01	56,32	4,33	4,13
C ₂ H ₅	62,3	133—135/1	66—67	C ₉ H ₉ O ₂ Cl	—	—	—	—	58,22	58,58	4,87	4,91
C ₃ H ₇	60,0	140—143/1	—	C ₁₀ H ₁₁ O ₂ Cl	1,5485	1,1830	53,37	51,30	60,70	60,46	5,67	5,57
изо-C ₃ H ₇	67,3	128—130/1	—	C ₁₀ H ₁₁ O ₂ Cl	1,5370	1,1689	53,08	51,30	60,62	60,46	5,71	5,57
C ₄ H ₉	55,1	144—146/1	—	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ Cl	1,5289	1,1360	57,72	55,92	62,33	62,15	6,28	6,16
изо-C ₄ H ₉	51,1	139—141/1	—	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ Cl	1,5461	1,1618	57,97	55,92	62,31	62,15	6,38	6,16

* По литературным данным [8], т. пл. 79—80°, [9] — т. пл. 79—81°.

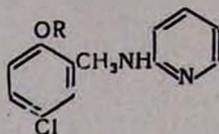


R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰
CH ₃	CH ₃	61,2	200—202/1	C ₁₇ H ₂₂ ClN ₃ O	1,1092
C ₂ H ₅	CH ₃	58,0	202—204/1	C ₁₈ H ₂₄ ClN ₃ O	1,1965
C ₃ H ₇	CH ₃	59,4	206—208/1	C ₁₉ H ₂₆ ClN ₃ O	1,1103
<i>μ</i> 30-C ₃ H ₇	CH ₃	60,5	204—206/1	C ₁₉ H ₂₆ ClN ₃ O	1,0011
C ₄ H ₉	CH ₃	58,3	210—212/1	C ₂₀ H ₂₈ ClN ₃ O	1,0857
<i>μ</i> 30-C ₄ H ₉	CH ₃	57,5	207—209/1	C ₂₀ H ₂₈ ClN ₃ O	1,0831
C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	66,0	201—203/1	C ₁₉ H ₂₆ ClN ₃ O	1,1073
C ₃ H ₅	C ₂ H ₅	64,5	204—206/1	C ₂₀ H ₂₈ ClN ₃ O	1,0984
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	63,2	208—210/1	C ₂₁ H ₃₀ ClN ₃ O	1,0803
<i>μ</i> 30-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	61,3	205—207/1	C ₂₁ H ₃₀ ClN ₃ O	1,0766
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	63,0	211—213/1	C ₂₂ H ₃₂ ClN ₃ O	1,0601
<i>μ</i> 30-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	62,5	209—211/1	C ₂₂ H ₃₂ ClN ₃ O	1,0656

Таблица 2



п ²⁰ _D	MR _D		А н а л и з, %						Т. пл. °С гидро- хлорида
	найде- но	вычис- лено	С		Н		N		
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
1,5686	94,42	94,87	63,84	63,83	6,57	6,93	12,75	13,14	—
1,5734	98,40	99,49	64,52	64,75	7,45	7,24	12,21	12,58	133—134
1,5771	103,70	104,11	65,31	65,59	7,72	7,53	12,16	12,08	—
1,5180	105,31	104,11	65,92	65,59	7,81	7,53	12,37	12,08	—
1,5598	107,76	108,73	66,52	66,37	7,56	7,79	11,42	11,61	179—180
1,5600	108,08	108,73	66,82	66,37	7,47	7,79	11,23	11,61	—
1,5752	103,85	104,11	65,50	65,59	7,21	7,53	11,42	12,08	137—138
1,5692	107,98	108,73	66,52	66,37	7,92	7,79	11,42	11,61	135—136
1,5608	112,66	113,35	67,27	67,09	8,21	8,04	11,26	11,17	—
1,5549	112,07	113,35	67,35	67,09	8,28	8,04	11,45	11,17	—
1,5506	117,25	117,96	68,05	67,75	8,50	8,27	10,42	10,77	184—185
1,5518	116,91	117,96	67,50	67,75	7,97	8,27	10,52	10,77	—



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	72,5	180—182/1	99—100	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₂ O	62,59	62,80	5,53	5,27	10,94	11,26
C ₂ H ₅	87,5	183—185/1	89—90	C ₁₄ H ₁₅ ClN ₂ O	64,30	63,99	6,12	5,75	10,55	10,66
C ₃ H ₇	68,0	188—190/1	101—102	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O	64,82	65,09	6,37	6,19	10,32	10,12
изо-C ₃ H ₇	65,3	186—188/1	112—113	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O	64,91	65,03	6,33	6,19	10,43	10,12
C ₄ H ₉	62,6	194—196/1	97—98	C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂ O	66,35	66,10	6,32	6,58	9,60	9,63
изо-C ₄ H ₉	60,0	190—192/1	104—105	C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂ O	66,28	66,10	6,73	6,58	9,25	9,63

N-2-Алкокси-5-хлорбензил-*N*-2'-пиридил-*N*',*N*'-диалкилэтилен-диамины. К смеси 60 мл абсолютного бензола, 6,2 г (0,16 моля) измельченного амида натрия, 0,06 моля 2-(2'-алкокси-5'-хлорбензиламино)пиридина при перемешивании приливают 0,1 моля свежеперегнанного диалкиламиноэтилхлорида. Перемешивают и нагревают на водяной бане 8—10 часов. По охлаждении осторожно добавляют 30 мл воды, отделяют бензольный слой, водный экстрагируют бензолом. Соединенные бензольные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

ՍՈՒՊՐԱՍՏԻՆԻ ԱՆԱԼՈՒԿԵՆՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ Ե Զ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հակահիստամինային հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են մի շարք 2'-ալկոլսի-5'-քլորբենզիլ-*N*-2'-պիրիդիլ-*N*',*N*'-դիալկիլ-էթիլեն-դիամինների, Նլանյութ 'սնդիսացող 2-(2'-ալկոքսի-5'-քլորբենզիլ-ամինալկիլիդինները սինթեզված են 2-ամինապիրիդիններից՝ 2-ալկոքսի-5-քլորբենզալդեհիդի և մրջնաթթվի ազդամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *B. N. Halpern*, Arch. Int. pharmacodyn., 68, 339 (1942); [C. A., 38, 5957 (1944)].
2. *R. L. Mayer, H. W. Hays, D. Brousseau, D. Mathieson, B. Rennick, F. F. Yonkman*, J. Lab. Clin. Med., 31, 749 (1946); [C. A., 40, 6167 (1946)]; *R. L. Mayer, C. P. Huttner, C. R. Scholz*, Science, 102, 93 (1945).
3. *C. P. Huttner, C. Djerassi, W. L. Beears, R. L. Mayer, C. R. Scholz*, J. Am. Chem. Soc., 68, 1999 (1946).
4. *J. R. Vahghan, G. W. Anderson, R. C. Clapp, J. H. Clapp, J. J. Denton*, J. Org. Chem., 14, 228 (1949).
5. *M. Sommelet, I. Marszak*, C. r., 198, 2256 (1934).
6. *A. A. Ароян, М. А. Ирадян*, Арм. хим. ж., 22, 140 (1969).
7. *A. A. Ароян, М. А. Ирадян*, Арм. хим. ж., 20, 915 (1967).
8. *C. V. Deltwala, S. Rajagopalan*, Proc. Indian Acad. Sci., 31A, 107 (1955); [C. A., 45, 61771 (1951)].
9. *R. Pfleger, K. Waldmann*, Chem. Ber., 90, 2395 (1957).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XXXI. ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ИЗОМЕРНЫХ 1,4-ДИМЕТОКСИ-5,6-ДИГИДРО-7Н-БЕНЗО(С)КАРБАЗОЛ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Д. А. АВАНЕСОВА и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 24 VII 1968

Описан синтез диалкиламиноэтиловых эфиров изомерных 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с) карбазол-карбоновых кислот, полученных с целью изучения их биологических свойств.

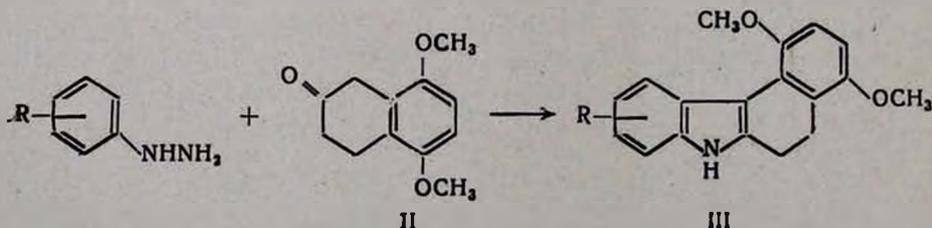
Табл. 1, библиографические ссылки 4.

В противоположность соединениям индольного ряда, родственные им производные карбазола не являются веществами природного происхождения и мало используются в синтезе биологически активных соединений.

Тем не менее и в этом ряду найдены вещества, обладающие интересными биологическими свойствами. Так, Вулей и Шоу [1] описали ряд 6-аминометил- и 6-карбамидино-1,2,3,4-тетрагидрокарбазолов, некоторые из которых оказались активными и длительно действующими антиметаболитами серотонина. В одном из предыдущих сообщений [2] были описаны аминоэфиры 1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-6-карбоновой кислоты, обладающие местноанестетическими свойствами.

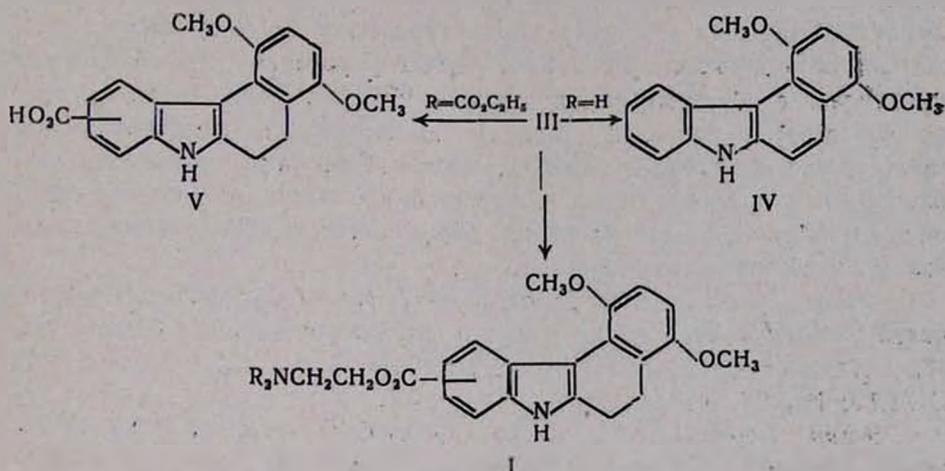
В продолжение этого исследования синтезированы описываемые ниже аминоэфиры изомерных 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)-карбазол-карбоновых кислот (I), полученные с целью изучения их биологических свойств. В качестве исходного вещества был использован 5,8-диметокси-β-тетралон (II), синтезированный по методу Гроба с сотрудниками [3] — диеновой конденсацией хлоропрена с бензохиноном и последующим двухстадийным переводением аддукта в соединение II.

Реакции нуклеофильного замещения β-тетралона происходят, как известно, в положении 1. Гиги [4] показал, в частности, что и фишеровская конденсация β-тетралона с фенилгидразином происходит по метиленовой группе I с образованием 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазола. Следовательно, продукты фишеровской конденсации кетона II с фенилгидразином и изомерными карбокси-фенилгидразинами должны иметь строение 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазола и его карбокси-производных III:



В отличие от продуктов конденсации *o*- и *p*-карбоксифенилгидразинов с кетоном II, продукт, полученный с *m*-карбоксифенилгидразином, как и следовало ожидать, оказался смесью двух изомерных эфиров III ($R=CO_2C_2H_5$) с карбэтоксильными группами в положениях 9 и 11; изомеры, обнаруженные хроматографированием в тонком слое силикагеля, не были разделены. Один из изомеров имелся, по-видимому, в небольшом количестве, так как после гидролиза смеси изомерных эфиров была получена хроматографически однородная кислота, строение которой не было установлено.

Дегидрированием соединения III ($R=H$) с палладиевым катализатором получен полностью ароматический 1,4-диметокси-7Н-бензо(с)-карбазол (IV):



Щелочным гидролизом изомерных эфиров III ($R=CO_2C_2H_5$) получены соответствующие кислоты V, а переэтерификацией в присутствии каталитических количеств натрия — конечные продукты синтеза — аминоэфиры I.

О результатах изучения биологических свойств соединений I будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

1,4-Диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол (III, R=H): Смесь 20,6 г (0,1 моля) кетона II, 10,8 г (0,1 моля) фенолгидразина, 100 мл безводного спирта и 8 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником 12 часов. После удаления трети взятого количества спирта темно-красный раствор слит в 300 мл воды, выделившееся кристаллическое вещество растворено в эфире, эфирный раствор промыт разбавленным раствором соды, затем водой и высушен над сернистым натрием. После удаления эфира остаток перекристаллизован из сухого спирта. Получено 24,3 г (87%) светло-желтых кристаллов с т. пл. 188°. Найдено %: С 77,68; Н 6,47; N 5,20.

$C_{18}H_{17}NO_2$. Вычислено %: С 77,41; Н 6,09; N 5,02. В тонком слое силикагеля (хлороформ — ацетон, 10:1, проявитель — пары йода) $R_f = 0,40$.

1,4-Диметокси-7Н-бензо(с)карбазол (IV). Смесь 0,5 г соединения III ($R=H$) и 3 г палладия на угле (5% Pd) нагревалась в атмосфере азота при 290° в течение 15 минут. Продукт извлечен кипящим метанолом. После удаления метанола светло-красный твердый осадок перекристаллизован из эфира. Получено 0,2 г соединения IV с т. пл. 200°. Найдено %: С 78,60; Н 5,33; N 4,95. $C_{18}H_{15}NO_2$. Вычислено %: С 78,70; Н 5,41; N 5,05. В тонком слое силикагеля (та же система) $R_f = 0,46$.

Этиловые эфиры изомерных 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновых кислот (III, $R=CO_2C_2H_5$). Смесь 20,6 г (0,1 моля) кетона II, 15,2 г (0,1 моля) гидрохлорида карбокси-фенилгидразина, 100 мл безводного спирта и 8 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником 12 часов. После отгонки трети спирта остаток сливался на воду, выделившийся кристаллический продукт экстрагировался эфиром, эфирный раствор промывался разбавленным раствором соды, затем водой и высушивался над сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перекристаллизовывался из абсолютного эфира.

Эфир 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-10-карбоновой кислоты (III, $R=10-CO_2C_2H_5$) получен с выходом 84%; т. пл. 172°. Найдено %: С 71,31; Н 5,59; N 4,25. $C_{21}H_{21}NO_4$. Вычислено %: С 71,79; Н 5,98; N 3,95.

Эфир 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-8-карбоновой кислоты (III, $R=8-CO_2C_2H_5$); выход 78%, т. пл. 121°. Найдено %: С 71,40; Н 5,68; N 4,16. $C_{21}H_{21}NO_4$. Вычислено %: С 71,79; Н 5,98; N 3,95.

Продукт конденсации кетона II с *m*-карбоксифенилгидразином плавится при 110°. Найдено %: С 71,49; Н 5,92; N 4,69. $C_{21}H_{21}NO_4$. Вычислено %: С 71,79; Н 5,98; N 3,95.

В тонком слое силикагеля (хлороформ — спирт, 10:05, проявление — парами йода) обнаружено два пятна с R_f 0,59 и 0,72.

Изомерные 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновые кислоты (V). Смесь 35,1 г (0,1 моля) эфира III ($R=CO_2C_2H_5$), 16,8 г (0,3 моля) едкого кали, 170 мл спирта кипятилась с обратным холодильником 8—10 часов, после чего спирт отгонялся, твердый осадок растворялся в воде, щелочной раствор промывался эфиром, кипятился с углем, отфильтровывался и подкислялся разбавленной соляной кислотой. Кислота V отфильтровывалась, промывалась водой и высушивалась.

1,4-Диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-10-карбоновая кислота (V, $R=10-CO_2H$) получена с выходом 64,9%; т. пл. 253°. Найдено %: С 70,20; Н 5,27; N 4,28. $C_{18}H_{17}NO_4$. Вычислено %: С 70,58; Н 5,26; N 4,64.

I, R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула
8-(CH ₃) ₂ N(CH ₃) ₂ O ₂ C	45	110—112	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄
10-(CH ₃) ₂ N(CH ₃) ₂ O ₂ C	41,3	155—156	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄
8-(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₃) ₂ O ₂ C	39,5	121—122	C ₂₅ H ₃₀ N ₂ O ₄
10-(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₃) ₂ O ₂ C	35,7	99—111	C ₂₅ H ₃₀ N ₂ O ₄

Таблица

А н а л и з, ‰						Гидрохлорид		
най д е н о			в ы ч и с л е н о			т. пл., °С	‰ Cl ⁻	
С	Н	N	С	Н	N		най- д е н о	в ы ч и с л е н о
70,38	6,66	6,91	70,05	6,59	7,10	выше 300	8,00	8,24
69,81	6,33	6,91	70,05	6,59	7,10	252—255	8,30	8,24
70,85	7,01	6,54	71,09	7,10	6,63	260—264	7,98	7,74
71,00	7,45	7,00	71,09	7,10	6,63	выше 300	7,49	7,74

1,4-Диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-8-карбоновая кислота ($V, R=8\text{-CO}_2\text{H}$); выход 66,5%; т. пл. 238°. Найдено %: С 71,01; Н 4,90; N 4,80. $C_{19}H_{17}NO_4$. Вычислено %: С 70,58; Н 5,26; N 4,64.

1,4-Диметокси-4,5-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-х-карбоновая кислота ($V, R=x\text{-CO}_2\text{H}$); выход 60%; т. пл. 222°. Найдено %: С 70,27; Н 5,10; N 4,33. $C_{19}H_{17}NO_4$. Вычислено %: С 70,58; Н 5,26; N 4,64.

В тонком слое силикагеля (хлороформ — ацетон, 5:1, проявитель — пары йода) обнаружено одно пятно с $R_f=0,67$.

Диалкиламиноэтиловые эфиры 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-8- и 10-карбоновых кислот ($I, R=8\text{-}$ и $10\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$). Смесь 0,5 моля диалкиламиноэтанола и 280 мл сухого толуола кипятилась с обратным холодильником, соединенным с колбой через водоотделитель, до прекращения выделения влаги, после чего прибавлялось 0,07 г (0,003 г-ат) натрия и 0,05 моля эфира III ($R=8\text{-}$ и $10\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$). Кипячение смеси продолжалось 6—7 часов, после чего отгонялся толуол; остатки толуола и диалкиламиноэтанола удалялись при 40 мм остаточного давления. Продукт обрабатывался 10%-ным раствором едкого натра, экстрагировался эфиром, эфирный раствор промывался разбавленной соляной кислотой, солянокислый раствор промывался эфиром, подщелачивался едким натром и экстрагировался эфиром. После отгонки эфира от высушенного раствора остаток перекристаллизовывался из эфира; аминоэфиры получались в виде светло-желтых кристаллов (см. табл.).

Гидрохлориды осаждались из эфирных растворов.

ԻՆՎՈՒԻ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXXI. ԻԶՈՒԳՐԱՅԻՆ 1,4-ԴԻՄԵՔՕՏԻ-5,6-ԴԻԶԻԴՐՈ-7Ն-ՔԵՆՁ(С)ԿԱՐՔԱԶՈՒ-ՎԱՐՔՈՆԱԹՔՈՆԵՐԻ ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Դ. Ա. ԱՎԱՆԵՍՈՎԱ Ե Գ. Տ. ՔԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ա Մ

Բիոլոգիական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են իզոմերալին 1,4-դիմեթօքսի-5,6-դիհիդրո-7Н-բենզ(с)կարբազոլկարբոնաթթուների դիալկիլամինաէթիլ էսթերներ, Համապատասխան թթուների էթիլէսթերներն ստացված են սպիրտալին միջավայրում իզոմերալին կարբօքսի-ֆենիլհիդրազինների հետ 5,8-դիմեթօքսի-β-տետրալինի կոնդենսումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. W. Wooley, E. Shaw, J. Am. Chem. Soc., 74, 2948 (1952); J. Biol. Chem., 203, 69 (1953).
2. Յ. В. Есаян, А. Г. Терзян, С. Н. Асратян, Е. Г. Джанполадян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 21, 348 (1968).
3. С. А. Grob, W. Jundt, Helv. Chim. Acta, 35, 2111 (1952).
4. E. Ghigi, Gazz. chim. Ital., 60, 194 (1930).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.8+547.317.8

О РАСТВОРИМОСТИ И ДИССОЦИАЦИИ ДИАЦЕТИЛЕНА
 В СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

А. Н. ЛЮБИМОВА, А. С. ТАРХАНЫН, Ж. Г. МИКОЯН и К. А. БАРСЕГЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 14 V 1969

Изучена растворимость диацетиленов в слабо солянокислых (0,1 моля HCl) растворах хлористой меди (0—8,25 моля) и хлористого аммония (5,4—10,4 моля) в зависимости от их состава, парциального давления и температуры. Установлена ионизация обоих водородных атомов диацетиленов в этих растворах. Определен состав выпадающего в осадок комплексного соединения диацетиленов с компонентами раствора— $C_4H_2(2CuCl \cdot NH_4Cl)_2$.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Предыдущие сообщения были посвящены изучению растворимости примесей пиролизного ацетиленов—метилацетиленов [1], пропандиена [2] и дивинила [3] в каталитических растворах димеризации ацетиленов и гидрохлорирования винилацетиленов.

В данной работе приводятся результаты исследования растворимости диацетиленов в слабокислых растворах хлористой меди в зависимости от их состава, парциального давления и температуры, с выявлением ионизирующей способности водородных атомов его молекулы.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Диацетилен был получен из бутин-2-диола-1,4 по методу [4] с последующей очисткой низкотемпературной ректификацией на колонне Коха и Гильберата [5].

Растворимость изучалась в статических условиях по методике [6]. Величина общей растворимости (сумма величин физической растворимости и связанной, обусловленной комплексобразованием диацетиленов с компонентами раствора) определялась по кинетической кривой: объем поглощенного газа в молях (ось ординат) — время в минутах (ось абсцисс) путем экстраполяции ее прямолинейного участка на ось ординат. Полученные значения растворимости диацетиленов для взятой порции раствора пересчитывались на число молей в мольном растворе.

О подвижности атомов водорода в молекуле диацетилена в процессе комплексообразования судили по приращению концентрации водородных ионов, измеряя ее рН-метром со стеклянным электродом.

Концентрация хлористой меди в растворе варьировалась от 0 до 8,25 моля при постоянном содержании хлористого аммония 10,4 моля и хлористого водорода 0,1 моля в 1000 г воды. Общее давление над раствором поддерживалось 680 мм, температура 80°.

При проведении опытов наблюдалось два различных состояния растворов: в диапазоне концентрации CuCl 1,2—4,87 моля растворы

оставались гомогенными; при концентрации 6,08 моля происходило обильное выделение красного осадка и резкое повышение растворимости. Гетерогенность растворов оставалась до предельно взятой концентрации CuCl , равной 8,25 моля.

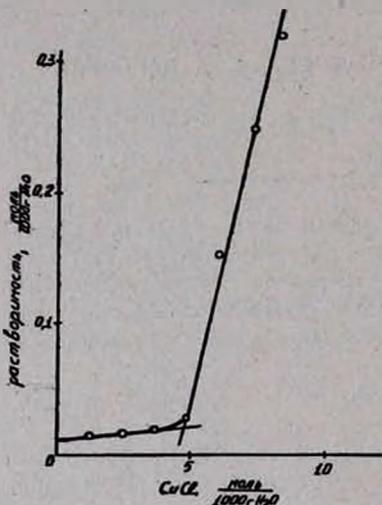
По данным элементарного анализа (% С=8,0; Н=2,1; Cu =47,2; Cl =37,3; N =5,3) можно было судить, что образующийся осадок представляет собой продукт взаимодействия диацетилена с хлористой медью и хлористым аммонием — $\text{C}_4\text{H}_2(2\text{CuCl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl})_2$.

На рисунке 1 график растворимости диацетилена в зависимости от концентрации хлористой меди состоит из двух участков прямых с различными углами наклона. В области изменения концентрации CuCl от 0 до 4,87 моля растворимость диацетилена изменяется незначительно—от 0,018 до 0,028 моля.

Рис. 1. Изменение растворимости диацетилена в зависимости от концентрации CuCl при 80° и общем давлении 680 мм рт. ст. NH_4Cl — 10,4 и HCl — 0,1 моля.

В растворе, содержащем 6,08 моля CuCl , происходит резкое поглощение диацетилена, обусловленное сдвигом равновесия реакции комплексообразования вследствие образования и выделения из раствора осадка комплексного соединения. На данном графике это явление отражается изменением направления начального прямолинейного участка. Новая прямая линия сохраняется на участке 4,27—8,25 моля CuCl .

Влияние концентрации хлористого аммония на растворимость диацетилена было установлено в растворах, содержащих от 5,4 до 10,4 NH_4Cl , при постоянных концентрациях CuCl = 2,93 и HCl = 0,1 моля в 1000 г воды. Во всех случаях растворы оставались гомогенными. Ход кривой рисунка 2 свидетельствует об уменьшении растворимости с увеличением концентрации хлористого аммония, что объясняется взаимным вытеснением диацетилена и хлористого аммония из комп-



лексного соединения их с хлористой медью. Наблюдаемое явление отмечалось ранее для метилацетилен [1], пропандиена [3], дивинила [2], ацетилен и винилацетилен [6].

Влияние парциального давления диацетилен на растворимость изучалось в растворе состава: $\text{CuCl}=8,25$, $\text{NH}_4\text{Cl}=10,4$ и $\text{HCl}=0,1$ моля при 80° . Парциальное давление диацетилен варьировалось от 50 до 400 мм путем изменения общего давления над раствором и определялось по разности общего давления в системе и давления паров воды над указанным раствором, равного 280 мм при 80° . Зависимость величины растворимости от парциального давления изображена на рисунке 3. Линейный характер этой зависимости свидетельствует, что растворимость диацетилен пропорциональна его парциальному давлению в изученном диапазоне 50—400 мм. Эта закономерность соблюдается и на участке низких парциальных давлений 0—50 мм, так как прямая линия проходит через начало координат. Отсюда вытекает также практический вывод, что растворенное количество диацетилен в производственном катализаторе находится в прямой зависимости от его парциального давления (1—5 мм) в газе, поступающем в реактор.

Экспериментальные данные о влиянии температуры на растворимость диацетилен приведены на рисунке 4. Как видно из рисунка, с повышением температуры на 10° растворимость диацетилен уменьшается на 25—30%, что указывает на экзотермичность реакции комплексообразования.

Принимая во внимание литературные сведения об ионизирующей способности атомов водорода ацетилен [6, 10], ацетиленового водорода винилацетилен [6, 8, 9] и метилацетилен [11] при пропускании их через слабокислые растворы хлористой меди и хлористого аммония, интересно было проверить наблюдается ли это явление в случае диацетилен.

Степень ионизации ацетиленовых водородов диацетилен определена путем замера приращения концентрации водородных ионов при пропускании его через раствор состава (моль/л): $\text{CuCl}—2,664$; $\text{NH}_4\text{Cl}—6,66$; $\text{H}_2\text{O}—36,43$ при 20 и 40° и давлении 680 мм. Результаты опытов представлены в таблице, где приведены также ранее полученные данные о приращении концентрации водородных ионов при

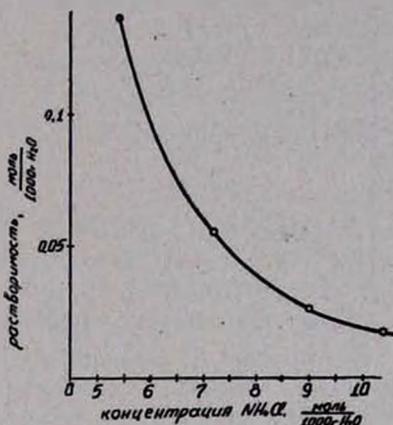


Рис. 2. Изменение растворимости диацетилен в зависимости от концентрации NH_4Cl при 80° и общем давлении 680 мм рт. ст. $\text{CuCl}—2,93$ и $\text{HCl}—0,1$ моля.

пропускании в указанный раствор ацетилена, винилацетилена [6] и метилацетилена [11].

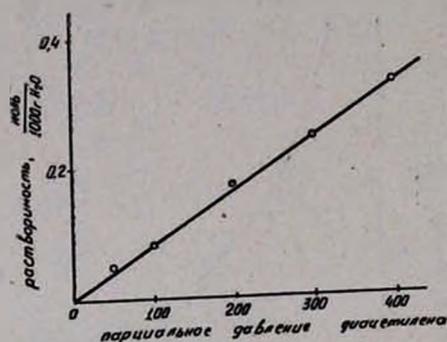


Рис. 3. Изменение растворимости диацетилена в зависимости от его парциального давления в растворе состава: CuCl —8,25, NH_4Cl —10,4, HCl —0,1 моля при 80° .

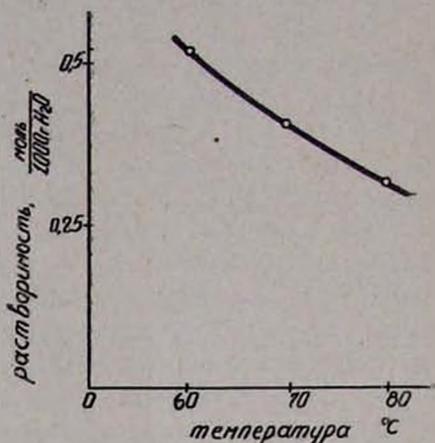


Рис. 4. Влияние температуры на растворимость диацетилена в растворе, содержащем CuCl —8,25, NH_4Cl —10,4 и HCl —0,1 моля, при общем давлении 680 мм рт. ст.

Как видно из приведенных в таблице данных, приращение концентрации водородных ионов диацетилена при 40° составляет 0,3979 г-и/л; при этом химически связывается 0,206 моля диацетилена. Таким образом, величина приращения концентрации водородных ионов примерно в 2 раза превышает величину растворимости, что указывает на ионизацию обоих водородов диацетилена.

Таблица

Приращение концентрации водородных ионов при пропускании ацетиленовых углеводородов через раствор состава (моль/л): CuCl —2,664; NH_4Cl —6,66; H_2O —36,43

Углеводород	t°, C	До пропуск. газа		После пропуск. газа		ΔC_{H^+}	S , моль/л	$\Delta C/S$
		pH	C_{H^+} , г-и/л	pH	C_{H^+} , г-и/л			
Диацетилен	20	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,27	0,537	0,53680	0,376	1,4200
	40	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,40	0,398	0,39790	0,206	1,9300
Метилацетилен	20	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	2,70	0,002	0,00198	0,313	0,0063
	40	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	1,70	0,020	0,01998	0,206	0,0970
Ацетилен	20	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,64	0,229	0,22890	0,252	0,9060
	40	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,82	0,153	0,15288	0,115	1,3150
Винилацетилен	20	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,81	0,155	0,15498	0,326	0,4750
	40	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	1,00	0,100	0,09998	0,128	0,7800

Для сравнения уместно отметить, что приращение концентрации водородных ионов при пропускании метилацетилен в раствор при 40° составляло всего лишь 0,01998 г-и/л, а величина растворимости 0,206 моль/л, т. е. величина приращения концентрации водородных ионов оказалась примерно в 10 раз меньше величины его растворимости. Поэтому можно считать, что ацетиленовый водород ионизируется слабо, чем и объясняется, по-видимому, инертное поведение метилацетилен в катализаторе димеризации ацетилен [11]. В тех же условиях для ацетилен и винилацетилен приращение концентрации водородных ионов соизмеримо с величиной растворенного количества.

ՊՂՆՁԻ ՔՆՐՐԻԴԻ ԹՈՒՅԼ ԹԹՎԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ
ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԴԻՍՈՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ն. ԼՅՈՒԻՄՈՎԱ, Հ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ, Ժ. Գ. ՄԻԿՈՅԱՆ և Կ. Ա. ԲԱՐՍԵՂՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի թուլ-թթվային լուծույթներում դիացետիլենի լուծելիության կախվածությունը լուծույթի բաղադրիչների կոնցենտրացիայից, դիացետիլենի պարցիալ ճնշումից և ջերմաստիճանից: Ցույց է տրված, որ նշված լուծույթներում դիացետիլենի երկու ջրածնային ատոմները ենթարկվում են իոնացման:

Որոշված է դիացետիլենի և լուծույթի բաղադրիչների փոխազդումից առաջացած կոմպլեքսային միացություն կազմը՝ $C_4H_2 \cdot (2CuCl \cdot NH_4Cl)_2$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, М. А. Осипова, М. В. Александрова, Арм. хим. ж., 20, 553 (1967).
2. А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, А. К. Погосян, Арм. хим. ж., 21, 718 (1968).
3. А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, А. К. Погосян, Арм. хим. ж., 21, 531 (1968).
4. Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская, Лабораторные методы получения чистых газов, Госхимиздат, Москва, 1963, стр. 380.
5. Э. Кфель, Руководство по лабораторной ректификации, ИЛ, Москва, 1960, стр. 283.
6. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953 г.
7. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилен, ГНИЛ, Москва, 1947, стр. 254.
8. А. Л. Клебанский, З. Ф. Доблер, Труды ВНИИСК, вып. I, 80 (1948).
9. О. А. Чалтыкян, Куп рокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963, стр. 46.
10. Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кин. и кат., 8, 520 (1967).
11. А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, М. А. Осипова, Арм. хим. ж., 22, 1095 (1969).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.952.6+547.772.2

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА
 ИХ ОСНОВЕ

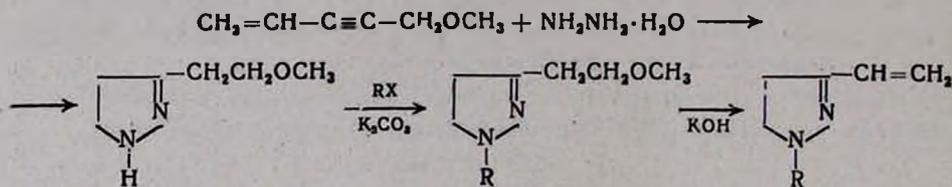
IX. СИНТЕЗ N-АЛКИЛ-3-ВИНИЛПИРАЗОЛИНОВ

Э. Г. ДАРБИНЯН, А. А. СААКЯН, М. А. ЭЛИАЗЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 22 VII 1969

С целью получения полимеров с азоловыми звеньями в цепи в настоящей работе изучена возможность синтеза N-алкил-3-винилпиразолинов на основе метилового эфира винилэтинилкарбинола по следующей схеме:

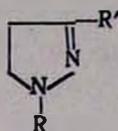


Оказалось, что исходный метиловый эфир, аналогично винилацетиленовым спиртам [1], гладко конденсируется с гидразингидратом, образуя 3-(β-метоксиэтил)пиразолин. Так, например, при нагревании смеси 10 г метилового эфира винилэтинилкарбинола и 11 г 60%-ного гидразингидрата с обратным холодильником при 115—130° в течение 15 часов получено 10 г (75%) 3-(β-метоксиэтил)пиразолина в виде бесцветной жидкости с т. кип. 60—61°/2 мм, n_D^{20} 1,4805, d_4^{20} 1,0275. Найдено %: N 21,59; MR_D 35,45. $C_6H_{13}N_2O$. Вычислено %: N 21,84; MR_D 35,78.

Алкилирование полученного метоксипиразолина проводили с помощью алкилгалогенидов в присутствии влажного поташа; отщепление метанола от полученных N-алкил-3-(β-метоксиэтил)пиразолинов осуществляли нагреванием при 120—170° в вакууме в присутствии порошкообразного едкого кали (5—10 вес. % от метоксипиразолина), как описано раньше [2].

Выходы, физико-химические свойства и данные анализа полученных пиразолиновых соединений приведены в таблице.

Таблица



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	MR _D *		Анализ N, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH=CH ₂	72,7	50/16	0,9443	1,5162	C ₆ H ₁₀ N ₂	35,22	33,71	25,30	25,54
C ₂ H ₅	CH=CH ₂	82,0	58—59/11	0,9127	1,5160	C ₇ H ₁₂ N ₂	41,09	38,36	22,65	22,54
n-C ₃ H ₇	CH=CH ₂	64,7	75—76/12	0,9079	1,5092	C ₈ H ₁₄ N ₂	45,36	43,00	20,46	20,26
n-C ₄ H ₉	CH=CH ₂	70,4	53—54/2	0,8965	1,5040	C ₉ H ₁₆ N ₂	50,24	47,65	18,43	18,39
CH ₃	(CH ₂) ₂ OCH ₃	35,2	50/2	0,9678	1,4661	C ₇ H ₁₄ N ₂ O	40,59	40,61	19,54	19,14
C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ OCH ₃	60,9	53—54/2	0,9503	1,4650	C ₈ H ₁₆ N ₂ O	45,42	45,26	18,12	17,92
n-C ₃ H ₇	(CH ₂) ₂ OCH ₃	73,5	65/3	0,9402	1,4652	C ₉ H ₁₈ N ₂ O	50,05	49,91	16,39	16,44
n-C ₄ H ₉	(CH ₂) ₂ OCH ₃	69,4	74/2	0,9317	1,4649	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O	54,64	54,56	15,23	15,19

* Рассчитаны по рефракциям связей Фогеля.

Синтезированные N-алкил-3-винилпирролины, строение которых полностью подтверждено методом ИК спектроскопии, способны полимеризоваться с помощью радикальных инициаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиасян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 23, 180 (1970); С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, Авт. свид. СССР № 199899 (бюл. 9, 1967 г.).
2. Э. Г. Дарбинян, А. Х. Махмудян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 22, 421, 508 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

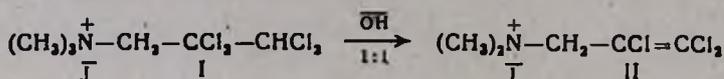
LXVII. О РАСЩЕПЛЕНИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ГАЛОИДАЛКИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

А. Т. БАБАЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН и Н. М. ДАВТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

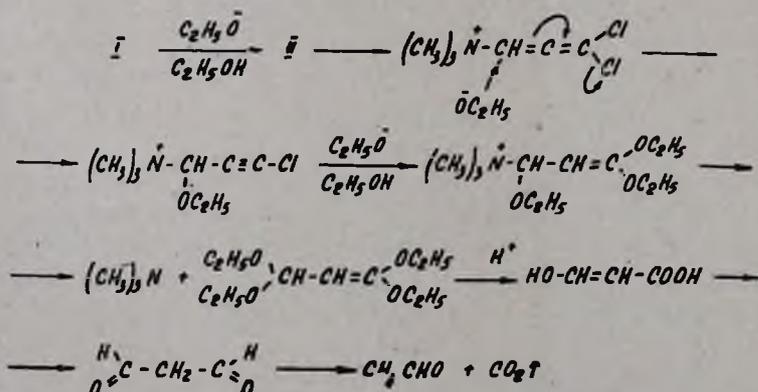
Поступило 18 VI 1969

В продолжение наших исследований по расщеплению четвертичных аммониевых солей, содержащих галоидалкильные группы [1—5], показано, что при взаимодействии йодистого триметил(2,2,3,3-тетрахлорпропил)аммония (I) с эквимолекулярным количеством спиртовой щелочи получается йодистый триметил(2,3,3-трихлораллил)аммоний (II) с почти количественным выходом, т. е. отщепление первой молекулы хлористого водорода происходит исключительно за счет водородного атома из γ -положения к азоту:

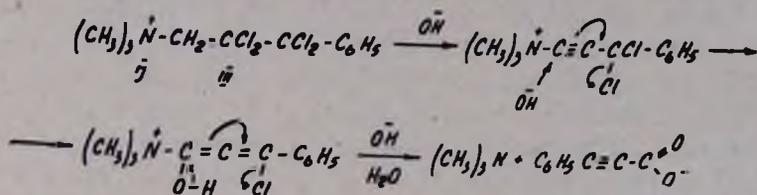


В соответствии с этим при взаимодействии соли I с 6-кратным мольным количеством водной щелочи 3 атома хлора переходят в ионное состояние и в результате получают триметиламин (71%), хлорацетилен и муравьиная кислота (50%) [6].

Замена водной щелочи спиртовым раствором этилата натрия приводит к триметиламину (75%), ацетальдегиду (52,6%) и углекислому газу [7].



При взаимодействии йодистого триметил(2,2,3,3-тетрахлор-3-фенилпропил)аммония с водной щелочью все атомы хлора переходят в ионное состояние и в результате получают триметиламин (95%) и фенилпропионовая кислота (91%):



Экспериментальная часть

Дегидрохлорирование йодистого триметил(2,2,3,3-тетрахлорпропил)аммония (I). К раствору 0,5 г (0,0013 моля) соли в 10 мл метилового спирта прибавлено 0,0013 моля едкого натра в 50 мл метилового спирта. Смесь оставлена на ночь. Хлористый натрий отфильтрован (0,07 г, 92%), фильтрат выпарен. Получено 0,4 г (0,00121 моля, 93%) соли с т. пл. 186—187°, не дающей депрессии температуры плавления в смеси с йодметилатом 1,1,2-трихлор-3-диметиламинопропена-1 [6].

Воднощелочное расщепление йодистого триметил(2,2,3,3-тетрахлорпропил)аммония (I) [6]. Из 15,5 г (0,042 моля) соли с 6-кратным мольным количеством 20%-ного водного раствора едкого натра получено: 0,03 моля (71%) триметиламина, пикрат т. пл. 215°, 0,0121 моля (50%) муравьиной кислоты и хлорацетилен, тетрабромид (1,1,2,2-тетрабром-1-хлорэтан), т. пл. 34° [8]. В остатке после расщепления найдено 3 г-ат ионного хлора на моль исходной соли.

Расщепление йодистого триметил(2,3,3-трихлораллил)аммония (II) спиртовым раствором этилата натрия. В спиртовый раствор этилата натрия (из 50 мл абсолютного спирта и 3,5 г натрия) при перемешивании добавлено 9,9 г (0,03 моля) соли. Реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 12 часов. Осадок хлористого натрия отфильтрован (5,4 г, 100%), от фильтрата отогнан спирт. Титрованием найдено 0,0226 моля амина (75%) с т. пл. пикрата 215°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина. Остаток в реакционной колбе разбавлен водой, подкислен и перегнан. Из отгона количественным осаждением получено 3,54 г (52,6%) 2,4-динитрофенилгидразона ацетальдегида с т. пл. 142—144°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Выделяющийся углекислый газ качественно обнаружен при помощи водного раствора гидроокиси бария.

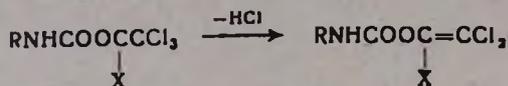
1-Диметиламино-2,2,3,3-тетрахлор-3-фенилпропан получен хлорированием солянокислого раствора диметил(3-фенилпропаргил)-амина на солнечном свете. Т. кип. 145—146° (4—5 мм). Основная

часть амина при перегонке осмоляется. Т. пл. йодметилата 158—159°. Найдено %: N 3,21; Cl 32,60; \bar{J} 28,51. $C_{12}H_{16}Cl_4JN$. Вычислено %: N 3,16; Cl 32,0; \bar{J} 28,6.

Воднощелочное расщепление йодистого триметил(2,2,3,3-тетрахлор-3-фенилпропил)аммония (III) [2]. Из 1 г (0,0022 моля) соли с 7-кратным мольным количеством 20%-ного водного раствора едкого натра получено: 0,0021 моля (95%) триметиламина, пикрат т. пл. 215° и 0,3 г (91%) фенилпропионовой кислоты. Т. пл. 134° (из CCl_4), не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [9]. В остатке после расщепления найдено 4 г-ат ионного хлора на моль исходной соли.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 29, 386 (1959).
2. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 31, 825 (1961).
3. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, ЖОХ, 28, 1945 (1956).
4. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, Р. Б. Минасян, ДАН АрмССР, 39, 99 (1964).
5. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Н. М. Давтян, ЖОрХ, 5, 867 (1969).
6. Н. М. Давтян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 4, 556 (1968).
7. Plüner, Bischoff, Lieb. Ann., 179, 96 (1875); Wohl, Emmerich. Ber., 33, 2763 (1900).
8. O. Wallach, Lieb. Ann., 203, 83 (1883).
9. C. Glaser, Lieb. Ann., 154, 162 (1870).



Установлено, что при дегидрохлорировании α -циан- β,β -трихлор-этил-N-метилкарбамата едким кали образуется нормальный продукт дегидрохлорирования — α -циан- β,β -дихлорвинил-N-метилкарбамат, а при применении цианистого натрия — продукт его внутримолекулярной циклизации — 2-оксо-3-метил-4-имино-5-дихлорметиленоксазолидин.

При растворении в воде хлоргидраты 2-оксо-3-арил(метил)-4-имино-5-дихлорметиленоксазолидинов, расщепляясь по месту иминной функции, переходят в соответствующие 2,4-диоксо-3-арил(метил)-5,5-дихлорметиленоксазолидины.

Полный текст статьи
депонирован в ВИНТИ

Библ. ссылок 3

Регистрационный номер — 1291—69 Деп.
от 24 декабря 1969 г.

Поступило 20 VI 1969

А. Л. МНДЖОЯН

(1904 — 1970)

Научная общественность нашей республики понесла тяжелую утрату.

21-го февраля с. г. скончался один из крупнейших советских ученых-химиков академик Академии наук Армянской ССР Арменак Левоневич Мнджоян.

С именем А. Л. Мнджояна связаны систематические и целенаправленные исследования по изучению зависимости между строением органических соединений и их биологическим действием, которые привели к синтезу и внедрению в медицинскую практику ряда высокоэффективных лечебных средств. А. Л. Мнджоян был блестящим экспериментатором, талантливым ученым и организатором, активным научным руководителем.

А. Л. Мнджоян родился в 1904 г. в селе Сарыкамыш Карской области. В 1933 г. окончил медицинский факультет Ереванского государственного университета, а затем в Москве получил химико-фармацевтическое образование. Заведуя кафедрами органической химии Ереванского медицинского института и Ереванского государственного университета, А. Л. Мнджоян впервые в Армении при Аптекоуправлении Наркомздрава Арм. ССР организовал производство ряда препаратов из местного сырья. В годы Великой Отечественной войны он основал лабораторию по созданию и внедрению в производство ряда медикаментов военно-санитарного назначения. В результате широкой плодотворной деятельности этой лаборатории и роста ее научных кадров в 1955 г. она была реорганизована в Институт тонкой органической химии АН Арм. ССР, бессменным директором и научным руководителем которого А. Л. Мнджоян являлся до последнего дня своей жизни.



Сочетание двух специальностей — химика и врача — предопределило направление его научной деятельности. Ранние исследования А. Л. Мнджояна посвящены изучению растительного и минерального сырья Армении в качестве источника получения лекарственных средств. В 1937 г. он защитил кандидатскую диссертацию на тему: „Горючие сланцы Армении и их использование в производстве медицинских препаратов“, а в 1944 г. — докторскую диссертацию — „Синтез новых местноанестезирующих веществ“.

В дальнейшем на базе созданного им института А. Л. Мнджоян переходит к широким исследованиям по синтезу и испытанию биологических свойств органических соединений. Прекрасно продуманная организация работ секторов и отделов всего научного коллектива дала возможность осуществить систематические исследования, приведшие не только к синтезу новых лекарственных средств, но и к пересмотру некоторых теоретических положений, утвердившихся в науке. Широкие по профилю исследования А. Л. Мнджояна охватывают различные классы органических соединений. Часть этих работ, имеющих значение для препаративного органического синтеза, вошла в восемь выпусков основанного и отредактированного А. Л. Мнджояном серийного издания „Синтезы гетероциклических соединений“.

В 1950 г. А. Л. Мнджоян был избран членом-корреспондентом, а в 1953 г. — действительным членом Академии наук Армянской ССР.

Перу А. Л. Мнджояна принадлежит около 200 научных работ. Под его редакцией вышел в свет сборник „Биологические свойства химических соединений“. На основании обобщения результатов клинических испытаний, синтезированных в институте препаратов, изданы под редакцией А. Л. Мнджояна также сборники, посвященные результатам клинических испытаний препаратов дитилин, ганглерон, арпенал и кватерон.

Наряду с исследовательской деятельностью, А. Л. Мнджоян вел большую научно-организационную общественную работу. Долгие годы он являлся редактором „Известий Академии наук Армянской ССР“ (серия химических наук). С 1945 по 1949 гг. возглавлял Институт органической химии, с 1953 по 1960 гг. был вице-президентом АН Армянской ССР, а затем — академиком-секретарем Отделения химических наук. А. Л. Мнджоян всегда находил время для лекций и докладов, являлся активным популяризатором и пропагандистом химии. Им подготовлена целая плеяда химиков-органиков выпускников Государственного университета и сотрудников руководимых им лабораторий.

А. Л. Мнджояном проделана огромная работа по созданию научной базы развития тонкой органической химии в республике, построен новый институт — целый комплекс секторов, отделов и лабораторий, призванный решать большие теоретические и практические задачи.

Высоко оценивая заслуги А. Л. Миджояна перед Родиной, партия и правительство присвоили ему звание Героя Социалистического Труда, заслуженного деятеля науки Армянской ССР, наградив орденами Ленина, Красной звезды, Трудового Красного Знамени и медалями.

ԸՅՊԻՏՈՐ և ՖԻԳԻԿԱԿՈՑ ԲԻՄԻՄ

- Կ. Ա. Կոստանյան, Ս. Հ. Երզնկյան — Բորատային հալված ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախման մասին 211
- Ա. Ա. Դուրգարյան, Ա. Ս. Գրիգորյան, Ջ. Ա. Կիրակոսյան, Գ. Ս. Սարկիսյան — Ջերմաստիճանի և լուծիչի ազդեցությունը բարձրորդի էթերատի ազդեցության մոտ բենզոլի հիդրիդի հետ ստիբիլի համատեղ պոլիմերման վրա 219

ԱՅՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԱՄՈՎԻՅՈՒԿ ԲԻՄԻՄ

- Ջ. Ջ. Տերմենջյան, Գ. Ս. Դալբալյան — Կոմպլեքսազոլոգիայի ուսումնասիրությունը ջերմաստիճանային կախումով: III. Վոլֆրամի կիտրոնաթթվային, թըրթընջիկաթթվային և գինեթթվային կոմպլեքս միացությունների համեմատական կայունության որոշում իոնափոխանակման եղանակով 230

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

- Ռ. Բ. Մինասյան, Մ. Հ. Իճեհյան, Ա. Ք. Բաբայան — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: LXVIII. 1-Ալիլօքսի-2-բրոմէթիլ խումբ պարունակող շորթորդային ամոնիումային աղերի հիմնային ճեղքումը 234
- Ռ. Բ. Մինասյան, Մ. Հ. Իճեհյան, Յ. Ս. Գրիգորյան, Ա. Ք. Բաբայան — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: LXIX. Ալիլին-2-իլ կամ 3-քլորալիլին-2-իլ և միածամանակ, 1-ալիլօքսի-2-բրոմէթիլ խումբ պարունակող շորթորդային ամոնիումային աղերի հիմնային ճեղքումը 240
- Հ. Լ. ՄԵՋՈՅՅԱՆ, Հ. Հ. Գամբարյան, Ս. Ն. Հասարթյան — Հետազոտություններ երկհիմն կարբոնաթթուների բնագավառում: XXXIII. Երկհիմն կարբոնաթթուների մի քանի խոռը էսթերաթիոէսթերներ 246
- Ս. Մ. Դավթյան, Հ. Լ. Գամբարյան, Ս. Ն. Հասարթյան — Դ-Ամինակարբոնաթթվի ածանցյալներ: I. N-Տեղակալված-α-ֆենիլամինաքաղաքաթթուների մեթիլէսթերների և նրանց վերականգման պերոդակների սինթեզ 251

- Ա. Լ. ՄԵՋՈՅՅԱՆ, Վ. Ս. Բաղայան — Հետազոտություններ տեղակալված քաղաքաթթուների ածանցյալների բնագավառում: XXVIII. α-Նաֆթիլ-N-հետերիլ-քաղաքաթթուների դիալիլամինապերոպիլային էսթերներ 258
- Մ. Ս. Կրամեր, Հ. Ա. Հարություն — Պիրիմիդինի ածանցյալներ: XVI. 2,6-Դիմեթիլ-5-(սլ-ալիլօքսիբենզիլ)պիրիմիդին-4-ամիդոսֆոսֆորական թթուների դիէթիլին-իմիդներ 268
- Մ. Ա. Երանյան, Հ. Ա. Հարություն — Սուպրատիմի անալոգների սինթեզ 274
- Գ. Ա. Ավանեսով, Գ. Տ. Փաղևոսյան — Բնագործի ածանցյալներ: XXXI. Իզոմերային 1,4-դիմեթիլ-5,6-դիհիդրո-7H-բենզոլ(C)-կարբոզոլ-կարբոնաթթուների դիալիլամինաէթիլ էսթերներ 280

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՁԵՆՈՒՄՆԵՐ

- Ա. Ն. Լյուբիմով, Հ. Ս. Փարսխանյան, Ժ. Գ. Միկոյան, Կ. Ա. Բարսեղյան — Պրոպիլ ջրալիլի թուլի թթվային լուծույթներում դիսոլուցիվ լուծելիության և զիտոցման մասին 285

ԿԱՐՑ ԽԱՂՈՐԳՈՒՄՆԵՐ

- Է. Գ. Դարբինյան, Ա. Ս. Սահակյան, Մ. Ա. Էլիսավյան, Ս. Գ. Մացոյան — Արոնների ածանցյալների և նրանց հիման վրա պոլիմերների սինթեզ: IX. N-Ալիլի-3-վինիլպիրոզոլիներ սինթեզ 290

Պ. Թ. Բարայան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ն. Մ. Դավթյան — Հետազոտություններ ամինների և ամինիուսային միացությունների ընդհանուր LXXVII. Հալոգենալիլի բաժինը պարունակող լաբորդարյին ամինիուսային աղերի նեղքման մասին . . . 292

ԳՆՑԻՂԻ-ՈւՄ ղեպոսեացված հոգվածների ամոսացիաներ և օնֆերաներ

Պ. Վ. Դովլարյան, Է. Ն. Համբարձումյան — Գեոտեղեղների օինթեզ: XXVII. α -Ցիան- (հարբեթօթի)- β, β -արեթլուրեթիլ-N-արիլ (բենզոիլ, մեթիլ) կաբբամաների ղեկեղբուրբման մասին . . . 295

Ա. Լ. Մնջոյան . . . 297

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр

Общая и физическая химия

- К. А. Костянян, Е. А. Ерзнкян* — О температурной зависимости электропроводности расплавленных боратных стекол . . . 211
- А. А. Дургарян, А. С. Григорян, З. А. Киракосян, Г. С. Саркисян* — Влияние растворителей и температуры на сополимеризацию стирола с бензальдегидом под действием эфирата фтористого бора . . . 219

Неорганическая и аналитическая химия

- З. З. Терменджян, Д. С. Гайбакян* — Исследование комплексообразования хроматографическим методом. III. Определение сравнительной устойчивости цитратного, оксалатного и тартратного комплексов вольфрама методом ионного обмена . . . 230

Органическая химия

- Р. Б. Минасян, М. Г. Инджикян, А. Т. Бабалян* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXVIII. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих 1-алкокси-2-бромэтильную группу . . . 234
- Р. Б. Минасян, М. Г. Инджикян, Ф. С. Киноян, А. Т. Бабалян* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXIX. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих алкин-2-ильную или 3-хлоралкен-2-ильную группу наряду с 1-алкокси-2-бромэтильной группой . . . 240
- О. Л. Мнджоян, А. А. Гамбуриян, С. Н. Асратян* — Исследования в области синтеза производных двухосновных карбоновых кислот. XXXIII. Некоторые смешанные эфиротиозфираты дикарбоновых кислот . . . 246
- С. М. Давтян, Г. Л. Папаян, С. Н. Асратян* — Производные γ -аминомасляной кислоты. I. Синтез метиловых эфиров N-замещенных- α -фениламиноуксусных кислот и продуктов их восстановления . . . 251
- А. Л. Мнджоян**, *В. Е. Бадалян*, — Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. XXVIII. Диалкиламинопропиловые эфиры α -нафтлгетерилуксусных кислот . . . 258
- М. С. Крамер, А. А. Ароян* — Производные пиримидина. XVI. Диэтиленимиды 2,6-диметил-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидил-4-амидсфсфсрных кислот . . . 268
- М. А. Ирадян, А. А. Ароян* — Синтез аналогов супрастина . . . 274
- Д. А. Аванесова, Г. Т. Татесоян* — Производные индола. XXXI. Диалкиламиноэтиловые эфиры изомерных 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-бенз(с)-карбазолкарбоновых кислот . . . 280

- А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, Ж. Г. Микоян, К. А. Барсегян* — О растворимости и диссоциации диацетиленов в слабых растворах хлористой меди 285

Краткие сообщения

- Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацоян* — Синтез производных азолов и полимеров на их основе. IX. Синтез N-алкил-3-винилпиразолинов 290
- А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, Н. М. Давтян* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXVII. О расщеплении четвертичных аммониевых солей, содержащих галоидалкильные группы 292

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян* — Синтез пестицидов. XXVII. К вопросу дегидрохлорирования α -циан- (или α -карбэтоксид)- β , β , β -трихлорэтил-N-арил-(бензоил, метил)карбаматов 295
- А. Л. Мнджоян** 297

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- K. A. Kostanlian, E. A. Yerznkian* — On Temperature Dependence of the Conductivity of Molten Borate Glasses 211
- A. A. Durgarlian, A. S. Grigorlian, Z. A. Kirakoslian, G. S. Sarkislian* — Effect of Solvents and Temperature on Styrene Copolymerization with Benzaldehyde under the Action of Boron Fluoride Etherate 219

Inorganic and Analytical Chemistry

- Z. Z. Termenjian, D. S. Galbaktan* — Chromatographic Study on Complex Formation. III. Comparative Stability Determination of Citric, Oxalic and Tartaric Complexes of Tungsten by Ion Exchange Method 230

Organic Chemistry

- R. B. Minassian, M. H. Injikian, A. T. Babayan* — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXVIII. Alkaline Splitting of Quaternary Ammonium Salts Containing 1-Alkoxy-2-bromoethyl Group 234
- R. B. Minassian, M. H. Injikian, P. S. Kinyan, A. T. Babayan* — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXIX. Alkaline Splitting of Quaternary Ammonium Salts Containing 1-Alkoxy-2-bromoethyl Radical together with an Alkyne-2-yl or 3-Chloroalkene-2-yl Grouping 240
- H. L. Mnjoyan, A. A. Gamburlian, S. N. Hasratian* — Studies on Derivatives of Dicarboxylic Acids. XXXIII. Some Mixed Esterthioesters of Dicarboxylic Acids 246
- S. M. Davtian, G. L. Papayan, S. N. Hasratian* — Derivatives of γ -Aminobutyric Acid. I. Synthesis of N-Substituted Methyl Phenylaminoacetates and their Reduction Products 251
- А. Л. Мнджоян**, *V. E. Badalian* — Studies on Derivatives of Substituted Acetic Acids. XXVIII. Dialkylaminopropyl γ -Naphthyl-hetaryl-acetates 258

<i>M. S. Kramer, H. A. Haroyan</i> — Pyrimidine Derivatives. XVI. Diethylenimides of 2,6-Dimethyl-5-(p-alkoxybenzyl)pyrimidyl-4-amidophosphonic Acids . . .	268
<i>M. A. Iradian, H. A. Haroyan</i> — Synthesis of Suprastine Analogous Compounds . . .	274
<i>D. A. Avanessova, G. T. Tatevosian</i> — Indole Derivatives. XXXI. Dialkylaminoethyl Esters of Isomeric 1,4-Dimethoxy-5,6-dihydro-7H-benzo(c)carbazol-carboxylic Acids	280

Chemical Technology

<i>A. N. Lyubimova, H. S. Tarkhantian, Zh. G. Mlkoyan, K. A. Barseghian</i> — Solubility and Dissociation of Diacetylene in Cuprous Chloride Dilute Acidic Solutions	285
--	-----

Short Communications

<i>E. G. Darbinian, A. A. Sahakian, M. A. Elastan, S. G. Matsoyan</i> — Azole Derivatives and Polymers Obtained on their Basis. IX. Synthesis of N-Alkyl-3-vinylpyrazolines	290
<i>A. T. Babayan, G. T. Martirosian, N. M. Davtian</i> — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXVII. Splitting of Quaternary Ammonium Salts Containing Halogenoalkyl Groups	229

Abstracts of Articles Filed at All-Union Institute of Scientific and Technical Information

<i>V. V. Dovlatian, E. N. Hambartsumian</i> — Synthesis of Pesticides. XXVII. Dehydrochlorination of α -Cyano(α -carbethoxy)- β - β -trichloroethyl-N-aryl (benzoyl, methyl)carbamates	295
A. L. Mnjoyan	297