

ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС. Реакцию проводили в электрохимической ячейке емкостью 80 мл с платиновыми электродами с полезной поверхностью 3,75 см². Процесс осуществляли при плотности тока 0,24 А/см².

Общие описание алкилирования МАУК. В электрохимическую ячейку загрузили 6,8 г (0,04 моля) амида, 5,1 г (0,04 моля) хлористого бензила, 2,5 г (0,004 моля) катамина АВ и 70 мл 1 н водного раствора КОН. Реакционная смесь перемешивалась магнитной мешалкой в течение 1 ч, экстрагировалась хлороформом, сушилась над Na₂SO₄. Получено 7 г (67%) морфолида α-бензил АУК, т. кип. 190—191°/3 мм [3].

Алкилирование морфолида фенилуксусной кислоты. В электролитическую ячейку загружали 8,2 г (0,04 моля) амида, 6,1 г (0,048 моля) хлористого бензила, 2,5 г (0,004 моля) катамина АВ и 70 мл 1 н КОН. Продолжительность реакции 1 ч. Получено 6,5 г (55%) морфолида α-бензил-фенилуксусной кислоты, т. кип. 214°/3 мм. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1510, 1600, 1730. ПМР спектр, δ, м. д.: 2,6—3,0 м (2H, CHCH₂), 2,8—3,5 м (8H, CH₂ морфолидного кольца), 3,94 т (1H, CHCH₂), 7,13—7,22 м (10H, C₆H₅).

При проведении опытов в условиях электролиза температура реакционной смеси за первые 30—35 мин реакции поднимается до 95—96°, затем начинает падать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Аракелян, Г. О. Торосян, С. Л. Паравян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 888 (1981).
2. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 33, 927 (1980).
3. Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 18, 1628 (1982).
4. С. Н. Smith, D. Ir. Burnett, J. Ecol. Epitolol., 42, 439 (1949).
5. А. Т. Бабаян, Г. О. Торосян, С. Л. Паравян, Авт. свид. СССР № 1035020А (1981), Булл. изобр. № 30 (1983).

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 396—398 (1984 г.)

УДК 547.542.1+547.5812

ОБ ОТЩЕПЛЕНИИ АЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛА В ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКОКСИБЕНЗОЛАХ

М. А. ИРАДЯН и Р. А. АРОЯН

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

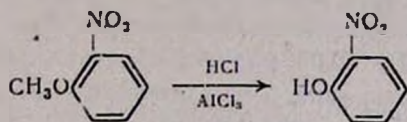
Поступило 28 IV 1983

Ранее нами было показано, что как при хлорметилировании, так и при насыщении раствора 2-нитроизопропоксибензола в хлороформе хлористым водородом в присутствии хлористого цинка наблюдается отщепление изопропильного радикала [1], которое имеет место также при хлор-

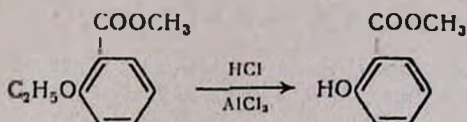
метилировании и бромировании метилового эфира 2-изопропоксибензойной кислоты [2, 3]. Для остальных алкоксибензолов вышеприведенные реакции протекают нормально.

Из литературы известно, что в условиях реакции Фриделя-Крафтса отщепляется CH_3 -группа 2-нитроанизола [4].

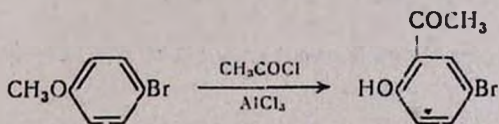
Образование 2-нитрофенола с количественным выходом наблюдалось нами при насыщении раствора 2-нитроанизола в хлороформе хлористым водородом в присутствии треххлористого алюминия.



Аналогичные результаты получены в случае метилового эфира 2-этоксibenзойной кислоты. Выход метилового эфира 2-оксибензойной кислоты 96%.



При ацетилировании 4-броманизола хлористым ацетилом в присутствии эквимолярного количества AlCl_3 с последующим разложением водой нами был получен 2-окси-5-бромацетофенон с 52% выходом.



Однако 4-броманизол остается без изменений при насыщении его хлороформного раствора хлористым водородом в присутствии AlCl_3 . Следовательно, отщепление алкильной группы при ацетилировании 4-броманизола происходит после вступления ацетильной группы в бензольное кольцо.

4-Метоксиацетофенон, 4-нитроанизол и метиловый эфир 4-метоксибензойной кислоты аналогично 4-броманизолу в вышеприведенных условиях остаются без изменений.

При взаимодействии AlCl_3 с 2-нитроанизолом в отсутствие хлористого водорода имеет место частичное отщепление метильного радикала (40—45%).

Экспериментальная часть

2-Окси-5-бромацетофенон. К смеси 37,5 г (0,2 моля) 4-броманизола, 26,7 г AlCl_3 при 2—4° прикапывают 17 г (0,2 моля) хлористого ацетила в течение 1 ч. Продолжают перемешивание при комнатной температуре 1 и 3 ч при 40°. Оставляют на ночь, смесь разлагают водой, экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты сушат над серпокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 22,4 г

(52,0%), т. кип. 108—110°/1 мм, т. пл. 54—55° совпадает с данными [5]. М 214/216 (масс-спектрометрически). Найдено %: С 44,46; Н 3,15; Вг 37,10. $C_8H_7BrO_2$. Вычислено %: С 44,68; Н 3,28; Вг 37,16.

2-Нитрофенол. Смесь 15,3 г (0,1 моля) 2-нитроанизола, 13,4 г $AlCl_3$ и 100 мл абс. хлороформа насыщают сухим хлористым водородом, затем при комнатной температуре перемешивают 3 ч. Реакционную смесь промывают ледяной водой и сушат над серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 13,5 г (97,1%), т. кип. 93—95°/8 мм, т. пл. 44—45°. Найдено %: С 51,66; Н 3,60; N 9,95. $C_6H_5NO_2$. Вычислено %: С 51,80; Н 3,62; N 10,07.

Метилвый эфир 2-оксибензойной кислоты. Получен аналогично вышеописанному из 8,5 г (0,05 моля) метилового эфира 2-этоксibenзойной кислоты, 6,7 г треххлористого алюминия и 50 мл абс. хлороформа. Выход 8 г (96,4%), т. кип. 100—102°/10 мм. М 152 (масс-спектрометрически). Найдено %: С 63,10; Н 5,15. $C_8H_8O_3$. Вычислено %: С 63,15; Н 5,30.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Р. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 136 (1975).
2. А. А. Ароян, Л. В. Хажакян, А. В. Арутюнян, Т. Л. Григорян, Арм. хим. ж., 17, 177 (1964).
3. А. А. Ароян, Н. С. Большакова, Арм. хим. ж., 22, 601 (1969).
4. W. Borsche, J. Borthenheier, Апп., 553, 250 (1942).
5. K. Kändler, G. Oelschläger, Chem. Ber., 87, 194 (1954).

Армянский химический журнал, т. 57, № 6, стр. 398—401 (1984 г.)

УДК 54+541.6/678.6

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ симм-ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ

Р. Д. ДАНИЕЛЯН, И. А. АСАТУРЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ
и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 VII 1983

Ранее [1] нами было сообщено о синтезе дикарбоновых кислот, не содержащих гетероатома в положениях 4,6 триазинового цикла. На основе хлорангидрида 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-симм-триазина (ХФКТ) получен ряд новых полиарилатов; некоторые из них использовались в качестве модификаторов эпоксидных композиций [2]. Представлялось целесообразным синтезировать полиамиды на основе таких дикислот и изучить их свойства.

С этой целью межфазной поликонденсацией растворов дихлорангидридов в четыреххлористом углероде с эквимолярными количествами водно-щелочных растворов диаминов получен ряд новых полиамидов.