

кономерности накопления этилового спирта, метана и расходования ацетальдегида при двух начальных парциальных давлениях альдегидов 3 и 25 тор.

Из приведенных данных видно, что при низких парциальных давлениях ацетальдегида выход метана больше (например, в условиях когда парциальное давление ацетальдегида составляет 3 тор, больше половины ацетальдегида превращается в метан).

С повышением начальной концентрации ацетальдегида выход метана уменьшается. В частности, при парциальном давлении ацетальдегида в 25 тор выход метана составляет около 2%.

Иная картина наблюдается в случае выхода этилового спирта. Если при $P_{\text{СН}_3\text{СНО}} = 3 \text{ тор}$ выход спирта составляет около 30% от израсходованного ацетальдегида, то при $P_{\text{СН}_3\text{СНО}} = 25 \text{ тор}$ он достигает 95%. Аналогичные результаты получаются и при других начальных концентрациях ацетальдегида. Это явление можно объяснить протеканием реакций 2 и 3. Действительно, в условиях, когда концентрация хемосорбированного активного водорода больше по сравнению с хемосорбированным альдегидом, процесс гидрогенизации продолжается до конца.

Таким образом, глубина гидрогенизации ацетальдегида является функцией как от концентрации ацетальдегида, так и от температуры.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. В. Калечиц, Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 246.
2. Ф. Дж. Макквиллин, Гомогенное гидрирование в органической химии, Изд. «Химия», М., 1980, стр. 160.
3. J' A. Pajares, P. Reys, J. A. Oro, R. J. Sariego, Mol. Catal., 11, 181 (1981).
4. P. M. Relander, Catalytic hydrogenation over Platinum metals. Academ. Press., New York, 1967.
5. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 38, 268 (1985).
6. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 38, 507 (1985).
7. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 274, 1417 (1984)

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 512—516 (1985 г.)

УДК 547.811+547.717

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ бис(4-МЕТИЛ-3-НИТРОЗО-4-ХЛОРТЕТРАГИДРОПИРАНА)

М. С. САРГСЯН, С. А. МКРТУМЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

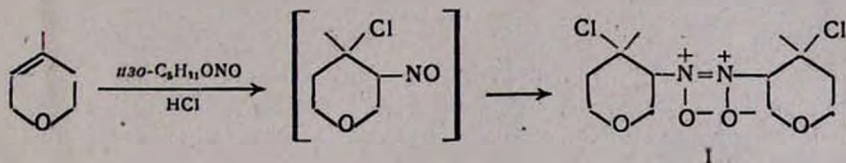
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 XI 1984

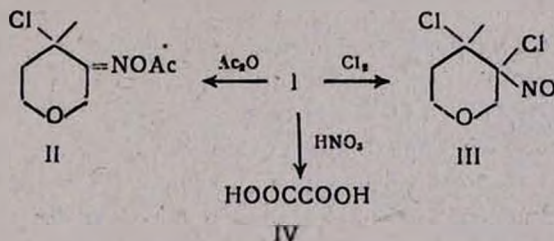
Присоединение нитрозилхлорида к олефинам, в частности, путем его генерирования *in situ* является одним из удобных методов получения вицхлорнитрозосоединений [1]. Хотя типы олефинов, вовлеченных

в эту реакцию, довольно разнообразны, в литературе отсутствуют аналогичные исследования в ряду дигидропиранов, в том числе для промышленно доступного 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (МДГП). Удачное решение этого вопроса позволило бы, с одной стороны, выяснить особенности реакционной способности дигидропиранов к указанному реагенту, с другой—наметить пути функционализации доступных и перспективных дигидропиранов [2].

Нами показано, что МДГП подвергается хлорнитрозированию в эфире при $-5 \div 0^\circ$ с образованием белого кристаллического вещества, по данным ИК и ПМР спектроскопии представляющего собой смесь *цис*- и *транс*-бис(4-метил-3-нитрозо-4-хлортетрагидропиранов) (I).

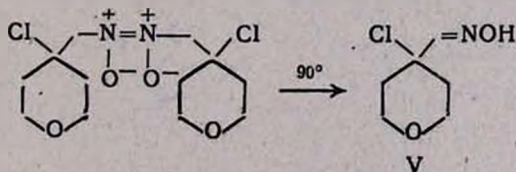


бис(4-Метил-3-нитрозо-4-хлортетрагидропиран) взаимодействует с уксусным ангидридом при $80-90^\circ$, образуя ацетат II соответствующего оксима. При хлорировании I получается 3,4-дихлор-4-метил-3-нитрозотетрагидропиран (III), а при окислении азотной кислотой—щавелевая кислота (IV).



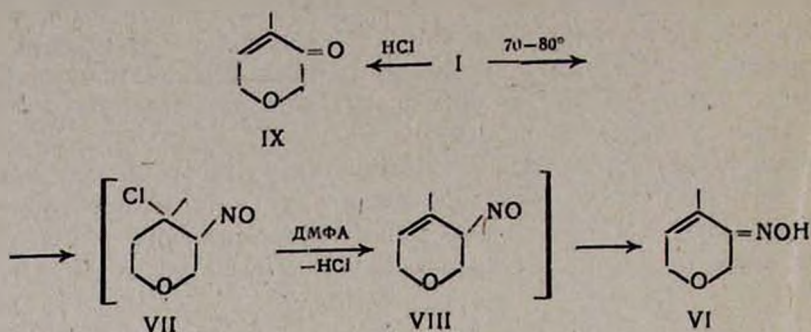
Как видно из вышеизложенного, димер I дает реакцию, характерную для оксимов, хотя при растворении в хлороформе и даже при кипячении в толуоле он не переходит в соответствующий оксим.

В отличие от I его изомер—бис(4-нитрозометил-4-хлортетрагидропиран), полученный ранее нами при взаимодействии 4-метилентетрагидропирана с нитрозилхлоридом [3], при нагревании в толуоле при 90° превращается в оксим V.



При нагревании ($70-80^\circ$) I в ДМФА образуется оксим VI. Превращение I в VI происходит, по всей вероятности, через стадию распада димерной молекулы и дегидрохлорирования образующегося 4-метил-3-нитрозо-4-хлортетрагидропирана (VII) в неопределенное нитрозосоедине-

ние VIII. Изомеризация VIII в оксим облегчается образованием сопряженной системы.



Аналогичная картина наблюдается при взаимодействии I с разбавленной соляной кислотой. Образующийся 4-метил-6,7-дигидро-2Н-пиран-3-он (IX) при взаимодействии с гидроксиламином превращается в описанный выше оксим VI.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20, ПМР спектры—на «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 Мгц с внутренним стандартом ТМС.

бис(4-Метил-3-нитрозо-4-хлортетрагидропиран) (I). К смеси 11,7 г (0,1 моля) *изо*-амилнитрита, 9,8 г (0,1 моля) МДГП, 20 мл эфира при 0° прибавляют 11 г (0,11 моля) 36% соляной кислоты. Отфильтровывают образовавшуюся белую кристаллическую массу, промывают водой, ацетоном и после высушивания получают 11,4 г (70%) I, т. пл. 106° (гексан÷хлороформ—1:1). Найдено %: С 44,40; Н 6,38; N 9,00; Cl 21,40. $C_{12}H_{20}Cl_2N_2O_4$. Вычислено %: С 44,03; Н 6,00; N 8,56; Cl 21,77. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1390, 1380, 1320, 1305 (*цис*-димер); 1270, 1220 (*транс*-димер) [4]. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,9 с (3H, CH_3), 1,82—2,2 м (1H, CH_2), 2,55—3,1 м (1H, CH_2), 3,9—4,3 м (4H, CH_2OCH_2), 5,75 т (1H, $CHNO$).

3-Ацетоксиимино-4-метил-4-хлортетрагидропиран (II). Смесь 48 г (0,15 моля) I и 300 мл уксусного ангидрида нагревают при 80—90° 8 ч. Отгоняют уксусную кислоту и ангидрид, перегонкой в вакууме выделяют 52 г (86%) II, т. кип. 110°/2 мм, n_D^{20} 1,4940, d_4^{20} 1,2301. Найдено %: С 46,30; Н 6,00; N 7,00; Cl 17,62. $C_8H_{12}ClNO_3$. Вычислено %: С 46,71; Н 5,84; N 6,81; Cl 17,27. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1638 ($C=N$), 1775 ($C=O$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,83 с (3H, CH_3), 2,08 с (3H, CH_3CO), 2,2—2,3 м (2H, CH_2CH_2O), 3,75—4,0 м (2H, OCH_2CH_2), 4,05 д и 4,90 д (2H, $OCH_2C=$, $J_{AB}=13,2$ Гц).

3,4-Дихлор-4-метил-3-нитрозотетрагидропиран (III). Через раствор 8,2 г (0,025 моля) I в 150 мл хлороформа при 0° пропускают хлор до насыщения. Реакционная смесь окрашивается в интенсивно синий цвет. После отгонки хлороформа получают 7,5 г (75%) III, т. пл. 120° (CCl_4).

Найдено %: С 36,73; Н 4,67; N 7,50; Cl 36,30. $C_6H_9Cl_2NO_2$. Вычислено %: С 36,30; Н 4,54; Cl 36,30; N 7,70. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1575 ($N=O$). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,05 с (3Н, CH_3), 2,4—3,1 м (2Н, CH_2CH_2O), 3,41 д и 3,95 д (2Н, OCH_2C , $J_{AB} = 12$ Гц), 3,95—4,2 м (2Н, OCH_2CH_2).

Щавелевая кислота (IV). 100 мл 65% азотной кислоты нагревают до 50°, прибавляют 0,5 г I. После того, как начинается выделение окислов азота реакционную смесь охлаждают и при 35° по порциям прибавляют еще 15,8 г (всего 0,05 моля) I. Затем температуру постепенно доводят до 75° и при этой температуре смесь выдерживают 10 ч. После отгонки основной части азотной кислоты к остатку прибавляют 50 мл воды и отгоняют. Эту операцию повторяют еще 2 раза. После фильтрования и высушивания выпавших кристаллов получают 5 г (55%) IV, т. пл. 189° [5], не дающей депрессии температуры плавления с известным образцом.

Оксим 4-формил-4-хлортетрагидропирана (V). Смесь 12 г (0,036 моля) бис-(4-нитрозометил-4-хлортетрагидропирана) и 50 мл толуола нагревают при 85—90° 6 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода. Получают 9 г (73%) V, т. пл. 105°. Найдено %: С 44,36; Н 6,21; Cl 22,14; N 9,00. $C_6H_{10}ClNO_2$. Вычислено %: С 44,03; Н 6,00; Cl 21,77; N 8,56. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100 (COC), 3140—3400 (ОН), 1640 ($C=N$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,6—1,9 м (4Н, CH_2CC Н₂), 3,43 т (4Н, CH_2OCH_2 , $J=5$ Гц), 7,28 с (1Н, $CH=$).

Оксим 4-метил-3,6-дигидро-2Н-пиран-3-она (VI). а. Смесь 5 г (0,016 моля) I и 30 мл ДМФА нагревают при 70—80° 5 ч. Отгоняют ДМФА, остаток перегоняют в вакууме, получают 2,5 г (63%) VI, т. кип. 115—117°/2 мм, т. пл. 87° (CCl_4). Найдено %: С 56,49; Н 6,56; N 9,38. $C_6H_9NO_2$. Вычислено %: С 56,68; Н 7,07; N 9,07. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 ($C=C$), 1650 ($C=N$), 3200—3350 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,65—1,8 м (3Н, CH_3), 2,90 уш. с (1Н, ОН), 4,0—4,2 м (2Н, $CH_2CH=$), 4,5 с (2Н, $CH_2C=$), 5,9—6,1 м (1Н, $-CH=$).

б. К смеси 1,1 г (0,01 моля) IX и 0,83 г (0,012 моля) солянокислого гидроксиламина прибавляют 2 мл 30% едкого натра. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 0,3 г (25%) VI, т. пл. 86—87°.

4-Метил-3,6-дигидро-2Н-пиран-3-он (IX). Смесь 8,2 г (0,025 моля) I и 40 мл 5% соляной кислоты нагревают на водяной бане 8 ч. Удаляют воду, остаток экстрагируют эфиром и перегонкой выделяют 1,7 г (30%) IX, т. кип. 69—71°/12 мм, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 1,0748. Найдено %: С 64,00; Н 7,00. $C_6H_9O_2$. Вычислено %: С 64,28; Н 7,14. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,65—1,80 м (3Н, CH_3), 4,0 с (2Н, OCH_2CO), 4,17—4,4 м (2Н, $OCH_2CH=$), 6,72—6,97 м (1Н, $CH=$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия нитро- и нитрозогрупп, пер. с англ., под ред. Г. Фойера, Изд. «Мир», М., 1972, т. 2, стр. 168.
2. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).
3. М. С. Саргсян, С. А. Мкртумян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 38, 129 (1985).

4. Н. М. Мироновская, А. Ф. Васильев, Л. Н. Марголин, Е. Б. Назарова, Л. Н. Разникова, А. Л. Чимишкин, ЖОрХ, 19, 2034 (1983).
 5. Словарь орг. соедин., ИЛ, М., 1979, т. 3, стр. 322.

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 516—517 (1985 г.)

УДК 547.775.07 : 524.951

СИНТЕЗ 1-(β-АМИНОЭТИЛ)АЗОЛОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

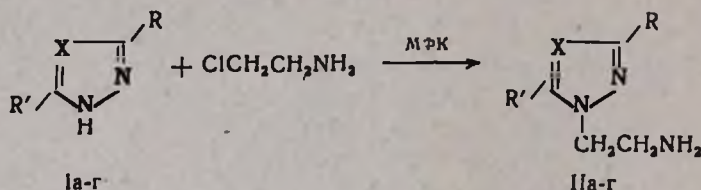
А. С. ПОГОСЯН, О. С. АТТАРЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН,
Г. В. АСРАТЯН и Э. Г. ДАРБИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 IV 1985

1-(β-Аминоэтил)пиразолы нашли применение в синтезе сульфамидных препаратов [1]. Известный способ получения этих соединений, основанный на алкилировании пиразолов гидрохлоридом β-хлорэтиламина связан с применением высоких температур (110°) и длительностью проведения процесса (20—25 ч) [1].

Нами разработан метод алкилирования пиразола (Ia), 3(5)-метилпиразола (Iб), 3,5-диметилпиразола (Iв) и 1,2,4-триазола (Iг) β-хлорэтиламином в условиях межфазного катализа.



- а. R=R'=H, X=CH; б. R=H, R'=CH₃, X=CH и R=CH₃, R'=H;
 в. R=R'=CH₃, X=CH; г. R=R'=H, X=N.

Алкилирование осуществляется в системе жидкость—твердая фаза с применением в качестве органических растворителей бензола и диоксана, а в качестве катализатора—ТЭБАХ или катамина АБ. Метод прост в исполнении и дает высокие выходы целевых продуктов. Длительность реакции во всех случаях не превышает 2 ч. Строение полученных соединений подтверждено сравнением с известными образцами, данными элементного анализа, ИК спектроскопии, а индивидуальность—методом ГЖХ. Выходы и физико-химические свойства IIa-г приведены в таблице.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в тонком слое. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД, колонка 1,5×3 мм, заполненная инертном (0,20—0,25 мм), пропитанным 10% карбовакса 20 М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин.