

Алкилирование морфолида дихлормалеиновой кислоты бензилхлоридом. Смесь 7,6 г (0,03 моля) морфолида дихлормалеиновой кислоты, 4,6 г (0,036 моля) бензилхлорида, 3 мл (0,03 моля) 10 н водного раствора гидроксида калия и 2,1 г (0,003 моля) катамина АБ нагревали при 80—85° 1 ч. Затем реакционную смесь охладили и экстрагировали эфиром, экстракт высушили над MgSO₄. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 2,6 г (25, 2%) морфолида бензилового эфира дихлормалеиновой кислоты, т. кип. 115—116°/5 мм. ПМР спектр, δ, м. д.: 2,1—2,2 м; 3,4—3,5 м (8H, 4 (CH₂)), 4,33 с (2H CH₂C₆H₅), 7,1 м (5H C₆H₅).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Григорян Р. Т., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 12, с. 744.
2. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 3, с. 187.
3. Торосян Г. О., Назаретян А. Х., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 34, № 1, с. 15.
4. Dymicky M. — Organic Preparation and Procedures international (OPPI), 1986, v. 18 № 3, p. 206.
5. *Beilst.*, 1920, В. II, p. 741
6. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 239.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 451—454 (1988 г.)

УДК 547.441

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЯНТАРНОГО И МАЛЕИНОВОГО ДИАЛЬДЕГИДОВ

К. Г. АКОПЯН, А. Г. ДЖОМАРДЯН, А. П. САЯДЯН, Г. Х. ГАРИБЯН
и Н. М. МОРЛЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

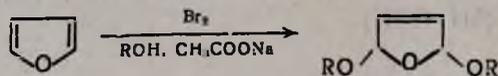
Поступило 3 VI 1986

Известно, что диальдегиды алифатического ряда являются хорошими дубителями для кожи и фотокинопленок, антисептиками, повышают качество разных стереоспецифических полиолефинов. Они применяются также в синтезах ряда физиологически активных соединений и красителей. Янтарный диальдегид используют в цветном диффузионном фотопроцессе. Он сравнительно мало изучен из-за его неустойчивости и недоступности. Сравнительно стабильны его водные или спиртовые растворы, но в литературе не описываются методы очистки и стабилизации этих растворов.

Янтарный и малеиновый диальдегиды в основном получают бромированием фурана в безводных спиртах при —35°. После нейтрализации газообразным аммиаком при —10° и обработки реакционной мас-

сы выделяют 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуран с выходом 69—72%. Дальнейшими гидрированием в присутствии Ni/Ренея и омылением в присутствии минеральных кислот получают янтарный диальдегид [1]. Гидролиз же самого 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофурана приводит к малеиновому диальдегиду с выходом 65—70%.

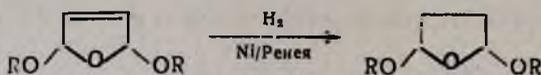
В настоящей работе предлагается метод бромирования фурана в присутствии безводного ацетата натрия, который дает возможность проводить синтез при $-5-7^{\circ}$.



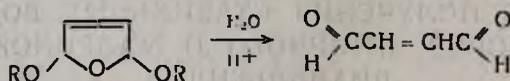
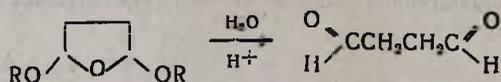
где $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$

Выход 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов составляет 40—60%.

Гидрирование проводили над катализатором Ni/Ренея под давлением до 4 атм. Применение давления дает возможность сократить время синтеза до 5—6 ч



Гидролиз 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофурана и 2,5-диалкокситетрагидрофурана проводили в присутствии органических двухосновных кислот или их ангидридов.



В качестве катализатора применяли малоновую, янтарную, глутаровую кислоты или ангидриды янтарной и малеиновой кислот. Опыты показали, что эти кислоты одновременно являются стабилизаторами водных растворов янтарного и малеинового диальдегидов. Применение дикарбоновых кислот позволяет почти с количественными выходами получить стабильный 20—21% водный раствор янтарного или малеинового диальдегидов, срок хранения составляет 2 года.

Экспериментальная часть

2,5-Диалкокси-2,5-дигидрофуран. В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают раствор 68 г (1 моль) фурана в 500 мл абс. спирта, 172 г (2,1 моля) безводного ацетата натрия и охлаждают до -5° . По каплям добавляют 160 г (моль) брома в 500 мл спирта с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала -4° . После добавления всего количества брома смесь перемешивают 30 мин при комнатной температуре, после чего от-

фильтровывают образовавшийся бромистый натрий, нейтрализуют насыщенным раствором соды, масляный слой отделяют, отгоняют спирт, остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов приведены в табл. 1.

Таблица 1

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
CH ₃	75	34—36/3	1,4367	1,0791
C ₂ H ₅	69	46—48/5	1,4325	1,035
C ₄ H ₉	73	98—100/5	1,4341	0,9625

2,5-Диалкокситетрагидрофуран. В двухлитровый лабораторный автоклав, снабженный механической мешалкой и манометром, помещают 6 молей 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофурана, 400 г катализатора Ni/Ренея и пропускают ток водорода под давлением 4 атм. Гидрирование проводят при комнатной температуре до полного прекращения поглощения водорода (~6 ч). Затем катализатор отфильтровывают, продукт перегоняют в вакууме. Физико-химические константы и выходы 2,5-диалкокситетрагидрофуранов приведены в табл. 2.

Таблица 2

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
CH ₃	91	53—54/3	1,4163	1,025
C ₂ H ₅	96	67—69/15	1,4154	0,9695
C ₄ H ₉	88	125—128/7	1,4293	1,0430

Таблица 3

R	Катализатор	Выход, %	Содержание янтарного альдегида
CH ₃	янтарная к-та	95	20,8
CH ₃	малеиновая к-та	99	21,0
C ₂ H ₅	янтарная к-та	93	20,6
C ₂ H ₅	малеиновая к-та	95	20,8
C ₄ H ₉	малоновзя к-та	85	20,3
C ₄ H ₉	янтарная к-та	85	20,5
C ₄ H ₉	глутаровзя к-та	90	20,4
C ₄ H ₉	малеиновый анг.	98	21,0
C ₄ H ₉	янтарный анг.	89	20,1

Янтарный диальдегид. В круглодонную четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, холодильником, помещают 2 моля 2,5-диалкокситетрагидрофурана, 500 мл дистиллированной воды, 0,3 мол.% катализатора и нагревают 1 ч до исчезнове-

ния маслянистого слоя (в случае $R=C_4H_9$ раствор нагревают в колбе с насадкой Дина-Старка, в которой собирается образовавшийся бутанол). Затем отгоняют 300—350 мл азеотропа спирт-вода, раствор обрабатывают активированным углем и получают 20—21% раствор янтарного диальдегида. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 3.

Малеиновый диальдегид. Аналогичным методом из 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов в присутствии 0,3 мол.% малеинового ангидрида получают 20—21% водный раствор малеинового диальдегида. Выход 70—80%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барилевская Г. И., Гура Д. В., Байкова М. С. — ЖОХ, 1958, т. 28, вып. 4, с. 1097.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 454—457 (1988 г.)

УДК 542.943.72

ОКИСЛЕНИЕ 1- и 3-ФЕНИЛПРОПЕНОВ КИСЛОРОДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ АПРОТОННОЙ СРЕДЕ

Г. С. ГРИГОРЯН, В. С. ТОВМАСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 14 VIII 1986

Известно, что окисление 1- и 3-фенилпропенов (I, II) в системе ДМСО—третбуОН—третбуОК— O_2 приводит в основном к бензойной кислоте по общей схеме [1].

Нами ранее был разработан способ окисления соединений с «кислой» метиленовой группой кислородом в щелочной апротонной среде с использованием катализаторов межфазного переноса в присутствии восстановителя ($NaBH_4$), позволяющий получать вместо кетонов соответствующие карбинолы [2, 3]. Выход целевого карбинола был значительно выше в случае более «кислого» флуорена по сравнению с дифенилметаном (pK_a 22,9 и 33, соответственно, [4]).

В продолжение работ [2, 3] сделана попытка распространить метод окисления СН-кислот в присутствии $NaBH_4$ на 1- и 3-фенилпропены с целью получения винилфенилкарбинола или коричневого спирта. Однако при окислении фенилпропенов в щелочной апротонной среде кислородом в присутствии $NaBH_4$ вместо ожидаемых спиртов была получена бензойная кислота (табл.).

Использование третбуОК вместо КОН и ГМФТА вместо ДМСО значительно ускоряет поглощение кислорода, однако даже в системе ГМФТА—третбуОК—краун-эфир— O_2 — $NaBH_4$ (оп. 2 и 7) образуется только соединение IV в присутствии следов коричной кислоты.