

ления [6], в данном случае, вследствие малой массы протона, должны быть пренебрежимо малы. Отметим здесь, что рост ν_{NC} , достигающий до 10 см^{-1} , наблюдался также при измерении ИК спектров изонитрилов в растворителях, способных к образованию водородной связи [7].

Как уже отмечалось выше, образование комплекса CO с H_2O также сопровождалось высокочастотным сдвигом ν_{CO} на 10 см^{-1} [3]. Большая величина сдвига в нашем случае ($\Delta\nu_{\text{NC}} = 22 \text{ см}^{-1}$) обусловлена, на наш взгляд, более сильными электронодонорными свойствами изонитрильного лиганда. Это следует из различия в энергиях высших занятых молекулярных орбиталей этих лигандов, которые содержат неподеленные пары электронов, располагающиеся преимущественно на атомах углерода. Согласно данным фотоэлектронной спектроскопии, энергии этих орбиталей равны 11,24 и 14,01 эВ для CH_3NC и CO, соответственно [8, 9].

ЛИТЕРАТУРА

1. DeKock A. L. — *Inorg. Chem.*, 1971, v. 10, № 6, p. 1205.
2. Куртиян Т. С., Алексаян В. Т. — *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1978, № 7, с. 1526.
3. Dubost H., Aboua-Marguin L. — *Chem. Phys. Letters*, 1971, v. 17, № 2, p. 249.
4. Накамото К. — *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. М., Мир, 1966, с. 119.
5. Brown T. C., Kubota M. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, № 21, p. 4175.
6. Куртиян Т. С., Гаспарян А. В., Мартиросян Г. Г., Жамкочян Г. А. — *ЖПС*, 1990, т. 52, № 1, с. 106.
7. Gillis R. G., Occolowits J. L. — *Spectrochim. Acta*, 1963, v. 19, № 7, p. 83.
8. Lake R. F., Tomson H. W. — *Spectrochim. Acta*, 1971, v. 27A, № 6, p. 783.
9. Кринов К. С. — *Молекулы и химическая связь*. М., 1977, с. 277.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 479—481 (1991 г.)

УДК 547.79

НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ 1-АМИНО-1,3,4-ТРИАЗОЛА

Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

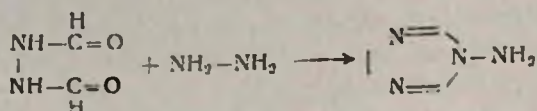
Поступило 8 IV 1991

Наряду с методами получения 1-амино-1,3,4-триазола из производных муравьиной кислоты [1] известны также способы, основанные на непосредственном взаимодействии муравьиной кислоты и гидразингидрата в отсутствие катализаторов [2, 3]. Поскольку в последнем случае требуется нагревание до 200° , а уже при 205° происходит бурное экзотермическое разложение некоторых компонент реакционной смеси, сопровождающееся полимеризационными процессами, выход конечного продукта резко падает.

Применение же в качестве дегидратирующих катализаторов минеральных кислот требует их значительных количеств, что приводит к загрязнению 1-амино-1,3,4-триазола [3].

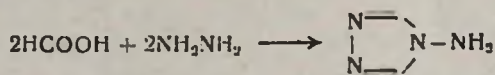
Целью настоящего исследования было создание эффективного и в то же время безопасного метода синтеза чистого аминотриазола путем подбора соответствующего катализатора.

В ходе работы нам удалось показать, что реакция диформилгидразина и 99% гидразингидрата в присутствии кислотного катализатора—ионообменной смолы КУ-2 (Н-форма)—происходит уже при 140—150°, т. е. значительно ниже «критической» температуры. Выход конечного продукта достигает при этом 94%.



Указанные преимущества при получении 1-амино-1,3,4-триазола из диформилгидразина явились основой для исследования реакции получения аминотриазола непосредственно из муравьиной кислоты и гидразингидрата.

Необходимо отметить, что применение КУ-2 исключает процесс образования побочных продуктов, что характерно для минеральных кислот (соли аминов). Кроме того, реакция завершается при более низкой температуре (140—150)° по сравнению с некаталитическим способом и в присутствии фосфорной кислоты. Поскольку при этой температуре не происходит полимеризация, обеспечиваются чистота и высокие выходы аминотриазола (92%).



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20».

а. 1-Амино-1,3,4-триазол. В трехтубусную колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и нисходящим холодильником, помещают 88 г (1 моль) диформилгидразина и 6 г КУ-2 (Н форма) и при перемешивании прикапывают 50,5 г (1 моль) 99% гидразингидрата, осторожно нагревают на бане Вуда. При 119—120° начинается перегонка азеотропа вода—гидразингидрат. Температуру повышают до 140° и поддерживают её в течение 4 ч. После охлаждения реакционную смесь растворяют в 100 мл кипящего этанола, КУ-2 отфильтровывают. После частичной отгонки спирта кристаллический продукт отфильтровывают и высушивают в эксикаторе. Получают 79,3 г (94,4%) 1-амино-1,3,4-аминотриазола с т. пл. 82° (лит. [4], т. пл. 81—82°). Найдено, %: С 28,3; Н 4,8; N 66,6. С₂H₃N₄. Вычислено, %: С 28,5; Н 4,7; N 66,7. ИК спектр, ν , см⁻¹: (вазел. масло)- 1640 с (C=N), 3260, 3140 ср., 1540 с. (NH₂).

6. В трехшубусную колбу, снабженную термометром, мешалкой и водяным холодильником, помещают 13,8 г (0,3 моля) 85% муравьиной кислоты, 3,7 г катионообменной смолы КУ-2 (Н форма) и в течение 10 мин прикапывают 30 г (0,6 моля) гидразингидрата. Смесь нагревают 2 ч при 110—120° с одновременной отгонкой азеотропа гидразингидрата с водой. Температуру реакционной смеси повышают до 140° и продолжают нагревание при этой температуре 5 ч. Смесь охлаждают до комнатной температуры, застывшую реакционную массу растворяют в 20 мл кипящего этанола, отфильтровывают катализатор. От фильтрата отгоняют спирт до образования кристаллической массы, её отфильтровывают и высушивают в эксикаторе. Выход 11,6 г (92%) 1-амино-1,3,4-триазола с т. пл. 82—83°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Herber P. M., Garrison J. C. — J. Org. Chem., 1954, № 7, p. 872
2. Синтезы гетероциклических соединений, 1964, т. 6, с. 17.
3. Пат. 713556 (1971), Япония Mizushima R., Inoue M., Shima H., Hatada A. — С. А., 1972, т. 75, р. 3367.
4. Кост А. П., Гениц Ф. — Вестник МГУ, 1959, № 4, с. 187.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 481—483 (1991 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.816/818.1:547.821

СИНТЕЗ 7,7-ДИМЕТИЛ-2-ТИО-3-ЦИАНО-1,2,7,8-ТЕТРАГИДРО-5Н-ПИРАНО(ТИОПИРАНО)/4,3-В/ПИРИДИНОВ.

С. Г. ПИЛОСЯН, В. В. ДАБАЕВА и А. С. НОРАВЯН

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

Поступило 15 X 1990

Ранее нами был осуществлен синтез 2-хлор-3-цианопроизводных пиридинов, конденсированных с тетрагидропирановым(-тиопирановым) и пиперидиновым гетерокольцами [1]. В настоящей работе исследованы два метода синтеза соответствующих 2-тио-3-цианопроизводных как исходных для построения новых гетероциклических соединений тиенопиридинового ряда, обладающих потенциальной биоактивностью. Методом «а» формилированием 2,2-диметилтетрагидропиран(-тиопиран)-4-олов (I, II) [2, 3] этилформилатом в присутствии метилата натрия получены натриевые производные 5-гидроксиметилтетрагидропиран(тиопиран)-4-олов. Последние без выделения из реакционной среды подвергнуты гидролизу и дальнейшей циклоконденсации с тиоцианацетамидом с образованием 2-тио-3-цианопроизводных III, IV с 40—50% выходами. Метод «б» заключается в тиодехлорировании ранее синтезированных хлорнитрилов V, VI [1] под дей-