

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ  
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

ԸՆԴՈՒՄ ԵՎ ՖԻԳՐԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

Ե. Յ. Վանքայան— Քրոմի էլեկտրաստեցման ունակութիւնը ցրման ժամանակ . . . . . 211

Ս.Յօրգանակաճ և ամալիօիկ բիմիա

Մ. Վ. Գարբիճյան, Դ. Ա. Գալսեօյան— Ռենդիտմը մուլթրդէնից բաժանելու ինճա-  
փոխանակային մեթոդը : Հաղորդում I : Ռենդիտմը բաժանումը մուլթրդէնից  
իՄ-2 կառնիտով . . . . . 217

Ա. Ա. Արրահամյան, Ա. Ա. Քոչարյան, Ա. Գ. Կարապետյան— Ազոտի սրտման Պրեզի-  
Դիտմայի եղանակի նոր վարիանս . . . . . 225

Օրգանակաճ բիմիա

Ա. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղանյան— Վինիլացեթիլէնի քիմիան : Հաղորդում XXXII :  
Ճ.Քլորբուտադիէն-1,2-ի սինթէզը և փոխարկումները . . . . . 231

Հ. Լ. Մնջոյան, Է. Ռ. Բաղդասարյան— Հետազոտութիւններ անդակաված քաղցրա-  
թրթուների անանցյալների բնագագառում : Հաղորդում XXIII : պ- Ալիօքսի-  
բենդիլպրոպիլքացաթաթրթուների մի քանի դիալիզի միջանակիլ էօթերներ . . . . . 237

Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ա. Հարոյան— Մալեին-թրթի և նրա անհիդրիդի կոնդենսումը  
թիոմիդանյութի մի քանի S-անդակաված անանցյալների հետ . . . . . 247

Գ. Մ. Շաննազարյան, Մ. Տ. Դանդոյան— Դ-կարբօքսիբուտալիտոնների սինթէզը :  
Հաղորդում III : ա- Տեղակաված Դ-կարբօքսիբուտալիտոնների ստա-  
ցում . . . . . 253

Ա. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Գեորգյան, Ֆ. Վ. Դանդոյան— 1,3-Դիէնների ցիկլիզացիան  
քի- (α-քլորակիլ) -թերների հետ և նրա քիմիզը . . . . . 259

Հ. Ա. Հարոյան, Թ. Ռ. Հովսեփյան— Մի քանի սինթէզներ՝ օ- և ճ-կրեզոլների եթեր-  
ների քլորմէթիլանանցյալների հիմքի վրա . . . . . 263

Հ. Տ. Ստայան, Ո. Գ. Աղբալյան, Մ. Ա. Գրիգորյան— Հետազոտութիւններ սուլֆո-  
թրթուների բնագագառում : Հաղորդում X : 2-Հալոգէնիլային սուլֆօէթ-  
թերների ներուումը . . . . . 270

Հ. Տ. Ստայան, Գ. Մ. Մարջանյան, Ա. Ա. Բաբայան, Ա. Կ. Ուսայան— Հետազոտու-  
թիւններ սուլֆօթրթուների էթերների բնագագառում : Հաղորդում XI : պ-  
Քլորբենզոլիտոլթրթի մի քանի արիլային էթերների սինթէզը և անարի-  
ցիդային հասկութիւնները . . . . . 285

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Հ. Դոխիկյան, Է. Գ. Ժուրուլի— Հետազոտու-  
թիւններ Ֆուրանի անանցյալների բնագագառում : Հաղորդում XXII : Ճու-  
բանի շարքի մի քանի հիդրազոնների սինթէզը և նրանց հակապարբախա-  
յին հասկութիւնների ուսումնասիրութիւնը . . . . . 291  
Նամակներ խմբադրութեանը . . . . . 303

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
<b>Общая и физическая химия</b>	
<i>Н. Т. Ваграмян</i> —Рассеивающая способность при электроосаждении хрома . . .	211
<b>Неорганическая и аналитическая химия</b>	
<i>М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян</i> —Ионообменный метод разделения рения и молибдена. Сообщение I. Разделение рения от молибдена на катионите КУ-2 . . . . .	217
<i>А. А. Абрамян, А. А. Кочарян, А. Г. Каралетян</i> —Новый вариант метода определения азота по Дюма . . . . .	225
<b>Органическая химия</b>	
<i>С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян</i> —Химия винилацетилена. Сообщение XXXII. Синтез и превращения 4-хлорбутадиена-1,2 . . . . .	231
<i>О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян</i> —Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение XXIII. Некоторые диалкиламиноалкиловые эфиры <i>n</i> -алкоксибензилпропилуксусных кислот . . . . .	237
<i>А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян</i> —Конденсация маленового ангидрида и маленовой кислоты с некоторыми <i>S</i> -замещенными производными тиомочевины . . . . .	247
<i>Г. М. Шахназарян, М. Т. Дангян</i> —Синтез $\gamma$ -карбоксибутиролактонов. Сообщение III. Получение $\alpha$ -замещенных $\gamma$ -карбоксибутиролактонов . . . . .	253
<i>С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян</i> —Реакция циклизации 1,3-диенов с бис-( $\alpha$ -хлоралкиловыми) эфирами и ее химизм . . . . .	259
<i>А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян</i> —Некоторые синтезы на базе хлорметилпроизводных эфиров <i>o</i> - и <i>m</i> -крезолов . . . . .	263
<i>Г. Т. Есаян, С. Г. Агбалян, М. А. Григорян</i> —Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение X. Нитрование 2-галондфениловых сульфозэфиров . . . . .	279
<i>Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, А. А. Бабаян, А. К. Устьян</i> —Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение XI. Синтез и акарицидные свойства некоторых эфиров <i>p</i> -хлорбензолсульфокислоты . . . . .	285
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, Л. Д. Журули</i> —Исследования в области производных фурана. Сообщение XXVII. Синтез и изучение противотуберкулезных свойств некоторых гидразонов ряда фурана . . . . .	291
Письма в редакцию . . . . .	303

Сдано в производство 27/VI 1962 г. Подписано к печати 31/VIII 1962 г.  
ВФ 00581. Заказ 326. Изд. 2155. Тираж 600, объем 6 $\frac{1}{4}$  п. л.

Типография Издательства Академии наук Армянской ССР, Ереван, Барекамутян, 24.

ОБМЕН

Н. Т. Ваграмян

## Рассеивающая способность при электроосаждении хрома

Электролитическое хромирование является одним из наиболее распространенных способов покрытия. Это обусловлено тем, что хромовые покрытия обладают рядом ценных свойств—высокой твердостью, износостойкостью, жаростойкостью и в ряде случаев коррозионной стойкостью. Благодаря этим важным качествам хромовые покрытия применяются в самых разнообразных областях народного хозяйства и особенно в машиностроении. Хромирование деталей машин дает возможность резко увеличить срок их службы. Несмотря на то, что электроосаждение хрома применяется в практически широких масштабах как у нас, так и за границей, этот процесс все же обладает некоторыми существенными недостатками:

1. очень низкие выходы металлов по току (8—15%);
2. большая хрупкость осадков и высокое внутреннее напряжение, что в ряде случаев снижает коррозионную стойкость;
3. весьма плохая рассеивающая способность хромовых ванн.

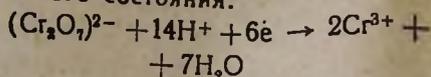
Для успешного применения электролитического покрытия в технике необходимо детально изучить процесс хромирования и устранить вышеуказанные недостатки. В связи с вышеизложенным мы поставили цель изучить рассеивающую способность хромовых ванн. Хотя этим вопросом занимались на протяжении ряда лет [1], однако основные закономерности рассеивающей способности хромовых ванн еще не выяснены. Это связано с тем, что механизм электроосаждения хрома существенно отличается от механизма осаждения других металлов [2].

В случае осаждения хрома на электроде происходит восстановление сложного аниона ( $C_2O_4^{--}$ ) в присутствии сплошной пленки на поверхности катода, тогда как при осаждении других металлов такого рода пленка отсутствует. Естественно, что закономерности рассеивающей способности хрома иные, чем при электроосаждениях других металлов. Как известно [3], при одинаковых геометрических условиях рассеивающая способность будет определяться наклоном поляризационной кривой  $\frac{\Delta\varphi}{\Delta i}$  и электропроводностью электролита  $\kappa = \frac{1}{\rho}$ . Критерий

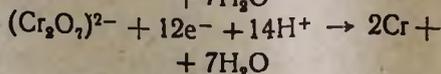
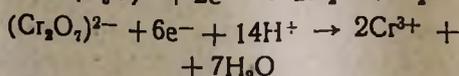
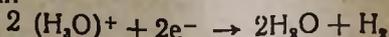
рассеивающей способности считается произведение этих величин  $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta i}$ , где  $\rho$ —удельное сопротивление электролита.

С увеличением значения произведения  $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta \tau}{\Delta l}$  улучшается рассеивающая способность. Однако в случае электроосаждения хрома возникает сомнение, что на основании поляризационных кривых можно судить о рассеивающей способности, так как выход хрома по току во всех случаях электролиза очень низкий (8—15%). Поэтому кривая поляризации при осаждении хрома в основном относится к разряду ионов водорода, а не к восстановлению ионов хрома.

Из литературы известно [4], что поляризационная кривая при восстановлении хромовой кислоты имеет два четко разграниченных участка (рис. 1). Первый участок „ав“ соответствует восстановлению шестивалентного хрома до трехвалентного состояния:



Участок „cd“ соответствует одновременному протеканию трех реакций:



1) восстановлению ионов водорода;

2) восстановлению шестивалентного хрома до трехвалентного;

3) восстановлению хрома до металлического состояния.

В связи с своеобразием этого процесса можно предположить, что плохая рассеивающая способность хромовых электролитов связана с тем, что на одних участках электрода происходит только неполное

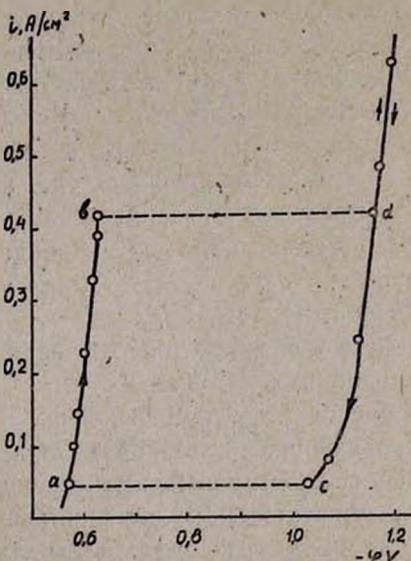


Рис. 1. Зависимость величины плотности тока от поляризации катода; получена при постоянной силе тока в цепи.

восстановление ионов хрома, т. е. процессы, которые протекают соответственно первому участку поляризационной кривой, а на других участках электрода протекает реакция, соответствующая второй ветви кривой поляризации.

Другой причиной плохой рассеивающей способности может быть то обстоятельство, что с увеличением плотности тока увеличивается выход металла по току. В результате этого на участках электрода, где плотность тока выше из-за геометрических условий опыта, металла выделяется больше не только за счет повышенной плотности тока, но также в результате увеличения выхода металла по току.

Для проверки этих предположений нами была изучена рассеивающая способность хромовых электролитов.

Для изучения распределения металла применялся метод с разборным цилиндрическим катодом [5]. Катод состоит из 10 шайб, плотно прилегающих друг к другу и надетых на стержень. В процессе электролиза осаждение происходило только на боковых поверхностях цилиндров. Анод представлял собой свинцовую пластинку, согнутую в виде трубки, в центре которой помещался катод. На рисунке 2 представлен общий вид электролизера. Распределение металла на катоде определялось весо-

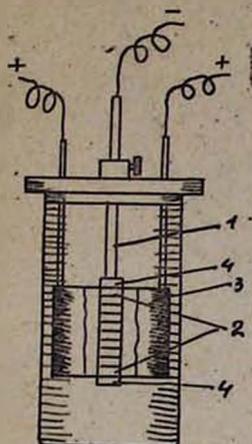


Рис. 2. Схема расположения электродов в электрической ячейке: 1—стержень, 2—шайбы катода (№№ 1—10), 3—анод цилиндрический, 4—втулки из плексигласа.

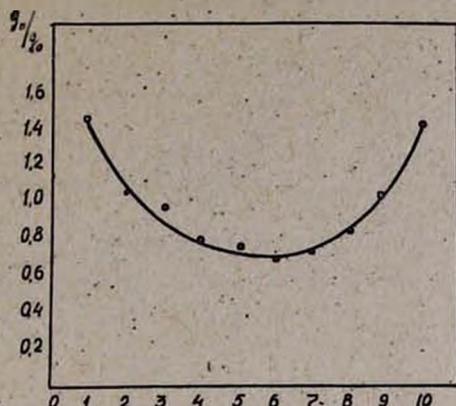


Рис. 3. Распределение хрома на поверхности катода.

вым способом. Исследование проводилось в электролитах обычного состава: 250 г/л хромового ангидрида с добавкой 2,5 г серной кислоты.

На рисунке 3 представлены результаты исследования распределения хрома на поверхности катода. На оси ординат отложено отношение привеса осадка  $g_n$  на данном участке катода (шайбочке) к среднему привесу  $g_0$ , а на оси абсцисс номера шайбочек разборного катода:

$$g_0 = \frac{\text{общий привес катода}}{\text{число шайбочек}}$$

Как видно из кривых рисунка 3, распределение осадка хрома происходит на поверхности электрода неравномерно. Из этих данных также видно, что нет участка катода, где происходило бы только неполное восстановление хромовой кислоты, т. е. реакция протекала бы соответственно первому участку поляризационной кривой.

Можно было предположить, что применяемая плотность тока достаточно высока, поэтому процесс электроосаждения как бы соответствует условиям второго участка поляризационной кривой. В связи с этим нами изучалось распределение металла на поверхности электрода в широком интервале плотностей тока.

Исследование показало (рис. 4), что, хотя распределение хрома на поверхности электрода во всех случаях неравномерно, все же на

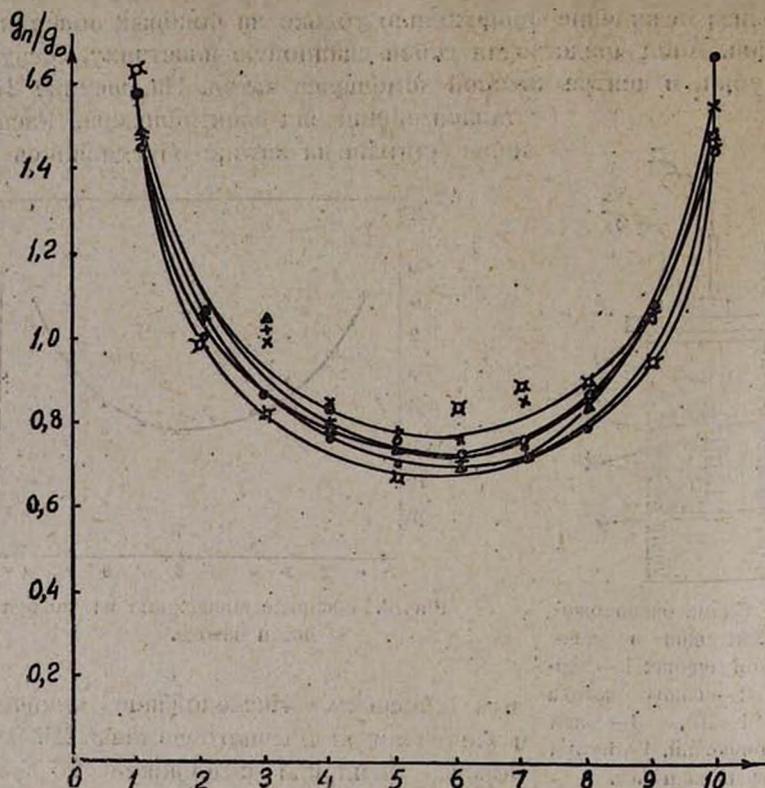


Рис. 4. Распределение хрома на катоде при различных плотностях тока ( $i=1,5 \text{ A/дм}^2$ — $6,5 \text{ A/дм}^2$ ).

всех участках электрода непрерывно происходит выделение металла. Эти данные указывают, что плохая рассеивающая способность не связана с тем, что на отдельных участках катода происходят электродные реакции различного характера, с чередованием полного и неполного восстановления хромовой кислоты, а одновременно протекают три вышеперечисленные реакции, но с различной скоростью.

Можно полагать, что плохая рассеивающая способность обусловлена другой причиной, а именно—увеличением выхода металла по току с плотностью тока, что должно резко усилить неравномерность покрытия. Действительно, результаты изучения зависимости выхода металла по току ( $\eta$ ) с плотностью тока ( $i$ ), приведенные на рисунке 5, показывают, что с повышением плотности тока выход металла растет сперва быстро, а затем замедляется\*. На основании этих кривых

\* Следует отметить, что наклон кривой  $\eta$ — $i$  в зависимости от температуры меняется по-разному.

можно определить интервал плотностей тока, при котором можно ожидать относительно равномерного покрытия. Естественно, что он будет соответствовать участку кривой  $\eta$ — $i$  с меньшим наклоном.

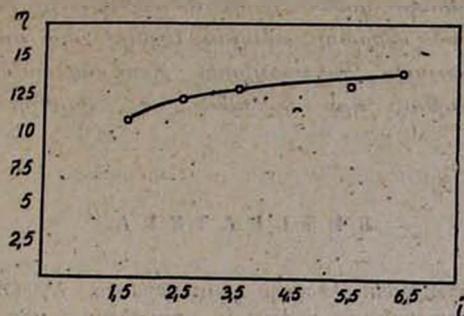


Рис. 5. Зависимость выхода металла по току ( $\eta$ ) от плотности тока ( $i$ ).

Таким образом, на основании кривых зависимости выхода металла по току от величины плотности тока можно определить оптимальные условия для получения относительно равномерных электролитических покрытий.

### Выводы

1. Рассмотрены возможные причины плохой рассеивающей способности хромового электролита.
2. Показано, что плохая рассеивающая способность электролитов для хромирования связана с различным выходом металла по току в зависимости от плотности тока.
3. Предложен метод для подбора оптимальных условий равномерности на основании наклона кривых  $\eta$ — $i$ .

Армянский сельскохозяйственный институт  
Кафедра общей химии

Поступило 7 V 1962

Վ. Յ. Վահրամյան

## ՔՐՈՄԻ ԷԼԵԿՏՐԱՆՍԵՑՏՄԱՆ ՈՒՆԱԿՈՒՅՑՈՒՆԸ ՑՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ու մ

Էլեկտրալիտիկ ջրոմապատման էական թերութիւններից մեկը ջրոմական վաննաների ցրման ցածր ունակութիւնն է: Չնայած այն հանգամանքին, որ այս հարցը ուսումնասիրվել է բազմաթիվ հեղինակների կողմից, ջրոմական վաննաների ցրման ունակութիւն հիմնական օրինաչափութիւնները դեռևս վերջնականապէս չեն պարզաբանվել:

Ներկա աշխատանքում քննարկվում են քրոմական էլեկտրալիտի ցրման ցածր ունակութիւն հնարավոր պատճառները: Յուլց է տրված, որ քրոմապատման էլեկտրալիտների ցրման ցածր ունակութիւնը կախված է հոսանքի խտութիւնից՝ կապված մետաղի տարբեր կլիբերի հետ ըստ հոսանքի: Առաջարկված է հավասարաչափ էլեկտրալիտիկ քրոմապատման օպտիմալ պայմանների որոշման մեթոդ, որը հիմնված է  $\eta$ -ի կորերի թեքութեան աստիճանի վրա:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Теория и практика электролитического хромирования. АН СССР, 1957. Научно-техническая конференция по вопросам применения металлических покрытий для восстановления изношенных деталей машин и механизмов. УЧВВС, 1961.
2. Ю. Ю. Матудис, Вопросы теории хромирования. Госиздат. Вильнюс, 1959.
3. А. Т. Ваграмян, Г. Б. Ильина-Кокуева, Распределение тока на поверхность электрода при электроосаждении металлов. Металлургиздат, Москва, 1956.
4. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, ДАН ССР 98, 605 (1954).
5. Н. Т. Ваграмян, Г. И. Кобоснидзе, ЖПХ 33, 2731 (1960).

М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбалян

## Ионообменный метод разделения рения и молибдена

### Сообщение I. Разделение рения от молибдена на катионите КУ-2

Вопрос разделения рения и молибдена из молибденовых руд и концентратов имеет большое значение как для технологических, так и для препаративных и аналитических целей. Для разделения рения и молибдена, помимо методов осаждения и некоторых удачных вариантов экстракционного разделения, в последнее время с успехом применяют и хроматографический метод.

В литературе катионитному ионообменному способу отделения рения от молибдена посвящено ограниченное число работ.

По данным Александера [1], Снайдер, изучая равновесия систем рений—молибден на адсорбенте-угленорит, первым пришел к выводу, что принципиально можно осуществить разделение этих ионов.

Александр предложил отделять рений от молибдена на активированном угленорите в 1,95 н. растворе серной кислоты, при этом рений адсорбируется, а молибден количественно вымывается средой. Адсорбированный рений автор десорбирует 0,1 н. раствором едкого натра. Харламов [2] предложил отделять рений от молибдена на сульфоугле—К в Н-форме в среде 0,1 н. раствора соляной кислоты. Предложенный метод анализа был проверен на чистых растворах, но не был применен на молибденидах или других природных объектах.

Применением одного сульфоугля—К Рябчикову и Лазареву [3] не удалось отделить количественно рений от молибдена: в рениевом фильтрате остается и некоторая часть молибдена, который мешает определению рения. По этой причине авторы предлагают комбинированный вариант разделения с применением сульфоугля—К и кислой окиси алюминия. Этот вариант был применен на молибденовых концентратах, и были получены удовлетворительные результаты. Ранский [4], Гинзбург и Гурьев [5] предложили при анализе молибденидов пропускать растворы, содержащие рений и молибден, через сульфоуголь. Согласно их данным, при  $\text{pH}=4,5-5,0$  молибден количественно поглощается на сульфоугле, а рений переходит в фильтрат.

Все вышеуказанные авторы при отделении рения от молибдена применяют природные сорбенты: угленорит, сульфоуголь и кислую окись алюминия. Эти природные обменники имеют ряд существенных недостатков: нельзя регенерировать их больше 7—8 раз, при работе со щелочами они сильно набухают и практически прекращается вытекание раствора через колонку, имеют низкую емкость поглощения. Сульфоуголь—К имеет восстановительное свойство, вследствие чего

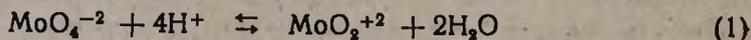
часто требуется окисление фильтрата из колонки бромной водой или другими окислителями. Очень трудна, а иногда почти невозможна очистка сульфогля от железа. Из-за неоднородности этих природных веществ иногда невозможно воспроизвести один и тот же метод разделения ионов. Все это послужило причиной замены этих ионообменников синтетическими смолами, обладающими большой химической и механической стойкостью, значительной емкостью поглощения и способностью регенерироваться иногда даже до ста и более раз.

По применению синтетических катионообменных смол для отделения рения от молибдена в литературе имеется работа Кудрявцевой [6]. По ее данным, если в смеси рения и молибдена количество молибдена не превышает 50 мг, то их разделение можно осуществить двукратным пропусканием растворов через колонку с катионитом дауэкс—50 в Н-форме.

Перед нами была поставлена задача отделения рения от молибдена из молибденовых концентратов на отечественном катионите КУ-2. Для этого вначале нами изучалась сорбция ионов молибдата и перрената на КУ-2 в Н-форме на чистых растворах в статических условиях в среде различных концентраций минеральных кислот: соляной, перхлорной, серной, азотной.

*Методика статического исследования:* 10000 г предварительно обработанного в Н-форме КУ-2 помещают в 50 мл плоскодонную колбу, добавляют около 25 мл дистиллированной воды и оставляют для набухания смолы. На следующий день декантируют воду и к набухшей смоле добавляют 25 мл раствора кислоты соответствующей концентрации с содержанием по 1000 мг молибдена или рения, встряхивают около часа для установления равновесия, после чего в aliquотной части раствора определяют количество непоглощенного молибдена или рения. Полученные данные приведены в таблице 1.

Из данных таблицы видно, что в статических условиях в среде 0,001—0,05 н. соляной, перхлорной, серной и азотной кислот больше 50% молибдена поглощается на КУ-2 в Н-форме. Максимальное поглощение наблюдается при 0,005 н. концентрации этих кислот. Это объясняется, по-видимому, тем, что при этом равновесная система  $\text{MoO}_4^{-2} \rightleftharpoons \text{MoO}_2^{+2}$  передвигается в сторону образования положительно заряженных ионов  $\text{MoO}_2^{+2}$  согласно следующей реакции:



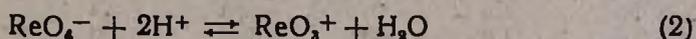
С повышением кислотности раствора уменьшается сорбция вследствие конкурирующего действия ионов водорода. Минимальная сорбция (10—12%) наблюдается в 2 н. солянокислой, перхлорной и азотнокислой средах, а также в 4 н. серной кислоте (около 4%). Что касается рения, то при 0,00001—1,0 н. концентрации этих кислот величина сорбции остается почти постоянной и не превышает 7—8%. С дальнейшим увеличением концентрации кислоты, начиная с 2 н., наблюдается повышение величины сорбции: в концентрированной соля-

Таблица 1

Сорбция рения и молибдена в статических условиях на катионите КУ-2 в Н-форме в среде различных концентраций минеральных кислот (Мо=1000 мкг, Re=1000 мкг, объем раствора 25 мл)

Концентрация кислоты г экв./л	Сорбция в %							
	в соляной кислоте		в перхлорной кислоте		в серной кислоте		в азотной кислоте	
	Мо	Re	Мо	Re	Мо	Re	Мо	Re
дист. вода	36,0	7,2	—	—	—	—	—	—
0,0001	38,7	7,6	37,7	8,0	32,4	7,0	34,4	8,4
0,0001	41,2	7,5	40,5	7,4	33,0	8,2	36,7	9,2
0,001	55,2	8,0	57,7	7,2	50,5	7,6	50,7	10,2
0,005	59,0	7,2	59,0	8,0	50,9	8,2	53,2	8,2
0,01	57,7	7,4	58,2	7,8	50,7	8,3	51,2	8,8
0,05	50,5	7,2	49,2	7,2	42,5	9,0	44,1	9,4
0,1	40,0	7,6	42,0	7,5	37,0	8,8	43,7	8,2
0,2	32,2	7,0	33,1	8,2	30,4	9,6	35,2	8,8
0,5	23,2	7,5	23,5	7,8	20,0	9,2	24,0	9,4
1,0	16,5	7,0	19,5	8,8	16,5	10,0	19,2	8,8
1,5	13,7	9,4	14,1	9,0	13,1	9,0	14,7	9,0
2,0	10,0	12,0	12,0	—	12,0	9,2	10,2	6,2
4,0	12,7	13,4	10,5	—	4,0	12,2	10,2	8,0
6,0	11,7	14,2	—	—	4,2	14,3	12,0	8,5
10,0	—	16,9	—	—	—	14,4	—	—
12,0	—	18,7	—	—	—	14,7	—	—
20,2	—	—	—	—	—	19,2	—	—
35,0	—	—	—	—	—	28	—	—

ной кислоте она достигает 18,7%, а в концентрированной серной кислоте—28%. Это объясняется тем, что сдвиг равновесия  $\text{ReO}_4^- \rightleftharpoons \text{ReO}_3^+$  возможен только в сильно-кислой среде:



Отсюда следует, что отделение рения от молибдена на катионите КУ-2 в Н-форме возможно в интервале кислотности 0,0001—0,1н. Максимальная разность в сорбции получена при 0,005 н. концентрации кислот. Исходя из этих данных, изучалась сорбция молибдат- и перренат-ионов в динамических условиях в зависимости от кислотности раствора, длины колонки и скорости вытекания раствора. Через колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме пропускали 25 мл раствора соляной кислоты соответствующей концентрации с содержанием 1000 мкг молибдена или 50 мкг рения со скоростью 0,5—5,0 мл/мин. Смолу промывали 10 мл раствора соляной кислоты этой же концентрации, и в первом и во втором фильтрате определяли рений или молибден роданидным методом. Полученные данные (табл. 2, 3) подтверждают результаты статических опытов: наибольшая сорбция молибдена наблюдается при 0,005 н. кислотности, но все же его поглощение неполное (всего 97,31%).

В следующей серии опытов (таблица 3) было исследовано влияние скорости вытекания раствора и длины колонки.

Полученные данные показывают, что при медленном вытекании раствора через колонку (0,5—1,0 мл/мин) некоторая часть рения также поглощается. Только при сравнительно быстром вытекании раст-

Таблица 2

Влияние кислотности среды на величину сорбции молибдена на КУ-2 в Н-форме в динамических условиях (колонка 1,0×10,0 см, скорость фильтрации 2 мл/мин)

Кислотность среды г экв./л	Взято количество Мо в мкг	Поглощенное количество Мо в %
0,0005	1000	94,92
0,005	1000	97,31
0,05	1000	94,72

Таблица 3

Влияние скорости вытекания раствора и длины колонки на величину сорбции молибдена и рения на катионите КУ-2 в динамических условиях

Кислотность среды г экв./л	Скорость вытекания раствора мл/мин	Длина колонки в см	Взято в мкг		Поглощено в %	
			Мо	Re	Мо	Re
0,005	0,5	10	1000	50	98,99	1,1
0,005	1,0	10	1000	50	98,35	следы
0,005	2,0	10	1000	50	97,31	0,0
0,005	5,0	10	1000	50	93,06	0,0
0,005	2,0	10	1000	50	97,31	0,0
0,005	2,0	20	1000	50	99,95	0,0
0,005	2,0	30	1000	50	99,99	2,8
0,005	2,0	40	1000	50	99,99	6,2

вора (2 мл/мин и больше) рений полностью переходит в фильтрат, но при этом не достигается количественного поглощения молибдена. Для достижения количественного отделения рения от молибдена мы увеличили длину колонки.

Из данных таблиц 2 и 3 следует, что при длине колонки в 20 см, кислотности среды 0,005 н. и скорости вытекания раствора 2 мл/мин 1000 мкг молибдена можно количественно отделить от 50 мкг рения.

С целью выбора лучшего десорбента для молибдена мы исследовали возможность применения разных кислот и щелочей в различных концентрациях, а также некоторых солей. Для десорбции 1000 мкг поглощенного молибдена с катионами КУ-2 через колонку пропускали десорбент со скоростью 5 мл/мин, и в каждой порции фильтрата (5 мл) определяли количество десорбированного молибдена. Полученные данные говорят о том (рис. 1, 2 и 3), что лучшими десорбентами для полной десорбции поглощенного смолой молибдена последовательно являются: 2,5 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  (85 мл), 5%  $\text{NaOH}$  (90 мл), 4 н.

$H_2SO_4$  (90 мл), 6 н.  $H_3PO_4$  (95 мл) и 2 н. растворы  $HCl$  или  $H_2SO_4$  (по 100 мл).

После уточнения оптимальных условий отделения рения от молибдена мы применили эту методику для анализа сульфидного молибденового концентрата.

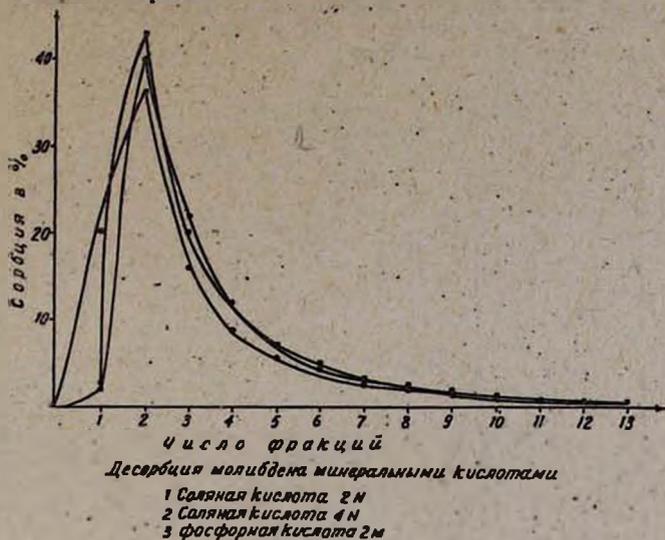


Рис. 1.

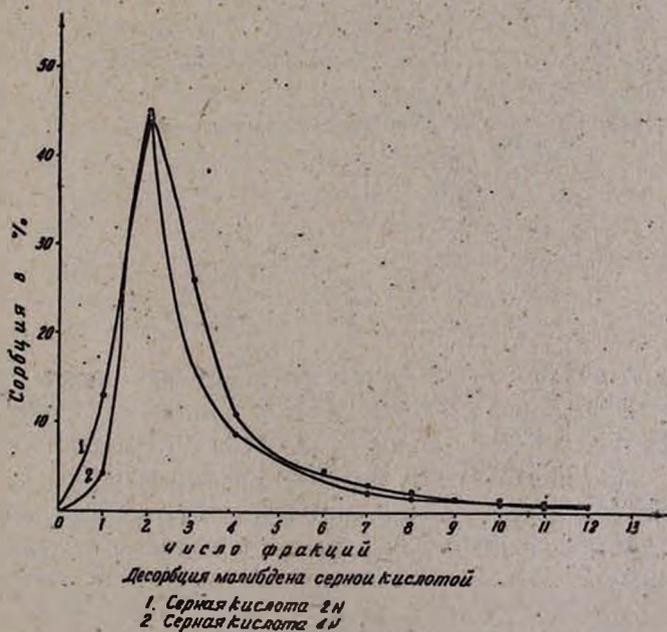


Рис. 2.

**Ход анализа молибденового концентрата:**

Навеску концентрата (0,5—2,0 г) в фарфоровом тигле смешивали с 0,2 г марганцовокислого калия и 3 г окиси кальция. Смесь по-

крывали 1 г окиси кальция и спекали в течение двух часов при 650—700°C. Спек охлаждали, выщелачивали горячей водой, содержащее переносили в стакан, нагревали около 20 минут, фильтровали и промывали 3—4 раза маленькими порциями воды. Объем фильтрата доводили до 100 мл. К 10 мл фильтрата добавляли 10—12 мл воды, подкисляли 3—5 каплями 4 н. соляной кислоты до  $\text{pH}=2,5\text{--}3,0$  (по

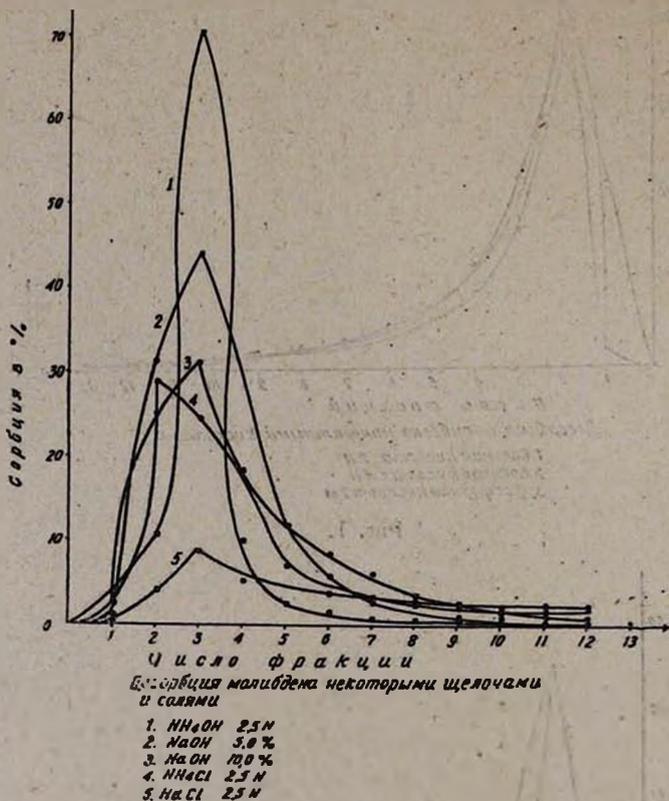


Рис. 3.

универсальной индикаторной бумаге) и объем раствора в мерной колбе на 25 мл доводили до метки. Раствор пропускали через катионит КУ-2 в Н-форме (размер колонки 1,0×20 см, скорость вытекания раствора 2—4 мл/мин), затем колонку промывали 10 мл раствора 0,005 н. соляной кислоты, оба фильтрата собирали в приемнике. При такой переработке рений количественно переходит в фильтрат, а молибден полностью поглощается смолой. В аликвотной части фильтрата определяли рений роданидным методом.

Разработанный метод анализа был проверен на разных образцах молибденовых концентратов. Было проведено также несколько анализов с применением метода добавки. Одновременно те же самые образцы были анализированы на рений известным методом [7]. Во

всех проведенных анализах получены вполне удовлетворительные результаты; относительные ошибки анализов (по сравнению с вышеуказанным известным методом) составляют от  $+2,0\%$  до  $-0,9\%$ . Данные анализов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты определения рения в сульфидно-молибденовых концентратах после отделения молибдена хроматографическим методом

Взято	Добавлено в мкг	Обнаружено Re роданидным методом в мкг	Обнаружено Re после хроматографического отделения Mo в мкг	Относительная ошибка в %
Сульфидно-молибденовый концентрат № 1, 1 г	—	20,3	20,7	+2,0
	—	20,3	20,2	-0,5
	—	19,8	20,0	+1,0
	10	30,4	30,1	-0,9
	20	40,2	40,1	-0,2
Сульфидно-молибденовый концентрат № 2, 1 г	—	32,4	32,6	+0,6
	—	32,0	32,4	+1,2
	—	32,5	32,4	-0,3
	10	42,0	42,2	+0,5
	—	—	—	—

### В ы в о д ы

1. Проведено исследование возможности ионообменного разделения рения от молибдена на катионите КУ-2 в Н-форме статическим и динамическим методами в разных условиях.

2. Доказано, что максимальная разность в сорбции рения и молибдена наблюдается на катионите КУ-2 в Н-форме при 0,005 н. растворе кислоты. Выведены оптимальные условия количественного разделения этих ионов в динамических условиях.

3. Изучена возможность применения некоторых растворов кислот, щелочей и солей в качестве десорбента для молибдена и найдено, что наилучшими из апробированных десорбентов последовательно являются растворы: 2,5 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 5%  $\text{NaOH}$ , 4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 6 н.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 2 н.  $\text{HCl}$ .

4. Разработанный метод хроматографического разделения рения от молибдена на отечественном катионите КУ-2 в Н-форме успешно применен для анализа сульфидных молибденовых концентратов.

Ереванский государственный университет  
Кафедра аналитической химии

Поступило 18 IV 1962

## Մ. Վ. Դարբինյան, Դ. Ս. Գայբախյան

## ՌԵՆԻՈՒՄԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՑ ԲԱԺԱՆԵԼՈՒ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՄԵՅՈՒ

Հաղորդում I: Ռենիումի բաժանումը մոլիբդենից KУ-2 կատիոնիտով

## Ա մ փ ո փ ու մ

Վերջին ժամանակներս անալիտիկ քիմիայում լայն կիրառություն է ստացել իոնների բաժանման իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիական մեթոդը՝ շնորհիվ իր պարզության և բաժանման լրիվության:

Ռենիումը մոլիբդենից կատիոնիտներով բաժանելու համար զրականության մեջ առաջարկվել են մի քանի ընկալիչ սորբենտներ, որոնք, սակայն, ունեն նկատելի թեթևություններ, իսկ սինթետիկ խեժերից՝ միայն «Դաուկկա 50»-ը:

Մեր աշխատանքում նույն նպատակի համար մենք կիրառել ենք հալորենական KУ-2 կատիոնիտը:

Աշխատանքը կատարվել է մաքուր ռենիումի և մոլիբդենի լուծույթներում ու նրանց արհեստական խառնուրդներում, ուսումնասիրելով նրանց սորբցիան կատիոնիտ KУ-2-ի վրա, ստատիկ և դինամիկ պայմաններում (ադսորբենտներ 1—4): Կատարված աշխատանքից հանգել ենք հետևյալ եզրակացություններին՝

1. Ռենիումի և մոլիբդենի սորբցիայի մաքսիմալ տարբերությունը KУ-2 կատիոնիտի H-ձևի վրա գտնվում է 0,005 ն. թթվության պայմաններում:

Այս տվյալների հիման վրա պարզվել են ռենիումը մոլիբդենից բաժանելու օպտիմալ պայմանները:

2. Ուսումնասիրվել է տարբեր թթուների, հիմքերի և աղերի կիրառության հնարավորությունը, որպես դեսորբենտի KУ-2 խեժի կողմից կլանված մոլիբդենի դեսորբցիայի համար (զրաֆիկ 1, 2, 3): Փորձարկված դեսորբենտներից ամենահաջողները հաջորդաբար եղել են՝ 2,5 ն. NH<sub>4</sub>OH (85,0 մլ), 50% NaOH (90 մլ) 4ն. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (90 մլ) 6ն. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (95 մլ) և 2 ն. HCl կամ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 մլ):

3. Ռենիումը մոլիբդենից բաժանելու իոնափոխանակային այս մեթոդը հաջողությամբ կիրառվել է սուլֆիդական մոլիբդենային կոնցենտրատների անալիզում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. B. Alexander, J. Am. Chem. Soc. 71, 3043 (1949).
2. И. П. Харламов, Канд. диссертация. Москва, 1951.
3. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, Труды комвссии по аналит. химии 7, 41 (1956).
4. Б. И. Ранский, Зав. лаб. 7, 803 (1958).
5. М. Б. Гинзбург, С. Д. Гурьев, Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки 12. Металлургиздат, Москва, 1956, 89.
6. Е. Ф. Кудрявцев, Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций, Бюлетень 22 (178), 12 (1958).
7. C. F. Hlskey, V. W. Meloche, Ind. and Eng. Chem., Analyt. Ed. 12, 503 (1940).

А. А. Абрамян, А. А. Кочарян и А. Г. Карапетян

## Новый вариант метода определения азота по Дюма

Как известно, для определения азота в органических соединениях по методу Прегля-Дюма или модифицированным методом в качестве катализатора сжигания применяют окислы разных металлов:  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , гопкалит и др. Сравнительно широкое применение получила окись меди.

В основе всех модификаций метода Прегля-Дюма лежит или применение разных катализаторов сжигания, или же сокращение числа и длины их слоев. Катализатор сжигания является обязательной составной частью как постоянного, так и сменяемого наполнения. Из нескольких слоев постоянного наполнения хотя бы один является восстановленной медью или никелем, восстанавливающими окислы азота до элементарного азота.

Целью настоящей работы является упрощение постоянного наполнения трубки для сжигания сокращением числа и длины слоев, а главное — в исключении металлической меди или никеля, восстанавливающих окислы азота. Первая работа в этом направлении была проведена в 1958 г. Коршун и Чумаченко без употребления в окислительном слое восстановленной меди с постоянным наполнением, состоящим только из окиси меди. Возможность исключения восстановленной меди авторы объясняют тем, что азотсодержащие органические вещества при пиролитическом разложении не образуют окислов азота. С таким мнением мы не согласны.

Наши более чем годовые исследования над многочисленными органическими соединениями показали, что хорошие результаты получаются и без применения восстановителя окислов азота. Этому легко дать объяснение.

Известно, что при микроопределении азота в органических соединениях по методу Прегля-Дюма пиролитическое разложение веществ ведут в атмосфере углекислого газа. В этих условиях в результате неполного сгорания образуется окись углерода, которая, проходя через раскаленный слой катализатора сжигания, окисляется за счет кислорода катализатора сжигания, восстанавливая металл. Таким образом, состав катализатора сжигания меняется с первого же момента его использования, и постоянная и сменяемая части трубки сжигания состоят уже из окиси металлов и металла, т. е. того, что лежит в основе метода Прегля-Дюма.

Следовательно, совершенно отпадает необходимость употребления для восстановления небольшого количества окислов азота метал-

ла-восстановителя. Отсюда и упрощение постоянного наполнения. В новом варианте метода Прегля-Дюма, предлагаемого нами, постоянный слой состоит только из катализатора сожжения длиной в 80 мм. В нашем варианте ликвидирована также сменяемая часть трубки сожжения, что упрощает работу и сокращает продолжительность анализа до 45—50 минут вместо 95 минут по методу Дюма [1], т. е. вдвое. Явным преимуществом нашего варианта является и то, что нет необходимости иметь особые трубки сожжения. Для этой цели можно употреблять трубки, ранее использованные для определения углерода и водорода и вышедшие из строя, кварцевые пробирки, а также короткие (300 мм) кварцевые трубки по варианту Коршун и Чумаченко.

В качестве катализаторов сожжения нами использованы NiO и CuO. Применялись следующие варианты:

Постоянное наполнение	Сменяемая часть в самой кварцевой пробирке
CuO	CuO
CuO	NiO (по варианту Коршун и Чумаченко)
NiO	CuO
NiO	NiO

Сожжение вели в длинных (500 мм) и коротких (300 мм) трубках. Наиболее удачные результаты получены в сочетании NiO—NiO.

Анализировались амины, амиды, нитрилы, азиды, сульфамиды и нитросоединения. Для сравнения те же вещества подвергались сожжению по методу Прегля-Дюма и по варианту Коршун и Чумаченко. Полученные результаты приведены в таблице.

### Экспериментальная часть

*Наполнение трубки сожжения.* Чистую, высушенную трубку для сожжения заполняют следующим образом: при помощи стеклянной трубки к капиллярному сужению подводят предварительно прокаленный асбест и сжимают его до образования достаточно компактной пробки толщиной в 2 мм. В трубку засыпают NiO\* или CuO, предварительно прокаленную при 900—1000°, слоем в 80 мм. Чтобы этот слой был плотным, во время заполнения слегка постукивают по трубке. Вторая асбестовая пробка длиной в 2 мм завершает постоянное наполнение. Постоянное наполнение трубки сожжения нагревают электропечами типа МА—Г/6р при 650—700°. Сожжение ведут также электропечами типа МА—Г/6р при 850—900°. Схема трубки сожжения приведена на рисунке 1.

\* К 15%-ному водному раствору MgSO<sub>4</sub> примешивают такое количество NiO, пока не получается густая каша. Ее высушивают в сушильном шкафу при 110°, измельчают, отсеивают и гравулы, оставшиеся на ситах 1 и 2, прокаливают два часа при 900—1000°. После охлаждения хранят в банках с резиновой пробкой.

**Выполнение анализа.** По предложенному варианту азот определяют так же, как и по методу Прегля-Дюма. Берут навеску в 2—5 мг исследуемого вещества, смешивают с небольшим коли-

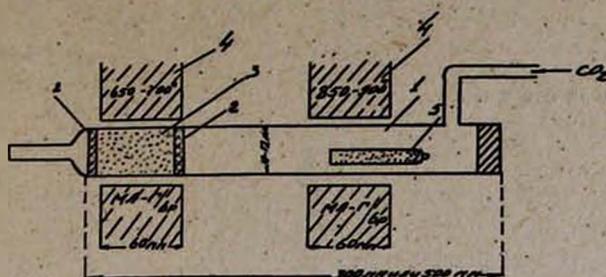


Рис. 1. 1—кварцевая трубка сожжения с боковой отводной трубкой для входа углекислого газа длиной в 500 мм и внутренним диаметром в 10—12 мм, 2—асбестовая пробка длиной в 2 мм, 3—гранулированная или проволочная длиной в 80 мм, 4—электропечи разъемные типа МА—Г/6р, 5—кварцевая пробирка длиной 70—90 мм и внутренним диаметром в 5—6 мм с навеской и с NiO или CuO.

чеством катализатора сожжения, который вновь сверху присыпают и одновременно слегка постукивают по пробирке для уплотнения слоя. Окислы наполняют так, чтобы слой был на 5—8 мм ниже открытого конца пробирки. В случае жидких веществ навеску берут в стеклянных капиллярах, помещаемых в кварцевую пробирку, заранее наполненную небольшим количеством NiO или CuO, откалывают нижний конец капилляра и добавляют еще NiO или CuO, как в первом случае, не доводя на 5—8 мм до верхнего открытого конца пробирки. Кварцевую пробирку помещают в трубку сожжения. Постоянное наполнение накаливают неподвижной электропечью, сохраняя температуру в пределах 650—700°. Из аппарата Киппа пропускают ток CO<sub>2</sub> до получения хороших микропузырьков, затем пропускание газа прекращают. Подвижной электропечью ведут сожжение при 850—900°, передвигая ее от открытого конца пробирки к закрытому. По выделению пузырьков судят о начале сожжения. По окончании сожжения, длящегося 15—18 минут, через трубку из аппарата Киппа вновь продувают CO<sub>2</sub> для вытеснения продуктов сожжения в азотомер. Вытеснение продолжается до слабого выделения микропузырьков, на что требуется примерно от 5 до 8 минут.

Углекислый газ из аппарата Киппа и окиси сменяемой части наполнения всегда содержат некоторое количество воздуха, который повышает результат анализа. Поэтому в каждом отдельном случае вносят поправку и ее вычитывают. Поправка обычно колеблется в пределах 0,015—0,020 мл. От этого исправленного объема отнимают 2% объема по Преглю (этим учитывается объем щелочи, смачивающей поверхность градуированной трубки азотометра) и получают истинный объем азота. Для поглощения CO<sub>2</sub> в азотомер наливают Известия XV, 3—2

Вещества	% N вычислено	По методу Дюма		Трубка сожжения длиной в 300 мм, постоянное наполнение SiO			
				в кварцевой пробирке SiO		в кварцевой пробирке NiO	
		% N найдено	разница	% N найдено	разница	% N найдено	разница
бензамид $C_6H_5CONH_2$	11,56	11,76	+0,20	11,58	+0,02	11,36	-0,20
		11,61	+0,05	11,31	-0,25	11,35	-0,21
ацетамид $CH_3CONH_2$	23,73	24,49	+0,76	26,33	+2,60	23,84	+0,11
		24,47	+0,74	28,47	+4,73	24,12	+0,39
сульфаниловая кислота $H_2NC_6H_4SO_3H$	8,08	7,94	-0,12	8,29	+0,21	7,96	-0,12
		8,27	+0,19	7,99	-0,09	8,04	-0,04
бензотриазол $C_5H_4N_2$	35,29	35,26	-0,03	35,45	+0,16	35,11	-0,18
		35,64	+0,35	35,26	-0,03	35,58	+0,10
бензолсульфамид $C_6H_5SO_2NH_2$	8,91	9,17	+0,26	9,29	+0,38	8,96	+0,05
		8,88	-0,03	9,57	+0,66	9,14	+0,23
пикрат 1,2-диметил-2-этил-4-кетодексагидрохинолина $C_{11}H_{21}H_3N_4$	12,78	12,76	-0,02	12,95	+0,17	12,80	+0,02
		12,80	+0,02	12,83	+0,05	12,68	-0,10
пикрат 1,2,2-триметил-4-кетодексагидрохинолина $C_{11}H_{21}O_4N_4$	13,20	13,03	-0,17	13,29	+0,09	13,01	-0,19
		13,08	-0,12	12,80	-0,40	12,98	-0,22
пикрат пергидро-1-этил-2,2-диметил-4-пиперидина $C_{11}H_{21}O_4N_4$	13,20	13,37	+0,17	13,62	+0,42	13,56	+0,36
		13,42	+0,22	13,25	+0,05	13,47	+0,27
2,4-динитрофенилгидразон 1,2-диметил-(винил)-циклогексенил-(метил)-кетона $C_{18}H_{22}O_4N_4$	15,65	15,37	-0,28	15,43	-0,22	15,83	+0,18
		15,66	0,00	15,62	-0,03	15,56	-0,09
1-нитрило-3-хлор-5-метоксибензол-2 $CH_3OCH_2CH_2CCl=CHCH_2CN$	8,77	8,47	-0,30	8,60	-0,17	8,70	-0,07
		8,26	-0,41	8,63	0,14	8,81	+0,04

45%-ный водный раствор КОН. Постоянного наполнения хватает на 50 анализов. Полученные результаты приведены в таблице.

### Выводы

Предложен новый вариант метода Прегля-Дюма для определения азота в органических соединениях, несколько отличный от варианта Коршун и Чумаченко. В качестве катализатора сожжения применялись NiO или SiO. Постоянное наполнение состояло из NiO или SiO длиной в 80 мм. Очень хорошие результаты полу-

Таблица

Трубка сожжения длинной в 300 мм, постоянное наполнение NiO				Трубка сожжения длинной в 500 мм, постоянное наполнение SiO				Трубка сожжения длинной в 500 мм, постоянное наполнение NiO			
в кварцевой пробирке SiO		в кварцевой пробирке NiO		в кварцевой пробирке SiO		в кварцевой пробирке NiO		в кварцевой пробирке SiO		в кварцевой пробирке NiO	
% N найдено	разница	% N найдено	разница	% N найдено	разница	% N найдено	разница	% N найдено	разница	% N найдено	разница
12,60	+1,04	11,58	+0,02	11,91	+0,35	11,86	+0,30	11,86	+0,30	11,48	-0,08
12,30	+0,74	11,44	-0,12	12,00	+0,44	12,02	+0,46	11,89	+0,33	11,75	+0,19
23,87	+0,14	23,90	+0,17	23,70	-0,03	23,40	-0,33	24,24	+0,51	23,78	+0,05
24,30	+0,57	23,65	-0,08	23,62	-0,11	23,58	-0,15	24,13	+0,40	23,58	-0,15
8,05	-0,03	7,90	-0,18	7,94	-0,12	8,03	-0,05	8,19	+0,11	8,00	-0,08
8,38	+0,30	8,29	+0,21	8,26	+0,18	8,16	+0,08	8,42	+0,34	8,01	-0,07
35,60	+0,31	35,43	+0,14	35,65	+0,36	35,80	+0,51	35,45	+0,16	35,36	+0,02
35,23	-0,06	35,42	+0,13	35,16	-0,13	36,00	+0,71	35,61	+0,32	35,31	+0,02
9,07	+0,16	9,19	+0,28	9,20	+0,29	9,12	+0,21	9,10	+0,19	8,88	-0,03
9,00	+0,09	9,07	+0,16	9,18	+0,27	9,31	+0,40	8,91	0,00	9,00	+0,09
13,33	+0,55	12,59	-0,18	12,74	-0,04	12,82	+0,04	13,00	+0,22	12,77	-0,01
12,38	+0,40	12,79	+0,01	13,30	+0,52	13,05	+0,27	12,82	+0,04	12,70	-0,08
13,34	+0,14	13,10	-0,10	12,96	-0,24	13,18	-0,02	13,45	+0,26	13,48	+0,28
13,28	+0,08	13,02	-0,18	12,81	-0,39	13,40	+0,20	13,20	0,00	13,00	-0,20
13,46	+0,26	13,36	+0,16	13,67	+0,47	13,40	+0,20	13,27	+0,07	13,36	+0,16
13,46	+0,26	13,46	+0,26	13,30	+0,10	13,50	+0,30	13,37	+0,17	13,38	+0,18
15,60	-0,05	15,57	-0,08	15,60	-0,05	16,02	+0,37	15,90	+0,25	15,66	+0,01
15,80	+0,15	15,90	+0,25	15,48	-0,17	15,74	+0,09	15,87	+0,22	15,78	+0,13
8,72	-0,05	8,54	-0,23	8,17	0,60	8,36	-0,41	8,37	-0,40	8,50	-0,27
8,95	+0,18	8,59	-0,18	8,33	-0,44	8,73	-0,04	8,90	+0,13	8,72	-0,05

чены в варианте NiO—NiO. Для восстановления окислов азота в предложенном варианте, как и у Коршун и Чумаченко, не применялся восстановитель. Данные наших опытов показывают, что катализатор сожжения, который с первого же момента использования превращается в смесь окиси металла с металлом, является и восстановителем для окислов азота. Сожжение можно вести в использованных трубках для определения углерода и водорода. Длительность анализа по

сравнению с методом Прегля-Дюма сокращается почти вдвое. Максимальная ошибка при варианте  $\text{NiO}-\text{NiO} \pm 0,28\%$ .

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 10 IV 1952

Ս. Ս. Աբրահամյան, Ա. Ա. Կոչարյան և Ա. Գ. Կարապետյան

## ԱՋՈՏԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՊՐԵԳԼ-ԴՅՈՒՄԱՅԻ ԵՂԱՆԱԿԻ ՆՈՐ ՎԱՐԻԱՆՏ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է օրգանական միացությունների մեջ ազոտի որոշման Պրեգլ-Դյումայի մեթոդի նոր վարիանտ: Որպես ալյուման կատալիզատոր գործ ենք ածել  $\text{NiO}$  և  $\text{CuO}$ : Հաստատուն լցվածքը կազմված է եղել միայն 80 մմ երկարությամբ  $\text{NiO}$  կամ  $\text{CuO}$ -ի շերտից: Նյութի նմուշը վերցրել ենք կվարցյա փոքր փորձանոթի մեջ, ափելացրել ալյուման կատալիզատոր (փոփոխական լցվածք), տեղավորել ալյուման խողովակի մեջ և կատարել ալյում: Շատ հաջող արդյունք ստացվում է  $\text{NiO}-\text{NiO}$  վարիանտի դեպքում:

Ազոտի օքսիդների վերականգնման համար հատուկ մետաղ—վերականգնիչ չենք օգտագործել: Ալյուման կատալիզատորը, որը օգտագործման առաջին իսկ մոմենտից իրենից արդեն ներկայացնում է մետաղի օքսիդ—մետաղ սիտեմ, վերականգնիչ է հանդիսանում նաև ազոտի օքսիդների համար: Պարզեցված և կարճացված է հաստատուն լցվածքի շերտը, վերացված է փոփոխական լցվածքի շերտը:

Ալյումը կարելի է կատարել 300 մմ երկարությամբ, կողքից  $\text{CO}_2$ -ի մուտքի համար խողովակ ունեցող, կվարցյա ալյուման խողովակներում կամ ածխածնի և ջրածնի որոշման համար օգտագործումից դուրս եկած ալյուման խողովակներում:

Ալյուման տեղությունը համեմատած Դյումայի եղանակի հետ կրճատվում է մոտ երկու անգամ: Առավելագույն սխալը  $\text{NiO}-\text{NiO}$  վարիանտի դեպքում կազմում է  $\pm 0,28\%$ :

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Нидерль, В. Гидерль, Микрометоды количественного органического анализа. ИЛ, Москва—Ленинград, 1949.

С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян

## Химия винилацетилена

### Сообщение XXXII. Синтез и превращения 4-хлорбутадиена-1,2

Как известно [1], при гидрохлорировании винилацетилена в присутствии полухлористой меди в качестве первичного продукта реакции образуется 4-хлорбутадиен-1,2, который в условиях опыта изомеризуется в 2-хлорбутадиен-1,3. Имеются также патентные данные о гидрохлорировании винилацетилена в присутствии хлоридов разных металлов [2]. Установлено, что в случае применения хлористого кальция выход 4-хлорбутадиена-1,2 растёт [3].

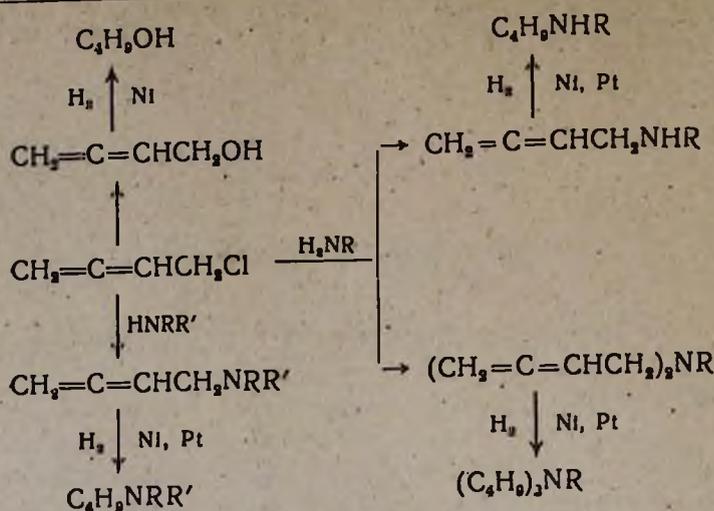
В настоящей работе мы поставили себе цель разработать удобный метод получения 4-хлорбутадиена-1,2, который может явиться хорошим исходным соединением в самых разнообразных синтезах. Выяснено, что гидрохлорирование винилацетилена гладко протекает в присутствии  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , причем в случае применения  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{AlCl}_3$  выход 4-хлорбутадиена-1,2 сильно повышается, а 2-хлорбутадиен-1,3 образуется в незначительном количестве. При нагревании 4-хлорбутадиена-1,2 с 10%-ным водным раствором соды в течение 30 часов путем гидролиза первичного атома хлора образуется 4-оксибутадиен-1,2, который гладко с высокими выходами гидрируется в присутствии никелевого катализатора под давлением водорода 15—17 атм. в бутиловый спирт.

4-Хлорбутадиен-1,2 в присутствии воды реагирует с вторичными аминами и образует соответствующие алленовые третичные амины. Аналогично протекает реакция и в случае первичных аминов. В этом случае наряду с вторичными образуются также третичные амины. Структуры полученных алленовых аминов доказаны путем идентификации с известными образцами [4].

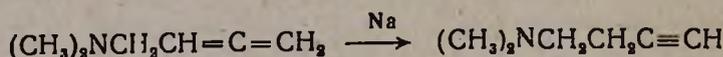
При гидрировании вышеописанных аминов в присутствии платинового или никелевого катализаторов выделены соответствующие насыщенные вторичные или третичные амины.

Константы полученных соединений совпали с литературными данными.

4-Диметиламинобутадиен-1,2 в присутствии металлического натрия в эфирном растворе аналогично 1-диметиламинобутину-2 [5] изомери-



зуется в 1-диметиламинобутин-3. При этом образуется также соответствующий этиленовый амин:



### Экспериментальная часть

**4-Хлорбутадиен-1,2.** В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещено 700 мл концентрированной соляной кислоты, 25 г  $\text{AlCl}_3$  и при непрерывном перемешивании в течение четырех часов пропущено 120 г винилацетилена при комнатной температуре. Образовавшийся верхний слой отделен, промыт водой, высушен хлористым кальцием и разогнан. Получено 158 г 4-хлорбутадиена-1,2, т. кип.  $88-90^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4760, 7 г хлоропрена и 10 г неперегнавшейся смолы. Результаты опытов с хлоридами других металлов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Количество			Катализатор	Образовавшиеся продукты		Общий выход в %
МВА в мл	солян. кисл. в мл	катализатора в г		4-хлорбутадиен-1,2	2-хлорбутадиен-1,3	
120	700	25	$\text{ZnCl}_2$	125	7	65
200	1000	100	$\text{ZnCl}_2$	210	41	73,8
120	700	28	$\text{FeCl}_3$	85	12	47,5
120	700	35	$\text{BiCl}_3$	82	14	47
120	700	35	$\text{CoCl}_2$	98	10	52,9

**Гидрирование 4-оксибутадиена-1,2.** 10 г 4-оксибутадиена-1,2 [6] гидрировались в 20 мл спирта в присутствии никелевого катализатора Ренея под давлением водорода 15—17 атм. Получено 8 г бутилового спирта, т. кип.  $117^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,3410;  $d_4^{20}$  0,8079 [7].

R	R'	Т. кип. в °С	Давление в мм
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	101—102	676
H	CH <sub>3</sub>	104—105	676
CH <sub>3</sub> -C=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	85—86	22
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86—88	75
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	115—117	676
CH <sub>3</sub> =C=CHCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84—86	18
H	нзо-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	126—128	674
CH <sub>3</sub> =C=CHCH <sub>3</sub>	нзо-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	85—86	12
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	62	7
CH <sub>3</sub> =C=CHCH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	86,7	5
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90	2

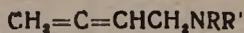


Таблица 2

n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ на N в %		Выход		Константы кристаллич. производных
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	общий	% соед. каждого амина	
1,4478	—	—	—	14,09	14,43	61		т. пл. пикрата [4] 123°
1,4589	0,8110	27,98	27,96	16,13	16,49		21,4	[4]
1,4958	0,8561	46,04	45,83	10,30	10,14	69	78,6	[4]
1,4508	—	—	—	—	—	57		т. пл. подстилата 109° [4]
1,4580	0,8113	32,62	32,57	14,21	14,43		33,5	
1,4918	0,8556	50,51	50,45	9,70	9,21	60	66,5	
1,4581	0,8133	37,24	37,20	12,26	12,78		32	
1,4889	0,8212	59,98	55,07	9,08	8,63	49	68	т. пл. пикрата 90°
1,4592	0,8238	41,50	41,81	11,35	11,28		37,5	
1,4842	0,8551	59,24	59,69	8,37	7,95	56	62,5	
1,5848	0,9950	48,83	47,45	9,80	9,65	50		

**Синтез алленовых аминов.** Смесь 0,5 моля 4-хлорбутадиена-1,2 и 10 мл воды насыщалась одним молем соответствующего амина и оставлялась в течение 5—7 дней при комнатной температуре. После удаления избытка амина в слабом вакууме на водяной бане остаток подкислен соляной кислотой до кислой реакции. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром; водный слой подщелочен поташом и органические основания экстрагированы эфиром, просушены сульфатом магния и после удаления эфира перегнаны в вакууме. Константы полученных аминов приведены в таблице 2.

**Изомеризация 4-диметиламинобутадиена-1,2 в 4-диметиламинобутин-3.** В смесь 30 г 4-диметиламинобутадиена-1,2 и 150 мл абсолютного эфира при перемешивании внесено 5,4 г мелко нарезанного металлического натрия. Реакция продолжалась 2 часа, затем реакционная колба нагревалась на водяной бане в течение 1,5 часа при 45°. Полученный ацетиленид натрия отфильтрован, гидролизован водой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан. Получено 14 г 4-диметиламинобутин-3; т. кип. 103—104° при 680 мм,  $n_D^{20}$  1,4280. Т. пл. пикрата 117°. Константы 4-диметиламинобутин-3 совпали с литературными данными [5].

Из фильтрата выделена смесь продуктов (10 г), кипящая при 90—105°. При повторной перегонке выделено 7 г 4-диметиламинобутин-3, т. кип. 98—99°,  $n_D^{20}$  1,4195, т. пл. йодметилата 150° [8]. Данные спектрального анализа также подтверждают наличие двузамещенной винильной группы (частоты 3017  $см^{-1}$ , 1662  $см^{-1}$ ).

**Гидрирование 4-этиламинобутадиена-1,2.** 3 г 4-этиламинобутадиена-1,2 гидрировалось в растворе 10 мл этилового спирта в присутствии платинового или никелевого катализатора Ренея под давлением водорода 15—17 атм. После отгонки спирта остаток разогнан при атмосферном давлении. Получено 2,7 г этилбутиламина, т. кип. 93—95°,  $n_D^{20}$  1,3955;  $d_4^{20}$  0,8014 [9].

**Гидрирование 4-фениламинобутадиена-1,2.** 4 г 4-фениламинобутадиена-1,2 гидрировано аналогично вышеописанному. Получено 3,5 г фенилбутиламина, т. кип. 100° при 6 мм,  $n_D^{20}$  1,5398;  $d_4^{20}$  0,9376 [10].

**Гидрирование бутиламинобисбутадиена-2,3.** 3,5 г бутиламинобисбутадиена-2,3 гидрировано аналогично вышеописанному. Получено 3 г трибутиламина, т. кип. 209° при 680 мм,  $n_D^{20}$  1,4532, т. пл. пикрата 105° [11].

## В ы в о д ы

1. Установлено, что при гидрохлорировании винилацетилена в присутствии  $ZnCl_2$  или  $AlCl_3$  образуется в основном 4-хлорбутадиен-1,2. На базе 4-хлорбутадиена-1,2 синтезирован ряд алленовых аминоксоединений.

2. Показано, что 4-диметиламинобутадиен-1,2 в присутствии металлического натрия изомеризуется в 4-диметиламинобутин-3.

Институт органической химии.

АН АрмССР.

Поступило 22 II 1962

Ս. Ն. Վարդանյան և Շ. Ն. Բազդանյան

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXXII: 4-Քլորբուտադիեն-1,2-ի սինթեզը և փոխարկումները

## Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է 4-քլորբուտադիեն-1,2-ի սինթեզի մշակմանը և նրա մի քանի փոխարկումներին: Ցույց է տրված, որ վինիլացետիլենը  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , և  $\text{AlCl}_3$  ներկայությամբ հիդրոքլորելով բավարարելիքով ստացվում է 4-քլորբուտադիեն-1,2 և վերջինիս քիչ բաժիններն են, որ իզոմերանում են՝ քլորոպրենի:

4-Քլորբուտադիեն-1,2-ը պոտաշի ներկայությամբ հիդրոլիզվում է համապատասխան ալկենալին սպիրտի: Վերջինս Ռեննիի նիկելի ներկայությամբ ջրածնի ճնշման տակ հիդրելիս բավարարելիքով առաջացնում է բուտանոլ:

4-Քլորբուտադիեն-1,2-ից և ամիններից ջրի աննշան քանակություների ներկայությամբ ստացվել են համապատասխան ալկենալին ամիններ, իսկ վերջիններիս հիդրումը տվել է հազեցած ամինամիացություններ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

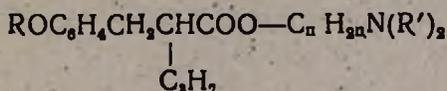
1. W. H. Carothers, I. Williams, M. Collins, E. Kirby, J. Am. Chem. Soc. **53**, 4203 (1931); пат. США 1,950,441 [С. А. 28, 3271 (1934)].
2. Пат. США 1, 950, 431 [С. А. 28, 3271 (1934)].
3. W. H. Carothers, G. Berchet, M. Collins, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4066 (1932).
4. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc. **78**, 107 (1956).
5. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Варданян, ДАН АрмССР **19**, 83 (1954); А. Т. Бабаян, Н. Г. Варданян, ЖОХ **28**, 2789 (1956).
6. W. H. Carothers, G. Berchet, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2807 (1933)..
7. Словарь орг. соединений **1**, 1949, 358.
8. C. Mannich, Ber. **68**, 273 (1935).
9. Brill, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2486 (1932).
10. V. C. Sekera, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. **55**, 345 (1933)..
11. Словарь орг. соединений **3**, 1949, 811.

Օ. Լ. Մվձյոյն, Յ. Ր. Բաղդասարյան

## Исследования в области производных замещенных уксусных кислот

Сообщение XXIII. Некоторые диалкиламиноалкиловые эфиры  
*n*-алкоксибензилпропилуксусных кислот

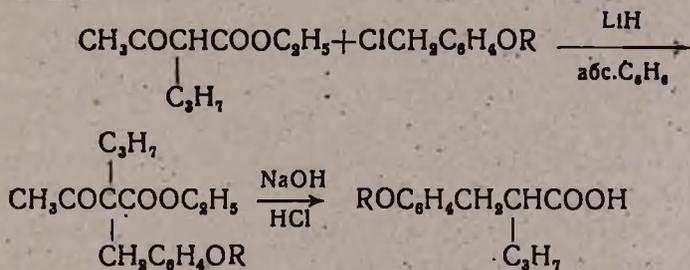
Настоящая работа является продолжением исследований в области синтеза и биологического изучения аминокэфиров двузамещенных уксусных кислот. С целью выяснения влияния введения алкоксильных групп на спазмолитическую активность диалкиламиноалкиловых эфиров бензилалкилуksусных кислот [1] нами синтезированы аминок эфиры следующего строения:



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>;

R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; n = 2, 3

Синтез аминокэфиров осуществлен взаимодействием а) хлорангидридов кислот с диалкиламиноэтанолами и б) диэтиламинопропилхлорида с соответствующими кислотами в изопропиловом спирте. Получение *n*-алкоксибензилалкилуksусных кислот осуществлено по следующей схеме:



Пропилацетоуксусный эфир получен по описанному для бутилацетоуксусного эфира способу [2].

Учитывая, что *n*-алкоксибензилхлориды в присутствии алкоголята натрия реагируют также с этиловым спиртом, образуя *n*-алкоксибензилэтиловые эфиры [3], взаимодействие этиловых эфиров пропил-ацетоуксусных кислот с алкоксибензилхлоридами проводилось в среде сухого бензола в присутствии гидрида лития в токе сухого азота. Применение гидрида лития в качестве конденсирующего средства было осуществлено впервые [4] при алкилировании цианистого бензила. Попытка тех же авторов использовать в качестве щелочного конден-

сирующего агента гидрид лития при получении дифенилалкилукусных кислот из дифенилукусных кислот не привела к положительным результатам; поэтому введение второго заместителя, т. е. *n*-алкоксибензильного радикала, мы пытались осуществить непосредственно алкилированием пропилацетоукусного эфира. Опыты показали, что при этом удается получить пропил-*n*-алкоксибензилацетоукусные эфиры с выходами порядка 67—70%. *n*-Алкоксибензилхлориды были получены хлорметилированием алкоксибензолов по описанному в литературе методу [5]. Синтезированные замещенные ацетоукусные эфиры подвергались кислотному расщеплению едким натром с образованием *n*-алкоксибензилпропилукусных кислот с хорошими выходами. Действием хлористого тионила в среде сухого хлороформа кислоты переводились в хлорангидриды, которые затем вводились в реакцию с аминоспиртами. Полученные аминоэфиры являются маслообразными веществами, хорошо растворимыми в органических растворителях. Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных этиловых эфиров дизамещенных ацетоукусных кислот, *n*-алкоксибензилпропилукусных кислот, а также их хлорангидридов и аминоэфиров приведены в таблицах 1—6\*.

В экспериментальной части приводится получение *n*-метоксипроизводного. Аналогично были синтезированы все описанные соединения.

Результаты фармакологических исследований будут опубликованы отдельно.

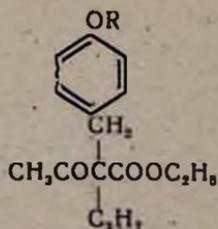
### Экспериментальная часть

*Этиловый эфир n-метоксибензилпропилацетоукусной кислоты.* В литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, газоотводной трубкой и капельной воронкой, помещалось 200 мл абсолютного бензола и 2,2 г измельченного гидрида лития. К содержимому в токе сухого азота из капельной воронки при непрерывном перемешивании прибавлялось в течение одного часа 43 г (0,25 моля) свежеперегнанного этилового эфира пропилацетоукусной кислоты. Затем реакционная смесь нагревалась до слабого кипения, и к ней при перемешивании по каплям добавлялось 39 г (0,25 моля) свежеперегнанного *n*-метоксибензилхлорида. После кипячения в течение 18—20 часов при температуре масляной бани 120—130° реакционная смесь охлаждалась и к ней добавлялось 50 мл воды. Бензольный слой отделялся, а водный экстрагировался бензолом. Бензольные экстракты, соединенные вместе, высушивались над обезвоженным сульфатом натрия и после оггонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Т. кип. 165—170°/5 мм, выход 45,3 г или 62% от теории.

\* Элементарный анализ произведен сотрудниками отдела органического анализа института С. Н. Тонакяня и Р. А. Мегроян.

R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$d_4^{20}$
CH <sub>4</sub>	62,0	165—170	5	1,0512
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74,5	175—178	1	1,0585
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	57,7	178—181	0,5	1,0369
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	77,4	196—198	2,5	1,0253
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	59,8	205—210	0,5	1,0156
изо-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	63,1	178—181	2	1,0354
изо-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	66,8	205—210	6	1,0160
изо-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	68,1	205—208	3	1,0076

Таблица 1



л <sup>20</sup> <sub>D</sub>	MRD		А н а л и з в %			
	вычислено	найдено	С		Н	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено
1,4960	80,41	80,93	69,86	70,05	8,21	8,50
1,4960	85,03	84,54	70,58	70,39	8,49	8,82
1,4939	89,65	89,91	71,12	70,94	8,75	8,46
1,4906	94,27	94,38	71,85	71,56	8,98	9,04
1,4892	98,88	99,43	72,41	72,52	9,19	9,32
1,4920	89,65	90,49	71,12	71,18	8,75	8,47
1,4904	94,27	95,22	71,85	71,78	8,98	9,20
1,4883	98,88	99,67	72,41	72,20	9,01	8,66

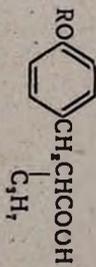
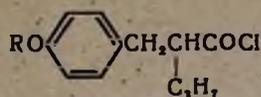


Таблица 2

R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	Т. пл. в °С	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MRD		Анал. из в %			
							вычислено	найдено	С	Н		
$\text{CH}_3$	86,6	182—184		3	1,0686	1,5090	61,81	62,17	70,27	70,76	8,10	8,25
$\text{C}_2\text{H}_5$	73,7		80—82	—	—	—	—	—	71,18	71,35	8,47	8,64
$\text{C}_3\text{H}_7$	62,7		57—59	—	—	—	—	—	72,00	72,09	8,80	9,20
$\text{C}_4\text{H}_9$	70,0		53—55	—	—	—	—	—	72,72	72,41	9,09	9,26
$\text{C}_6\text{H}_{11}$	73,4	208—213		1	1,0065	1,4955	80,28	80,51	73,38	73,32	9,35	9,57
изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	89,3		43—45	—	—	—	—	—	72,00	71,73	8,80	8,55
изо- $\text{C}_4\text{H}_9$	82,8	185—188		0,5	1,0123	1,4950	75,67	76,40	72,72	72,62	9,09	9,28
изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}$	65,0	215—220		1	1,0133	1,4938	80,28	79,95	73,41	73,38	9,35	9,08

Таблица 3



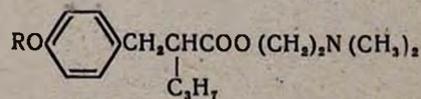
R	Выход в %.	Т. кип. в °С	Давление в мм
CH <sub>3</sub>	97,8	160—162	10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90,9	151—153	3
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90,1	155—157	3
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	89,2	171—173	3
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	85,9	188—191	4
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	86,4	162—164	3
изо-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	92,4	170—173	6
изо-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	89,2	178—181	3

*n*-Метоксибензилпропилуксусная кислота. Смесь 38 г (0,13 моля) *n*-метоксибензилпропилацетоуксусного эфира, 24 мл 96%-ного этилового спирта, 23 мл воды и 14,2 г (0,355 моля) едкого натра кипятилась при непрерывном перемешивании в течение 10—12 часов. После отгонки спирта к остатку прибавлялось 50 мл воды. Водно-щелочной слой промывался эфиром, а затем подкислялся разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Продукт реакции экстрагировался эфиром, высушивался над сульфатом натрия и после отгонки растворителя перегонялся в вакууме. Т. кип. 182—184°/3 мм, выход 24,7 г или 86,6% от теории. Кристаллические *n*-алкоксибензилпропилуксусные кислоты перекристаллизовывались из лигрина.

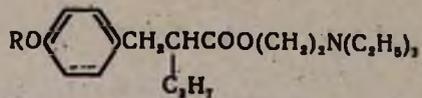
*Хлорангидрид n*-метоксибензилпропилуксусной кислоты. Смесь 12,8 г (0,057 моля) *n*-метоксибензилпропилуксусной кислоты, 50 мл сухого хлороформа и 9 г (0,075 моля) хлористого тионила кипятилась на водяной бане в течение 8—10 часов. Хлороформ и избыток хлористого тионила отгонялись под уменьшенным давлением, остаток перегонялся в вакууме. Т. кип. 160—162°/10 мм, выход 13,5 г или 97,8% от теории.

*Диметиламиноэтиловый эфир n*-метоксибензилпропилуксусной кислоты. К раствору 7 г (0,031 моля) хлорангидрида *n*-метоксибензилпропилуксусной кислоты в 50 мл абсолютного бензола при охлаждении смесью льда и соли прибавлялось 5 г (0,055 моля) диметиламиноэтанола. Реакционная смесь кипятилась в течение 10 часов на масляной бане, температура которой поддерживалась в пределах 100—110°, и после охлаждения обрабатывалась насыщенным раствором углекислого калия. Бензольный слой отделялся, водный экстрагировался бензолом. Соединенные экстракты высушивались над сернокислым нат-

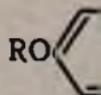
Таблица 4



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		А н а л и з в %					
						вычислено	найдено	С		Н		N	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	87,0	175—178	3	1,0092	1,4904	84,342	84,09	69,62	69,89	9,21	9,36	4,77	5,01
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	95,0	197—200	10	0,9935	1,4870	88,960	88,97	70,35	70,54	9,44	9,46	4,62	4,75
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90,0	200—202	3	0,9866	1,4870	93,588	93,70	71,02	71,28	9,65	9,34	4,36	4,17
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	91,1	201—203	5	0,9749	1,4865	98,196	98,86	71,64	71,92	9,85	9,70	4,17	3,98
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	87,9	223—225	4	0,9762	1,4850	102,814	102,58	72,20	72,45	10,02	10,03	4,01	3,85
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	98,1	191—193	4	0,9816	1,4860	93,588	93,99	71,02	70,78	9,65	9,41	4,36	4,19
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	89,8	200—203	5	0,9784	1,4837	98,196	98,03	71,64	71,70	9,85	10,13	4,17	4,32
изо-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	80,8	205—207	5	0,9604	1,4830	102,814	103,91	72,20	72,26	10,02	9,99	4,01	3,75

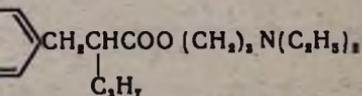


R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MRD		Анализ в %					
						вычислено	найдено	С		Н		N %	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	91,9	183—185	3	0,9961	1,4876	93,57	92,90	71,02	70,82	9,65	10,00	4,36	4,33
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90,0	213—215	10	0,9851	1,4860	98,19	97,76	71,64	71,77	9,85	9,67	4,17	4,34
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	85,8	206—208	3	0,9742	1,4850	102,81	102,68	72,20	72,41	10,02	9,84	4,01	4,00
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	98,3	208—210	3	0,9688	1,4850	107,43	107,53	72,72	72,55	10,19	9,96	3,85	4,02
C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	95,0	230—233	5	0,9615	1,4833	112,05	112,17	73,20	73,13	10,34	10,58	3,71	3,65
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	86,5	203—205	5	0,9728	1,4840	102,81	102,76	72,20	72,29	10,02	9,88	4,01	3,84
изо-C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	84,6	215—218	4	0,9618	1,4830	107,43	107,93	72,20	72,52	10,19	10,23	3,85	3,97
изо-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	88,2	215—218	5	0,9573	1,4810	112,05	112,21	73,20	73,40	10,34	10,55	3,71	3,89



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$d_4^{20}$
CH <sub>3</sub>	66,6	175—176	1	0,9902
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91,5	214—216	4	0,9799
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	87,5	220—222	4	0,9733
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	90,1	227—229	4	0,9664
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	73,5	230—233	5	0,9708
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	72,4	235—238	5	0,9793
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	72,8	230—233	3	0,9719
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	65,0	234—237	4	0,9654

Таблица 6



n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		А н а л и з в %					
	вычислено	найдено	С		Н		N	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
1,4879	98,19	97,59	71,64	71,77	9,85	9,51	4,17	3,90
1,4850	102,81	102,20	72,20	72,13	10,02	10,28	4,01	3,99
1,4830	107,43	106,66	72,72	72,97	10,19	10,18	3,85	3,99
1,4820	112,05	111,38	73,20	72,85	10,34	10,17	3,71	3,81
1,4850	116,66	115,60	73,65	74,02	10,48	10,29	3,58	3,78
1,4883	107,43	106,99	72,72	72,82	10,19	9,77	3,85	4,04
1,4835	112,05	111,04	73,20	73,15	10,34	10,08	3,71	3,89
1,4844	116,66	116,10	73,65	73,91	10,48	10,28	3,58	3,68

рвем и после отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме; т. кип. 175—178°/3 мм, выход 7,4 г или 87% теорией.

*Диэтиламинопропиловый эфир п-метоксибензилпропилуксусной кислоты.* Смесь 10 г (0,045 моля) п-метоксибензилпропилуксусной кислоты, 9,0 г (0,06 моля) свежеперегнанного диэтиламинопропилхлорида и 40 мл абсолютного изопропилового спирта кипятилась в течение 15 часов. Изопропиловый спирт отгонялся, остаток обрабатывался насыщенным раствором углекислого калия и продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт высушивался над сернокислым натрием, эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Т. кип. 175—176°/11 мм, выход 10,0 г или 66,6% теорией.

### В ы в о д ы

1. Впервые для алкилирования этиловых эфиров пропилацетоуксусных кислот п-алкоксибензилхлоридами в качестве конденсирующего агента применен гидрид лития в абсолютном бензоле. В результате получено 8 не описанных в литературе дизамещенных ацетоуксусных эфиров, омылением которых едкой щелочью получены соответствующие дизамещенные уксусные кислоты.

2. Взаимодействием хлорангидридов алкоксибензилпропилуксусных кислот с диалкиламиноэтанолами и соответствующих кислот с диэтиламинопропилхлоридом в изопропиловом спирте получено 26 не описанных аминоэфиров.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 29 III 1962

### Հ. Լ. Մեջոյան և Է. Ռ. Բաղդասարյան

## ՆԵՏԱԶՈՏՈՒՅՅՈՒՆՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՔԱՑԱԽԱՅՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXIII: պ-Ալկոքսիբենզիլպրոպիլաքսուսայինների մի քանի դիալիլամինալիլի էսթերներ

### Ա մ ֆ ո ֆ ո լ մ

Ներկա աշխատանքը հանդիսանում է երկտեղակալված քացախաթթուների ամինաէսթերների սինթեզի և բիոլոգիական ուսումնասիրությունների բնագավառում կատարված հետազոտությունների շարունակությունը և նպատակ ունի պարզել պլոքսի խմբի դերը բենզիլքացախաթթվի դիալիլամինալիլիլին էսթերների բիոլոգիական ակտիվության վրա:

Իբրև նլանյութ սինթեզվել են պ-ալկոքսիբենզիլլեյուրերիները և պրոպիլաքսետաքացախաթթվի էթիլէսթերը: Վերջին միացության մեջ երկրորդ ջրածինը անջուր բենզոլի միջավայրում և ազոտի մթնոլորտում լիթիումի հիդրիդի միջոցով փոխարինվել է պ-ալկոքսիբենզիլ ռադիկալով: Այս եղանակով

սինթեզել ենք նոր պ-ալիօքսիբենզիլպրոպիլացետաքսաթթվի էսթերներ, որոնց հիդրոլիզով ստացել ենք 8 նոր պ-ալիօքսիբենզիլպրոպիլքացախաթթուներ:

Ամինաէսթերները սինթեզել ենք երկու ճանապարհով՝ անշուր բենզոլմիջավայրում, պ-ալիօքսիբենզիլպրոպիլքացախաթթուների քլորանհիդրիդների և դիալկիլամինապլանոնների փոխազդեցությամբ անշուր իզոպրոպանոլի միջավայրում, և պ-ալիօքսիբենզիլպրոպիլքացախաթթուների դիալկիլամինապլիլքլորիդի փոխազդեցությամբ:

Այսպիսով սինթեզել ենք պ-ալիօքսիբենզիլպրոպիլքացախաթթուների 24 նոր ամինաէսթերներ:

Էլեմենտար անալիզի արդյունքները և ֆիզիկա-քիմիական մի քանի հատատուները բերված են աղյուսակներում:

Փարմակոլոգիական ուսումնասիրությունների արդյունքները կհաղորդվեն առանձին:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Լ. Միճոյան, Գ. Լ. Սաթյան, ԴԱՆ ԱրմՍՍՐ 20, 17, 55, 87 (1955).
2. Синтезы органических препаратов 1. ИЛ, Москва, 1949, 546.
3. Ա. Լ. Միճոյան, Վ. Վ. Դովաթյան, Իզվ. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 37 (1955).
4. Ա. Լ. Միճոյան, Գ. Կ. Կաթուղյան, Ս. Գ. Աղբալյան, Ք. Խ. Բոստանձյան, ԴԱՆ ԱրմՍՍՐ 28, 11 (1959).
5. M. Sommelet, C. r. 197, 256 (1933); M. Sommelet, I. Marsak, C. r. 190, 2256 (1934); Ա. Լ. Միճոյան, Ա. Ա. Արոյան, Научные труды ЕГУ (серия хим.) 30, 21 (1952).

А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян

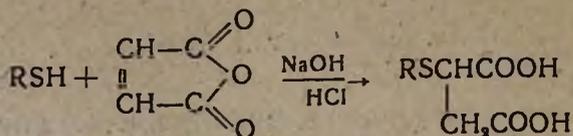
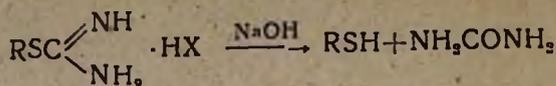
## Конденсация малеинового ангидрида и малеиновой кислоты с некоторыми S-замещенными производными тиомочевины

Ранее нами было показано, что S-замещенные производные тиомочевины в щелочной среде легко конденсируются салкил-, аралкил-, аминокалкилгалойдами и галойдокислотами. Оказалось, что эта реакция имеет довольно широкую область применения и может быть использована для синтеза различных серусодержащих алифатических, ароматических и гетероциклических соединений [1].

Дальнейшие работы, проведенные по конденсации S-замещенных производных тиомочевины с некоторыми соединениями, содержащими сопряженные двойные связи, показали, что в присутствии небольшого избытка едких щелочей эти соединения конденсируются также с акрилонитрилом и метиловым эфиром акриловой кислоты. В результате получают S-замещенные  $\beta$ -меркаптопропионитрилы и  $\beta$ -меркаптопропионовые кислоты. Выяснилось, что акролеин в условиях реакции полимеризуется, а эфир  $\beta$ -(фурил)-акриловой кислоты вовсе не реагирует [2,3]. Согласно некоторым литературным данным, меркаптаны могут конденсироваться с малеиновым ангидридом и малеиновой кислотой. Так, Жабо и Стиллер взаимодействием бензилмеркаптана с малеиновым ангидридом в присутствии тритона B с 74%-ным выходом синтезировали ангидрид бензилмеркаптоянтарной кислоты [4]. Хенриксон и Хатч конденсировали ряд алкилмеркаптонов с малеиновой кислотой в щелочной среде [5]. О проведении ряда других аналогичных реакций указывается в некоторых патентах [6,7].

Исходя из этих и полученных нами ранее данных, было интересно проверить возможность конденсации малеинового ангидрида и малеиновой кислоты с различными S-замещенными производными тиомочевины. Это позволило бы разработать более простой метод синтеза S-замещенных меркаптоянтарных кислот, исключаяющий необходимость работы непосредственно со свободными меркаптанами.

Можно было предполагать, что при взаимодействии S-замещенных производных тиомочевины с малеиновым ангидридом, как и при конденсации с акрилонитрилом и метилакрилатом, из производных тиомочевины будут образовываться соответствующие меркаптаны, которые действием избытка щелочи будут конденсироваться с малеиновой кислотой до соответствующих S-замещенных меркаптоянтарных кислот:

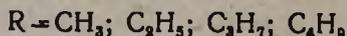
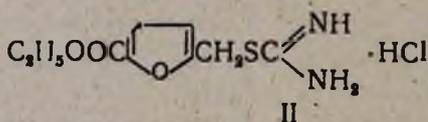
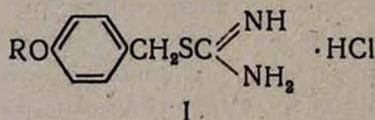


Опыты, проведенные с хлористоводородной S-бензилтиомочевинной и малеиновым ангидридом, показали, что при этом с достаточно высокими выходами (80–81%) получается S-бензилмеркаптоянтарная кислота.

Бромистоводородная S-бутилтиомочевина в аналогичных условиях дает S-бутилмеркаптоянтарную кислоту.

Данные элементарных анализов и сравнение температур плавления полученных соединений с литературными данными не оставляют сомнений в их идентичности. Выяснилось, что при конденсации с таким же успехом вместо малеинового ангидрида можно использовать и малеиновую кислоту.

Мы проводили эту реакцию также с некоторыми другими S-замещенными производными тиомочевин, в частности с хлористоводородными солями S-4-алкоксибензил-(I) и S-5-карбэтоксифурфурилтиомочевин (II):



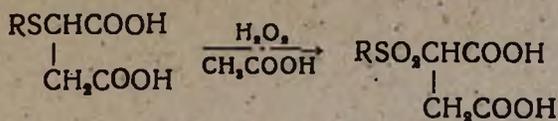
Во всех этих случаях мы получили соответствующие S-замещенные меркаптоянтарные кислоты.

Сравнительно низкий выход S-бутил- и S-(5-карбоксивурфурил)-меркаптоянтарных кислот следует объяснить некоторой растворимостью этих кислот в воде, а S-(4-алкоксибензил)-меркаптоянтарных кислот—необходимостью повторной перекристаллизации из воды (метокси- и этоксипроизводные) и из ледяной уксусной кислоты (пропокси- и бутоксипроизводные).

Исходные S-замещенные производные тиомочевин получены четырехчасовым нагреванием эквимольных количеств соответствующ-

щих галогенидов с тиомочевинной в среде абсолютного спирта или ацетона с последующим осаждением продукта реакции абсолютным эфиром. Для получения хлористоводородных солей S-(4-алкоксибензил)-тиомочевинны целесообразно в качестве растворителя использовать абсолютный ацетон.

Окисление S-замещенных меркаптоянтарных кислот перекисью водорода в среде ледяной уксусной кислоты приводит к соответствующим сульфонам:



Выяснилось, что если реакцию проводить при 50—60° и по методике, описанной для получения 5-бензилсульфометилфуран-2-карбоновой кислоты [2], то окисление идет глубже, образуется ряд побочных продуктов, вследствие чего затрудняется выделение основного продукта в чистом виде. Лучшие результаты получаются при проведении реакции при комнатной температуре.

#### Экспериментальная часть

*S-замещенные меркаптоянтарные кислоты.* В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 0,1 моля галоидоводородной соли соответствующего S-замещенного производного тиомочевинны, 0,12 моля малеинового ангидрида или малеиновой кислоты и 75 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане и при перемешивании и нагревании из капельной воронки в течение 30 минут приливают 24 г (0,6 моля) едкого натра, растворенного в 100 мл воды.

Нагревание на кипящей водяной бане и перемешивание продолжают 8—10 часов. По охлаждении реакцию смесь фильтруют и подкисляют концентрированной соляной кислотой. Выделившиеся кристаллы отсасывают и промывают водой. Ввиду умеренной растворимости бутил- и 5-карбоксивульфурилмеркаптоянтарных кислот в воде необходимо при проведении реакции избежать больших объемов растворителя. Перекристаллизацию этих соединений проводили из воды, перекристаллизацию остальных S-замещенных янтарных кислот — из ледяной уксусной кислоты.

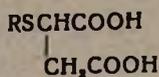
Формулы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы приведены в таблице 1.

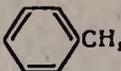
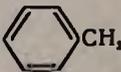
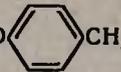
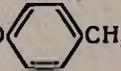
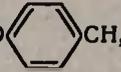
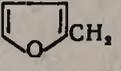
*S-замещенные сульфониянтарные кислоты.* 0,01 моля β-замещенной меркаптоянтарной кислоты растворяют в 20 мл ледяной уксусной кислоты, колбу погружают в ледяную воду и приливают 10 мл [около 3,4 г (0,1 моля)] пергидроля (30%).

Затем смесь оставляют при комнатной температуре в течение 3 суток, фильтруют, фильтрат выпаривают на водяной бане до половины объема и в дальнейшем в токе сухого воздуха.

Полученные кристаллы перекристаллизовывают из небольшого количества воды (таблица 2, продукты 2, 5, 6, 7) или растворяют в смеси эфира и бензола (3:1), кипятят с животным углем, фильтруют и испаряют растворитель в токе сухого воздуха (таблица 2, продукты 1,3,4).

Таблица I

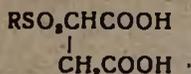


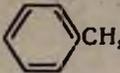
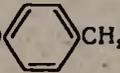
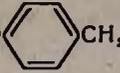
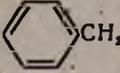
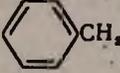
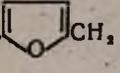
R	Выход в %	Т. пл. в °С.	Анализ в %					
			С		Н		S	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\text{C}_6\text{H}_5$	63,4	105—106*	46,39	46,58	6,92	6,84	15,27	15,54
	81,2	188—189**	55,27	55,00	4,97	5,03	13,13	13,32
$\text{CH}_3\text{O}$ 	52,5	147—148	53,52	53,32	5,48	5,22	12,02	11,86
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 	50,3	141—142	55,12	54,91	5,82	5,67	11,33	11,28
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ 	51,2	157—158	56,54	56,36	6,37	6,08	10,65	10,75
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ 	51,5	130—131	57,43	57,67	6,61	6,45	10,59	10,26
$\text{HOOC}$ 	48,7	179—180	43,52	43,80	3,95	3,67	11,44	11,69

\* По литературным данным, 103,7—104,0° [5].

\*\* По литературным данным, 188,4—188,9° [5].

Таблица 2



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %					
			С		Н		S	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78,3	111—113	40,22	40,33	5,88	5,92	13,22	13,45
	82,3	191—192*	48,25	48,52	4,16	4,44	10,57	11,77
CH <sub>3</sub> O 	84,5	169—170	47,58	47,67	4,55	4,66	10,83	10,60
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O 	82,2	160—161	49,14	49,36	5,33	5,09	10,11	10,10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O 	82,5	163—164	50,92	50,90	5,47	5,49	10,00	9,70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O 	84,3	159—160	52,18	52,21	5,79	5,85	9,45	9,31
HOOC 	80,5	175—176	39,33	39,22	3,46	3,29	10,63	10,47

\* По литературным данным, 193—194° [8].

### Выводы

1. Исследована конденсация малеинового ангидрида и малеиновой кислоты с некоторыми S-замещенными производными тиомочевины в щелочной среде. Показано, что в указанных условиях получают S-замещенные меркаптоянтарные кислоты.

2. Окислением S-замещенных меркаптоянтарных кислот перекисью водорода в среде ледяной уксусной кислоты получают соответствующие сульфоны.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 14 IV 1962

## Ս. 1. ՄՈՋՅՈՅՆ և Ն. Ս. ՀԱՐՈՅԱՆ

## ՍԱԼԵՆԱԹՅՎԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄԸ ԹԻՈՍԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ՍԻ ՔԱՆԻ S-SԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

## Ա մ փ ո ւ մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ թիոմիզանյութի S-տեղակալված ածանցյալները հիմնալին միջավայրում հեշտությամբ կոնդենսվում են ալկիլ-, արալկիլ-, ամինաալկիլհալոգենիդների և հալոգենաթթուների հետ: Պարզվեց, որ այդ ուսուցիչն ունի օգտագործման բավականաչափ լայն ասպարեզ ծծումբ թարունակող ալիֆատիկ, արոմատիկ և հետերոցիկլիկ միացությունների սինթեզի բնագավառում:

Հետազարում ցույց տրվեց, որ թիոմիզանյութի S-տեղակալված ածանցյալները հիմնալին միջավայրում կոնդենսվում են նաև զուգորդված կրկնակի կապեր ունեցող մի շարք միացությունների՝ մասնավորապես ակրիլանիտրիլի և ակրիլաթթվի մեթիլէսթերի հետ ևս: Ակրոլեինը այդ պայմաններում խեժանում է, իսկ ֆ-ֆուրիլակրիլաթթվի էսթերը ընդհանրապես չի մասնակցում ուսուցիչին:

Ընկելով այս տվյալներից, մենք փորձեցինք կոնդենսել տեղակալված թիոմիզանյութի մի շարք ածանցյալներ մալեինաթթվի և նրա անհիդրիդի հետ: Պարզվեց, որ հիմնալին միջավայրում այդ ուսուցիչն կարելի է իրականացնել հաջողությամբ և ստանալ համապատասխան S-տեղակալված մերկապտասաթաթթուներ (աղյուսակ 1): Անհրաժեշտ S-տեղակալված թիոմիզանյութի ածանցյալները ստացել ենք համապատասխան հալոգենիդները սպիրտի կամ ացետոնի միջավայրում տաքացնելու միջոցով:

S-Տեղակալված մերկապտասաթաթթուները սառցալին քացախաթթվի միջավայրում ջրածնի պերօքսիդի միջոցով օքսիդացնելով ստացել ենք S-տեղակալված մի շարք սուլֆոնիլսաթաթթուներ (աղյուսակ 2):

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Լ. Մոճյոյն, Ա. Ա. Արոյն, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 45 (1958);  
Ա. Լ. Մոճյոյն, Ա. Ա. Արոյն, ДАН АрмССР 17, 101 (1958).
2. Ա. Լ. Մոճյոյն, Ա. Ա. Արոյն, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 63 (1959).
3. Ա. Լ. Մոճյոյն, Ա. Ա. Արոյն, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 283 (1959).
4. I. L. Szabo, E. T. Stiller, J. Am. Chem. Soc. 70, 3667 (1948).
5. I. G. Hendrickson, L. F. Hatch, J. Org. chem. 25, 1747 (1960).
6. Патент США 2, 434, 100 (1948) [С. А. 42, 2289 (1948)].
7. Патент США 2, 581, 514 (1952) [С. А. 47, 4363 (1953)].
8. B. Holmberg, Arkiv. Kemi, Mineral. Geol. 14A, 8, 13 (1940) [С. А. 35, 2114<sup>o</sup> (1941)]-

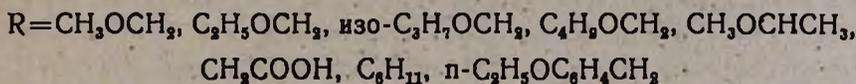
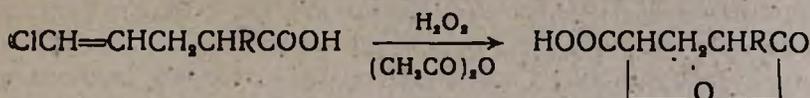
Г. М. Шахназарян и М. Т. Дангян

## Синтез $\gamma$ -карбоксивутиролактонов

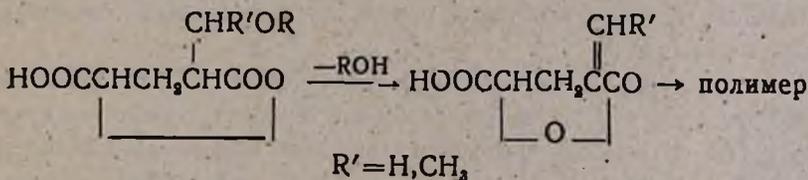
### Сообщение III. Получение $\alpha$ -замещенных $\gamma$ -карбоксивутиролактонов

В опубликованных нами работах было описано получение  $\alpha$ -алкил-(арил)-замещенных  $\gamma$ -карбоксивутиролактонов окислением алкил-(арил)-замещенных  $\gamma$ -хлораллилуксусных кислот [1] перекисью водорода в среде уксусной кислоты [2] и уксусного ангидрида [3].

Продолжая расширение этого синтеза, в данной работе мы поставили перед собой задачу осуществить реакцию окисления алкоксиалкил-, алкоксибензил-, циклогексил-, карбоксиметил- $\gamma$ -хлораллилуксусных кислот и получить  $\alpha$ -алкоксиалкил-,  $\alpha$ -(*n*-этоксibenзил)-,  $\alpha$ -циклогексил-,  $\alpha$ -карбоксиметил- $\gamma$ -карбоксивутиролактоны:



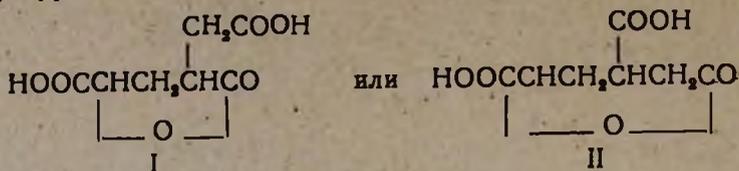
Использованные алкоксиалкил- $\gamma$ -хлораллилуксусные кислоты [4] легко получают алкилированием  $\gamma$ -хлораллилмалонового эфира  $\alpha$ -хлоралкиловыми эфирами. Однако выходы  $\alpha$ -алкоксиалкил- $\gamma$ -карбоксивутиролактонов несколько меньше выходов алкил-(арил)-замещенных  $\gamma$ -карбоксивутиролактонов. Эта разница объясняется тем, что алкоксиалкил- $\gamma$ -карбоксивутиролактоны частично отщепляют спирт и образуют ненасыщенные лактоны, полимеризующиеся в момент образо-



вания в каучукоподобные массы, что характерно для всех  $\alpha$ -метиленлактонов [5]. Кроме того, в условиях опыта образовавшиеся  $\alpha$ -алкоксиалкил- $\gamma$ -карбоксивутиролактоны могут также частично подвергаться ацидолизу, продукты которого при перегонке легко разлагаются на  $\alpha$ -метилен-(этилиден)-лактоноуксусные кислоты.

Альдер и Золл [6] окислением  $\gamma$ -бензилаллилантарной кислоты азотной кислотой получили вещество, для которого они приводят

только температуру плавления—151° и приписывают одну из двух структур:



Для уточнения структуры этого лактона мы предприняли синтез  $\alpha$ -карбоксиметил- $\gamma$ -карбоксибутиролактона окислением  $\gamma$ -хлораллилантарной кислоты, которая в свою очередь получена малоновым синтезом из карбэтоксиметилмалонового эфира и 1,3-дихлорпропена. После двукратной перекристаллизации из ацетонитрила  $\alpha$ -карбоксиметил- $\gamma$ -карбоксибутиролактон имел т. пл. 150—152°. Таким образом, доказано, что лактонокислоте, полученной Альдером и Золлом, соответствует структура (I).

### Экспериментальная часть

**$\alpha$ -Алкоксиалкил- $\gamma$ -карбоксибутиролактоны.** В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным воздушным холодильником и термометром, доходящим до дна колбы, помещались  $\alpha$ -алкоксиалкил- $\gamma$ -хлораллилуксусная кислота, 28%-ная перекись водорода и уксусный ангидрид. Смесь перемешивалась до исчезновения образовавшейся эмульсии, что сопровождалось выделением тепла. Поддерживая температуру при 55—56°, смесь нагревали 18—20 часов. При уменьшенном давлении отгонялись уксусная кислота и вода. Фракционированием в вакууме выделялись  $\alpha$ -алкоксиалкил- $\gamma$ -бутиролактон- $\gamma$ -карбоновые кислоты. В перегонной колбе оставались продукты полимеризации в виде каучукоподобной массы.

$\alpha$ -Алкоксиалкил- $\gamma$ -карбоксибутиролактоны представляют собой не растворимые в воде, но растворимые в органических растворителях жидкие вещества.

Остальные условия опытов и свойства полученных соединений приведены в таблице 1.

**$\alpha$ -Карбоксиметил- $\gamma$ -карбоксибутиролактоны.** Исходное вещество—этиловый эфир  $\gamma$ -хлораллилантарной кислоты—было получено по прописи [2] из карбэтоксиметилмалонового эфира и 1,3-дихлорпропена с выходом 64%; т. кип. 165—168°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4540,  $d_4^{20}$  1,4440.  $M_{RD}$  найдено 75,86; вычислено 75,12.

Найдено %: Cl 10,79

$C_{14}H_{21}ClO_6$ . Вычислено %: Cl 10,67.

Щелочным гидролизом и декарбоксилированием получена  $\gamma$ -хлораллилантарная кислота с выходом 57% от теории; т. кип. 157—160°/5 мм, т. пл. 48—50°.

R	Количество исходных веществ			Выход в %	Т. кип. °C/мм
	кислота в г/мл	уксус. ангид.	перекись водорода		
		в мл			
$\text{CH}_3\text{OCH}_2$	10,1	50	27	54	166—173/4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$	8	45	20	51	168—175/4
нзо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2$	10	50	24	52	165—173/3
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$	11	50	23	50	170—175/3
$\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2$	10,2	50	25	51	161—165/3

Таблица 1

$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		C		H	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,4790	1,3610	36,63	37,25	47,93 48,09	48,2	5,62 5,43	5,7
1,4760	1,2634	41,96	41,77	51,39 51,13	51,06	6,11 6,00	6,38
1,4735	1,2082	46,95	46,39	52,98 53,06	53,46	6,61 6,52	6,93
1,4700	1,1887	50,79	51,00	55,16	55,55	7,15	7,4
1,4850	1,3031	41,31	41,77	50,89 51,03	51,06	6,10 6,76	6,38

Найдено %: Cl 18,64

$C_7H_9ClO_4$ . Вычислено %: Cl 18,34.

Смесь 10 г  $\gamma$ -хлораллилантарной кислоты, 50 мл уксусного ангидрида и 24 мл перекиси водорода нагревалась в течение 20 часов при температуре 60—70°. После отгонки уксусной кислоты и воды оставшийся продукт перекристаллизован из смеси эфир—четырёххлористый углерод, а затем из ацетонитрила. Выход 6,1 г (68% от теории); т. пл. 150—152°. По литературным данным [6], т. пл. 151°.

Найдено %: C 44,25; H 4,28

$C_7H_9O_6$ . Вычислено %: C 44,68; H 4,25.

$\alpha$ -Карбоксиметил- $\gamma$ -карбоксибутиролактон хорошо растворим в воде, в спирте, не растворим в неполярных растворителях.

$\alpha$ -Циклогексил- $\gamma$ -карбоксибутиролактон. Смесь 10 г циклогексил- $\gamma$ -хлораллилуксусной кислоты, 47 мл уксусного ангидрида и 23 мл перекиси водорода нагревалась в течение 20 часов при температуре 55—60°. После отгонки уксусной кислоты и воды оставшийся продукт, перекристаллизованный из бензола, весил 3,6 г, что составляет 53% от теории; т. пл. 130—132°. Хорошо растворим в спирте, эфире, горячем бензоле и четырёххлористом углероде, не растворим в воде.

Найдено %: C 61,88; 61,9; H 7,63; 7,54

$C_{11}H_{15}O_4$ . Вычислено %: C 62,26; H 7,55.

$\alpha$ -(*n*-Этоксibenзил)- $\gamma$ -карбоксибутиролактон. Смесь 10 г *n*-этоксibenзил- $\gamma$ -хлораллилуксусной кислоты, 40 мл уксусного ангидрида и 18 мл перекиси водорода нагревалась в течение 20 часов при температуре 55—60°. По мере нагревания реакционная смесь приобретала красноватую окраску. После удаления уксусной кислоты и воды остаток фракционировался. Получено 3 г  $\alpha$ -(*n*-этоксibenзил)- $\gamma$ -карбоксибутиролактона (30% от теории) с т. кип. 220—230°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5415,  $d_4^{20}$  1,2590.  $M_{RD}$  найдено 65,95, вычислено 65,88.

Найдено %: C 63,26, 62,92; H 5,69, 5,75

$C_{14}H_{19}O_5$ . Вычислено %: C 63,63; H 6,06.

$\alpha$ -(*n*-Этоксibenзил)- $\gamma$ -карбоксибутиролактон не растворим в воде, гексане и петролейном эфире.

## В ы в о д ы

Окислением  $\alpha$ -алкоксиалкил-, карбоксиметил-, циклогексил- и *n*-этоксibenзил- $\gamma$ -хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в уксусном ангидриде получены соответствующие  $\alpha$ -алкоксиалкил-,  $\alpha$ -карбоксиметил-,  $\alpha$ -циклогексил- и  $\alpha$ -(*n*-этоксibenзил)- $\gamma$ -карбоксибутиролактоны, выходы которых составляют 30—68%.

Ереванский государственный университет  
Кафедра органической химии

Поступило 20 II 1962

Գ. Մ. Շահնազարյան և Մ. Տ. Դանգյան

 $\gamma$ -ԿԱՐՔՈՔՍԻԲՈՒՏԻՐԱԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆՅԵԶՀաղորդում III:  $\alpha$ -Տեղակալված  $\gamma$ -կարբոքսիբուտիրալալկտոնների ստացում

## Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր նախորդ աշխատանքներում նկարագրված է  $\alpha$ -ալկիլ(արիլ) տեղակալված  $\gamma$ -կարբոքսիբուտիրալալկտոնների ստացումը ալկիլ(արիլ) տեղակալված  $\gamma$ -քլորալիլքացախաթթուների օքսիդացմամբ՝ ջրածնի պերօքսիդով, քացախաթթվի կամ քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում: Շարունակելով ալդ սինթեզի ընդարձակումը, ներկա աշխատանքում նպատակ ենք դրել իրականացնել ալկօքսիալկիլ-, ալկօքսիբենզիլ-, ցիկլոհեքսիլ-, կարբօքսիմեթիլքլորալիլքացախաթթուների օքսիդացումը և ստանալ  $\alpha$ -ալկօքսիալկիլ-,  $\alpha$ -(պ-էթօքսիբենզիլ)-,  $\alpha$ -ցիկլոհեքսիլ-,  $\alpha$ -կարբօքսիմեթիլ- $\gamma$ -կարբօքսիբուտիրալալկտոններ: Օգտագործված ալկօքսիալկիլ- $\gamma$ -քլորալիլքացախաթթուները հեշտ ստացվում են  $\gamma$ -քլորալիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերը  $\alpha$ -քլորալկիլ էթերներով ալկիլելով: Սակայն  $\alpha$ -ալկօքսիալկիլ- $\gamma$ -կարբօքսիբուտիրալալկտոնների ելքերը, համեմատած ալկիլ(արիլ)տեղակալված  $\gamma$ -կարբօքսիբուտիրալալկտոնների ելքերի հետ, ցածր են:

Այդերը և Ջոլլը  $\alpha$ -բենզիլալիլսաթաթթուն ազոտական թթվով օքսիդացնելով ստացել են մի նյութ, որը նրանք բնութագրել են միայն հալման ջերմաստիճանով ( $151^\circ$ ), վերագրելով նրան I կամ II կառուցվածքը:

Այդ լակտոնի կառուցվածքը ճշտելու համար մենք ձեռնարկել ենք  $\alpha$ -կարբօքսիմեթիլ- $\gamma$ -կարբօքսիբուտիրալալկտոնի սինթեզը  $\gamma$ -քլորալիլսաթաթթվի օքսիդացմամբ, որն իր հերթին ստացվել է մալոնաթթվական սինթեզով կարբէթօքսիմեթիլմալոնաթթվական էսթերից և 1, 3-դիքլորպրոպենից: Կըրկնակի վերաբրուրեղացումից հետո  $\alpha$ -կարբօքսիմեթիլ- $\gamma$ -կարբօքսիբուտիրալալկտոնը հալվում էր  $150-152^\circ$ -ում:

Այսպիսով ապացուցվել է, որ Այդերի և Ջոլլի ստացած լակտոնաթթվին համապատասխանում է (I) կառուցվածքը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

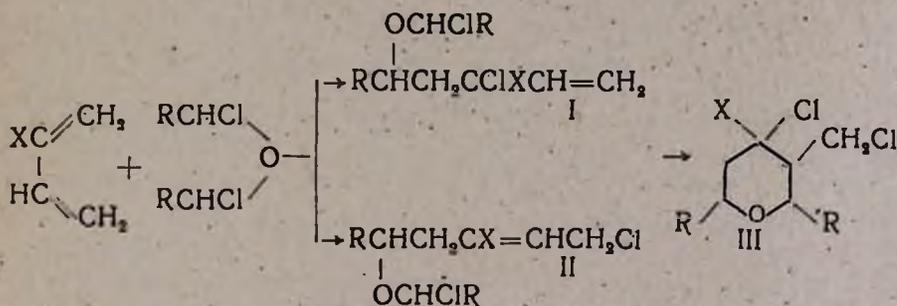
1. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 259 (1960); М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Э. Н. Амбарцумян, ДАН АрмССР 33, 53 (1961).
2. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 353 (1959).
3. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, ЖОХ 31, 1643 (1961).
4. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Г. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 491 (1961).
5. I. Cawallito, T. H. Haskell, J. Am. Chem. Soc. 68, 2332 (1946).
6. K. Alder, H. Soll, Lieb. Ann. 665, 57 (1949).

С. А. Вартанян, Ш. А. Геворкян и Ф. В. Дангян

### Реакция циклизации 1,3-диенов с бис-( $\alpha$ -хлоралкиловыми) эфирами и ее химизм

Присоединение  $\alpha$ -моногалогидрированных эфиров к 1,3-диенам в течение последних лет стало предметом многочисленных исследований [1]. Взаимодействие же бис-( $\alpha$ -галогидрированных) эфиров с диенами до сих пор остается почти не изученным.

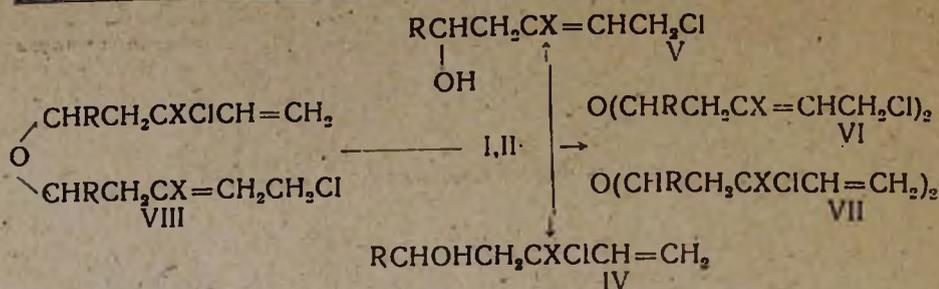
Продолжая исследования в области реакции присоединения  $\alpha$ -галогидэфиров к непредельным соединениям [2], в настоящей работе мы осуществили присоединение некоторых бис-( $\alpha$ -хлоралкиловых) эфиров к 2-метил-1,3-бутадиену и 2-хлор-1,3-бутадиену. Оказалось, что в условиях реакции присоединения  $\alpha$ -моногалогидрированных эфиров к 1,3-диенам [1] бис-( $\alpha$ -хлоралкиловые) эфиры образуют в основном производные тетрагидропиранов (III) с хорошими выходами:



R=Cl или алкил, X=Cl или CH<sub>3</sub>

Установлено, что наряду с производными тетрагидропиранов в небольших количествах образуются низкокипящие и высококипящие вещества; предполагаем, что первые являются смесями хлорспиртов с возможной структурой (IV) и (V), а вторые—продуктами присоединения двух молекул 1,3-диена к бис-( $\alpha$ -хлорметилового) эфиру; их возможная структура (VI, VII, VIII).

Образование всех продуктов реакции становится понятным, если принять ступенчатый характер ее протекания. Мы предполагаем, что под действием хлористого цинка сначала происходит присоединение  $\alpha$ -хлоралкоксиялкильной группы по сопряженной системе диена с образованием промежуточных  $\alpha$ -хлорэфиров  $\beta$ - и  $\gamma$ -этиленовых спиртов (I, II):



Последние могут либо подвергаться внутримолекулярной циклизации с образованием тетрагидропиранов, либо вступать во взаимодействие с 1,3-диеном или водой, приводя соответственно к высококипящим эфирам или хлорспиртам. В пользу нашего предположения говорят специально поставленные опыты с гидролизом реакционной смеси до завершения реакции и с проведением реакции при избытке диена. Как и следовало ожидать, хлороспиртовая фракция была получена в первом случае в значительно большем, чем обычно, количестве, во втором же случае возросло количество высококипящих эфиров. Кроме того, было показано, что при хлорметилировании 1-хлор-3-метил-2-пентенола-5 получается тот же 4-хлор-4-метил-3-хлорметилтетрагидропиран, который образуется и при взаимодействии бис-( $\alpha$ -хлорметилового) эфира с 2-метил-1,3-бутадиеном.

#### Экспериментальная часть

Необходимые для реакции бис-( $\alpha$ -хлоралкиловые) эфиры получались насыщением соответствующих альдегидов сухим хлористым водородом при  $-18 - 0^\circ$  [3] и непосредственно вводились в реакцию без очистки перегонкой.

*Взаимодействие бис-( $\alpha$ -хлорметилового) эфира с изопреном.* К смеси 120 г (1,04 моля) бис-( $\alpha$ -хлорметилового) эфира, 3—5 г хлористого цинка и 50 мл эфира при температуре  $20^\circ$  и перемешивании в течение часа прибавлено 68 г (1 моль) изопрена. Затем реакционной смеси дано разогреться до  $40^\circ$  и при этой температуре перемешивание продолжено в течение 3 часов. Смесь обработана 20%-ным водным раствором поташа до слабокислой реакции, экстрагирована эфиром, эфирный экстракт промыт водой, высушен сульфатом натрия и после отгонки растворителя перегнан в вакууме из колбы Клайзена с елочным дефлегматором. Получено 6,5 г вещества; т. кип.  $79-84^\circ/11$  мм,  $d_4^{20}$  1,060;  $n_D^{20}$  1,4710.  $MR_D$  найдено 35,50, вычислено 35,83.

Найдено %: Cl 26,30

$C_8H_{11}OCl$ . Вычислено %: Cl 26,39.

В ИК спектре этого вещества обнаружены среднее поглощение замещенной винильной группы (области  $1660 \text{ см}^{-1}$ ) и слабое поглощение в области  $3510 \text{ см}^{-1}$ , характерное для гидроксильной группы.

Судя по этим данным, вещество является 1-хлор-3-метил-2-пентенолом-5.

Получено также 110 г известного в литературе 3-хлорметил-4-хлор-4-метилтетрагидропирана [4] с т. кип. 100—102°/10 мм,  $d_4^{20}$  1,2040,  $n_D^{20}$  1,4860. Одновременно получено 25 г жидкости, перегонявшейся при 90—140° при 3 мм и, по-видимому, являющейся смесью изомерных метилхлорпентениловых эфиров, которые ближе нами не исследованы.

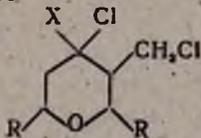
Аналогично протекает взаимодействие бис-( $\alpha$ -хлоралкиловых) эфиров с 2 метилбутадиеном-1,3 и 2-хлорбутадиеном-1,3, приводящее в основном к образованию 2,5-диалкил-4-хлор-4-метил-3-хлорметил-и 2,5-диалкил-4,4-дихлор-3-хлорметилтетрагидропиранов.

Константы синтезированных производных тетрагидропиранов приведены в таблице.

*Хлорметилирование 1-хлор-3-метил-2-пентенола-5.* Через смесь 6,5 г (0,05 моля) 1-хлор-3-метил-2-пентенола-5, 2 г (0,07 моля) параформальдегида, 0,5 г хлористого цинка, 40 мл эфира и 20 г сульфата натрия пропущен быстрый ток хлористого водорода до насыщения. Смесь оставлена на неделю, затем разбавлена водой, экстрагирована эфиром, высушена и перегнана. Получено 4,5 г 4-хлор-4-метил-3-хлорметилтетрагидропирана [4] с т. кип. 75—77°/1 мм,  $d_4^{20}$  1,2040,  $n_D^{20}$  1,4860.  $MR_D$  найдено 43,64, вычислено 43,70.

Найдено %: Cl 38,25  
 $C_7H_{13}OCl_2$ . Вычислено %: Cl 38,79.

Таблица



R	X	Т. кип. в °С	Давл. в мм	Выход в %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$		Cl	
							вычислено	найдепо	вычислено	найдепо
H	CH <sub>3</sub>	100—102	10	70	1,4860	1,2040	43,703	43,64	38,79	39,00
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	105—106	10	60	1,4780	1,148	52,94	52,47	33,64	33,50
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	90—92	2	70	1,4715	1,081	62,18	61,83	29,28	29,24
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	112—113	1	77	1,4700	1,044	71,41	71,24	26,59	26,73
H	Cl	104	13	70	1,5040	1,390	43,95	43,36	52,33	52,44
CH <sub>3</sub>	Cl	82—84	1	50	1,4938	1,258	53,20	53,93	46,00	46,20

В ИК спектре этого соединения имеются полосы поглощения в области 1068, 1075, 1107, 1126 и 1146  $см^{-1}$ , характерные для тетрагидропирановой эфирной связи.

ИК спектры сняты А. Мушегяном в лаборатории спектрального анализа ИОХ АН АрмССР.

## В ы в о д ы

1. Описана реакция циклизации 2-хлор-1,3-бутадиена и изопрена с бис-( $\alpha$ -хлоралкиловыми) эфирами с образованием тетрагидропиранов.
2. Предположено, что реакция имеет ступенчатый характер.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 16 III 1962

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Գեվորգյան, Ֆ. Վ. Դանգյան

1,3-ԴԻԵՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼԻԶԱՑԻԱՆ ԲԻՍ-( $\alpha$ -ԲԼՈՐԱԼԿԻԼ)  
ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՇԵՏ ԵՎ ՆՐԱ ՔԻՄԻՉԱՄԸ

## Ա մ փ ո փ ու մ

$\alpha$ -Մոնոհալոգենած եթերների ռեակցիան 1,3-դիենների հետ վերջին տասնամյակների ընթացքում բազմաթիվ հետազոտությունների առարկա է դարձել, մինչդեռ դի- $\alpha$ -հալոգենած եթերների ռեակցիան 1,3-դիենների հետ առայժմ մնում է չուսումնասիրված:

Մեր ուսումնասիրությունները այդ ուղղությամբ ցույց են տվել, որ ռեակցիայի հետևանքով հիմնականում առաջանում են տետրահիդրոպիրանների ածանցյալներ: Վերջիններիս առաջացումը հասկանալի է դառնում, եթե ընդունենք, որ բիս-( $\alpha$ -քլորալկիլ) եթերների և 1,3-դիենների ռեակցիան տետրահիդրոպիրանների առաջացման ուղղությամբ ընթանում է աստիճանաբար. նախ առաջանում են միջանկյալ (I) և (II) եթերները, որոնք ռեակցիայի երկրորդ էտապում կամ ներմոլեկուլային ռեակցիայի հետևանքով առաջացնում են տետրահիդրոպիրաններ կամ էլ միջմոլեկուլային ռեակցիայի հնարավորության դեպքում տալիս քլորալիլային կառուցվածքով դիալկիլիլային եթերներ՝ (VI, VII, VIII) հնարավոր կառուցվածքով:

Մյուս հնարավոր միջմոլեկուլային ռեակցիան, որ նկատել ենք, դա միջանկյալ (I) և (II) պրոպուլտների ռեակցիան է չրի հետ, որը տանում է դեպի սպիրտների առաջացում, որոնք ըստ երևույթի ունեն (IV) և (V) կառուցվածքը:

Ստացված տետրահիդրոպիրաններից 4-քլոր-4-միթիլ-3-քլորմեթիլտետրահիդրոպիրանը հալտնի է գրականության մեջ: Այդ ռեակցիայով ստացված մի քանի տետրահիդրոպիրանների հատկությունները բերված են աղյուսակում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Straus, Thiel, Lieb. Ann. 525, 151 (1936); А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 529; А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, С. А. Айзустова, ЖОХ 19, 279 (1949); А. Н. Пудовик, ЖОХ 22, 773 (1952); W. Emerson, G. Deebel, Jongley, J. Org. Chem. 14, 696 (1949); А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 427; А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ 28, 1635 (1959); J. Cöcker, A. Bjornson, G. Londergan, J. Jonsen, J. Am. Chem. Soc. 77, 5542 (1955); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 195 (1957); 11, 177 (1958); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 147 (1960).
2. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 133 (1961).
3. H. Schneider, Ang. chem. 51, 274 (1938).
4. Б. Ф. Уставщиков, В. Ш. Фельдблюм, Уч. записки Ярославского технол. института 5, 105 (1960).



А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян

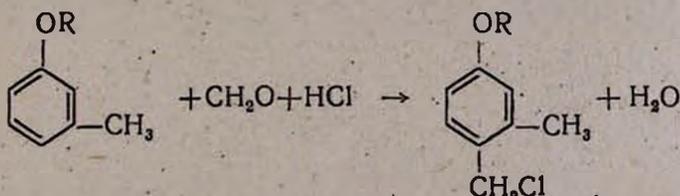
## Некоторые синтезы на базе хлорметилпроизводных эфиров *o*- и *m*-крезолов

Проведенными ранее исследованиями по хлорметилрованию алкиловых эфиров *o*- и *m*-крезолов выявлены некоторые закономерности этой реакции [1,2]. В частности, было установлено, что у этих эфиров, также как и у эфиров фенола [3], реакция затрудняется с увеличением алкильного радикала, причем эфиры *o*-крезола хлорметилируются в некоторой степени легче, чем эфиры *m*-крезола. В результате этих исследований был разработан метод получения соответствующих хлорметилпроизводных с 65—70%-ными выходами.

В данном сообщении приводятся результаты, полученные при хлорметилровании эфиров *m*-крезола, бисхлорметилровании эфиров *o*-крезола и некоторые применения хлорметилпроизводных эфиров *o*- и *m*-крезолов.

Первые попытки хлорметилрования эфиров *m*-крезола сделаны в 1934 г. [4]. Реакция проводилась действием формальдегида и хлористого водорода в среде петролейного эфира в присутствии безводного хлористого цинка; при этом была получена весьма нестойкая жидкость, быстро разлагающаяся с выделением хлористого водорода. Выход продукта автором не указывается.

Учитывая литературные и наши данные о том, что применение катализаторов, и в частности хлористого цинка, при хлорметилровании феноловых эфиров, а иногда и других соединений, способствует осмолению и образованию различных побочных продуктов, мы проводили реакцию в условиях, описанных для эфиров *o*- и *m*-крезолов [1,2],—действием формалина и хлористого водорода в среде бензола без катализатора:



R = CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

В этих условиях нам также не удалось получить лучших результатов. Выход хлорметилпроизводных при этом не превышал 23—33%.

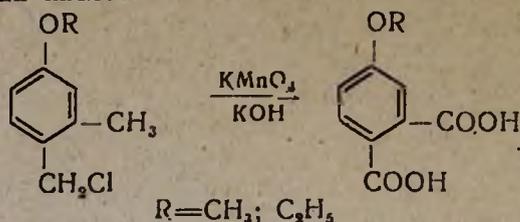
Для установления оптимальных условий реакции изменяли количество формалина и хлористого водорода, время и температуру проведения реакции, однако положительных результатов мы не добились.

В результате реакции образуется также высококипящая фрак-

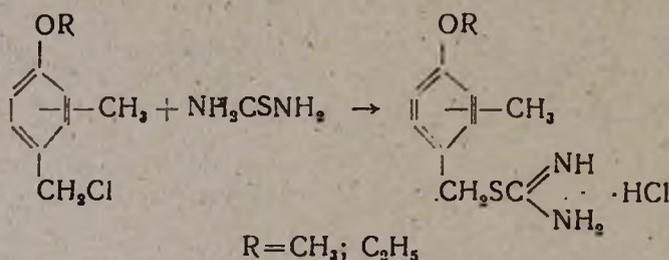
ция, которая при стоянии кристаллизуется. Подробное исследование этой фракции нами не проведено.

Безуспешными оказались также попытки бисхлорметилирования эфиров *o*-крезола в условиях, описанных для эфиров фенола [5]. Выяснилось, что при этом получают соответствующие монохлорметилпроизводные с выходами 80–85%.

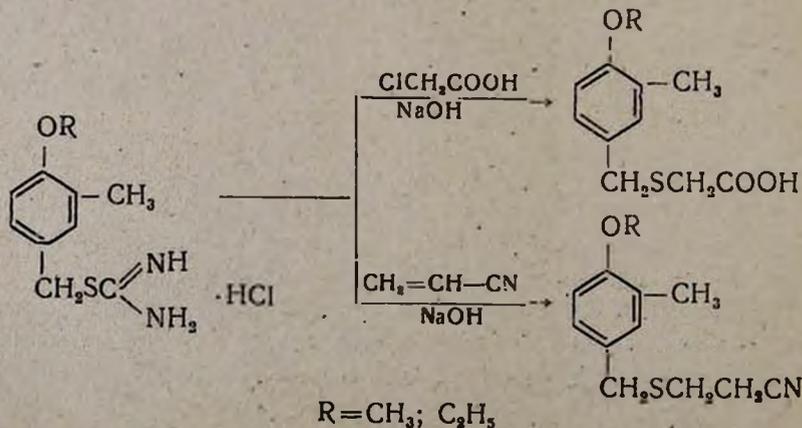
Расположение хлорметильной группы в полученных соединениях установлено окислением перманганатом калия до соответствующих 4-алкоксифталевых кислот:



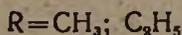
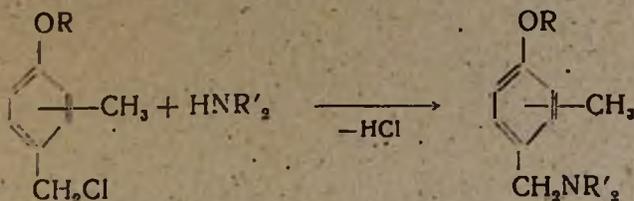
Хлорметилпроизводные эфиров *m*- и *o*-крезолов нами использованы в некоторых синтезах. Так, взаимодействием с тиомочевинной получены хлористоводородные соли *S*-замещенных производных тиомочевины:



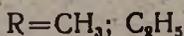
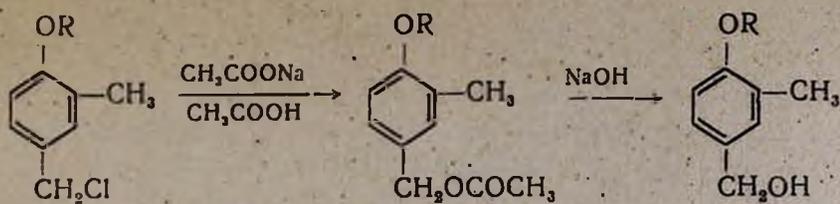
Они представляют собой легко кристаллизующиеся вещества с характерной температурой плавления и поэтому могут быть использованы для идентификации соответствующих хлорметилпроизводных, а также являются хорошими исходными продуктами для получения различных серусодержащих веществ, в частности *S*-замещенных меркаптоуксусных кислот и *S*-замещенных  $\beta$ -меркаптопропионитрилов:



Взаимодействием хлорметилпроизводных эфиров *o*- и *m*-крезолов с вторичными аминами синтезированы диалкиламинопроизводные:

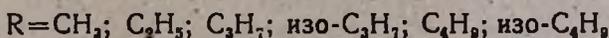
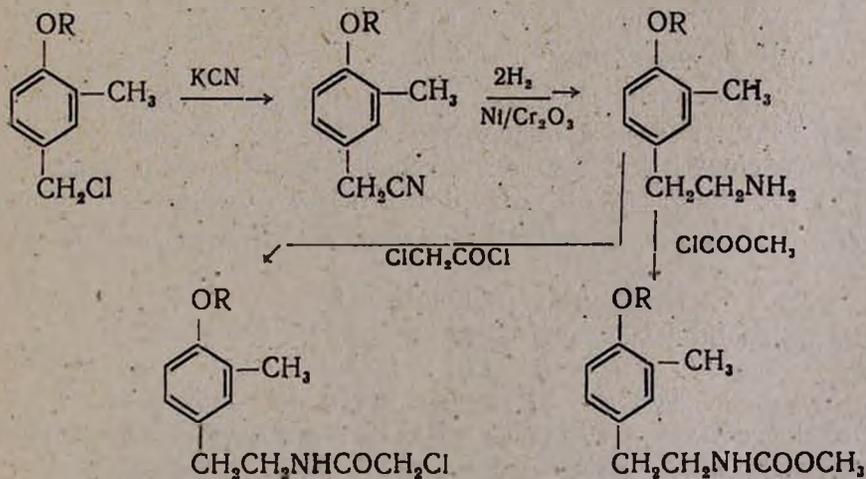


а с ацетатом натрия—ацетоксипроизводные. Омыление последних приводит к соответствующим бензиловым спиртам:

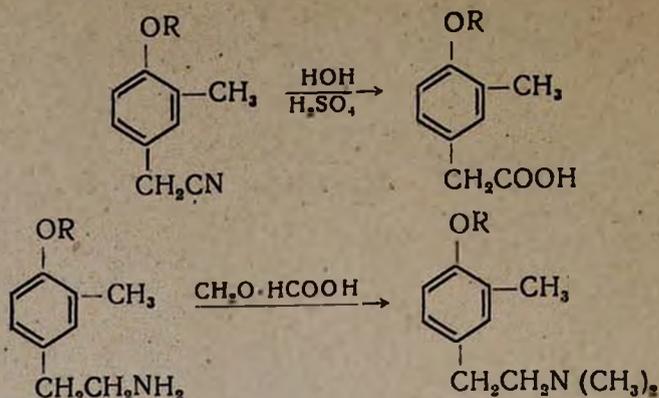


Хлорметилпроизводные эфиров *o*-крезола являются хорошими исходными продуктами для синтеза ряда хлорамидов и уретанов. Первые из них представляют интерес для испытания их противосудорожной активности [6], а вторые—для испытания противоопухолевых свойств [7].

Синтез этих соединений проведен по следующей схеме:



Промежуточные продукты этого синтеза—3-метил-4-алкоксибензилцианиды и 3-метил-4-алкоксифенэтиламинны использованы для получения фенилуксусных кислот и фенэтилдиметиламинов:



### Экспериментальная часть

**2-Метил-4-метоксибензилхлорид.** В 250 мл колбу помещают 12,2 г (0,1 моля) *m*-метокситолуола, 30 мл соляной кислоты и 30 мл бензола. Смесь при энергичном перемешивании охлаждают льдом и солью до 0—1° и при этой температуре пропускают ток хлористого водорода до насыщения. Затем приливают 11 г (0,15 моля) формалина, продолжая охлаждение, пропускают ток хлористого водорода еще 10—15 минут и перемешивают при комнатной температуре в течение 2 часов. Отделяют водный слой, бензольный 3—4 раза взбалтывают с ледяной водой и сушат над прокаленным сернистым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 108—110°/2 мм, выход 5,5 г или 32,3% теоретического количества.

Найдено %: Cl 20,51

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}$ . Вычислено %: Cl 20,77.

**2-Метил-4-этоксibenзилхлорид** получен аналогичным образом из 54,4 г (0,4 моля) *m*-этокситолуола, 150 мл соляной кислоты и 44 г формалина в среде 60 мл бензола. Продукт реакции перегоняется при 117—120°/2 мм. Выход 17,6 г или 23,8% теоретического количества;  $d_4^{20}$  1,1008;  $n_D^{20}$  1,5360.  $M_{RD}$  найдено 52,18, вычислено 51,28.

Найдено %: Cl 19,00

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}$ . Вычислено %: Cl 19,24.

**4-Метоксифталевая кислота.** В 250 мл колбу помещают 2,2 г (0,013 моля) 2-метил-4-метоксибензилхлорида, 1,2 г (0,011 моля) углекислого натрия, 50 мл воды и нагревают на кипящей водяной бане 5—10 минут. Затем, продолжая нагревание и перемешивание, в течение 2—3 часов маленькими порциями добавляют 6,8 г (0,04 моля) измельченного перманганата калия и кипятят еще 2—3 часа. Горячую смесь отфильтровывают и фильтрат подкисляют 10%-ной соляной кислотой. Полученная 4-метоксифталевая кислота плавится при 162—163° [10].

*4-Этоксифталевая кислота* получена аналогично из 4 г (0,02 моля) 2-метил-4-этоксibenзилхлорида, 1,8 г (0,17 моля) углекислого натрия и 9,5 г (0,06 моля) перманганата калия. Т. пл. 173—174° [10].

*Хлористоводородная S-(3-метил-4-метоксибензил)-тиомочевина.* В 250 мл колбу, снабженную обратным холодильником, помещают смесь 34,0 г (0,2 моля) 3-метил-4-метоксибензилхлорида, 15,2 г (0,2 моля) тиомочевины и 50 мл абсолютного метанола и кипятят на водяной бане 5 часов. По охлаждении содержимое колбы выливают в стакан и при охлаждении льдом и перемешивании добавляют 150 мл абсолютного эфира. Полученные кристаллы отфильтровывают, фильтр дважды промывают эфиром и сушат на воздухе. Т. пл. 176—177°, выход 44,8 г или 90,9% теоретического количества.

Найдено %: С 48,38; Н 6,19; S 13,00

$C_{10}H_{15}ClN_2OS_3$ . Вычислено %: С 48,66; Н 6,08; S 12,98.

*Хлористоводородная S-(3-метил-4-этоксibenзил)-тиомочевина* получена аналогично из 36,9 г (0,2 моля) 3-метил-4-этоксibenзилхлорида и 15,2 г (0,2 моля) тиомочевины в 50 мл абсолютного метанола. Т. пл. 159—160°, выход 48,2 г или 92,3% теоретического количества.

Найдено %: S 12,03

$C_{11}H_{17}ClN_2OS$ . Вычислено %: S 12,28.

*Хлористоводородная S-(2-метил-4-этоксibenзил)-тиомочевина* получена аналогично из 4,6 г (0,025 моля) 2-метил-4-этоксibenзилхлорида и 2 г (0,025 моля) тиомочевины в 10 мл абсолютного метанола. Выход 6 г или 92,3% теоретического количества, т. пл. 169—170°.

Найдено %: S 11,99

$C_{11}H_{17}ClN_2OS$ . Вычислено %: S 12,28.

*3-Метил-4-метоксибензилмеркаптоуксусная кислота.* В 250 мл трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 12,3 г (0,05 моля) хлористоводородной S-(3-метил-4-метоксибензил)-тиомочевины, 7,0 г (0,075 моля) монохлоруксусной кислоты и 30 мл этилового спирта, нагревают на водяной бане 15 минут и из капельной воронки добавляют 10 г (0,25 моля) едкого натра в 100 мл 50%-ного этилового спирта. Нагревание и перемешивание продолжают еще 4 часа, после чего отгоняют этанол, а остаток при охлаждении и перемешивании подкисляют концентрированной соляной кислотой. Маслянистый слой экстрагируют эфиром, сушат над сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Продукт реакции перегоняется при 218—220°/5 мм. Выход 9,9 г или 87,5% теоретического количества, т. пл. 60—61°.

Найдено %: С 58,64; Н 6,52; S 13,97

$C_{11}H_{14}O_3S$ . Вычислено %: С 58,38; Н 6,23; S 14,13.

*3-Метил-4-этоксibenзилмеркаптоуксусная кислота* получена аналогично из 13,0 г (0,05 моля) хлористоводородной S-(3-метил-4-этоксibenзил)-тиомочевины и 7,0 г (0,075 моля) монохлоруксусной кислоты в 30 мл этилового спирта. Т. пл. продукта реакции 51—52°, выход 8 г или 66,6% теоретического количества.

Найдено %: С 60,12; Н 6,63; S 13,04

$C_{12}H_{16}O_3S$ . Вычислено %: С 60,00; Н 6,66; S 13,35.

*S-(3-метил-4-метоксibenзил) -β-меркаптопропионитрил*. В 250 мл трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещают 12,3 г (0,05 моля) хлористоводородной S-(3-метил-4-алкоксibenзил)-тиомочевины и 25 мл воды. Смесь нагревают до растворения соли и из капельной воронки добавляют 4 г (0,1 моля) едкого натра, растворенного в 20 мл воды. Затем в колбу, охлаждая ее холодной водой, из капельной воронки добавляют 4 г (0,075 моля) акрилонитрила. Перемешивание продолжают еще 3 часа при комнатной температуре. Маслянистый слой экстрагируют эфиром, высушивают над сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Продукт реакции перегоняется при 189—191°/4 мм. Выход 9,7 г или 87,8% теоретического количества;  $d_4^{20}$  1,1139;  $n_D^{20}$  1,5551.  $M_{RD}$  найдено 63,76, вычислено 63,44.

Найдено %: С 65,30; Н 6,76; N 6,49; S 14,21

$C_{12}H_{13}NOS$ . Вычислено %: С 65,03; Н 6,77; N 6,36; S 14,49.

*S-(3-метил-4-этоксibenзил)-β-меркаптопропионитрил* получен аналогично из 13,0 г (0,05 моля) хлористоводородной S-(3-метил-4-этоксibenзил)-тиомочевины и 4 г (0,075 моля) акрилонитрила в 25 мл воды. Продукт реакции перегоняется при 185—187°/3 мм. Выход 10 г или 85,1% теоретического количества;  $d_4^{20}$  1,0005;  $n_D^{20}$  1,5523.  $M_{RD}$  найдено 68,31, вычислено 68,06.

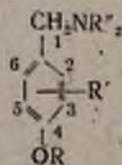
Найдено %: С 66,49; Н 7,06; N 6,17; S 13,88

$C_{13}H_{17}NOS$ . Вычислено %: С 66,35; Н 7,22; N 5,96; S 13,62.

*Метилалкоксibenзилдиалкиламины*. В 100 мл колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 0,1 моля метилалкоксibenзилхлорида, 0,2 моля диалкиламина и 50 мл абсолютного бензола; смесь оставляют на ночь и нагревают на водяной бане 6 часов. По охлаждении подкисляют соляной кислотой, отделяют бензольный слой, водный насыщают поташом и подщелачивают 20%-ным раствором едкого натра. Выделившийся маслянистый слой экстрагируют эфиром, сушат над сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Физико-химические свойства, результаты элементарного анализа и выходы полученных метилалкоксibenзилдиалкиламинов приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MRD		Анализ в %						Т. пл. солей в °С		
								найдено	вычислено	С		Н		N		йодметиллатов	йодэтиллатов	хлоргидратов
										найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	81,0	102—104	4	0,9441	1,5020	56,01	54,98	73,89	73,74	9,45	9,43	7,98	7,76	198—199	97—98	145—146
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	86,5	102—103	2,5	0,9447	1,5030	60,48	59,60	74,38	74,62	9,71	9,84	7,02	7,25	197—198	65—66	150—151
CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	79,7	106—107	3	0,9395	1,4965	64,49	64,21	75,67	75,38	10,43	10,14	6,65	6,76	104—105	90—91	148—149
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67,0	113—114	4	0,9423	1,5004	69,12	68,83	76,28	76,02	10,19	10,40	6,58	6,33	137—138	143—145	168—169
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86,3	115—116	2	0,9383	1,4990	69,25	68,83	75,89	76,02	10,54	10,40	6,41	6,33	—	—	—

*3-Метил-4-метоксибензилацетат.* В 250 мл двугорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 17,0 г (0,1 моля) 3-метил-4-метоксибензилхлорида, 10,6 г (0,13 моля) безводного ацетата натрия, 100 мл ледяной уксусной кислоты, и смесь кипятят в течение 10 часов. По охлаждении содержимое колбы выливают в 150 мл ледяной воды, маслянистый слой экстрагируют эфиром, дважды промывают водой, высушивают над серноокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Продукт реакции перегоняется при 132—133 /5 мм. Выход 17,6 г или 90,7% теоретического количества;  $d_4^{20}$  1,0624;  $n_D^{20}$  1,5019.  $M_{RD}$  найдено 53,91, вычислено 52,69.

Найдено %: С 67,93; Н 7,08  
 $C_{11}H_{14}O_3$ . Вычислено %: С 68,04; Н 7,22.

*3-Метил-4-этоксibenзилацетат* получен аналогично из 18,4 г (0,1 моля) 3-метил-4-этоксibenзилхлорида 10,6 г (0,13 моля) ацетата натрия в 100 мл уксусной кислоты. Продукт реакции перегоняется при 106—107°/2 мм. Выход 17,5 г или 84,1% теоретического количества;  $d_4^{20}$  1,0651;  $n_D^{20}$  1,5070.  $M_{RD}$  найдено 58,18, вычислено 57,31.

Найдено %: С 69,10; Н 7,54  
 $C_{22}H_{26}O_3$ . Вычислено %: С 69,20; Н 7,74.

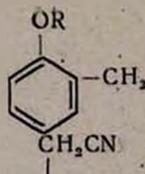
*3-Метил-4-этоксibenзиловый спирт.* В 250 мл колбу помещают 12,7 г (0,06 моля) 3-метил-4-этоксibenзилацетата, 50 мл 10%-ного раствора едкого кали и при перемешивании нагревают на водяной бане 3 часа. По охлаждении маслянистый слой экстрагируют эфиром, высушивают над серноокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Продукт реакции перегоняется при 118—120°/3 мм. Выход 8,1 г или 81,3% теоретического количества;  $d_4^{20}$  1,0711;  $n_D^{20}$  1,5345.  $M_{RD}$  найдено 48,28, вычислено 47,94.

Найдено %: С 72,01; Н 8,43  
 $C_{10}H_{14}O_2$ . Вычислено %: С 72,30; Н 8,43.

*3-Метил-4-алкоксibenзилцианиды.* В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,5 моля 3-метил-4-алкоксibenзилхлорида, 0,8 моля тонко измельченного цианистого натрия, 5 г йодистого калия и 250 мл абсолютного ацетона. Реакционную смесь, энергично перемешивая, кипятят на водяной бане в течение 16—20 часов. Затем отфильтровывают и осадок промывают 100 мл ацетона, отгоняют ацетон, остаток растворяют в 75 мл бензола и трижды промывают 100 мл теплой воды. Бензольный слой сушат над серноокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы полученных нитрилов приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в м.м	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		А н а л и з в %					
						найдено	вычислено	С		Н		N	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	83,6	150—154	10	1,0631	1,5265	46,55	46,24	74,80	74,55	7,10	6,82	8,46	8,69
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84,8	141—143	3	1,0310	1,5137	51,13	50,85	75,62	75,44	7,71	7,42	7,74	7,99
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	83,2	140—141	3,5	1,0203	1,5095	55,38	55,47	76,29	76,16	8,31	7,98	7,48	7,40
н-изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	83,9	154—156	5	1,0066	1,5043	55,70	55,58	76,08	76,16	8,30	7,98	7,10	7,40
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	84,4	160—162	2	—	—	—	—	—	—	—	—	6,91	6,88
н-изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	87,6	163—164	1,5	0,9957	1,5010	60,13	60,19	76,53	76,80	8,72	8,42	6,61	6,88

*3-Метил-4-алкоксифенэтиламин.* В качающийся автоклав емкостью 150 мл помещают 0,1 моля 3-метил-4-алкоксибензилцианида в 60 мл 10 н. раствора аммиака в метилозом спирте, 4 г катализатора никеля на окиси хрома. В автоклав подают водород до 80 атм. и при непрерывном покачивании нагревают до 120°. В этих условиях начинается поглощение водорода. По мере поглощения давление в автоклаве падает, поэтому периодически подают в автоклав водород для поддержания давления в интервале 70—110 атм. Необходимое количество водорода поглощается за 2—3 часа. Гидрогенизат отфильтровывают, отгоняют метанол, а остаток перегоняют в вакууме.

Физико-химические свойства, результаты элементарного анализа и выходы полученных 3-метил-4-алкоксифенэтиламинов приведены в таблице 3.

*3-Метил-4-алкоксифенэтиламиды хлоруксусной кислоты.* В 250 мл круглодонную колбу помещают 0,035 моля хлорангидрида хлоруксусной кислоты, 30 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждают смесью льда и соли в через обратный холодильник из капельной воронки приливают раствор 0,07 моля 3-метил-4-алкоксифенэтиламина в 30 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь оставляют на ночь; на следующий день смесь кипятят на водяной бане 3 часа, осадок отфильтровывают и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

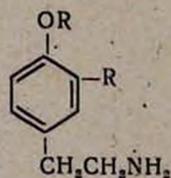
Физико-химические свойства, результаты элементарного анализа и выходы 3-метил-4-алкоксифенэтиламидов хлоруксусной кислоты приведены в таблице 4.

*Метилловые эфиры 3-метил-4-алкоксифенэтилкарбаминовых кислот.* В 250 мл трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 0,05 моля 3-метил-4-алкоксифенэтиламина в 30 мл эфира. При перемешивании к содержимому колбы одновременно прибавляют 0,05 моля метилового эфира хлоругольной кислоты в 30 мл эфира и через холодильник—0,15—0,2 моля 25—30%-ного раствора едкого натра. Смесь перемешивают при комнатной температуре до исчезновения кристаллического хлоргидрата амина. Эфирный слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над сернистым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Физико-химические свойства, результаты элементарного анализа и выходы полученных метиловых эфиров 3-метил-4-алкоксифенэтилкарбаминовых кислот приведены в таблице 5.

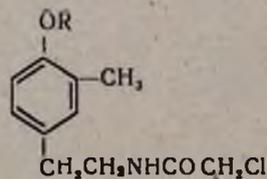
*3-Метил-4-метоксифенилуксусная кислота.* В двугорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 5,4 г (0,04 моля) 3-метил-4-метоксибензилцианида, 12 мл концентрированной серной кислоты, 15 мл воды и нагревают 3 часа. Полученный осадок фильтруют, растворяют в 10%-ном растворе едкого натра и взбалтывают с эфиром (50 мл). Водный слой отделяют, кипятят с животным углем и фильтруют. Фильтрат вливают в стакан, содержа-

Таблица 3

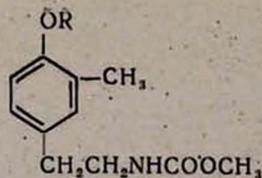


R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MRD		Анализ в %						Т. пл. хлоргидрата в °С
						найдено	вычислено	C		H		N		
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub>	78,4	110—111	2	1,0223	1,5333	50,15	50,36	73,00	72,74	9,03	9,08	8,29	8,48	249—251
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81,4	113—115	2	1,0991	1,5240	55,07	54,98	74,01	73,76	9,71	9,49	7,57	7,82	258—260
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70,5	116—118	3	0,9831	1,5150	59,31	59,59	74,32	74,56	9,73	9,90	7,15	7,24	270—272
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	78,8	112—114	2	0,9198	1,5110	62,98	59,59	74,61	74,56	9,77	9,90	7,36	7,24	249—251
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	73,3	162—165	4	0,9713	1,5114	63,35	64,22	74,99	75,31	9,86	10,45	6,65	6,75	265—267
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	74,7	146—150	3	0,9675	1,5070	63,82	64,22	75,14	75,31	10,36	10,45	7,07	6,75	269—270

Таблица 4



R	Выход в %	Т. кип. в °С	А н а л и з в %							
			С		Н		N		Cl	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	52,3	65—68	59,71	59,62	6,55	6,67	5,62	5,79	15,01	14,66
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64,6	73—75	61,56	61,05	7,35	7,09	5,59	5,47	13,68	13,47
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63,5	75—78	62,60	62,32	7,68	7,47	5,39	5,19	13,30	13,14
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	59,5	68—70	62,12	62,32	7,33	7,47	5,46	5,19	13,57	13,14
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71,5	69—71	63,58	63,48	7,92	7,81	5,04	4,93	12,30	12,49
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75,7	58—60	63,71	63,48	7,89	7,81	4,55	4,93	12,40	12,49



R	Выход %	Т. кип. в °С	Давление в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	МКД		А н а л и з в %					
						найдено	вычислено	С		Н		N	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\text{CH}_3$	89,6	190—191	10	1,1168	1,5240	61,15	60,38	64,73	64,55	7,61	7,67	6,35	6,26
$\text{C}_2\text{H}_5$	85,2	160—161	2	Т. пл.	46—49°			65,66	65,79	9,55	9,87	5,62	5,90
$\text{C}_3\text{H}_7$	79,6	161—163	1,5	1,0581	1,5090	70,89	69,62	66,93	66,90	8,78	8,42	5,90	5,56
изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	76,0	162—164	1,5	1,0587	1,5075	70,69	69,62	67,39	66,90	8,73	8,42	6,17	5,56
$\text{C}_4\text{H}_9$	77,2	171—173	2	1,0451	1,5050	75,31	74,24	67,99	67,89	8,43	8,73	5,89	5,28
изо- $\text{C}_4\text{H}_9$	77,2	168—169	1,5	1,0400	1,5045	75,60	74,24	67,78	67,89	8,40	8,73	5,82	5,28

ший 100 г льда и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Выделившаяся 3-метил-4-метоксиуксусная кислота плавится при 84—85°. Выход 4,1 г или 56,8% теоретического количества.

Найдено %: С 66,65; Н 6,80

$C_{10}H_{12}O_3$ . Вычислено % С 66,67; Н 6,66.

3-Метил-4-этоксифенилуксусная кислота получена аналогичным образом из 3,5 г (0,02 моля) 3-метил-4-этоксibenзилцианида, 6 мл серной кислоты в 8 мл воды. Продукт реакции плавится при 74—75°. Выход 2,1 г или 54,1% теоретического количества.

Найдено %: С 68,28; Н 7,55

$C_{11}H_{14}O_3$ . Вычислено %: С 68,05; Н 7,51.

Диметил-(3-метил-4-метоксифенэтил)-амин. В 100 мл колбу, охлаждаемую проточной водой, помещают 25,5 г (0,5 моля) 90%-ной муравьиной кислоты и медленно добавляют 16,4 г (0,1 моля) 3-метил-4-метоксифенэтиламина. К полученному раствору добавляют 23 мл (0,3 моля) формалина, колбу снабжают обратным холодильником и осторожно нагревают на водяной бане. При этом начинается бурное выделение углекислого газа. Нагревание на кипящей водяной бане продолжают еще 8 часов. По охлаждении добавляют 50 мл 4 н. соляной кислоты и раствор концентрируют в вакууме водоструйного насоса. Оставшиеся кристаллы растворяют в 30—40 мл воды и подщелачивают 25 мл 18 н. раствора едкого натра. Выделившийся маслянистый слой экстрагируют бензолом, высушивают над углекислым кальцем и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Продукт реакции перегоняется при 106—107°/1 мм. Выход 15,6 г или 80,8% теоретического количества;  $d_4^{20}$  0,9627;  $n_D^{20}$  1,5083.  $MR_D$  найдено 59,86, вычислено 59,59.

Найдено %: С 74,30; Н 9,71; N 7,07

$C_{13}H_{19}NO$ . Вычислено % С 74,56; Н 9,90; N 7,24.

Диметил-(3-метил-4-этоксифенэтил)-амин получен аналогично из 17,9 г 3-метил-4-этоксифенэтиламина, 25,5 г 90%-ной муравьиной кислоты (0,5 моля) и 23 мл (0,3 моля) формалина. Продукт реакции перегоняется при 115—116°/2 мм. Выход 18 г или 86,9% теоретического количества;  $d_4^{20}$  0,9443;  $n_D^{20}$  1,5000.  $MR_D$  найдено 64,55, вычислено 64,22.

Найдено %: С 75,04; Н 10,12; N 6,57

$C_{13}H_{21}NO$ . Вычислено %: С 75,31; Н 10,21; N 6,75.

## Выводы

1. Исследована реакция хлорметилирования эфиров *m*-крезола. Выяснено, что в условиях хлорметилирования эфиров *o*-крезола эфиры *m*-крезола хлорметилируются с 23—33% ними выходами.

2. Проверена возможность бисхлорметилирования эфиров *o*-крезола. Выяснено, что в условиях бисхлорметилирования эфиров фенола эфиры *o*-крезола образуют только моноклорметилпроизводные.

3. Полученные 2- и 3-метил-4-алкоксибензилхлориды использованы для синтеза ряда серусодержащих соединений, нитрилов, метилалкоксибензилдиалкиламинов, метилалкоксофенэтиламинов, хлораминов, уретанов и других соединений.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 11 V 1962

Հ. Ա. Հարոյան, Թ. Ռ. Հովսեփյան

## ՄԻ ՔԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ՝ *O*-ԵՎ Մ-ԿՐԵԶՈՆՆԵՐԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄՔԻ ՎՐԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում մեր կատարած հետազոտությունների ընթացքում մշակված է ֆենոլի և *o*-կրեզոլի եթերների քլորմեթիլման մեթոդ և ցույց են տրված այդ ոեակցիայի մի քանի օրինաչափությունները:

Ներկա հաղորդման մեջ բերված են *o*-կրեզոլի եթերների քլորմեթիլման, *o*-կրեզոլի եթերների թիսքլորմեթիլման և *o*-ու-*o*-կրեզոլների եթերների քլորմեթիլածանցյալների մի քանի ոեակցիաների ուսումնասիրման արդյունքները:

*o*-կրեզոլի եթերների քլորմեթիլման ոեակցիայի ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ *o*-կրեզոլի եթերների քլորմեթիլման համար մշակված պայմաններում *o*-կրեզոլների եթերների քլորմեթիլում են միայն 23—33% ելքերով: Հետաքրքիր էր ստուգել նաև *o*-կրեզոլի եթերների թիսքլորմեթիլման հնարավորությունը ֆենոլի եթերների թիսքլորմեթիլման համար նկարագրված պայմաններում: Պարզվեց, որ այս դեպքում ստացվում են համապատասխան մոնոքլորմեթիլածանցյալները 80—85% ելքերով: *o*-և *o*-կրեզոլների քլորմեթիլածանցյալներն օգտագործվել են մի շարք սինթեզներում: Ստացվել են քլորաջրածնական թիոմիզանյութի համապատասխան *S*-տեղակալված ածանցյալներ, որոնք գործադրվել են իբրև ելանյութ՝ ծծումբ պարունակող տարբեր միացությունների, մասնավորապես *S*-տեղակալված մերկապտաքոցախաթթուների և *S*-տեղակալված  $\beta$ -մերկապտապրոպիոնիտրիլների ստացման համար:

*o*-և *o*-կրեզոլների եթերների քլորմեթիլածանցյալների և երկրորդային ամինների փոխազդեցությամբ ստացվել են համապատասխան դիալկիլամինաածանցյալներ, իսկ նատրիումի ացետատի հետ՝ համապատասխան ացետոքսիացանցյալներ: Վերջիններին հիդրոլիզով ստացվել են համապատասխան ալկոհոլները:

*o*-կրեզոլի եթերների քլորմեթիլածանցյալները լավ ելանյութեր են հանդիսացել նաև մի շարք քլորամիդների և ուրեթանների սինթեզի համար, որոնցից առաջինները հետաքրքրություն են ներկայացնում հակացնցումային

հատկութունների, իսկ երկրորդները՝ հակառուսացրային հատկութունների տեսակետից: Այս սինթեզի միջանկյալ պրոդուկտները՝ 3-մեթիլ-4-ալկոքսիբենզիլցիտանիդները և 3-մեթիլ-4-ալկոքսիֆենէթիլամինները օգտագործվել են համապատասխան ֆենիլքացախաթթուների և ֆենէթիլդիմեթիլամինների ստացման համար:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 29 (1955); А. А. Ароян, С. Г. Титанян, там же 10, 283 (1957).
2. А. А. Ароян, С. Г. Титанян, Г. А. Арзоян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 53, 45 (1956); А. А. Ароян, С. Г. Титанян, М. Г. Геворкян, там же 53, 53 (1956).
3. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 36, 21 (1952).
4. R. Quelet, С. г. 198, 102 (1934).
5. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 157 (1961).
6. Н. Euler, Arkiv Kemi 8, 18, 231 (1953); J. R. Sampou, J. Pharmacy 128, 7, 242 (1956); А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 351 (1958).
7. А. Fritsch, Lieb. Ann. 286, 357 (1897); 288, 25 (1895).

Г. Т. Есаян, С. Г. Агбалян, М. А. Григорян

## Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение X. Нитрование 2-галоидфениловых сульфозэфиров

Ранее взаимодействием 2-нитро-4-хлорфенола с сульфохлоридами в щелочной среде были синтезированы 2-нитро-4-хлорфениловые эфиры некоторых сульфокислот [1]. С целью получения хлорнитрофениловых эфиров с иным расположением галоида и нитрогруппы в бензольном кольце и изучения их акарицидной-инсектицидной активности нами была исследована реакция нитрования 2-хлор- и 2-бромфениловых эфиров ряда сульфокислот.

Известно, что нитрование фенилового эфира метансульфокислоты приводит к образованию 4-нитрофенилового эфира [2]. При нитровании 2-хлорфенола [3,4] и его метилового эфира [5] образуются главным образом 4- и 6-нитропроизводные.

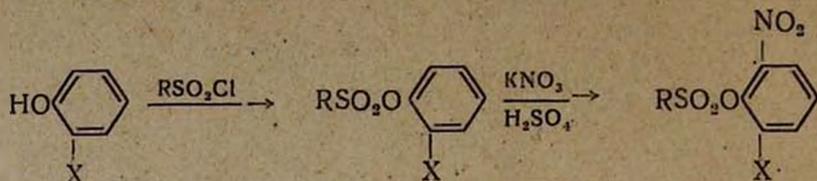
Наши опыты показали, что практически единственным продуктом нитрования 2-галоидфениловых сульфозэфиров является 6-нитропроизводное. Эти результаты можно было ожидать, учитывая, что  $-\text{OSO}_2\text{R}$ -группа сравнима с  $-\text{OCOR}$ -группой, которая по относительному направляющему влиянию слабее гидроксила, но тем не менее сильнее галоида [6]; таким образом, в нашем случае в отличие от 2-хлорфенола ориентирующие действия галоида и  $-\text{OSO}_2\text{R}$ -группы как бы компенсируются в положении 4, а в положении 6 преобладает действие последней.

Нитрование галоидфениловых сульфозэфиров велось в условиях нитрования фенилового эфира метансульфокислоты в моонитропроизводное при помощи рассчитанного количества азотнокислого калия в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Строение полученных нитрогалоидсульфозэфиров было установлено на примере эфира этансульфокислоты путем гидролиза в щелочной среде; при этом получен лишь один фенол—2-хлор-6-нитрофенол.

2-Хлор- и 2-бромфениловые эфиры были синтезированы обычным способом—взаимодействием 2-галоидфенола с соответствующими сульфохлоридами в присутствии щелочи.

Синтезированные эфиры за исключением 2-хлорфенилового эфира бензолсульфокислоты [7] описываются впервые:



X = Cl, Br

R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>

Первичные испытания 2-галюид-6-нитрофениловых сульфозэфиров, проведенные в Институте земледелия МСХ АрмССР под руководством Марджаняна, показали, что большинство из них обладает акарицидной активностью. Особенно активны эфиры бензол- и бензилсульфокислот. Так, например, 2-бром-6-нитрофениловый эфир бензилсульфокислоты по активности против паутинного клещика на хлопчатнике значительно превосходит известный акарицид „эфирсульфонат“. Более подробно об инсектицидной активности галюиднитрофениловых сульфозэфиров будет сообщено отдельно.

### Экспериментальная часть

Исходные алкилсульфохлориды были получены из соответствующих тиоцианатов, бензилсульфохлорид — из S-бензилизотиомочевины [8].

**2-Галюидфениловые сульфозэфиры.** К смеси 0,1 моля 2-галюидфенола и 0,1 моля сульфохлорида прибавлялись постепенно 40 мл 10%-ного водного раствора едкого натра (эквивалентное количество). Реакционная смесь перемешивалась при 40–45° в течение 6 часов; после охлаждения экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт промывался 5%-ным водным раствором едкого натра и сушился над хлористым кальцием. В большинстве случаев после удаления эфира оставался жидкий вязкий продукт реакции, который разгонялся в вакууме. В случае получения кристаллического остатка последний перекристаллизовывался из водного ацетона.

Выход и характеристики полученных 2-галюидфениловых сульфозэфиров приведены в таблице 1.

**Нитрование.** К охлажденному льдом раствору 2,3 г азотнокислого калия в 10 г конц. серной кислоты медленно прибавлялась смесь 0,03 моля галюидфенилового сульфозэфира и 12 г конц. серной кислоты. После суточного стояния при комнатной температуре реакционная смесь выливалась в ледяную воду. Продукт реакции экстрагировался эфиром, эфирный экстракт сушился над хлористым кальцием. Дальнейшая обработка — как в случае галюидфениловых эфиров. Результаты этих опытов приведены в таблице 2.

**Гидролиз хлорнитрофенилового эфира этансульфокислоты.** Смесь 4,6 г сульфозэфира и 6,8 мл 20%-ного водного раствора NaOH нагревалась при 60–65° в течение 10 часов. После охлаждения реак-

R	X	Выход в %	Т. пл. в °С
CH <sub>3</sub>	Cl	43,6	—
CH <sub>3</sub>	Br	16,0	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	53,2	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	43,2	—
н-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	53,5	—
н-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	19,20	—
нзо-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	50,0	—
нзо-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	27,6	—
нзо-С <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Cl	58,5	—
нзо-С <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Br	50,8	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	52,2	43—44*
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br	73,9	51—52
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	54,6	37—38
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Br	82,1	67—68

\* По литературным данным, т. пл. 41—43° [7].

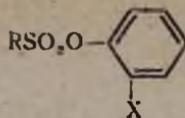
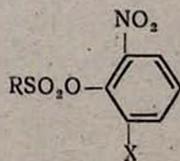


Таблица 1

Т. кип. в °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MRD		% S		% X	
			найдего	вычислено	найдего	вычислено	найдего	вычислено
157—158/12	1,5232	1,3673	45,49	46,15	15,04	15,49	17,40	17,16
175—176/15	1,5434	1,6520	47,86	48,32	12,45	12,72	32,74	31,87
160—163/9	1,5222	1,3242	50,85	50,11	14,30	14,51	16,36	16,09
182—183/14	1,5384	1,5662	52,95	53,00	12,10	12,07	30,01	30,18
180—181/13	1,5120	1,2550	59,50	59,34	13,03	12,88	14,43	14,28
193—194/13	1,5278	1,4311	62,81	62,17	10,90	10,92	27,21	27,30
160—162/15	1,5180	1,2346	60,66	59,34	13,12	12,88	14,02	14,28
183—184/14	1,5247	1,4380	62,33	62,17	10,86	10,92	27,52	27,30
176—177/6	1,5050	1,2738	63,53	63,96	12,30	12,19	13,27	13,52
185/11	1,5279	1,3726	67,22	66,79	10,55	10,42	26,51	26,05
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	10,70	10,22	26,09	25,55
—	—	—	—	—	12,72	11,32	12,75	12,56
—	—	—	—	—	9,75	10,15	24,63	24,46

Таблица 2



R	X	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MRD		% S		% X		% N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	Cl	43,3	—	167—168/13	1,5498	1,5125	51,58	51,69	11,88	12,72	13,57	14,11	—	—
CH <sub>3</sub>	Br	50,8	—	183—184/13	1,5572	1,6444	55,27	55,22	10,46	10,81	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	40,9	—	210—211/11	1,5519	1,4802	57,36	56,31	11,85	12,05	13,40	13,37	5,79	5,28
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	33,9	—	183/5	1,5654	1,6709	59,97	59,34	10,94	10,32	25,87	25,80	4,46	4,51
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	70,5	—	231—232/14	1,5335	1,3746	66,31	65,55	10,75	10,90	12,45	12,09	5,14	4,77
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	46,4	—	219—220/9	1,5492	1,5587	68,82	68,37	9,23	9,46	23,80	23,96	4,19	4,14
нзо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	62,0	—	201—204/4	1,5412	1,3884	66,38	65,55	11,02	10,90	11,78	12,09	5,26	4,77
нзо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	50,0	—	219—220/13	1,5532	1,5577	72,33	73,09	9,46	9,09	23,17	22,72	3,59	3,97
нзо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Cl	49,5	—	220—222/10	1,5293	1,3426	70,67	70,17	10,29	10,40	11,20	11,34	4,63	4,55
нзо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Br	50,0	—	219—220/8	2,5532	1,5577	72,33	73,09	9,46	9,09	23,17	22,72	3,59	3,97
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	57,9	85—87	—	—	—	—	—	10,27	10,20	11,25	11,32	4,26	4,46
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br	27,8	—	—*	1,5922	1,6188	74,86	74,01	9,51	8,94	22,60	22,34	3,41	3,91
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	60,0	—	—*	1,6154	1,4435	75,80	75,80	9,62	9,77	10,44	10,84	4,09	4,27
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	Br	56,0	62—63	—	—	—	—	—	8,85	8,60	21,31	21,50	3,40	3,76

\* При перегонке разлагается, исследован остаток после удаления растворителя

ционная смесь промывалась эфиром, фенолят раст. эрялся в воле и прибавлялась соляная кислота до кислой реакции на конго. Выпавшее масло при стоянии закристаллизовывалось ( $n_D^{20}$ : 2,72); из него перекристаллизацией из горячей воды выделены желтые кристаллы с т. пл. 70—71°. Выпариванием фильтрата не выделено существенных количеств какого-либо другого вещества.

2-Хлор-4-нитрофенол плавится при 111° (бесцветные кристаллы из воды), 2-хлор-6-нитрофенол (желтые кристаллы из воды)—при 70° [3]. Проба смешения с заведомым образцом последнего не дала депрессии.

### В ы в о д ы

Нитрованием 2-хлор- и 2-бромфениловых эфиров метан-, этан-, н-бутан-, изобутан-, изопентан-, бензол- и бензилсульфокислот синтезированы соответствующие 2-галонд-6-нитрофениловые сульфозфиры, представляющие интерес как акарициды.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 30 III 1962

Հ. Տ. Եռայան, Ս. Գ. Աղբալյան, Մ. Ս. Գրիգորյան

## ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՅՖՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԴՌՈՒՄ

Հաղորդում X: 2-Հալոհղֆենիլային սուլֆոէսթերների նիտրումը

### Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ստանալ քլորնիտրո-և բրոմնիտրոֆենիլային նոր սուլֆոէսթերներ և պարզել նրանց ինսեկտիցիդային—ակարիցիդային հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն 2-քլորֆենոլի, ալիֆատիկ և արոմատիկ սուլֆոէսթերների 2-քլոր- և 2-բրոմֆենիլային էսթերների նիտրումը տալիս է միայն 6-նիտրոածանցյալ:

Ելանյութ հանդիսացող 2-քլոր- և 2-բրոմֆենիլային էսթերները ստացել ենք 2-հալոհղֆենոլները փոխազդելով համապատասխան սուլֆոքլորիդների հետ (մեթան-, էթան-, նորմալ բուտան-, իզոբուտան-, իզոպենտան-, բենզոլ- և բենզիլսուլֆոքլորիդ) կծու նատրիումի ջրային լուծույթի ներկայությամբ:

2-Հալոհղֆենիլային սուլֆոէսթերների նիտրումը կատարել ենք կալիումի նիտրատի և խիտ ծծմբական թթվի խառնուրդի ներկայությամբ սենյակային ջերմաստիճանում:

Ստացված հալոհղֆենիլային սուլֆոէսթերների կառուցվածքը՝ որպես 2-հալոհղ-6-նիտրոֆենիլային էսթերներ, հաստատված է հիմնային հիդրոլիզով էթանսուլֆոթթվի քլորնիտրոֆենիլային էսթերի օրինակի վրա: Հիդրոլիզի միակ արդյունքը հանդիսացել է 2-քլոր-6-նիտրոֆենոլը:

Հստակապես ՄՍՍ Գլուղմինիստրոլիան Երկրագործական ինստիտուտի տվյալների սինթեզված 2-հալոնիդ-6-նիտրոֆենիլային էսթերներից որպես ալարիցիդներ հատկապես ակտիվ են բնորոշ և բնագիտությունների էսթերները:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Գ. Կ. Եսայան, Մ. Ա. Գրիգորյան, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 433 (1960).
2. E. Schall, J. pr. Chem. [2] 48, 257 (1893).
3. A. Faust, H. Müller, Ber. 5, 777 (1872); Lieb. Ann. 173, 303 (1874).
4. S. Takagi, M. Tanaka, J. Pharm. Soc. Japan 517, 15 (1925) [С. 1926, 1, 182].
5. K. C. Ingold, E. W. Smith, J. Chem. Soc. 1927, 1690.
6. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии. ИЛ, Москва, 1960, 486.
7. Л. Г. Вольфсон, С. Д. Володкович, Н. И. Мельников, Н. А. Рублева, ЖОХ 26, 2579 (1956).
8. T. C. Johnson, I. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939).

Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, А. А. Бабаян, А. К. Устьян

## Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение XI. Синтез и акарицидные свойства некоторых эфиров *п*-хлорбензолсульфокислоты

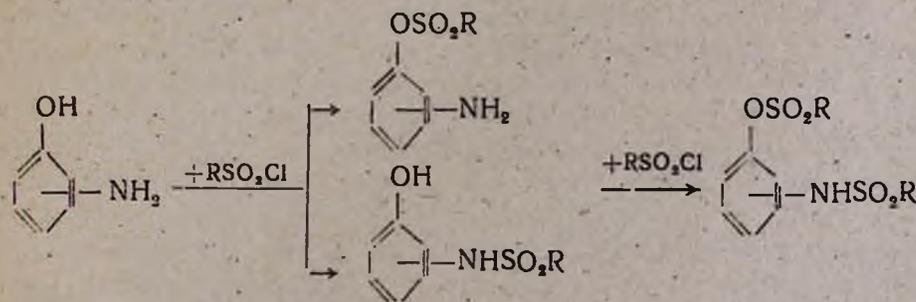
Ряд описанных в литературе хлор- и дихлорфениловых эфиров *п*-хлорбензолсульфокислоты обладает акарицидной активностью [1]. Особенно активен *п*-хлорфениловый эфир *п*-хлорбензолсульфокислоты (препараты эфирсульфонат, овотран, 854), который как у нас, так и за границей широко применяется в борьбе с растительоядными клещами. Представляло интерес получить и другие ариловые эфиры *п*-хлорбензолсульфокислоты и изучить их акарицидные—инсектицидные свойства.

Синтез эфиров *п*-хлорбензолсульфокислоты нами проводился обычным методом—взаимодействием *п*-хлорбензолсульфохлорида с соответствующими фенолами в присутствии щелочи:



Были взяты следующие фенолы: *о*- и *п*-нитрофенолы, 2-нитро-4-хлорфенол, гваякол, *м*-крезол, *п*-третичнобутилфенол, *о*-, *м*- и *п*-аминофенолы, 7-окси-4-метилкумарин, 8-оксихинолин,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы, гидрохинон, резорцин, пирогаллол, флороглюцин. В качестве HCl связывающих реагентов были применены NaOH в виде 10%-ного водного раствора [2], пиридин [3], KOH в бензоле [4].

При взаимодействии аминофенолов с сульфохлоридом помимо сульфэфира могут образоваться сульфамиды и сульфамидо-сульфэфиры [5]:



Исходя из литературных данных относительно получения *о*-аминофенилового эфира бензолсульфокислоты [6], взаимодействие аминофенолов с *п*-хлорбензолсульфохлоридом проводилось в присутствии

избытка щелочи (водный едкий натр). Этим путем *o*-аминофениловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты получен с удовлетворительным выходом. В аналогичных условиях получить *m*- и *p*-аминофениловые сульфозфиры нам не удалось.

С остальными фенолами реакция протекает нормально. В случае ди- и трифенолов получены ди- и трисульфозфиры.

После окончания синтетической части нашей работы нам стало известно о работах Приба и сотрудников, получивших в аналогичных условиях ряд эфиров *n*-хлорбензолсульфокислоты [7]. Два из синтезированных ими сульфозфиров, а именно: 2-нитро-4-хлорфениловый и 3-нафтиловый эфиры *n*-хлорбензолсульфокислоты,— получены также нами.

Изучение акарицидных свойств синтезированных эфиров показало, что, за исключением *n*-третичнобутилфенилового эфира, они по акарицидной активности против обыкновенного паутиного клещика (*Tetranychus urticae*) на хлопчатнике намного уступают эфирсульфонату. Все препараты практически лишены овицидной активности. *n*-Третичнобутилфениловый эфир показал значительную активность и не вызвал ожогов на хлопчатнике. Этот препарат заслуживает дальнейшего всестороннего изучения.

### Экспериментальная часть

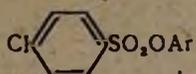
Исходный *n*-хлорбензолсульфохлорид получен описанным в литературе способом—взаимодействием хлорбензола с олеумом в присутствии хлористого водорода [8].

*Взаимодействие n-хлорбензолсульфохлорида с фенолами.*  
1. *В присутствии водного раствора КОН.* К смеси фенола и сульфохлорида в стехиометрических соотношениях прибавлялось при температуре 45—50° и постоянном перемешивании эквивалентное количество едкого натра (10%—ный водный раствор) в течение 30 минут. Осадок сульфозфира промывался разбавленным раствором едкого натра, затем водой, сушился на воздухе и перекристаллизовывался из этанола или бензола.

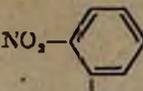
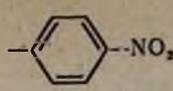
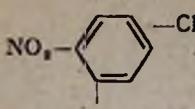
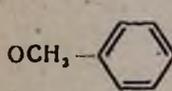
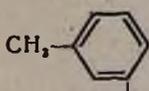
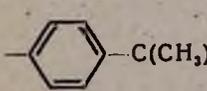
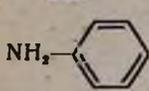
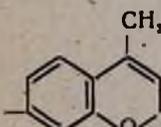
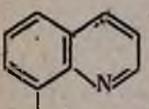
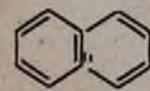
В случае *o*-аминофенола едкий натр взят с 20%—ным избытком и через реакционную смесь пропущен ток углекислого газа.

2. *В присутствии КОН в бензоле.* Смесь эквимолекулярных количеств фенола и едкого кали в бензоле кипятилась в течение нескольких часов; после охлаждения прибавлялся сульфохлорид с небольшим избытком (до 10%); реакционная смесь кипятилась еще 3—4 часа, после чего прибавлялась вода. После промывки бензольного слоя с водным раствором едкого натра и сушки отгонялся бензол. Остаток—сырой сульфозфир—обрабатывался как в предыдущем случае.

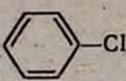
3. *В пиридине.* К охлажденной льдом смеси фенола и сульфохлорида в стехиометрических соотношениях прибавлялся постепенно избыток сухого пиридина (6 мл на 0,01 моля фенола). Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 4—5 дней. Об-



Таблица

Ar	Оптимальный способ получ:	Выход в %	Т. пл. в °С	% Cl		% S		Смертность паутинок в % через 3 дня	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	имаго	личинки
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	в прис. КОН в бензоле	80,0	86	11,68	11,32	—	—	26,3	10,0
	в пиридине	86,3	110	11,63	11,32	—	—	60,4	59,4
	NaOH + вода	91,4	88*	20,07	20,40	—	—	20,9	21,8
	.	96,6	94	11,83	11,89	—	—	42,0	55,2
	.	62,5	43	12,80	12,56	—	—	26,2	44,5
	.	76,9	87	10,43	10,93	—	—	88,2	83,7
	.	71,0	78	12,44	12,52	—	—	15,6	26,4
	.	77,1	163	10,34	10,13	—	—	14,5	16,9
	.	93,7	116	11,70	11,11	10,23	10,01	20,8	35,4
	в пиридине	78,1	88	10,70	11,14	—	—	17,9	18,4

Продолж. табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	NaOH +H <sub>2</sub> O	81,4	130**	11,25	11,14	10,40	10,04	36,7	35,7
	.	97,8	193—194	15,00	15,46	—	—	22,4	17,5
	.	58,6	71	15,61	15,46	—	—	8,3	18,0
	.	63,1	120	16,46	16,39	—	—	8,5	37,3
	в пири- дине	35,4	104—105	16,33	16,39	—	—	1,8	3,3
	—	—	—	—	—	—	—	63,3	66,1
				(эталон)					

\* По литературным данным, т. пл. 91—92° [7а].

\*\* По литературным данным, т. пл. 127° [7б].

разовавшийся при прибавлении разбавленной соляной кислоты осадок сульфозфира обрабатывался как в остальных случаях.

Выходы синтезированных сульфозфиров при оптимальных условиях и их характеристика приведены в таблице.

*Испытание акарицидности.* Для испытаний были приготовлены 20%-ные растворы эфиров в смеси зеленого масла (40%) и эмульгатора ОП-7 (40%). Препараты испытывались в виде водных эмульсий этих растворов в концентрации 2% (по препарату) против обыкновенного паутинного клещика на хлопчатнике сорта 108-ф. Эталонном служил эфирсульфонат (опыт заложен в сентябре 1961 г.).

Результаты испытаний приведены в таблице.

### В ы в о д ы

Взаимодействием *n*-хлорбензолсульфохлаорида с *o*- и *n*-нитрофенолами, 2-нитро-4-хлорфенолом, гваяколом, *m*-крезолом, *n*-третичнобутилфенолом, *o*-аминофенолом, 7-окси-4-метилкумаринном, 8-оксихинолином,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтоами, гидрохиноном, резорцином, пирогаллолом и флороглюцином в щелочной среде синтезированы соответствующие эфиры *n*-хлорбензолсульфокислоты.

Значительную акарицидную активность показал п-третичнобутил-фениловый эфир п-хлорбензолсульфоокислоты. Этот препарат подлечит всестороннему изучению.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 30 VIII 1962.

Լ. Յ. Մսայան, Գ. Մ. ՄառզաՅյան, Ս. Ս. Բաբայան, Ս. Կ. Ուսայան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՔՍՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XI: պ-Քլորբենզոլսուլֆոքսի մի քանի արիլային էտերների սինթեզը և ակարիցիդային ճառագայթային ճառագայթումները

### Ա մ փ ո փ ու մ

Քլորբենզոլսուլֆոքսի մի շարք քլոր- և դիքլորֆենիլային էսթերներ, հատկապես պ-քլորֆենիլային էսթերը (էֆիրսուլֆոնատ, օլոտրան) ակտիվ ակարիցիդներ են: Հետաքրքիր էր ստանալ պ-քլորբենզոլսուլֆոքսի նոր արիլային էսթերներ և ուսումնասիրել նրանց ակարիցիդային հատկությունները:

Այդպիսի միացություններ ստացել ենք փոխադրելով պ-քլորբենզոլսուլֆոքլորիդը հիմքերի (KOH, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ներկայությամբ համապատասխան ֆենոլների հետ՝ օ- և պ-նիտրոֆենոլ, 2-նիտրո-4-քլորֆենոլ, գվալալոլ, մ-կրնզոլ, պ-երր. բուտիլֆենոլ, օ-ամինոֆենոլ: 7-օքսի-4-մեթիլլուամրին, 8-օքսիսինոլին, α- և β-նաֆտոլ, հիդրոտինոն, բեզոլրցին, պիրոզալոլ, ֆլորոզլլուցին:

Ստացված սուլֆէսթերների բիոլոգիական ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ միայն պ-քլորբենզոլսուլֆոքսի պ-երր. բուտիլֆենիլային էսթերը իր ակարիցիդային հատկություններով գերազանցում է հայտնի ակարիցիդ էֆիրսուլֆոնատին: Նա չի առաջացնում այրվածքներ բամբակենու վրա: Այդ միացության ակարիցիդային հատկությունների բազմակողմանի ուսումնասիրությունը շարունակվում է:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Вольфсон, С. Д. Володкович, Н. Н. Мельников, Органические инсектофунгициды 164. Москва, Госхимиздат, 1955, 168.
2. Синтезы органических препаратов 1. ИЛ, Москва, 1949, 149.
3. Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 297 (1959).
4. Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганесян, А. К. Устян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 277 (1957).
5. R. Adams, I. H. Looker, J. Am. Chem. Soc. 73, 1146 (1951); А. Г. Косцова, ЖОХ 13, 610 (1953).
6. С. В. Pollard, L. H. Amundsen, J. Am. Chem. Soc. 57, 357 (1935).
7. а) О. А. Приб, И. Н. Грицай, Укр. хим. журнал 25, 758 (1959); б) О. А. Приб, И. М. Василевич, В. И. Галибей, Укр. хим. журнал 28, 750 (1960).
8. F. Ullmann, I. Karselt, Ber. 40, 641 (1907).



А. Л. Маджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян и Л. Д. Журулн

## Исследования в области производных фурана

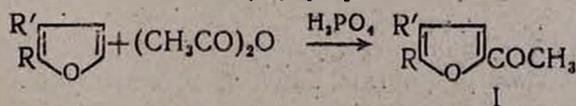
Сообщение XXVII. Синтез и изучение противотуберкулезных свойств некоторых гидразонов ряда фурана

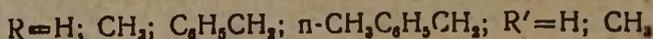
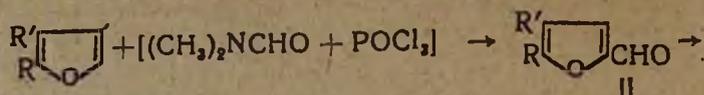
За последние годы, со времени открытия стрептомицина и его успешного применения при лечении туберкулеза, в химиотерапии этого заболевания достигнуты значительные успехи. Открыты новые природные и синтетические вещества, действующие на возбудителя туберкулеза. Многие из них (стрептомицин, паск, изониазид, фтивазид и др.) в настоящее время широко применяются в туберкулезной клинике. К сожалению, перечисленные препараты имеют определенные ограничения при лечении туберкулеза; к большинству из них развивается лекарственная устойчивость, поэтому изыскание новых противотуберкулезных средств имеет актуальное значение.

Многочисленными исследованиями советских и зарубежных авторов была показана высокая активность производных изониазида при туберкулезе. Однако противотуберкулезная активность свойственна не только ряду изоникотиновой кислоты; гидразиды других гетероциклических кислот также обладают аналогичными свойствами. По данным Бернштейна [1], гидразиды фуран-, тиофен-, имидазол-2-карбоновых и других гетероциклических кислот проявляют активность в отношении возбудителя туберкулеза. На высокую активность гидразона одного из производных фурана (ларусан) указывает также и Черткова [2].

Эти данные, а также наши ранние работы по синтезу и исследованию противотуберкулезных свойств соединений, содержащих гетероциклические системы фурана и пиридина [3—6], послужили основанием для синтеза гидразида-гидразонов, сочетающих в молекуле эти два гетероциклические кольца.

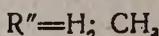
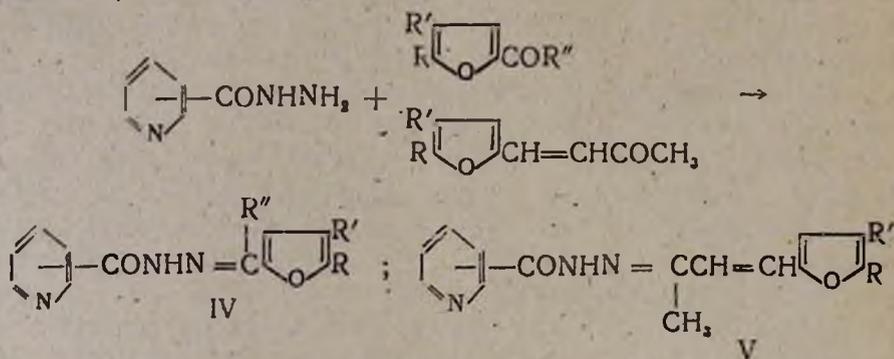
Синтез сравнительно простых, а также более сложных по строению гидразонов удалось осуществить благодаря разработанным нами ранее на основе реакции хлорметилирования [7] методам получения 5- и 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот [8] и продуктов их декарбокислирования [9]. 5- и 4,5-замещенные фураны в свою очередь ацетилировались (I) и формилировались (II) [10]. Образующиеся при формилировании альдегиды конденсировались с ацетонам для получения ненасыщенных кетонов (III) [11]:





Полученные альдегиды и кетоны вводились в реакцию с изониазидом по общей схеме получения гидразонов путем действия гидразида на альдегид или кетон в спиртовой среде [12]. Очистка продуктов реакции производилась путем перекристаллизации из спирта.

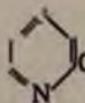
С целью сравнения противотуберкулезных свойств соединений в зависимости от расположения карбонильной группы в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях пиридинового кольца были получены также соответствующие гидразидо-гидразоны пиридин- $\alpha$ - и  $\beta$ -карбоновых кислот. В результате синтезировано 39 конечных продуктов строения (IV) и (V) (табл. 1—3):



Бактериостатическое действие полученных соединений *in vitro* изучалось на яично-агаровой среде Герольда на 3 штаммах туберкулезных культур (штаммы Bovinus 8, Akademia, H<sub>3</sub>, Rv.) Навеска препаратов растворялась в абсолютном спирте и из исходного спиртового раствора получались соответствующие разведения в среде Герольда, которые разливались в пробирки по 5 мл. Ряды пробирок с различными разведениями препарата засевались 0,1 мл эмульсии различных штаммов туберкулезной палочки, содержащей 1 млн микробных тел в 1 мл.

Первая проверка опытов производилась через 10 дней выдерживания пробирок в термостате, а затем каждые 10 дней в течение двух месяцев.

В таблицах 1—3 приведены формулы, некоторые физико-химические данные, а также результаты биологического изучения трех групп препаратов.

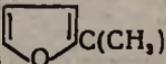
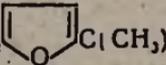
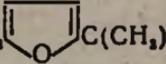
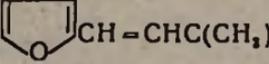
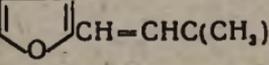
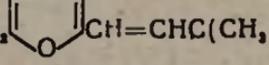
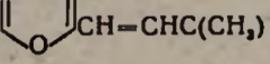


№№№	R	Выход в %	Т. пл. в °С	С
				вычис- лено
	1	2	3	4
1		55,8	162—163	61,39
2		60,0	144—145	62,87
3		60,2	153—154	64,18
4		70,0	143—144	70,80
5		60,0	148—149	71,46
6		51,0	160—161	64,18

Таблица 1

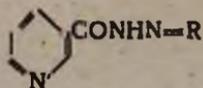
CONHN=R

А н а л и з в %					Бактериостатическая активность		Переносная доза в мкг/мышь
С		Н		Н	разведение 1: X		
найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	шт. Bov. 8	шт. Akademia	
5	6	7	8	9	10	11	12
61,60	4,21	4,15	19,53	19,30	2.000.000	2.000.000	2,5
62,63	4,83	4,70	18,33	18,19	500.000	500.000	5
64,38	5,38	5,29	17,27	17,23	500.000	500.000	5
70,52	4,95	5,18	13,77	13,77	500.000	500.000	10
71,43	5,36	5,11	13,16	13,16	500.000	500.000	10
64,20	5,38	5,64	17,27	17,37	1.000.000	1.000.000	25

	1	2	3	4
7		88,5	157 - 158	61,87
8	$C_6H_5CH_2$ 	50,0	146 - 147	71,45
9	$n-CH_2C_6H_4CH_2$ 	59,3	130 - 131	71,68
10		50,2	182 - 183	65,87
11	$CH_3$ 	72,2	172 - 173	66,89
12	$C_6H_5CH_2$ 	70,0	164 - 165	73,02
13	$n-CH_2C_6H_4CH_2$ 	69,8	143 - 144	73,52

(Продолж. табл. 1)

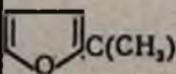
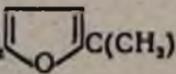
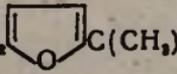
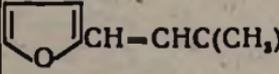
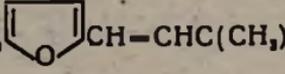
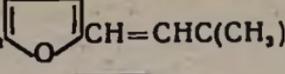
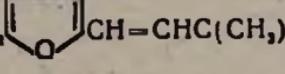
5	6	7	8	9	10	11	12
62,94	4,83	5,17	18,33	18,46	2.000.000	2.000.000	2,5
71,40	5,36	5,19	13,15	13,11	200.000	200.000	25
72,04	5,54	5,33	12,39	12,41	500.000	500.000	10
65,97	5,13	5,50	16,46	16,25	2.000.000	2.000.000	10
66,72	5,61	5,75	15,60	15,68	500.000	500.000	25
73,12	5,54	5,63	12,16	12,27	500.000	500.000	150
73,79	5,89	5,96	11,69	11,85	100.000	100.000	25



№№	R	Выход в %	Т. пл. в °С	А	
				С	
				вычис- лено	найде- но
1	2	3	4	5	
14		75,5	180—181	61,39	61,58
15		65,0	201—202	62,87	63,03
16		63,8	198—199	64,18	63,93
17		77,3	174—175	70,80	70,85
18		65,0	144—145	71,45	71,71
19		57,0	195—196	64,18	64,50

Таблица 2

на л и з в %				Бактериостатическая активность		Переносимая доза в мг/мышь
Н		N		развеление 1 : X		
вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	шт. Bov. 8	шт. Akademta	
6	7	8	9	10	11	12
4,21	4,30	19,53	19,65	2000	2000	5
4,83	5,03	18,33	18,27	2000	2000	10
5,38	5,60	17,27	17,05	2000	2000	5
4,95	5,22	13,77	13,51	10.000	10.000	10
5,36	5,53	13,16	12,96	10.000	10.000	100
5,38	5,06	17,27	17,42	2.000	2.000	100

	1	2	3	4
20	 <chem>Cc1ccoc1</chem>	47,0	164—165	62,87
21	$C_6H_5CH_2$  <chem>Cc1cc(OCc2ccccc2)oc1</chem>	60,1	160—161	71,45
22	$n\text{-}CH_2C_6H_4CH_2$  <chem>Cc1cc(OCc2ccc(CCC)cc2)oc1</chem>	50,0	158—159	71,68
23	 <chem>C=C(C)c1ccoc1</chem>	43,1	174—175	65,87
24	$CH_3$  <chem>C=C(C)c1c(C)ccoc1</chem>	37,0	132—133	66,89
25	$C_6H_5CH_2$  <chem>C=C(C)c1cc(OCc2ccccc2)oc1</chem>	40,5	142—143	73,02
26	$n\text{-}CH_2C_6H_4CH_2$  <chem>C=C(C)c1cc(OCc2ccc(CCC)cc2)oc1</chem>	60,0	146—147	73,52

(Продолж. табл. 2)

5	6	7	8	9	10	11	12
62,55	4,83	4,81	18,33	18,61	2.000	2.000	10
71,34	5,36	5,46	13,16	12,91	2.000	2.000	100
71,57	5,54	5,74	12,39	12,66	20.000	20.000	50
65,82	5,13	5,42	16,46	16,14	2.000	2.000	15
66,80	5,61	5,47	15,60	15,49	2.000	1.000	10
73,03	5,54	5,52	12,16	12,07	2.000	2.000	25
73,78	5,89	5,57	11,69	11,85	50.000	50.000	75

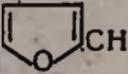
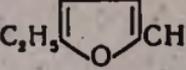
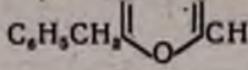
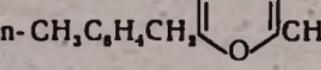
№№	R	Выход в %	Т. пл. в °С
	1		
27		81,3	212—213
28		80,0	233—234
29		88,5	199—200
30		70,5	165—166
31		59,0	145—146
32		50,8	213—214

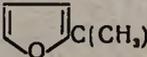
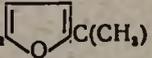
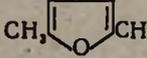
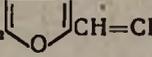
Таблица 3

CONHN=R



Анализ в %						Бактериостатическая активность		Переносимая доза в мг/мышь
С		Н		N		разведение		
вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	шт. Вов. 8	шт. Akademia	
4	5	6	7	8	9	10	11	12
61,39	61,15	4,21	4,32	19,53	19,68	5000	5000	5
62,87	62,62	4,83	5,12	18,33	18,48	5000	5000	20
64,18	64,00	5,38	5,43	17,27	17,45	10000	5000	100
70,80	70,95	4,95	5,15	13,77	13,75	50.000	50.000	50
71,45	71,67	5,35	5,06	13,16	13,17	2.000.000	2.000.000	5
64,18	63,93	5,38	5,56	17,27	17,06	2.000.000	2.000.000	75

(Продолж. табл. 3)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
33	 C(CH <sub>3</sub> ) *	55,0	200—201	62,87	63,07	4,83	4,99	18,33	18,18	500.000	500.000	15
34	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>  C(CH <sub>3</sub> )	89,0	165—166	71,45	71,60	5,36	5,45	13,15	13,04	10.000.000	10.000.000	200
35	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>  C(CH <sub>3</sub> )	73,1	159—160	71,68	72,02	5,54	5,74	12,39	12,60	10.000.000	10.000.000	50
36	 CH=CHC(CH <sub>3</sub> ) *	64,2	190—191	65,87	65,53	5,13	5,07	16,46	16,49	5.000.000	5.000.000	10
37	CH <sub>3</sub>  CH=CHC(CH <sub>3</sub> )	50,0	163—164	66,89	67,10	5,61	5,85	15,60	15,81	1.000.000	1.000.000	10
38	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>  CH=CHC(CH <sub>3</sub> )	59,3	173—174	73,02	72,76	5,54	5,80	12,16	11,91	500.000	500.000	100
39	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>  CH=CHC(CH <sub>3</sub> )	78,8	140—141	73,52	73,36	5,89	5,59	11,69	11,90	10.000.000	10.000.000	50

\* Описание в литературе три гидразона—фурфурилиденизоникотиноилгидразон, α-метилфурфурилиденизоникотиноилгидразон и изоникотиноилгидразон фурфурилацетона воспроизведены для пополнения рядов с целью изучения связи между строением и противотуберкулезным действием.

Как показывает таблица 1, где представлены производные пиридин- $\alpha$ -карбоновой кислоты, высокой активностью обладают гидразидо-гидразоны простого строения. Усложнение структуры путем введения в положение 5 фуранового кольца бензильного и толильного остатков, как и удлинение боковой цепи, снижает туберкулостатическое действие соединений с разведения 1/2000000 до 1/200000. Представляет интерес тот факт, что бактериостатическая активность даже самого слабого соединения этого ряда не ниже разведения 1/100000.

У производных пиридин- $\beta$ -карбоновой кислоты, представленных в таблице 2, наблюдается обратная картина действия. Наиболее слабыми туберкулостатиками являются более простые структуры. В этом случае усложнение молекулы ведет к некоторому повышению активности, которая, однако, доходит у самых активных препаратов (№ 22, 26) только до разведения 1/20000, 1/50000.

Среди производных пиридин- $\gamma$ -карбоновой кислоты (табл. 3) наблюдается аналогичная  $\beta$ -производным картина развития туберкулостатического действия. Активность соединений с простой структурой не превышает разведений 1/5000—1/10000. Введение в молекулу бензильного и толильного остатков усиливает действие до разведения 1/10000000.

Сравнение туберкулостатической активности гидразидо-гидразонов пиридин- $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -карбоновых кислот показывает, что наиболее выраженным действием обладают  $\alpha$ - и  $\gamma$ -производные. В первой группе активны все препараты, в ряду же гидразонов изоникотиновой кислоты, наряду со слабыми веществами, имеются соединения, подавляющие рост возбудителя туберкулеза в разведении 1/5 и 1/10 миллионов (№ 34, 35 и 39). При этом интересно отметить, что токсичность препаратов обратно пропорциональна активности: наиболее сильно действующие соединения наименее токсичны. В настоящее время эти препараты исследуются в химиотерапевтическом отделе нашего института в опытах на белых мышах и морских свинках. Результаты работ, а также подробные данные о связи строения и действия будут сообщены отдельно.

### В ы в о д ы

1. На основе разработанных ранее методов синтеза альдегидов и кетонов 4-и 4,5-замещенных фуранов получено 39 гидразидо-гидразонов изомерных пиридин- $\alpha$ -  $\beta$ - и  $\gamma$ -карбоновых кислот. Из них 36 соединений описываются впервые.

2. Исследование противотуберкулезных свойств показало высокую туберкулостатическую активность производных пиридин- $\alpha$ - и  $\gamma$ -карбоновых кислот. Наиболее активными препаратами оказались гидразоны 5-бензил- и 5-*п*-толил-2-ацетилфуранов, подавляющие рост возбудителя туберкулеза в разведении 1/10000000.

3. Указанные препараты в настоящее время изучаются более подробно с целью передачи их на клинические исследования.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 17 IV 1962

Ս. Լ. Մճռոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Զ. Դոհիկյան և Լ. Դ. Ժուրուլի

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հազարդում XXII: Ֆուրանի շարքի մի քանի հիդրազոնների սինթեզը և նրանց հակապալարախտային հատկությունների ուսումնասիրությունը

Չնայած վերջին տասնամյակների ընթացքում ձեռք բերված մեծ հաջողություններին, պալարախտի (տուբերկուլյոզի) քիմիաթերապիայի պրոբլեմը դեռևս լուծված համարել չի կարելի: Այդ բացատրվում է նրանով, որ պալարախտի հարուցիչը բավական մեծ արագությամբ քիմիակալուենություն է ձեռք բերում այժմ կիրառվող համարյա բոլոր դեղամիջոցների հանդեպ:

Ինչպես հայտնի է, իզոնիազիդը և իր ածանցյալները օժտված են բարձր հակապալարախտային ակտիվությամբ: Ըստ միութենական և արտասահմանյան որոշ հեղինակների տվյալների, բացի իզոնիկոտինաթթվի հիդրազիդից, հետերոցիկլիկ շարքի մյուս թթուների հիդրազիդները պալարախտի հարուցիչի վրա նույնպես ունեն որոշակի ազդեցություն:

Այս տվյալները, ինչպես նաև նախկինում կատարած հակապալարախտային նյութերի սինթեզի բնագավառում (3—6), մեր հետազոտությունները հիմք ծառայեցին ֆուրանի և պիրիդինի օղակներ պարունակող հիդրազիդ-հիդրազոնների ստացման համար:

Նշված նյութերի սինթեզը հաջողվեց իրականացնել շնորհիվ ֆուրան-կարբոնաթթվի ալիլ էսթերների քլորմեթիլման մեր մշակած ռեակցիայի, որի հետևանքով սինթեզվում են 5-և 4, 5-տեղակալված ֆուրան-2-կարբոնաթթվումներ և նրանց դեկարբոքսիլման ենթարկված պրոդուկտներ: Վերջիններս ենթարկվում են ացետիլման (I), ֆորմիլացման (II), և վերջապես, ֆորմիլ ածանցյալները կոնդենսվում են ացետոնի հետ ջրային միջավայրում, հիմքերի ներկայությամբ (III):

Ստացված ալդեհիդները և կետոնները սպիրտային միջավայրում ռեակցիայի մեջ են մտնում իզոնիկոտինոլի հիդրազիդի հետ և զույգացած հիդրազիդ-հիդրազոնները մաքրվում վերաբյուրեղացմամբ:

Նպատակ ունենալով համեմատել հակապալարախտային հատկությունների ակտիվությունը կախված պիրիդինի օղակի նկատմամբ կարբոնիլ խմբի,  $\alpha$ -,  $\beta$ -և  $\gamma$ - դիրքից, սինթեզված են նույնպես պիրիդին- $\alpha$ -և  $\beta$ -կարբոնաթթուների հիդրազիդ-հիդրազոններ:

Այսպիսով սինթեզված են 39 վերջնական պրոդուկտներ (IV, V), որոնց տվյալները բերված են 1, 2, 3 աղյուսակներում:

Հակապալարախտային հատկությունների ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ պիրիդին- $\alpha$ -կարբոնաթթվի ածանցյալներից (աղյուսակ 1) առավել ակտիվ են ավելի պարզ կառուցվածք ունեցող պրեպարատները: Պիրիդին-

Յ-կարբոնաթթվի ածանցյալների դեպքում նկատվում է հակառակ պատկեր (աղյուսակ 2). պարզ կառույց ունեցող պրեպարատներն ավելի թույլ բակտերիաստատիկներ են: Ընդհանրապես այս խումբն ավելի պակաս ակտիվ է:

Պիրիդին-γ-կարբոնաթթվի ածանցյալները (աղյուսակ 3) ցուցաբերում են α-ածանցյալների ակտիվութիանը համապատասխան պատկեր: Այս դեպքում նույնպես պարզ կառուցվածքներն ավելի թույլ են ազդում, սակայն ֆուրանի օղակի Ծ-րդ տեղում բենզիլ և տոլիլ ռադիկալների մուտքը խիստ չափով բարձրացնում է ակտիվութիունը, հասցնելով այն մինչև 1/10000000 նոսրացման:

Այսպիսով ամենից ակտիվ հանդիսանում են պիրիդին-α-և γ-կարբոնաթթվի ածանցյալները, ըստ որում առաջին խմբում ակտիվ են բոլոր միացութիւններն անխտիր, թեև ակտիվութիունը չի բարձրանում 1/2000000 նոսրացումից, իսկ երկրորդ խմբում թույլ ակտիվութիուն ցուցաբերող պրեպարատների հետ մեկտեղ կան բարձր ակտիվութիամբ օժտված նյութեր, որոնք ազդում են Կոխի ցուպիկների վրա 1/10000000 նոսրացման դեպքում (№ 34, 35, 39):

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Bernstein, W. P. Jambor and other., Am. Rev. of Tuberkul: 67, 366 (1953).
2. Э. И. Черткова, Проблемы туберкулеза 3, 92 (1957).
3. Ф. Л. Шпанир, Э. И. Черткова, Проблемы туберкулеза 4, 9 (1953).
4. Д. Д. Асвва, Проблемы туберкулеза 4, 13 (1944).
5. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 143 (1957).
6. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Мнджоян, ДАН АрмССР 17, 119 (1953).
7. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР 17, 97 (1953).
8. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, А. А. Ароян, М. Т. Григорян Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР 24, 207 (1957); 25, 133, 267, 277 (1957); Изв. АН АрмССР, ХН 12, 435 (1959).
9. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татвосоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, А. А. Ароян, С. Г. Агбалаян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, В. Э. Бадалян, ДАН АрмССР 25, 133, 267, 277 (1957); 27, 305 (1957).
10. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР 27, 301 (1958); Сятезы гетероциклических соединений 2, 14 (1957); 4, 15 (1959).
11. А. Л. Мнджоян, А. А. Дохикян, Сятезы гетероциклических соединений 3, 50 (1958); 4, 15 (1958); 4, 18 (1959).
12. H. Meyer, Mally, Monatsh. 33, 401 (1912).



ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Дж. Геодакян

Определение средней и истинной теплоемкости  
 нефелиновых сиенитов

Нефелиновые сиениты и нефелин являются перспективным сырьем для производства глинозема. Нефелиновые сиениты, слагающиеся главным образом щелочным полевым шпатом, плагиоклазом, нефелином и продуктами его изменения, а также темноцветными минералами [1], подвергаются комплексной переработке [2] путем автоклавной обработки раствором щелочи при 220—240°C с получением глинозема и ряда других продуктов, однако в настоящее время некоторые физико-химические константы их не полностью изучены.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в ледяном изотермическом калориметре, который описан нами ранее [3], но с некоторым конструктивным изменением (рис. 1). К существующим трем винилпластовым сосудам был добавлен четвертый. В первом находилась дважды отогнанная и кипяченая вода, которая замораживалась на наружной стенке серебряного калориметрического сосуда, куда сбрасывалось исследуемое вещество, во втором создавалось разрежение (110 мм Hg), в третьем находилась изолированная воздушная прослойка и в четвертом — водоледяная смесь из дистиллированной воды. Сам калориметр был установлен в термостат, где при помощи льда поддерживалась температура 0°. Измерение объема воды в первом сосуде осуществлялось катетометром. Точность измерения калориметрической установки рассчитывалась определением теплоемкости воды и сравнением полученных данных с имеющимися в литературе и составляла 0,65%. Нефелиновые сиениты (табл. 1) подвергались измельчению до 150 меш

Таблица 1

Валовый химический состав нефелиновых сиенитов в весовых %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ппп
54,84	20,26	4,59	0,13	0,45	3,53	0,16	3,91	8,81	1,94

и сушке до постоянства веса при 120°; после выдержки в печи в серебряной ампуле до определенной температуры специальным забрасывающим устройством вводились в калориметр.

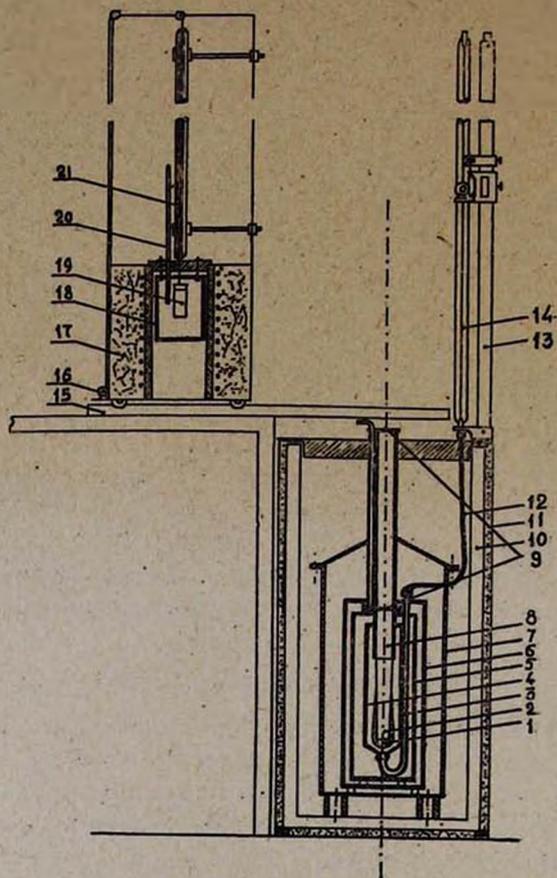


Рис. 1. Изотермическая ледяная калориметрическая установка.

1. Слой замороженного льда. 2. Серебряный калориметрический стакан ( $d=30$ ,  $H=150$ ). 3. Винилпластовая трубка ( $d=10$ ). 4. Винилпластовый калориметрический сосуд ( $d=55$ ,  $H=220$ ). 5. Винилпластовая вакуум-оболочка ( $d=120$ ,  $H=310$ ). 6. Винилпластовая воздушная оболочка ( $d=150$ ,  $H=350$ ). 7. Винилпластовая оболочка со льдом из дистиллированной воды ( $d=230$ ,  $H=430$ ). 8. Входная винилпластовая трубка ( $d=40$ ,  $H=420$ ). 9. Винилпластовые задвижки. 10. Металлический термостат для льда с воздушной изоляцией ( $d=460$ ,  $H=720$ ). 11. Деревянный ящик с древесными опилками. 12. Соединяющая резиновая трубка. 13. Катетометр. 14. Капилляр с водяным холодильником ( $d=1,56$ ,  $H=800$ ). 15. Рельсы. 16. Забрасывающее винтовое устройство. 17. Печь. 18. Медная адиабатическая оболочка ( $100 \times 100 \times 100$ ). 19. Серебряная ампула. 20. Термометр или термопара. 21. Водяной холодильник ( $H=800$ ).

Расчет производился по ранее разработанной методике [3]. Были получены следующие данные для средней теплоемкости (табл. 2).

Таблица 2

Таблица 3

Средняя теплоемкость нефелиновых сиенитов в зависимости от температуры

Истинная теплоемкость нефелиновых сиенитов при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	Средняя теплоемкость в кал/г $^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$	Средняя теплоемкость в кал/г $^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$	Средняя теплоемкость в кал/г $^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$	Истинная теплоемкость в кал/г $^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$	Истинная теплоемкость в кал/г $^\circ\text{C}$
15	0,182	25,4	0,183			0	0,178	50	0,200
19,3	0,180	32,3	0,186	65,6	0,194	10	0,182	60	0,204
		38,4	0,188	76,3	0,197	20	0,187	70	0,209
21,3	0,182	40,0	0,185	87,1	0,194	30	0,191	80	0,213
24,4	0,182	50,3	0,190	98,5	0,197	40	0,196	90	0,218

Графическая зависимость средней теплоемкости от температуры представляет собой прямую линию, уравнение которой, на основе экспериментальных данных, имеет следующий вид:

$$\bar{C}_{t-0} = 0,1781 + 22,0 \cdot 10^{-5} t$$

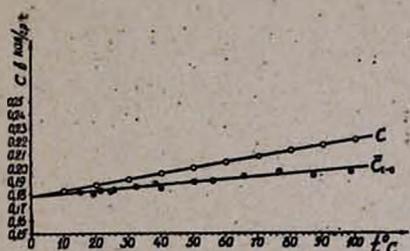


Рис. 2.

Отклонение опытных данных от расчетных в среднем составляет  $\pm 0,8\%$ . Истинная теплоемкость (табл. 2) была рассчитана, исходя из прямолинейной функции средних теплоемкостей (рис. 2), и ее зависимость от температуры выражается уравнением:

$$C_t = 0,1781 + 44 \cdot 10^{-5} t$$

### Вывод

Определена средняя теплоемкость нефелиновых сиенитов в интервале температур  $0-100^\circ\text{C}$  и получена следующая зависимость:

$$\bar{C}_{t-0} = 0,178 + 22,0 \cdot 10^{-5} t$$

Расчетным путем получается значение истинной теплоемкости, которая выражается уравнением:

$$C_1 = 0,178 + 44 \cdot 10^{-5} t$$

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 22 V 1962

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

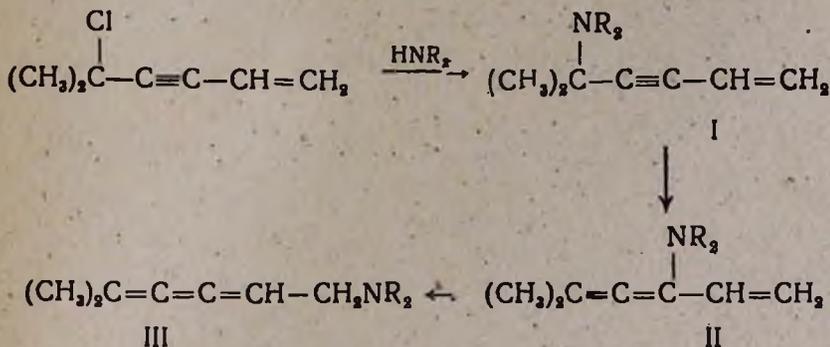
1. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Э. А. Акопян, С. А. Бабаян, М. С. Аревшатын, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 231 (1960).
2. М. Г. Манвелян, Авторское свидетельство №72427 от 25 II 1948.
3. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, Дж. А. Геодакян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 121 (1961).

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян

### Об аллен-триеновой перегруппировке в винилацетиленовых системах

При изыскании методов синтеза винилацетиленовых аминов нами был обнаружен новый вид аллен-триеновой изомеризации. Так, например, при взаимодействии диметилвинилэтинилхлорметана [1] с диалкиламинами в обычных условиях наряду с нормальным продуктом реакции I ( $R=CH_3$ ; т. кип.  $64-65^\circ$  при 6 мм,  $n_D^{20}$  1,4780,  $d_4^{20}$  0,8436, т. пл. пикрата  $116-117^\circ$ ) нами были выделены и идентифицированы продукты его изомеризации—триеновые амины II (т. кип.  $71-73^\circ$  при 1 мм,  $n_D^{20}$  1,5011,  $d_4^{21}$  0,8358) и III (т. кип.  $71-73^\circ$  при 10 мм,  $n_D^{20}$  1,5158,  $d_4^{20}$  0,8371, т. пл. пикрата  $165^\circ$ ):



Строение полученных аминов доказано с помощью спектрального анализа и химическим путем.

Так, в спектрах поглощения амина I найдена характерная частота сопряженной незамещенной винильной группы  $1610 \text{ см}^{-1}$  и ацетиленовой группировки  $2230 \text{ см}^{-1}$ . В амине II обнаружены незамещенная винильная группировка в сопряженном виде и алленовая группировка ( $1960 \text{ см}^{-1}$ ). В амине III обнаружен ряд полос поглощения ( $2920, 1700, 1610, 870 \text{ см}^{-1}$ ), который совпадает с данными Шуберта и др., полученными для бутатриена [2].

При гидрировании амина III получен 1-диметиламино-5-метилгексан (т. кип.  $158^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4210, т. пл. пикрата  $76^\circ$ ), константы которого совпали с литературными данными [3].

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков*, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 66.
2. *W. M. Schubert, T. H. Liddicost, W. A. Saaka*, J. Am. Chem. Soc. 74, 569 (1952).
3. *В. А. Вартанян, Ш. О. Баданян*, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 343 (1958).