

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

**ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳՐԱ**

Վ. Գ. Ազատյան (*խմբագրի տեղակալ*), Ա. Ա. Ալշուջյան, Հ. Գ. Բարայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (*պատ. խմբագիր*), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Չալիկյան, Ս. Ն. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան

*Խմբագրության ղարիչ՝ Ա. Ա. Իսվրյան*

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

*В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, В. М. Таранн, Г. Т. Татевосян (ответ. редактор), О. А. Чалтыкян*

Зав. редакцией: *А. А. Давтян*

*Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24*

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Կ. Ա. Կոստանյան, Է. Կ. Կարապետյան — Հալած ապակիների խտության մասին	253
Ա. Ն. Մամյան, Ա. Մ. Փեշիշյան — Կալիումի պերուլիֆատի թերմիկ բայքայման վրա $CU^{+}$ -իոնի ներգործության ուսումնասիրություն	257
Գ. Ա. Զուխաջյան, Ն. Ֆ. Նոսկովա, Վ. Գ. Պոդոլյակ — Արցախի ներքին պոլիմերացման ուսումնասիրումը պոտենցիոմետրիկ եղանակով	264

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Ա. Ա. Մարգարյան — Հազվագյուտ հողային ֆտորիդների հալելու մեթոդ ֆտորբրեյիլումական ապակիների հիդրոլիտիկ կայունությունը	270
---	-----

Օրգանական բիմիա

Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Մ. Հ. Իճեհիյան, Է. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան — 3,7-Չհաղեցած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ, V. 3,7-Չհաղեցած ամինների իզոմերացումը ենամինների	273
Վ. Վ. Դավթարյան, Է. Ն. Համբարձումյան — Հեբեթիզներ սինթեզ, XXII. Ամինային ֆունկցիայով դիթերոկարբամատներ	276
Հ. Ա. Հարոյան, Վ. Վ. Դարբինյան — 4-Հալոգենֆենոլբազային թթուների մի բանի ածանցյալների սինթեզ	283
Ա. Լ. Մեջրյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Մ. Թ. Գրիգորյան, Տ. Ռ. Հակոբյան, Ս. Ն. Հասարայան, Ն. Ե. Նակոբյան — Հետազոտություններ ալկոբոսիբենզոլային թթուների ածանցյալների սինթեզի բնագավառում: XXIII. Մի բանի 3-տեղակալված պ-ալկոբոսիպրոպիոֆենոններ	289
Ա. Գ. Թերզյան, Ա. Ռ. Միլրոյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան — Բազմակողմիկ միացությունների սինթեզ: X. 10-կետո-5,6,8,9,10,11,11a-օկտահիդրո-7H-ցիկլոհեպտա- (a)նալթթալին	296
Ս. Հ. Վարդանյան, Ֆ. Վ. Դանդոյան — Չհաղեցած միացությունների քիմիա: VII. a-Հալոգենալկիլթերերների և a-քլորէթիլթենզոլի միացումը 1,1,3,3-տետրամեթիլ-4-վինիլֆտալանին և ստացված-1,1,3,3-տետրամեթիլ-4-(2-քլոր-1-մեթ-օքսիպրոպիլաֆտալանի) մի բանի փոխարկումներ	301
Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Մուսախանյան — Չհաղեցած միացությունների քիմիա: VIII. 4-Վինիլ-1,1,3,3-տետրամեթիլֆտալանի մի բանի փոխարկումները	308
Հ. Ա. Հարոյան, Ռ. Գ. Մելիք-Ոհանջանյան — Մի բանի իմինալթերերի, ամիդինների, 4,6-դիօքսի- և 4,6-դիքլոր-2-(4-ալկոբոսիբենզիլ)պիրիմիդինների սինթեզ	314

Կարճ հաղորդումներ

Է. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Տ. Դանդոյան — a-Ալկոբոսիմեթիլ-7-քլոր-1,3-պենտենաթթուների սինթեզ և նրանց օքսիդացումը ջրածնի պերօքսիդով, բացառաթթվի միջավայրում	322
Մ. Հ. Վարդանյան, Ֆ. Վ. Դանդոյան — a-Գլուտեթիլթենզոլի, պ-մեթիլ-a-քլորէթիլթենզոլի և a,β-դիքլորտետրահիդրոֆուրանի միացում վինիլացետատին և ստացված քլորացետատների հիդրոլիզ: Մի բանի ալկենիդների սինթեզ	325

Խ ր ա ճ Ի կ ա

Վ. Գ. Ազատյան — Հալոգեն պարունակող դիենային միացությունների բնագավառում հետազոտությունների պրոբլեմներին և միջնակարգ գալոբոլում քիմիայի դասավանդման մեթոդիկային նվերված Համալուծիենական միջուկական կոնֆերանս	328
---	-----

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>К. А. Костянян, Э. К. Карапетян</i> — О плотности расплавленных стекол . . .	253
<i>А. Н. Мамян, А. М. Кешишян</i> — Исследование влияния $\text{Cu}^+$ -иона на термический распад персульфата калия . . . . .	257
<i>Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкава, В. Г. Подоляк</i> — Изучение реакции полимеризации ацетилена потенциометрическим методом . . . . .	264

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>А. А. Маргарян</i> — Гидролитическая устойчивость фторобериллатных стекол с добавками редкоземельных фторидов . . . . .	270
--	-----

## Органическая химия

<i>Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян</i> — Синтез и превращения $\beta,\gamma$ -непредельных аминов. V. Изомеризация $\beta,\gamma$ -непредельных аминов в енамины . . . . .	275
<i>В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян</i> — Синтез гербицидов. XXII. Дитнокарбаматы с аминной функцией . . . . .	278
<i>А. А. Ароян, В. В. Дарбинян</i> — Синтез некоторых производных эфиров 4-галлоидофеноксипропановых кислот . . . . .	283
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Т. Р. Акопян, С. Н. Асратян, Н. Е. Акопян</i> — Исследование в области синтеза производных <i>p</i> -алкоксибензойных кислот. XXIII. Некоторые $\beta$ -замещенные <i>p</i> -алкоксипропиофеноны . . . . .	289
<i>А. Г. Терзян, А. Р. Мкртчян, Г. Т. Татевосян</i> — Синтез многоядерных соединений. X. 10-Кето-5,6,8а,8,9,10,11,11а-октагидро-7Н-циклопента(а)нафталин . . . . .	296
<i>С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян</i> — Химия непредельных соединений. VII. Присоединение $\alpha$ -галлоидалкиловых эфиров и $\alpha$ -хлорэтилбензола к 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталану и некоторые превращения полученного 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\alpha$ -хлор- $\gamma$ -метоксипропилфталана) . . . . .	301
<i>С. А. Вартамян, Г. А. Мусаханян</i> — Химия непредельных соединений. VIII. Некоторые превращения 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана . . . . .	308
<i>А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджянян</i> — Синтез некоторых иминоэфиров, амидинов, 4,6-диокси- и 4,6-дихлор-2(4-алкоксибензил)пиримидинов . . . . .	314

## Краткие сообщения

<i>Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян</i> — Синтез $\alpha$ -алкоксиметил- $\gamma$ -хлор- $\gamma,\delta$ -пентеновых кислот и их окисление перекисью водорода в среде уксусной кислоты . . . . .	322
<i>С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян</i> — Присоединение $\alpha$ -хлорэтилбензола, <i>p</i> -метил- $\alpha$ -хлорэтилбензола и $\alpha,\beta$ -дихлортетрагидрофурана к винилацетату и гидрозиды полученных хлорацетатов. Синтез некоторых альдегидов . . . . .	325

## Х р о н и к а

<i>В. Д. Азатян</i> — Всесоюзная межвузовская конференция по проблемам исследований в области галогенсодержащих дневных соединений и по методике преподавания химии в средней школе . . . . .	328
---	-----

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.14+54—143+666.112.2

О ПЛОТНОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СТЕКОЛ

К. А. КОСТАНЫАН и Э. К. КАРАПЕТЯН

Измерена плотность некоторых свинцовых стекол в расплавленном состоянии методом удерживаемого шарика. Результаты представлены в виде таблиц, графиков. Обсуждается зависимость плотности от температуры, которая хорошо описывается уравнениями

$$d = \frac{d_0}{1 + 3\alpha t} \quad \text{и} \quad d = d'_0(1 - 3\alpha't).$$

Среди физических свойств расплавленных стекол плотность занимает важное место. Знание значений ее необходимо при решении ряда теоретических и практических вопросов при расчете кинематической вязкости, поверхностного натяжения, эквивалентной электропроводности, определении конвекционных потоков в стекловаренных печах и пр. Несмотря на это, плотность расплавленных стекол изучена очень мало. Отчасти это можно объяснить затруднениями, связанными с методикой ее измерения.

В литературе описано несколько методов измерения плотности расплавленных силикатов [1—3]. Метод измерения плотности в расплавленной соли [1] применим только при определенных температурах. В области высоких температур хлориды щелочных металлов признаны наиболее подходящими для этого метода, так как они очень мало взаимодействуют со стеклом и имеют близкую с ним температуру плавления (сильно испаряются). Метод гидростатического взвешивания дает хорошо воспроизводимые данные лишь при малых вязкостях (высоких температурах) [2]. В области высоких вязкостей точное взвешивание становится невозможным, отчего снижается точность определения плотности.

Относительно свободен от недостатков, присущих другим методам, описанный Шартсисом и Спинером [4] метод удерживаемого шарика, позволяющий измерять плотность в довольно широком температурном интервале (примерно до вязкостей в 5000 пуаз).

Наши измерения были выполнены методом удерживаемого шарика [4—6].

На рисунке 1 приведено сравнение наших результатов измерения плотности борного ангидрида с данными других исследователей [7].

Некоторый разброс данных следует объяснить, помимо неточности метода, также тем, что качество борного ангидрида, использованного разными исследователями, неодинаково. Пей Чин Ли с сотрудниками [7] показали, что выбор сырья для получения борного ангидрида

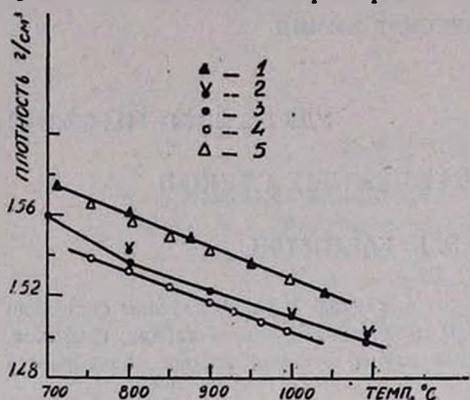


Рис. 1. Плотность  $B_2O_3$  в зависимости от температуры по данным разных исследователей: 1) Пей Чин Ли и сотр. [7]; 2) Маккензи [10]; 3) Шартсиса и сотр. [11]; 4) Костянян, Камалаян и Бежаниян [12]; 5) наши данные.

может заметно сказаться на величине плотности. Источником  $B_2O_3$  в наших исследованиях являлась химически чистая борная кислота. Дегидратация велась при  $1400^\circ C$ .

В таблице 1 приведены составы некоторых стекол наших опытов.

Температурная зависимость плотности в исследованном интервале температур хорошо описывается формулой:

$$d = \frac{d_0}{1 + 3\alpha t} \quad (1)$$

Значения  $d_0$  и  $\alpha$  для стекол таблицы 1, вычисленные по методу наименьших квад-

ратов, приведены в таблице 2. Расхождение экспериментальных данных с рассчитанными по формуле (1) равно в среднем  $0,16\%$ , что находится в пределах ошибки эксперимента. Величина  $\alpha$  (имеющая смысл коэффициента линейного расширения) меняется для исследованных стекол от  $135 \cdot 10^{-7}$  до  $1200 \cdot 10^{-7}$ , в то время как коэффициенты линейного расширения тех же стекол в твердом состоянии, рассчитанные по аддитивной формуле, меньше и меняются в пределах от  $60 \cdot 10^{-7}$  до  $120 \cdot 10^{-7}$ . Это различие видно также на рисунке 2, где показана температурная зависимость плотности для стекол 60 (а)

Таблица 1

Составы стекол (вес. %)

Стекла	О к и с л ы						
	$SiO_2$	$K_2O$	$Na_2O$	$B_2O_3$	BaO	ZnO	PbO
48	60	25	—	—	—	—	15
40 (d)	64,83	15,17	—	—	—	—	20
54 (a)	22,5	—	7,5	—	—	—	70
57	30	—	—	—	—	—	70
60 (a)	15	5	—	—	—	—	80
21	65	25	—	—	15	—	—
PBR-3	—	—	—	35,74	—	6,98	57,28

и PBR-3 в широком температурном интервале. Кривые имеют вытянутую S-образную форму, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными (см. например [5], „Справочник по производству стекла“, [8]).

В литературе [2, 8, 9] имеются данные о прямолинейной зависимости плотности расплавленных стекол от температуры

$$d = d'_0 (1 - 3\alpha't). \quad (2)$$

Значения  $d'_0$  и  $\alpha'$  для стекол таблицы 1 приведены в третьем и четвертом столбцах таблицы 2.

Расхождение экспериментальных данных с формулой (2) в среднем составляет 0,21%, что также лежит в пределах ошибки эксперимента. Расхождение с экспериментом, однако, больше, чем в случае применения формулы (1). Этого следовало ожидать, так как формула (2) является приближением формулы (1). Действительно, ввиду малости величины  $3\alpha't$ , по сравнению с единицей, выражение  $\frac{1}{1 + 3\alpha't}$  можно разложить в степенной ряд:

$$\frac{1}{1 + 3\alpha't} = 1 - 3\alpha't + 9\alpha'^2 t^2 - \dots$$

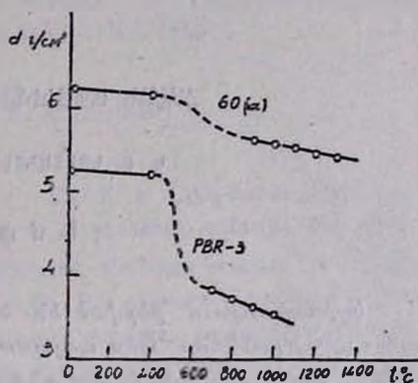


Рис. 2.

Таблица 2

Стекла	$d_0$	$\alpha \cdot 10^4$	$d'_0$	$\alpha' \cdot 10^4$
48	2,619	134	2,676	179,3
40 (d)	2,957	299,4	2,923	241
54 (a)	4,762	193,3	4,745	170
57	4,960	112,2	5,068	170,3
60 (a)	6,109	315,6	6,046	257,3
21	2,749	382	2,708	299,3
PBR-3	2,785	1197,5	4,612	808

Если отбросить в разложении все члены, начиная с третьего, то получим формулу (2). Для стекол с высоким коэффициентом линейного расширения погрешность при отбрасывании в разложении членов высших порядков увеличивается. Отсюда следует, что формула (2) для таких стекол должна давать большее расхождение с экспериментом, что и наблюдалось на практике. В то же время расхождение

экспериментальных данных с формулой (1) практически не зависит от величины линейного расширения стекла. Из этого следует, что формула (1) более точно описывает температурную зависимость плотности расплавленных стекол.

Ереванский научно-исследовательский  
институт химии

Поступило 28 II 1966

## ՀԱՍԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Ա. ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ և Է. Կ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Աշխատանքում բերված են հալված վիճակում մի քանի ապակիների (բաղադրությունները տես աղյուսակ 1) խտության չափման արդյունքները պահվող գնդի մեթոդով: Այդ մեթոդը հնարավորություն է տալիս ապակու խտությունը չափել ավելի բարձր ճշտությամբ և համեմատաբար ավելի լայն շերմաստիճանային ինտերվալում: Ցույց է տրված, որ հալած ապակիների խտության շերմաստիճանային կախումն արտահայտվում է (1) կամ (2) հավասարումներով (հաստատունների արժեքները՝ աղյուսակ 2):

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, Москва, 1956.
2. О. К. Ботвинкин, Физическая химия силикатов, Промстройиздат, Москва, 1955.
3. С. Н. Попель, О. А. Есип, ЖПХ, 29, 651 (1956).
4. L. Shartsis, S. Spinner, J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 176 (1951),
5. В. И. Перельман, Краткий справочник химика, Госхимиздат, Москва, 1963; Справочник по производству стекла, Гос. изд. лит. по строит., архит. и стройматериалам, Москва, 1963.
6. J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson, J. L. White, Trans. Faraday Soc., 52, 299 (1956).
7. Pei Ching Li, Anil C. Ghose, Goug-Jen Su. Phys. Chem. Glass, 1, 198 (1960).
8. К. А. Костянян, К. С. Саакян, О. К. Геокчян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 357 (1964).
9. В. Т. Маринина, Влияние сульфата натрия на поверхностные свойства стекла, Гизлегпром, Москва, 1940.
10. J. D. Mackenzie, Trans. Faraday Soc., 52, 1564 (1956).
11. L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, J. Amer. Ceram. Soc., 36, 35 (1953).
12. К. А. Костянян, С. А. Камалян, С. А. Бежанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 319 (1961).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ $\text{Cu}^+$ -ИОНА НА ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

А. Н. МАМЯН и А. М. КЕШИШЯН

В результате исследования влияния  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов на скорость термического распада  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -иона при  $t = 61,7^\circ\text{C}$  в условиях избытка аллилацетата обнаружено:  $\text{Cu}^{++}$ -ион практически не ускоряет,  $\text{Cu}^+$ -ион ускоряет, а  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ион замедляет реакцию термического распада  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Эта реакция в отсутствии и присутствии  $\text{Cu}^{++}$ -иона является реакцией первого порядка, независимо от наличия  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона. Однако, в присутствии  $\text{Cu}^+$ -иона и при отсутствии  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона реакция не подчиняется уравнению первого порядка. При наличии же  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона и иона  $\text{Cu}^+$  кинетические данные описываются уравнением первого порядка.

Исследование Аллена [1] показало, что  $\text{Cu}^{++}$ -ион, катализируя реакцию  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  с  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , не катализирует акт зарождения цепи, т. е. термический распад персульфата калия. Поскольку установлено каталитическое действие  $\text{CuI}$  на реакцию  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  с  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  [2], а также значительно большая степень каталитической активности  $\text{Cu}^+$ -иона по сравнению с  $\text{Cu}^{++}$ -ионом в отношении той же реакции [3], то для выявления различия в механизме каталитического действия  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{++}$ -ионов представляет определенный интерес изучение действия  $\text{Cu}^+$ -иона на термический распад персульфата калия.

Поскольку аллилацетат с высокой эффективностью поглощает радикалы, то, проводя распад в условиях избытка аллилацетата, можно, в основном, исключить реакции радикалов как с растворителем, так и с реагентами, т. е. предотвратить развитие цепи и обособить акт распада. Поэтому, имея целью исследование действия  $\text{Cu}^+$ -иона именно на акт распада персульфата калия, следует обеспечить в системе избыток аллилацетата.

С целью дифференциации участия в распаде  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона целесообразно исследовать распад в отсутствии этого иона и в его присутствии. Для исследования вопроса в указанном аспекте следует провести кинетические исследования распада в условиях избытка аллилацетата сначала при отсутствии ионов металлов и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона, а затем при избытке аллилацетата и в отсутствии  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -иона исследовать

действие  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{++}$ -ионов на указанный распад, далее провести аналогичные исследования при наличии  $\text{Cu}_2\text{O}_4^-$ -иона.

### Экспериментальная часть

Персульфат калия очищен перекристаллизацией до содержания 99,63%. Оксалат натрия, препарат Кальбаума ч. д. а. Медный купорос х. ч. реактив. Иодистая медь нами получалась перед каждым опытом из х. ч. иодистого калия и х. ч. медного купороса [4]. Аллилацетат синтезировали из аллилового спирта и ангидрида уксусной кислоты [5]. Отобрана фракция 99—100°C,  $n_D^{20} = 1,4049$ . Все растворы приготовлены на бидистиллате. Обе операции перегонки для получения бидистиллата проводились в системах из пирексового стекла.

Схема реактора из пирексового стекла представлена на рис. 1. В резервуар А наливался раствор  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , [0,008 моль/л, 100 см<sup>3</sup>].

В резервуар В — раствор  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (0,008 моль/л, 100 см<sup>3</sup>). Через кран 1 в реактор поступал очищенный [6]  $\text{N}_2$  и через двухходовой кран 2 шел на выхлоп. В течение 20 минут после погружения в термостат система термостатировалась и одновременно шла продувка  $\text{N}_2$  со скоростью около 5 л/ч. Затем резервуар В поворачивался на шлифе, и его содержимое переливалось в резервуар А. Предварительная продувка и дальнейший барботаж  $\text{N}_2$  через реакцию обеспечивал инертную среду. При отборе пробы кран 1 закрывали, и двухходовой

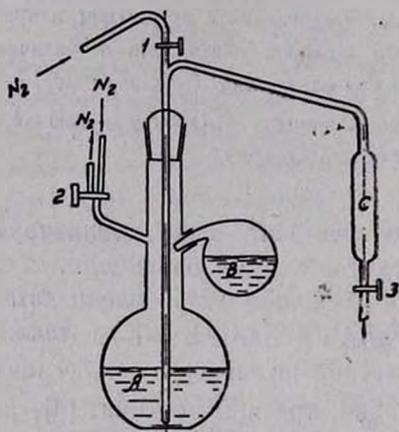


Рис. 1.

кран 2 устанавливали на прием  $\text{N}_2$ . Под давлением  $\text{N}_2$  реакционная смесь из А выдавливалась в градуированную емкость С. Проба объема 10 см<sup>3</sup> отбиралась через кран 3.

В пробе йодометрически в щелочной среде определялся персульфат [7] микробюреткой. При исследовании катализированного  $\text{CuI}$  распада растворы готовились на фильтрате от насыщенного раствора  $\text{CuI}$ . Наши предыдущие исследования проведены при  $t=50^\circ\text{C}$ , однако предварительные опыты по исследованию некатализированного и катализированного распада при избытке аллилацетата дали очень небольшие скорости реакции и поэтому для повышения точности исследования и с целью сравнения провели опыты при  $61,7^\circ\text{C}$  (температура опытов Аллена).

## Результаты экспериментов

Результаты исследования термического распада  $S_2O_8^{2-}$ -иона при  $[Na_2C_2O_4] = 0$ ;  $[K_2S_2O_8] = 0,004$ ;  $[CH_2 = CHCH_2OOCCH_3] = 0,230$ ;  $[KHSO_4] = 0,005$  моль/л и при  $t = 61,7^\circ C$  приведены в таблице 1.

Таблица 1

Время в мин.	$[Cu^{II}] = 0, [CuSO_4] = 0$		$[Cu^{II}] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л $[CuSO_4] = 0$		$[Cu^{II}] = 0$ $[CuSO_4] = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л	
	Расход $Na_2S_2O_3$ V в мл	$K \cdot 10^4$ мин $^{-1}$	Расход $Na_2S_2O_3$ V в мл	$K \cdot 10^4$ мин $^{-1}$	Расход $Na_2S_2O_3$ V в мл	$K \cdot 10^4$ мин $^{-1}$
0	0,79	—	0,78	—	0,79	—
30	0,77	8,55	0,72	26,79	0,76	12,94
90	0,72	10,48	0,64	23,39	0,74	7,38
180	0,67	9,30	0,58	16,73	0,64	11,88
270	0,61	9,55	0,49	17,16	0,58	11,40
360	0,55	10,06	0,40	18,56	0,51	12,16
480	0,46	11,04	0,31	18,83	0,44	11,94

Результаты остальных аналогичных опытов по проверке воспроизводимости данных приведены на рисунке 2. Из полученных данных следует, что при  $[C_2O_4^{2-}] = 0$   $Cu^{+}$ -ион ускоряет, тогда как  $Cu^{++}$ -ион практически не оказывает действия на скорость распада. Кинетические данные, за исключением  $[Cu^{+}] = 1,05 \cdot 10^{-6}$  моль/л, описываются кинетическим уравнением первого порядка.

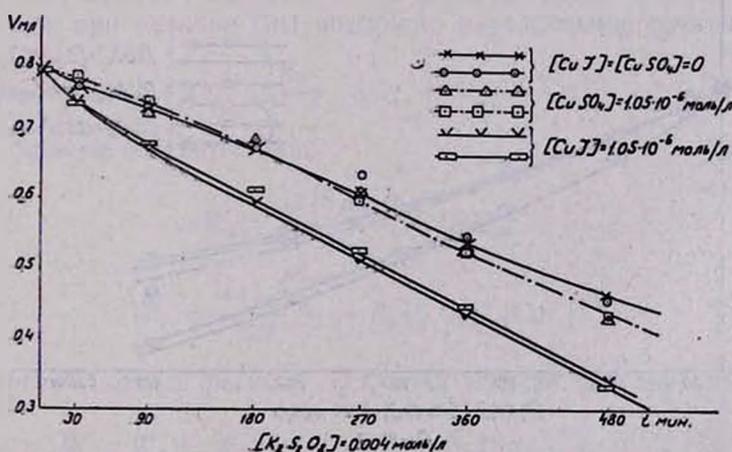


Рис. 2.

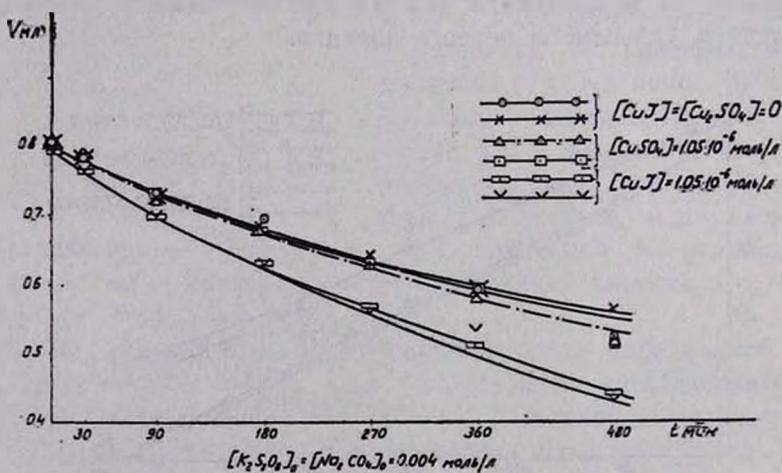
Результаты исследования термического распада  $S_2O_8^{2-}$ -иона при  $[C_2O_4^{2-}] = 0,004$ ;  $[K_2S_2O_8] = 0,004$ ;  $[CH_2 = CHCH_2OOCCH_3] = 0,230$  и  $[KHSO_4] = 0,005$  моль/л и при  $t = 61,7^\circ C$  приведены в таблице 2.

Результаты остальных аналогичных опытов по проверке воспроизводимости данных приведены на рисунке 3. Из полученных данных следует, что  $C_2O_4^{2-}$ -ион замедляет реакцию термического распада  $S_2O_8^{2-}$ -иона; далее, как при отсутствии, так и в присутствии  $C_2O_4^{2-}$ -иона  $Cu^+$ -ион ускоряет, а  $Cu^{++}$ -ион практически не действует на скорость

Таблица 2

Время в мин.	$[CuJ]=[CuSO_4]=0$		$[CuJ]=1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л $[CuSO_4]=0$		$[CuSO_4]=1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л $[CuJ]=0$	
	Расход $Na_2S_2O_3$ V в мл	$K \cdot 10^4$ мин <sup>-1</sup>	Расход $Na_2S_2O_3$ V в мл	$K \cdot 10^4$ мин <sup>-1</sup>	Расход $Na_2S_2O_3$ V в мл	$K \cdot 10^4$ мин <sup>-1</sup>
0	0,80	—	0,79	—	0,79	—
30	0,78	8,62	0,76	12,93	0,77	8,55
90	0,74	8,87	0,71	12,04	0,74	7,38
180	0,69	8,39	0,63	12,78	0,68	8,46
270	0,63	8,84	0,57	12,04	0,62	8,94
360	0,59	8,47	0,51	12,16	0,58	8,59
480	0,53	8,31	0,41	11,94	0,51	8,93

распада  $S_2O_8^{2-}$ -иона. Кинетические данные при наличии  $C_2O_4^{2-}$ -иона при всех условиях исследования описываются кинетическим уравнением первого порядка.



$[K_2S_2O_8]_0 = [Na_2CO_3]_0 = 0,004$  моль/л

Рис. 3

Рис. 3.

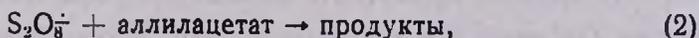
В таблице 3 приведены обобщенные результаты при постоянной концентрации аллилацетата 0,230 м/л.

Таблица 3

[CuI] моль/л	[CuSO <sub>4</sub> ] моль/л	[Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] моль/л	N оп.	K · 10 <sup>4</sup> мин <sup>-1</sup>
0	0	0	1	9,83
			2	10,85
			3	10,15
0	1,05 · 10 <sup>-6</sup>	0	1	11,28
			2	10,48
			3	11,45
0	0	0,004	1	8,58
			2	8,51
			3	8,92
1,05 · 10 <sup>-6</sup>	0	0,004	1	12,33
			2	12,76
			3	12,27
0	1,05 · 10 <sup>-6</sup>	0,004	1	8,48
			2	8,65
			3	8,35

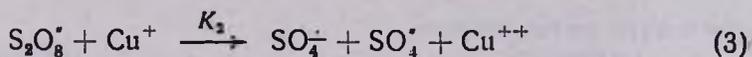
## Обсуждение результатов

Поскольку некатализованный распад должен идти по схеме:



соответствие кинетических данных уравнению первого порядка говорит о том, что наиболее замедленной является реакция (1).

Так как при наличии CuI возможно параллельное протекание



реакции, причем соответственно:

$$W_1 = \frac{d[S_2O_8^{\cdot-}]}{dt} K_1 [S_2O_8^{\cdot-}]$$

$$W_2 = \frac{d[S_2O_8^{\cdot-}]}{dt} = K_2 [S_2O_8^{\cdot-}]^n [Cu^+]^m,$$

то суммарная скорость расхода S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>·-</sup>-иона должна быть равна:

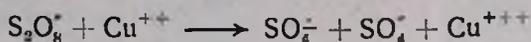
$$W = W_1 + W_2 = K_1 [S_2O_8^{\cdot-}] + K_2 [S_2O_8^{\cdot-}]^n [Cu^+]^m,$$

т. е.

$$W = K_1 [P_0 - X] + K_2 [P_0 - X]^n [M_0 - Y]^m,$$

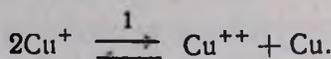
где P<sub>0</sub> и M<sub>0</sub> — соответственно исходные концентрации персульфат и Cu<sup>+</sup>-ионов. Следовательно, при наличии CuI кинетические данные

описывались бы уравнением первого порядка только в том случае, если скорость (3) была бы пренебрежимо мала по отношению к скорости (1) или же в том случае, если бы  $[Cu^+] = const$  и  $n = 1$ . То обстоятельство, что опытные данные в присутствии  $Cu^+$ -иона не подчиняются уравнению первого порядка (см. табл. 1), говорит о том, что скорости (1) и (3) соизмеримы и что  $[Cu^+] \neq const$ . Поскольку, согласно экспериментальным данным, скорость распада  $S_2O_8^{2-}$  не зависит от присутствия или отсутствия  $Cu^{++}$ -иона, и реакция первого порядка, то, по-видимому, скорость реакции



весьма незначительна.

Замедляющее действие  $C_2O_4^{2-}$ -иона на реакцию распада  $S_2O_8^{2-}$ -иона в присутствии избытка аллилацетата и при отсутствии  $Cu^+$  и  $Cu^{++}$ -ионов следует объяснить изменением рН среды. При наличии  $Cu^+$ , кроме этого, имеет место дисмутация:



В результате комплексообразования с  $C_2O_4^{2-}$  [8] происходит уменьшение равновесной концентрации  $Cu^+$ -иона и, следовательно, ослабевает его влияние на скорость распада  $S_2O_8^{2-}$ ; при этом, однако, концентрация  $Cu^+$ -иона почти постоянна, чем, по-видимому, и объясняется первый порядок реакции. Замедление же реакции распада при наличии  $Cu^{++}$ -иона под действием  $C_2O_4^{2-}$ -иона, вероятно, также обусловлено изменением рН среды.

Ереванский государственный  
университет

Поступило 19 IV 1966

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏԻ ԹԵՐՄԻԿ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՎՐԱ  
 $Cu^+$  - ԻՈՆԻ ՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Ն. ՄԱՄՅԱՆ և Ա. Մ. ՔԵՇԻՇՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ինքնու միջավայրում ( $N_2$ ) և ալիլացետատի ալիլցուկի պարամաններում հետազոտված է  $Cu^+$ ,  $Cu^{++}$  և  $C_2O_4^{2-}$  իոնների ազդեցությունը  $S_2O_8^{2-}$ -իոնի թերմիկ քայքայման արագության վրա: Ըստ հետազոտության արդյունքների ալիլացետատի ալիլցուկի պարամաններում և  $C_2O_4^{2-}$ -իոնի բացակայության դեպքում  $Cu^+$ -իոնը մեծացնում է, իսկ  $Cu^{++}$ -իոնը գործնականորեն չի ազդում

$S_2O_8^{2-}$ -իոնի թերմիկ քայքայման արագութիւնն վրա:  $C_2O_4^{2-}$ -իոնը դանդաղեցնում է թերմիկ քայքայումը. նրա առկայութեամբ դարձյալ  $Cu^{+}$ -իոնը մեծանում է, իսկ  $Cu^{++}$ -իոնը գործնականորեն չի փոփոխում  $S_2O_8^{2-}$ -իոնի թերմիկ քայքայման արագութիւնը: Տրված է դիտված արդյունքների որակական մեկնարանութիւնը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. L. Allen, J. Am. Chem. Soc., 83, 4352 (1961).
2. О. А. Чалтыкян, А. Н. Мамян, Р. В. Мовсесян, Науч. тр. Ер. госунта. Серия хим. наук, 60, 134 (1957).
3. А. Н. Мамян, Арм. хим. ж., 19, 319 (1966).
4. G. Rao, J. Ramanjanyulu, V. Rao, Proc. Nat. Inst. Sci. India 11, 331 (1945), 12, 277 (1946).
5. Синтезы органических препаратов, ИЛ, Москва, том 3, 1952, стр. 121.
6. Препаративная органическая химия, Гос. науч. тех. изд. хим. лит. Москва, 1959, стр. 167.
7. Н. М. Кольтгоф, Р. Бельгер, В. А. Стенгер, Дж. Мацуяма, Объемный анализ, Гос. науч. тех. изд. хим. лит., Москва, 1961, т. III, стр. 343.
8. Е. А. Ужие, А. Н. Левин, ЖФХ, 27, 1397 (1953).

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Н. Ф. НОСКОВА и В. Г. ПОДОЛЯК

В проточной по ацетилену системе с помощью потенциометрического метода изучалось влияние температуры (от  $+60$  до  $-60^\circ$ ) и соотношения компонентов катализатора  $(\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3:\text{TiCl}_4$  от 1:1 до 10:1) на процесс стереоспецифической полимеризации ацетилена.

Ранее, на примере полимеризации этилена, пропилена и ацетилена на катализаторе Циглера нами была показана возможность измерения потенциала платинового электрода, применяемого как индикаторный [1]. Результаты измерений позволили объяснить ряд особенностей реакции стереоспецифической полимеризации непредельных соединений, найти корреляцию между потенциалом индикаторного электрода и активностью катализатора.

В настоящем сообщении представлены результаты, полученные при изучении влияния температуры и соотношения компонентов катализатора на процесс полимеризации ацетилена.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Очистка ацетилена и растворителя (хлорбензол), установка и методика проведения эксперимента описаны в предыдущем сообщении [1].

В качестве катализатора использовали четыреххлористый титан и триизобутилалюминий. Полимеризацию вели в проточной по ацетилену установке. Количество введенного четыреххлористого титана во всех опытах постоянное — 0,84 ммоль. При изменении соотношения компонентов в катализаторе варьировали количество триизобутилалюминия.

На рисунке 1 показана зависимость выхода полиацетилена от температуры (кривая 1) и соотношения компонентов катализатора (II и III). Выход полимера при отношении  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3:\text{TiCl}_4 = 6$  резко растет при снижении температуры реакции от  $+60^\circ$  до  $+20^\circ$ , а затем до  $-60^\circ$  повышается незначительно. С увеличением соотношения  $\text{Al/Ti}$  при  $20^\circ$  (II) выход возрастает с 1 г/г  $\text{TiCl}_4$  при  $\text{Al/Ti} = 1$  до 8 г/г  $\text{TiCl}_4$  при  $\text{Al/Ti} = 4$  и далее до проверенного соотношения 10 повышается до 8,9 г/г  $\text{TiCl}_4$ . При  $0^\circ$  (III) выход полиацетилена растет вплоть до  $\text{Al/Ti} = 10$ .

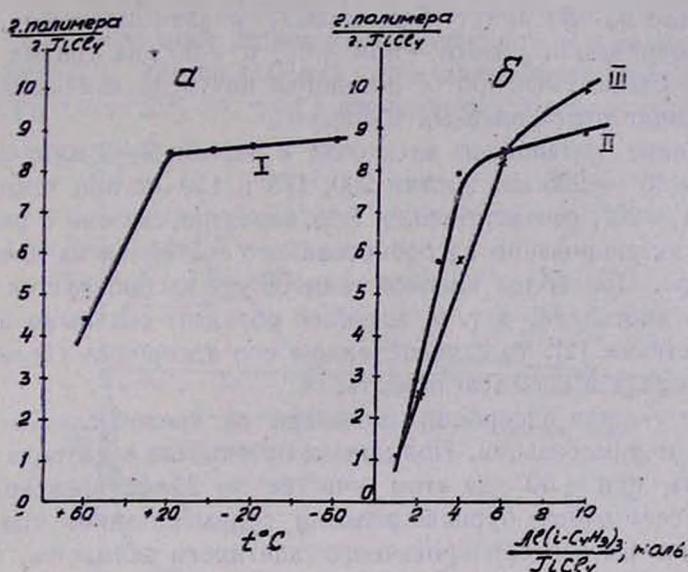


Рис. 1. Выход полиацетилена в зависимости от температуры опыта (а) и соотношения компонентов катализатора (б). Условия: время реакции — 50 мин; растворитель — хлорбензол; скорость  $C_2H_2$  — 40 мл/мин. I —  $Al(изо-C_4H_9)_3, TiCl_4 = 6$ , II —  $t = +20^\circ$ , III —  $t = 0^\circ$ .

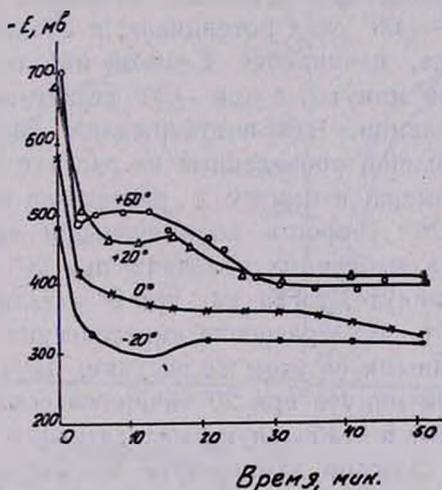


Рис. 2. Влияние температуры на ход потенциальных кривых при соотношении  $Al/Ti = 6$ .

На рисунке 2 приведены кривые изменения потенциала индикаторного электрода по ходу процесса полимеризации при различных температурах. В первые минуты подачи ацетилена в реактор потенциал электрода резко снижается. Наблюдаемый спад потенциала, по нашему мнению, связан с адсорбцией ацетилена на катализаторе. В

последующие 25—30 минут ход кривых, в зависимости от температуры полимеризации, разный — при  $+60^\circ$  и  $+20^\circ$ , на кривых имеются небольшие максимумы, при  $0^\circ$  потенциал почти не изменяется, а при  $-20^\circ$  проходит через плавный минимум.

Смещение потенциала электрода в первые 2—3 минуты составляет при  $+60^\circ$   $-225$  мв, против 200, 175 и 150 мв при температурах  $+20^\circ$ ,  $0^\circ$  и  $-20^\circ$ , соответственно. Это, вероятно, связано с разным количеством активированно адсорбированного ацетилена на поверхности катализатора. При более высокой температуре адсорбируется большее количество ацетилена, а т. к. ацетилен обладает сильными акцепторными свойствами [2], то с увеличением его адсорбции увеличивается спад потенциала в анодную область.

После участка адсорбции мономера на кривой следует участок собственно полимеризации. Повышение потенциала электрода в катодную область при  $+60^\circ$  на этом участке на 25 мв происходит, возможно, за счет очень бурной реакции полимеризации, при которой значительная часть адсорбированного ацетилена снимается. Дальнейшее снижение потенциала, как это будет показано ниже, связано с быстрой дезактивацией катализатора.

При  $+20^\circ$  на кривой имеется небольшой максимум (5—10 мв), которому соответствует медленная дезактивация катализатора. Чем ниже температура реакции, тем меньше спад потенциала и, следовательно, медленнее происходит „гибель“ активных центров катализатора. Так, если при  $+60^\circ$  спад потенциала, а следовательно и дезактивация катализатора, начинаются с 10-ой минуты, то при  $+20^\circ$  с 15-ой, при  $0^\circ$  с 30-ой минуты, а при  $-20^\circ$  дезактивация не наступает и к 50-ой минуте реакции. Это подтверждают кинетические кривые полимеризации ацетилена, приведенные на рисунке 3. На оси ординат отложен выход полимера в минуту в расчете на г  $\text{TiCl}_4$ . Как видно из рисунка 3, при  $20^\circ$  скорость полимеризации выше, чем при  $0^\circ$ , однако катализатор в выбранных условиях при  $20^\circ$  полностью дезактивируется к 50-ой минуте, тогда как при  $0^\circ$  катализатор может „работать“ до 120 минут. Из сравнения кинетических кривых с потенциальными, помещенными на этом же рисунке, также можно сказать, что к тридцать пятой минуте при  $20^\circ$  и шестидесятой минуте при  $0^\circ$  катализатор переходит в стабильную, малоактивную форму.

Следовательно, каждой температуре при определенном соотношении компонентов катализатора и постоянной скорости потока ацетилена соответствует определенный потенциал индикаторного электрода. Снижение потенциала в анодную сторону свидетельствует о нарушении в системе, о дезактивации катализатора.

ЭДС индикаторного электрода в системе  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  составляет соответственно  $+350$  мв и  $+30$  мв. Но после смещения компонентов в соотношении 1:1 ЭДС при  $+20$  становится  $+60$  мв. Зависимость исходных потенциалов в системе  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  от соотношения компонентов и температуры показана на рисунке 4. При

соотношении  $Al/Ti = 6$  (кривая 1) с повышением температуры от  $-60^\circ$  до  $+20^\circ$  исходные потенциалы возрастают в катодную сторону прямолинейно (с 300 до 600 мВ), при дальнейшем же повышении температуры (от  $+20^\circ$  до  $+60^\circ$ ) увеличиваются незначительно.

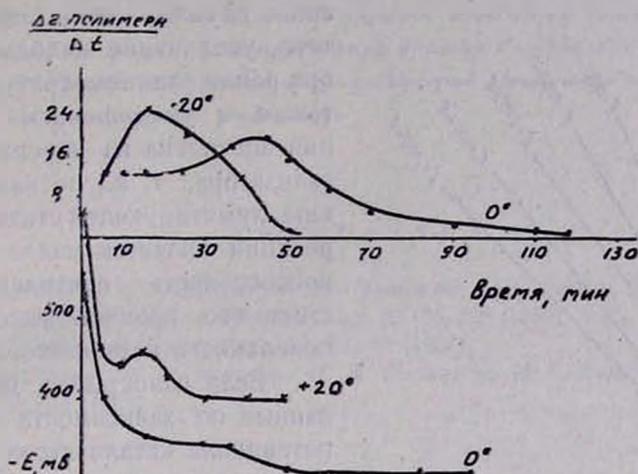


Рис. 3. Кинетические и потенциальные кривые полимеризации ацетилена при  $Al/Ti = 6$ .

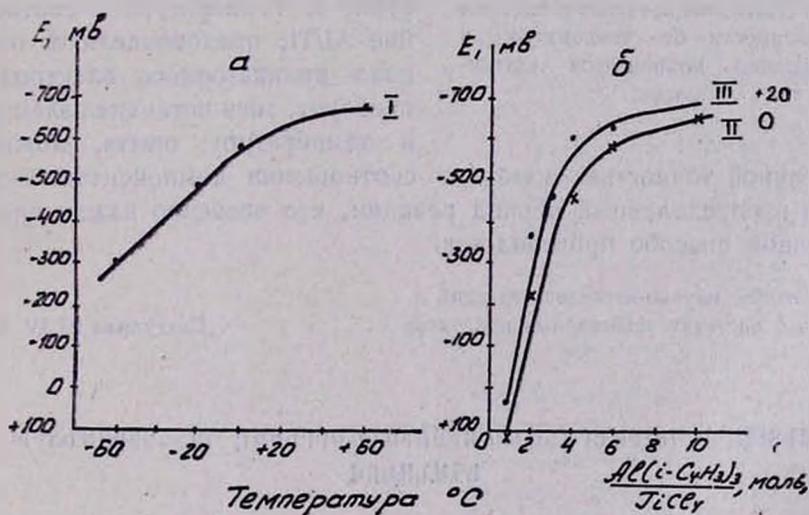


Рис. 4. Зависимость исходного потенциала катализатора от температуры реакции (а) и соотношения компонентов катализатора (б).  
I —  $Al/Ti = 6$ , II —  $t = +20^\circ$ , III —  $t = 0^\circ$ .

Такая же зависимость прослеживается и при варьировании соотношений компонентов катализатора при одной температуре (кривые II и III) — с увеличением соотношения увеличивается катодный потенциал. Можно предположить, что чем ниже температура, тем медленнее происходит восстановление триизобутилалюминием, и, следова-

тельно, в смеси  $TiCl_4$  и  $Al(изо-C_4H_9)_3$  при разных температурах, но одинаковом соотношении  $Al/Ti$  содержится разное количество восстановленных форм титана. Медленное восстановление  $TiCl_4$  триизобутилалюминием при низких температурах обеспечивает длительность

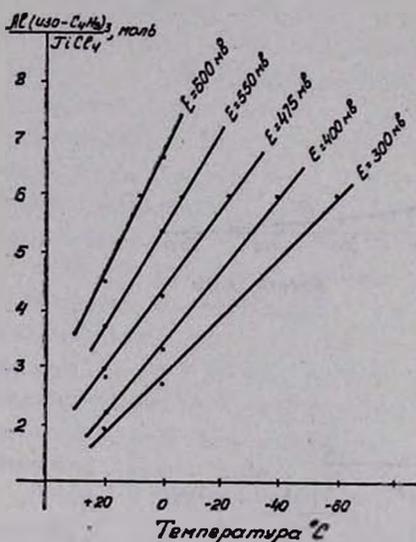


Рис. 5. Изменение потенциала системы в зависимости от температуры и соотношения компонентов катализатора.

срока службы катализатора. Кроме того, увеличение выхода полимера при понижении температуры связано также с уменьшением хемосорбции ацетилена на поверхности катализатора, т. к., по нашему мнению, лимитирующей стадией данной реакции является малая реакционная способность ацетилена вследствие его прочной адсорбции на поверхности катализатора.

Если сопоставить полученные данные по зависимости исходного потенциала катализатора от температуры и отношения компонентов катализатора, то получим семейство прямых, изображенных на рисунке 5. Температура и соотношение  $Al/Ti$ , предопределяют потенциал индикаторного электрода и, наоборот, зная потенциал электрода и температуру опыта, можно с

достаточной точностью сказать о соотношении компонентов катализатора в определенный период реакции, что особенно важно при непрерывном способе производства.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 25 IV 1966

## ԱՅՅՏԻԼԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՊՈՏԵՆՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Գ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ, Ն. Փ. ՆՈՍԿՈՎԱ Լ Կ. Գ. ՊՈԴՈԼՅԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պոտենցիոմետրիկ եղանակով քլորաենզոլի միջավայրում ուսումնասիրվել է շերմաստիճանի ( $-80$ -ից  $+80^\circ$ ) և կատալիզատորի կոմպոնենտների հարաբերության  $[Al(իզո-C_4H_9)_3 : TiCl_4 = 1 : 1 - 10 : 1]$  ազդեցությունը ացետիլենի ստերեոսպեցիֆիկ պոլիմերացման վրա: Ջերմաստիճանի նվազմանը զուգընթաց  $+80$ -ից մինչև  $+20^\circ$ , կատալիզատորի կոմպոնենտների հաստա-

տուն հարարերութիւն դեպքում, պոլիմերի ելքը խիստ աճում է, այնուհետև շերմաստիճանի հետագա նվազումից մինչև  $-80^{\circ}$  աճում է աննշան: Պոլիմերի ելքը անընդհատ աճում է նաև Al/Tl հարաբերութիւն աճից 1:1-ից մինչև 10:1:

Փորձերը ցույց են տալիս, որ պոտենցիոմետրիկ մեթոդի կիրառումը ացետիլենի պոլիմերացման ուսումնասիրման ժամանակ հնարավորութիւն է տալիս զադաիրար կաղմել կատալիզատորի վիճակի մասին անմիջապես փորձի ընթացքում: Սիստեմում կատարվող ցանկացած խախտումները ճիշտ հալտածվում են պոտենցիալի չափումով:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Ф. Носкова, В. Г. Подоляк, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж. 20, 173 (1967).
2. Т. С. Р. Mignolet, Discuss. Faraday Soc., 8, 105, 326 (1950); Bull. Soc. Chim. Belg., 64, 126 (1955); J. Chim. Phys. 54, 19, 53 (1957).
3. Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 733 (1966).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.213+546.45+546.65

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФТОРОБЕРИЛЛАТНЫХ СТЕКОЛ С ДОБАВКАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ

А. А. МАРГАРЯН

Показано, что введение редкоземельных фторидов в состав фторобериллатных стекол вызывает заметное повышение их химической устойчивости.

Фторобериллатные кроны являются ослабленными моделями силикатных стекол. Основной стеклообразующий компонент — фтористый бериллий — обладает высокой гигроскопичностью.

Практическое применение фторобериллатных стекол в оптике требует от них значительной устойчивости к атмосферной влаге и к воде. В литературе приводятся данные о растворимости стеклообразных фторобериллатов щелочных металлов в воде [1], о растворимости кристаллических фторобериллатов лития и натрия [2]; Линнеллом [3] определена скорость растворения фтористого бериллия в воде и спирте при 25°C. Исследована кинетика растворения некоторых щелочных фторобериллатных стекол в воде и обнаружен недиффузионный характер растворения стекол [4].

Для наших исследований были выбраны стекла, состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1

№ №	Составы в мол. %				
	BeF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>
1	35	20	20	15	10
2	34	24	20	15	7

Химическая устойчивость стекол определялась зерновым методом по потере веса. Величина испытываемых зерен находилась в пределах 0,60—0,90 мм. Для испытания во всех опытах брали один грамм стекла. Исследуемые стекла кипятили в стеклянных колбах с обратными холодильниками на водяной бане. Максимальная относительная ошибка между опытами составляла 5%; допустимая ошибка — до 10%.

На рисунке 1 приводится кривая зависимости потери веса стекла № 1 от объема растворителя при длительности кипячения один час. Как видно, с увеличением объема до 350 мл увеличиваются и потери в весе стекла или потери веса одного грамма порошка. Только начиная с объема 350 мл и дальше растворимость приобретает постоянные значения. Для всех наших дальнейших исследований на один грамм порошка бралось 400 мл воды. Аналогичная зависимость потери веса — объем растворителя были получены и для многобериллиевых — щелочных стекол.



Рис. 1. Зависимость химической устойчивости стекла № 1 от количества растворителя (вода).

В литературе [5] отмечается, что химическую устойчивость фторобериллатных стекол повышают фториды лантана, церия и тория. Однако, количественных данных не приводится. Нами была определена химическая устойчивость к воде исходных стекол № 1 и № 2 с добавками редкоземельных фторидов цериевой группы. Редкоземельные фториды вводили в количестве 1, 3, 5, а в некоторых случаях до 7 мол. % сверх 100.

Химическая устойчивость по отношению к дистиллированной воде определялась для 1 г стекла в 50 и 400 мл воды. Результаты представлены на диаграмме рисунка 2. Из рисунка видно, что растворимость навески в один грамм в объеме 50 мл для всех исследуемых стекол одинакова. Иной характер разрушения у таких же навесок этих стекол в объеме 400 мл. Здесь обнаруживается повышение химической стойкости фторобериллатных стекол с внесением в их состав редкоземельных фторидов. Постоянство химической стойкости для малого объема (50 мл) воды связано с явлением ингибции. Для фторобериллатных стекол это впервые было обнаружено нами [6].

Для выяснения влияния редкоземельных фторидов на химическую устойчивость фторобериллатных стекол (№ 1 и № 2) были выбраны оптимальные условия — 400 мл воды и одночасовая экспозиция. На рисунках 3 и 4 приводятся кривые зависимости потери веса стекол от количества в их составе редкоземельных фторидов.

По мере увеличения содержания редкоземельных фторидов химическая устойчивость увеличивается. Даже введение 1 мол. % редкоземельных фторидов вызывает повышение химической устойчивости стекол. Нам удалось ввести в состав фторобериллатных стекол до 5 мол. %  $\text{CeF}_4$ ,  $\text{NdF}_3$  и  $\text{Pr}_2\text{F}_7$  и до 7 мол. %  $\text{LaF}_3$  сверх 100. При большем содержании редкоземельных фторидов наблюдается кристаллизация стекла.

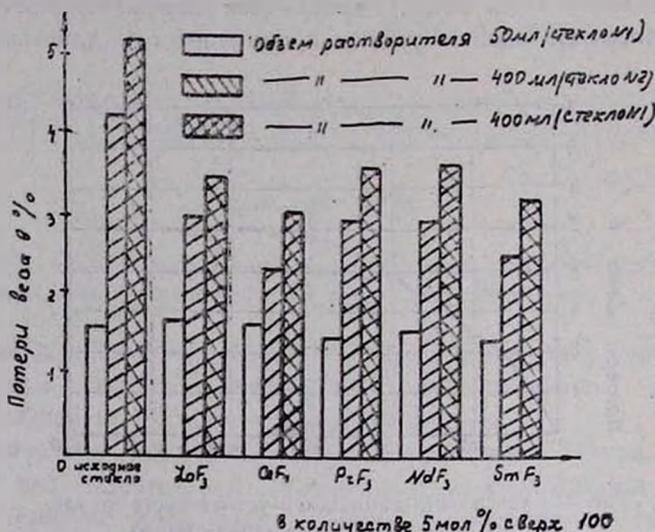


Рис. 2. Диаграмма химической устойчивости фторобериллатных стекол с добавками редкоземельных фторидов.

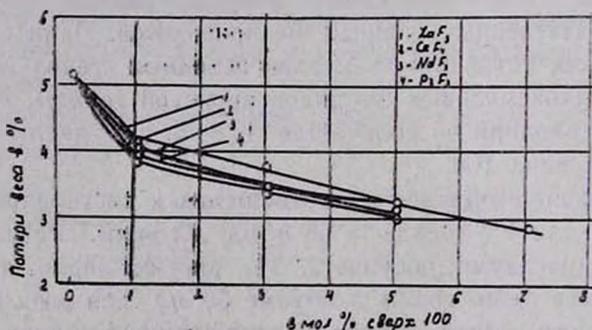


Рис. 3. Химическая устойчивость стекла № 1 с добавками редкоземельных фторидов.

Стекла № 1 и № 2, в которых добавки редкоземельных фторидов были произведены взамен  $\text{BaF}_2$ , а не сверх 100%, обладают повышенной устойчивостью к воде. В последнем случае значения потери веса близки к значениям, приведенным на рисунках 3 и 4. Было замечено, что зерна исходных стекол № 1 и № 2 после кипячения в воде приобретают сильно матированную поверхность.

Стекла с добавками редкоземельных фторидов, по сравнению с исходными, после кипячения остаются блестящими, а в некоторых

случаях (в случае черия) слабо матированными, опалесцирующими. Чем больше в стеклах содержание редкоземельных фторидов, тем стекла остаются более прозрачными. Визуальные наблюдения проводили под микроскопом МБИ-1. Таким образом, в результате проведенных экспериментов были получены сравнительно устойчивые к воде фторобериллатные стекла с добавками редкоземельных фторидов цериевой группы.

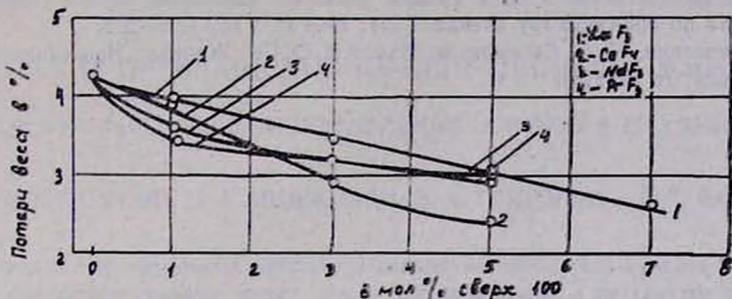


Рис. 4. Химическая устойчивость стекла № 2 от добавок редкоземельных фторидов.

Редкоземельные фториды не только повышают химическую устойчивость фторобериллатных стекол, но и вызывают люминесценцию этих стекол, что позволяет получить новые люминесцирующие материалы в оптике.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета,  
кафедра технологии стекла

Поступило 20 V 1966

ՀԱԶՎԱԴՅՈՒՏ ՀՈՂԱՅԻՆ ՖՏՈՐԻԴՆԵՐԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐՈՎ ՖՏՈՐԲԵՐԻԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԼԻՏԻԿ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԽՍԻՆՅԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ֆտորբերիլիումական ապակիները սիլիկատային ապակիների թուլացրած մոդելներ են հանդիսանում: Ապակի վիճակ գոյացնող կոմպոնենտի՝ բերիլիումի ֆտորիդի հիդրոլիտիկ կայունությունը ցածր է: Այնինչ ֆտորբերիլիումական ապակիների հիդրոլիտիկ կայունության բարձրացման հարցը օպտիկայի բնագավառում գործնական նշանակություն ունի:

Ֆտորբերիլիումական ապակիների մեջ հազվագյուտ հողային ֆտորիդներ մտցնելը զգալի չափով բարձրացնում է նրանց հիդրոլիտիկ կայունությունը (նկ. 3 և նկ. 4):

Կատարված փորձերի հետևանքով ստացված են ցերիումի խմբի հազվագյուտ հողերի հավելուրդներով ջրի նկատմամբ կայուն ֆտորբերիլիումական ապակիներ:

## ЛИТЕРАТУРА

1. *I. Minory*, J. Ceram. Assoc. of Japan (Jogyo Kuokai shi) 62, № 691, 38 (1954).
2. *А. В. Новоселова*, *Ю. П. Симонова*, *Е. И. Ярембаш*, ЖОХ, 26, 1244 (1952); *О. И. Воробьева*, *А. В. Новоселова*, ЖОХ, 18, 567 (1948); *А. В. Новоселова*, ЖОХ, 4, 1206 (1934).
3. *R. H. Linnell*, *H. M. Haendler*, J. Phys. Coll. Chem., 52, 819 (1948).
4. *Н. И. Гребенщикова*, *Г. Т. Петровский*, ЖПХ, 36, 1199 (1963).
5. *J. Kosik*, *D. Kostkova*, Veda a Vyzkum prumysly Sklarskem, № 6, 7 (1960); Справочник по производству стекла. ГСИ, 1963 г., I том, стр. 221.
6. *А. А. Маргаряк*, *К. С. Евстропьева*, Изв. АН СССР, Журнал "Неорганические материалы" (в печати).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.333

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\beta, \gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

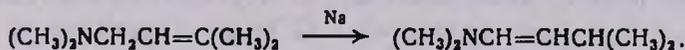
V. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ  $\beta, \gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ В ЕНАМИНЫ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Показано, что при взаимодействии 1-диалкиламино-3-метил-бутенов-2 с каталитическим количеством натрия имеет место изомеризация, в результате чего получают соответствующие енамины.

Как уже сообщалось [1], при аминировании изопрена диметиламином при  $0-10^\circ$  в качестве основного продукта реакции получается 1-диметиламино-3-метилбутен-2, наряду с небольшими количествами продуктов теломеризации. В дальнейшем было сделано наблюдение, что при проведении реакции без охлаждения температура реакционной смеси самопроизвольно поднимается до  $40-45^\circ\text{C}$  и в результате, наряду с другими аминами, получается также енамин—1-диметиламино-3-метилбутен-1, количество которого от опыта к опыту меняется в пределах  $15-30\%$ .

Можно было предполагать, что енамин образуется в результате изомеризации 1-диметиламино-3-метилбутена-2:



Для проверки этого предположения нами изучено взаимодействие 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с каталитическим количеством натрия при различных температурах. Результаты приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, при взаимодействии 1-диалкиламино-3-метилбутенов-2 с натрием, действительно, имеет место изомеризация с образованием соответствующих енаминов, причем, с повышением температуры (опыты 1—9) увеличивается выход енамина. Данные опытов 5 и 6 показывают, что на изомеризацию определенное влияние оказывает также и количество натрия.

Интересно, что при переходе от 1-диметиламино-3-метилбутена-2 к 1-диэтиламино-3-метилбутену-2 (опыты 9—10) реакция изомеризации сильно подавляется.

Относительно изомеризации  $\beta, \gamma$ -непределельных аминов в енамины в литературе имеется только одно сообщение Прайса и Снайдера [2],

Таблица

## Изомеризация 1-диалкиламино-3-метилбутенов-2

№ пп	А м и н	Т. в °С/время в час.	Кол-во Na в г	Выход смеси аминов	Процент превращения β,γ-ненасыщен- ного амина в енамин
1	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	20/240	0,1	93,8	0,0
2	.	50/5	0,1	86,7	2,3
3	.	70/5	0,1	92	35
4	.	90/5	0,1	94,7	48,6
5	.	90/5	0,2	84	63
6	.	90/5	0,4	77	66,3
7	.	110/1	0,1	84	26
8	.	110/5	0,1	80	60
9	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	105—115/3,5	0,1	86,5	0,0
10	.	155/2	0,1	56,7	23

в котором авторы показали, что при длительном взаимодействии диалкилаллиламинов с *трет*-бутоксидом калия в среде такого полярного растворителя как диметилсульфоксид, происходит изомеризация в результате чего образуется смесь аллил- и пропениламинов.

## Экспериментальная часть

*Взаимодействие диметиламина с изопреном в присутствии натрия.* а) *С охлаждением.* 68 г (1,0 моля) изопрена и 0,5 г мелко нарезанного натрия поместили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и трубкой для подачи диметиламина. К перемешиваемой смеси при охлаждении льдом было подано 45 г (1 моль) диметиламина с такой скоростью, чтобы температура не была выше 2—4°C, затем перемешивание и охлаждение продолжали еще 1 час. Перегонкой получено 99 г (0,88 моля, 88%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 114—118°/680 мм.

Количественным осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина [3] установлено, что полученный амин содержит 1—5% енамина.

б) *Без охлаждения* температура самопроизвольно поднимается до 45—50°. Длительность опыта 8—10 часов. Перегонкой получена смесь аминов (65—80%), в которой определялось количество енамина (15—30%) как в случае (а).

Кроме этого, обработкой смеси аминов соляной кислотой выделен свободный изовалериановый альдегид, т. кип. 86—90°/680 мм;  $n_D^{20}$  1,3915; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 120° [4]. Найдено %: С 49,72; Н 5,51; N 21,59.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ . Вычислено %: С 49,62; Н 5,26; N 21,05.

*Изомеризация 1-диалкиламино-3-метилбутенов-2 под действием натрия.* 0,1 моля амина и 0,1 г натрия нагревалось при непрерывном перемешивании. Затем смесь перегнана, и в отгоне количественным осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразона определено процентное содержание енамина.

Результаты приведены в таблице.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 23 VI 1966

Ք. Դ. ՉԱԿԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

V. Ֆ. ՉԱԿԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԻՋՈՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ, Է. Ա. ԴԻԴՈՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ներկա հոդվածում ցույց ենք տվել, որ իզոպրենը դիմեթիլամինով ամինելիս, երբ ռեակցիան տարվում է առանց սառեցման, այլ պրոդուկտների հետ մեկտեղ 15—30 տոկոս ելքերով ստացվում է նաև 1-դիմեթիլամինա-3-մեթիլբուտեն-1:

Կարելի էր ենթադրել, որ վերջինս 1-դիմեթիլամինա-3-մեթիլբուտեն-2-ի իզոմերման արդյունքն է: Այդ ենթադրությունն ստուգելու համար ուսումնասիրել ենք 1-դիմեթիլամինա-3-մեթիլբուտեն-2-ի վրա նատրիումի կատալիտիկ քանակով ներգործությունը տարբեր ջերմաստիճաններում: Այդ պայմաններում տեղի է ունենում 1-դիալիլամինաբուտեն-2-եների իզոմերացում՝ համապատասխան ենամինների, ընդ որում ջերմաստիճանի բարձրացմանը դուզընթաց մեծանում է ենամինների ելքը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 161 (1965).
2. С. С. Price, W. H. Snyder, Tetrahedron Letters № 2, 69 (1962).
3. Губен-Вейль, „Методы органической химии, методы анализа“. Госхимиздат, Москва, 1963, стр. 452.
4. L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc., 68, 1650 (1946).

## СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

### XXII. ДИТИОКАРБАМАТЫ С АМИННОЙ ФУНКЦИЕЙ

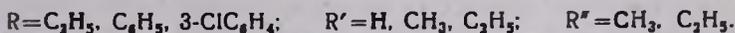
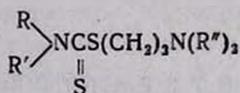
В. В. ДОВЛАТЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Показано, что диэтилдитиокарбамат натрия при 120° и в среде диметилформаида, реагируя с диметиламиноэтилхлоридом, образует ожидаемый продукт, между тем как фенилдитиокарбамат натрия в аналогичных условиях превращается, в основном, в дифенилтиомочевину. При комнатной температуре ожидаемый S-диэтиламиноэтил-N-фенил-дитиокарбамат получается с низкими выходами. Строение последнего доказано его встречным синтезом: взаимодействием диэтиламиноэтил-меркаптана с фенилизотиоцианатом.

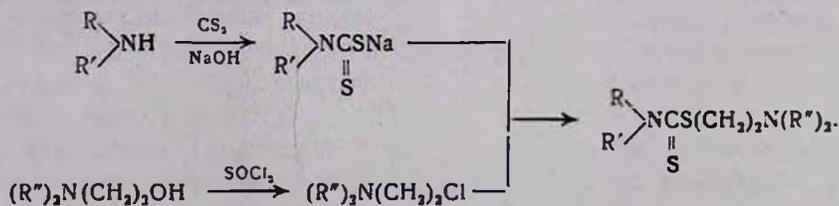
Действием диэтиламиноэтилдитиокарбамата натрия, полученного взаимодействием диэтиламиноэтиламина со смесью сероуглерода и едкого натра, на 3-хлораллил- и 3-хлорбутен-2-илхлориды синтезированы также S-хлоралкенил-N,N'-диэтиламиноэтилдитиокарбаты.

В предыдущих сообщениях [1] описан синтез новых производных карбаминовой кислоты, мочевины и тиомочевины, содержащих в спиртовом остатке диалкиламиноалкильный радикал.

В продолжение исследований, проведенных по синтезу и изучению возможных гербицидов с аминной функцией и приготовлению на их основе водорастворимых форм гербицидных препаратов, было интересно получить S-диалкиламиноалкил-N-арил- или N,N-диалкилдитиокарбаты со следующей общей формулой:

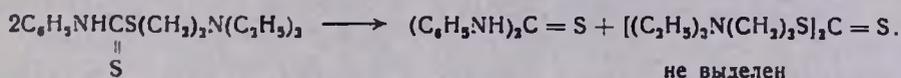


Синтез этих соединений намечалось осуществить по следующей схеме:

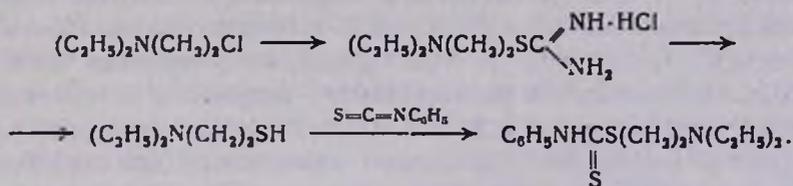


Было установлено, что N,N-диэтилдитиокарбамат натрия с диметиламиноэтилхлоридом в среде диметилформаида и при 120° сравни-

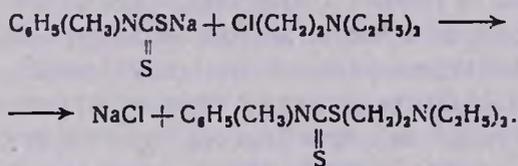
тельно гладко реагирует, давая S-диметиламиноэтил-N,N-диэтилдитиокарбамат, между тем как в аналогичных условиях N-фенилдитиокарбамат натрия, в основном, превращается в дифенилтиомочевину. Аномальное течение реакции, по-видимому, обусловлено наличием атома водорода у амидного азота, вследствие чего образующийся продукт реакции может подвергаться конденсации:



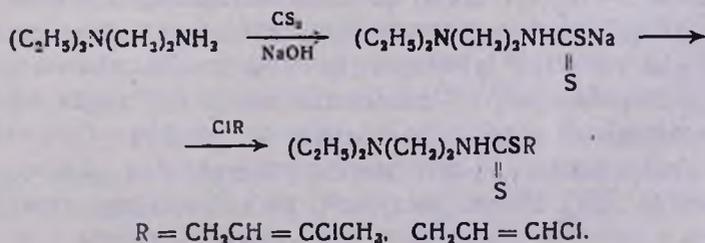
Такому течению реакции в значительной степени способствует нагревание исходных веществ; если синтез осуществляется при комнатной температуре, то ожидаемый S-диэтиламиноэтил-N-фенилдитиокарбамат получается, однако, с низкими выходами (20%). Указанный карбамат был получен со сравнительно высоким выходом по следующей схеме:



Было установлено, что если атом водорода, стоящий у амидного азота, заменяется на алкильный радикал, то указанная выше конденсация не имеет места; поэтому, например, N-фенил-N-метилдитиокарбамат натрия с диэтиламиноэтилхлоридом дает S-диэтиламиноэтил-N-фенил-N-метилдитиокарбамат:



Имея целью введения аминной функции в радикал, непосредственно связанный с атомом азота дитиокарбаминовой кислоты, и учитывая высокую гербицидную активность S-хлоралкенилдиалкилдитиокарбаматов [2], по указанной ниже схеме синтезированы S-3-хлорбутен-2-ил- и S-3-хлораллил-N,N-диэтиламиноэтилдитиокарбаматы:



Результаты испытания гербицидной активности описанных в настоящей статье соединений будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

**Фенилдитиокарбамат натрия.** К смеси 39 г (0,55 моля) сероуглерода и 54 мл 30%-ного едкого натра при перемешивании и охлаждении охладительной смесью в течение 30 минут приливают 37,2 г (0,43 моля) анилина. Смесью перемешивают еще 30 минут и оставляют на ночь. На следующий день выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ацетона. Выход 76,4 г (93% теории), т. пл. 89—90°.

Фенилдитиокарбамат натрия впервые описан Делепином без указания температуры плавления [3]. Найдено %: N 7,47.  $C_7H_6NS_2Na$ . Вычислено %: N 7,32. Аналогичным образом был получен N-фенил-N-метилдитиокарбамат натрия с 90% выходом; т. пл. 135—136° (с разложением). Найдено %: N 7,13.  $C_8H_8NS_2Na$ . Вычислено %: N 6,80.

**Диэтиламиноэтилдитиокарбамат натрия.** К смеси 7,8 г (0,1 моля) сероуглерода и 20 мл 40%-ного едкого натра при перемешивании и охлаждении по каплям приливают 10,4 г (0,09 моля) диэтиламиноэтиламина и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси толуола и ацетона (3:1). Выход 11 г (50,1%), т. пл. 108—110°. Найдено %: N 12,76.  $C_7H_{13}N_2S_2Na$ . Вычислено %: N 13,08.

**S-Диметиламиноэтил-N,N-диэтилдитиокарбамат.** Смесью 10,7 г (0,1 моля) диметиламиноэтилхлорида, 17,1 г (0,1 моля) диэтилдитиокарбамата натрия и 20 мл диметилформамида перемешивают при 120—125° в течение 6—8 часов. Выпавший хлористый натрий отфильтровывают. Из фильтра удаляют диметилформамид, остаток промывают водой, 2—3 раза экстрагируют эфиром, и соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сернистым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 142—144°/1 мм. Выход 12,9 г (59%),  $d_4^{20}$  1,0383;  $n_D^{20}$  1,5588.  $M_{RD}$  найдено 68,39, вычислено 67,45. Найдено %: N 13,07.  $C_9H_{20}N_2S_2$ . Вычислено %: N 12,72. Хлоргидрат, т. пл. 120—121°, пикрат, т. пл. 145—147°.

**Взаимодействие фенилдитиокарбамата с диэтиламиноэтилхлоридом.** Смесью 19,1 г (0,1 моля) фенилдитиокарбамата натрия и 13,5 г (0,1 моля) диэтиламиноэтилхлорида в 25 мл диметилформамида перемешивают при 120—125° в течение 6—8 часов. Выпавший хлористый натрий отфильтровывают, из фильтра отгоняют диметилформамид, остаток промывают водой и экстрагируют эфиром. При этом выпадает нерастворимая в эфире дифенилтиомочевина. После отгонки эфира остается 7,8 г густой жидкости, из которой при стоянии выделяется еще некоторое количество дифенилтиомочевины с т. пл. 154°

(по данным литературы [4] т. пл. 154°). Общий выход 3,2 г. При перегонке в вакууме жидкая масса разлагается.

*S-Диэтиламиноэтил-N-фенилдитиокарбамат*: а) В круглодонную колбу с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой помещают 13,5 г (0,1 моля) фенилизотиоцианата, растворенного в 20 мл абсолютного бензола, и 13,3 г (0,1 моля) диэтиламиноэтилмеркаптана, растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме при 87—88°/3 мм. Выход 21,4 г (80%), т. пл. 64—65°. Найдено %: N 10,12. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено %: N 10,44. Хлоргидрат, т. пл. 146—147°.

Аналогичным образом был получен S-диэтиламиноэтил-N-3-хлорфенилдитиокарбамат. Выход 71,4%, т. кип. 105—110°/3 мм; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2673; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,6363, MR<sub>D</sub> найдено 85,60, вычислено 87,81. Найдено %: N 9,56. C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl. Вычислено %: N 9,25; пикрат, т. пл. 134—135°.

б) Смесь 19,1 г (0,1 моля) фенилдитиокарбамата натрия и 13,5 г (0,1 моля) диэтиламиноэтилхлорида в 25 мл диметилформамида перемешивают при комнатной температуре в течение 12—15 часов. Выпавший хлористый натрий отфильтровывают. К фильтрату добавляют 20 мл воды и экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным серноокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме при 82—84°/2 мм, т. пл. 64—65°. Выход 5,8 г (21,8%). Хлоргидрат, т. пл. 146—147°.

*S-Диэтиламиноэтил-N-фенил-N-метилдитиокарбамат*. Смесь 10,2 г (0,05 моля) N-метил-N-фенилдитиокарбамата натрия и 6,8 г (0,05 моля) диэтиламиноэтилхлорида в 20 мл диметилформамида перемешивают при 120—125° в течение 6—8 часов. После охлаждения к реакционной смеси прибавляют 15 мл воды и экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным серноокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме при 189—190°/2 мм. Выход 9,5 г (67,7%), т. пл. 28—29°. Найдено %: N 10,26. C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено %: N 9,93. Хлоргидрат, т. пл. 154—155°, пикрат, т. пл. 89—90°.

*S-3-Хлорбутен-2-ил-N-диэтиламиноэтилдитиокарбамат*. К 10,7 г (0,05 моля) диэтиламиноэтилдитиокарбамата натрия, растворенного в 20 мл диметилформамида, маленькими порциями прибавляют 6,3 г (0,05 моля) 1,3-дихлорбутена. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 12—15 часов. После охлаждения прибавляют 20 мл воды и экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над серноокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме при 88—90°/3 мм. Выход 5,3 г (37,8%) n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5650; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,129. MR<sub>D</sub> найдено 80,97, вычислено 81,76. Найдено %: N 10,26. C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl. Вычислено %: N 9,98.

Аналогичным образом был получен S-3-хлораллил-N-диэтиламиноэтилдитиокарбамат. Выход 39,8%, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5557; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1016, MR<sub>D</sub> най-

дено 77,15, вычислено 77,73. Найдено %: N 10,87.  $C_{16}H_{16}N_2S_2Cl$ . Вычислено %: N 10,54.

Армянский сельскохозяйственный институт,  
кафедра общей химии

Поступило 8 VI 1966

## ՀԵՐԹԻՑԻԳՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

### XXII. ԱՄԻՆԱՑԻՆ ՖԻՆԻՏԻԱՑԻՎ ԴԻԹԻՈՎԱՐՐԱՄԱՍՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Է. Ն. ԱՄԲԱՐՇՈՒՄՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Դիթիոկարբամատների խմբին պատկանող հնարավոր հերթիցիդների ստացման ժամանակ ցուլց է տրված, որ նատրիումի դիէթիլդիթիոկարբամատը  $120^\circ$ -ում և դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում ռեակցիայի մեջ մտնելով դիմեթիլամինաէթիլքլորիդի հետ, տալիս է սպասվող պրոդուկտը, արևինչ նատրիումի ֆենիլդիթիոկարբամատը նույն պայմաններում հիմնականում փոխարկվում է դիֆենիլդիթիոմիզանյութի: Սենյակային ջերմաստիճանում սպասվող S-դիէթիլամինաէթիլ-N-ֆենիլդիթիոկարբամատն ստացվում է ցածր ելքով: Վերջինի կառուցվածքը հաստատված է նրա հանդիպակած սինթեզով, ֆենիլդիթիոցիանատի և դիէթիլամինաէթիլմերկապտանի փոխազդեցությամբ:

Ծծմբածխածնի և կծու նատրիումի խառնուրդի վրա դիէթիլամինաէթիլամինով ներգործելիս ստացված նատրիումի դիէթիլամինաէթիլդիթիոկարբամատը 3-քլորալիլ- և 3-քլորբուտեն-2-իլ-քլորիդների հետ առաջացնում է S-քլորալկենիլ-N,N-դիէթիլամինաէթիլդիթիոկարբամատներ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Изв. АН АрмССР, ХИ, 18, 304 (1965). Арм. хим. ж., 19, 774 (1966).
2. M. W. Harman, J. J. D'Amico, J. Am. Chem. Soc., 75, 4081 (1953).
3. M. Delepine. С. г., 144, 1126 (1907).
4. Словарь орг. соединений, том 3, ИЛ, Москва, 1949, стр. 748.

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭФИРОВ 4-ГАЛОИДОФЕНОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ

А. А. АРОЯН и В. В. ДАРБИНЯН

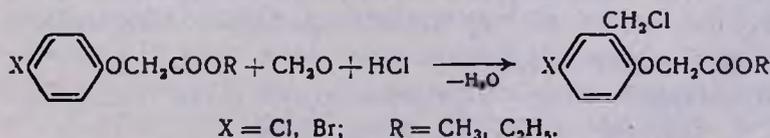
заимдействием эфиров 2-хлорметил-4-галойдофеноксисукусных кислот с некоторыми вторичными аминами синтезированы соответствующие аминпроизводные, которые действием гидразина переведены в гидразиды. Эфиры 2-хлорметил-4-галойдофеноксисукусных кислот использованы также для синтеза солей уротропина и S-замещенных производных изотиомочевины.

Ранее был синтезирован ряд аминоэфиров, гидразидов, замещенных гидразидов моно- и дибромфеноксисукусных кислот, и исследована реакция хлорметилирования некоторых эфиров феноксиуксусной и β-феноксипропионовой кислот. Установлено, что наличие карбалксоксильной группы в алифатической части фениловых эфиров в некоторой степени затрудняет введение хлорметильной группы, но такое действие снижается с удалением карбоксильной группы от ароматического ядра. Было установлено также, что они хлорметилируются значительно легче, чем эфиры 4-алкоксибензойных кислот и при проведении реакции в условиях, описанных для последних, осмоляются [1].

В настоящей работе приведены данные, полученные при хлорметилировании эфиров 4-галойдзамещенных феноксиуксусных кислот.

Известно, что наличие галогена в ароматическом ядре затрудняет введение хлорметильной группы. Сопоставляя данные, полученные нами при хлорметилировании фениловых эфиров [2] и их *o*- и *p*-бромированных производных [3], можно было предположить, что эфиры 4-галойдзамещенных феноксиуксусных кислот будут хлорметилироваться труднее, чем соответствующие негалойдированные эфиры.

Действительно, опыты показали, что в условиях, описанных для эфиров феноксиуксусной кислоты (формалин, соляная кислота в среде бензола, без катализатора), из эфиров галойдзамещенных феноксиуксусных кислот получают только следы соответствующих хлорметилпроизводных. Хорошие результаты получают только при проведении реакции в безводной среде действием хлористого водорода в присутствии катализатора:

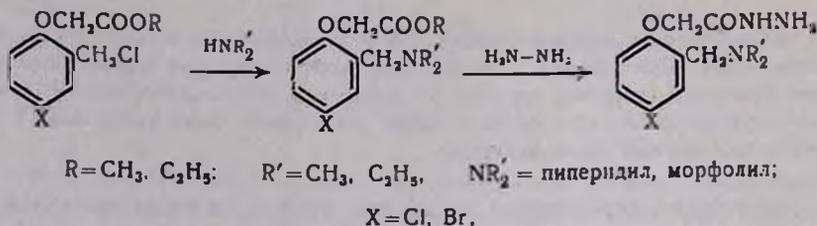


В этих условиях соответствующие хлорметилпроизводные получают с выходами 85—90%. Характер галогена и величина алкильной

группы эфира не влияют заметным образом на выход продукта реакции.

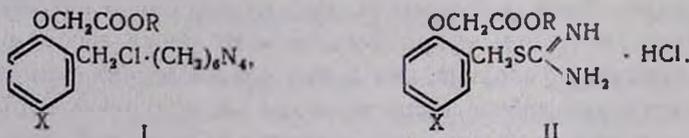
Исходные эфиры 4-хлор- и 4-бромфеноксиуксусных кислот получены галондированием соответствующих эфиров феноксиуксусной кислоты при температуре 15—20° в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии йода в качестве катализатора.

Взаимодействием эфиров 2-хлорметил-4-бром-феноксиуксусной кислоты с некоторыми вторичными аминами синтезированы соответствующие аминопроизводные, которые действием гидразина переведены в гидразиды:



Первые из них представляют интерес для испытания симпатолитических, а вторые — антибактериальных свойств.

Эфиры 2-хлорметил-4-галогидофеноксиуксусных кислот использованы также для синтеза солей уротропина (I) и S-замещенных производных изотиомочевины (II):



### Экспериментальная часть

*Эфиры 4-галогидофеноксиуксусных кислот.* Получались по общей прописи Хаскельберга [4] хлорированием и бромированием эфиров феноксиуксусной кислоты в ледяной уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств йода.

*Метилловый эфир 4-хлорфеноксиуксусной кислоты,* выход 65,5%, т. кип. 129—130°/1 мм,  $d_4^{20}$  1,3233;  $n_D^{20}$  1,5385;  $M_{RD}$  найдено 47,46.  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_3$ . Вычислено 48,21.

*Этиловый эфир 4-хлорфеноксиуксусной кислоты,* выход 66,3%, т. кип. 133—135°/1 мм,  $d_4^{20}$  1,2597,  $n_D^{20}$  1,5257,  $M_{RD}$  найдено 52,23.  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ . Вычислено 52,82.

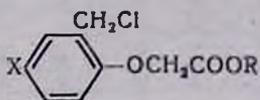
*Метилловый эфир 4-бромфеноксиуксусной кислоты,* выход 78,5%. т. кип. 140—142°/1 мм, т. пл. 45—46°.

*Этиловый эфир 4-бромфеноксиуксусной кислоты,* выход 77,5% т. пл. 58—59° (из спирта).

*Эфиры 2-хлорметил-4-галоидфеноксиуксусных кислот.* Смесь 0,1 моля эфира 4-галоидфеноксиуксусной кислоты, 4,5 г (0,15 моля) параформальдегида, 5 г безводного хлористого цинка и 70 мл хлороформа при энергичном перемешивании насыщают сухим хлористым водородом. После насыщения (15—20 минут) реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3—4 часов. Затем содержимое колбы 2—3 раза промывают ледяной водой, высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



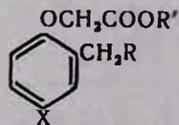
R	X	Молекулярная формула	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	Анализ в %	
						Cl (бензильный)	
						найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85,2	150—151/1	46—47	14,39	14,17
*C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83,2	152—154/1	—	13,75	13,47
CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> BrClO <sub>3</sub>	87,7	160—162/1	58—59	12,40	12,06
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> BrClO <sub>3</sub>	85,9	168—170/1	44—45	11,73	11,51

\*  $d_4^{20}$  1,3108;  $n_D^{20}$  1,5354;  $MR_D$  найдено 62,53, вычислено 62,31.

*Алкиловые эфиры 4-галоид-2-диалкиламинометилфеноксиуксусных кислот.* Смесь 0,03 моля хлорметилпроизводного, 0,07 моля вторичного амина и 40 мл абсолютного бензола оставляют на ночь, а затем нагревают на водяной бане 10—12 часов. По охлаждении приливают 10%-ной соляной кислоты до кислой реакции на конго, отделяют бензол, водный слой насыщают поташом, приливают несколько мл 15%-ного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице 2.

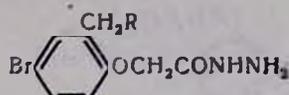
*Гидразиды 2-диалкиламинометил-4-бромфеноксиуксусных кислот.* Смесь 0,01 моля метилового эфира 2-диалкиламинометил-4-бромфеноксиуксусной кислоты и 0,1 моля гидразина кипятят на колбонагревателе в течение 1,5—2 часов. После охлаждения реакционной смеси образовавшиеся кристаллы промывают абсолютным эфиром и перекристаллизовывают из 10—12 мл метанола (таблица 3).

Таблица 2



R	R'	X	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ в %						Т. пл. солей в °С		
								найдено	вычислено	C		H		N		йод-метилаты	йод-этилаты	хлор-гидраты
										найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub>	Br	76,6	147—149/1	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> BrNO <sub>3</sub>	1,3804	1,5336	68,34	68,89	48,24	47,69	5,44	5,33	4,37	4,63	208—209	172—173	165—166
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub>	Br	83,8	160—161/1	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> BrNO <sub>3</sub>	1,2825	1,5322	80,01	79,76	50,36	50,91	6,14	6,10	4,50	4,24	161—162	157—158	138—139
	CH <sub>3</sub>	Br	77,4	178—180/1	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> BrNO <sub>3</sub>	1,3573	1,5517	80,54	80,35	52,42	52,64	5,72	5,89	3,90	4,09	163—164	156—157	154—154
	CH <sub>3</sub>	Br	79,6	190—192/1	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> BrNO <sub>4</sub>	плавится при 55—56°			48,63	48,85	5,38	5,27	4,62	4,06	168—169	164—165	172—173	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	77,0	153—156/1	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> BrNO <sub>3</sub>	1,3253	1,5342	74,33	75,01	49,02	49,37	5,34	5,73	4,32	4,42	145—146	86—87	165—166
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	82,5	165—166/1	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> BrNO <sub>3</sub>	1,2482	1,5227	85,01	83,30	51,99	52,33	6,20	6,44	4,21	4,06	122—123	100—101	118—119
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	76,6	185—187/1	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> BrNO <sub>3</sub>	1,3194	1,5410	84,85	85,60	53,90	53,94	6,40	6,22	3,76	3,93	154—155	148—149	188—189
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	82,2	200—202/1	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> BrNO <sub>3</sub>	1,3590	1,5458	83,44	82,57	50,12	50,29	5,91	5,62	3,57	3,91	125—126	120—121	142—143
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub>	Cl	74,2	152—154/1	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>3</sub>	1,1386	1,5186	76,23	75,34	59,16	58,84	7,22	7,05	4,68	4,89	170—171	146—147	74—75
	CH <sub>3</sub>	Cl	73,2	170—172/1	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>3</sub>	1,1918	1,5375	78,10	79,07	60,24	60,50	6,51	6,76	4,33	4,70	170—171	152—153	120—121

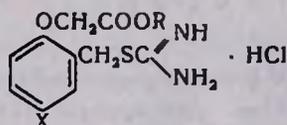
Таблица 3



R	Выход в %	Молекулярная формула	Т. пл. в °С	Анализ N в %	
				найдено	вычислено
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	83,3	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	132—133	14,30	13,89
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	84,8	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	70—71	12,73	12,71
	85,3	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	99—100	11,96	12,27
	82,2	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	138—139	12,57	12,20

*Хлоргидраты S-(2-карбалкоксиметилокси-5-галойдо)бензил-изотиомочевин.* Смесь 0,02 моля эфира 2-хлорметил-4-галойдфеноксисукусной кислоты, 0,02 моля тиомочевин и 30 мл абсолютного этанола нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. Затем отгоняют часть этанола и по охлаждению к остатку приливают 50—60 мл абсолютного эфира. Полученные кристаллы отсасывают, промывают абсолютным эфиром и сушат на воздухе (таблица 4).

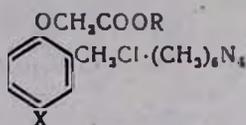
Таблица 4



R	X	Выход в %	Молекулярная формула	Т. пл. в °С	Анализ в %	
					Cl (ионный)	
					найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	Cl	96,5	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	145—147	11,31	10,90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	97,2	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	144—145	10,63	10,45
CH <sub>3</sub>	Br	96,7	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	169—170	9,69	9,59
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	95,5	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	160—161	9,53	9,25

*Уротропиновые соли эфиров 2-хлорметил-4-галойдфеноксисукусных кислот.* Смесь 0,02 моля эфира 2-хлорметил-4-галойдфеноксисукусной кислоты, 0,02 моля уротропина и 30 мл хлороформа нагревают на водяной бане в течение 6—7 часов. Выпавшие кристаллы отсасывают и промывают абсолютным эфиром (таблица 5).

Таблица 5



R	X	Выход в %	Молекулярная формула	Т. пл. в °С	Анализ в %	
					Cl (ионный)	
					найдепо	вычислено
CH <sub>3</sub>	Cl	76,3	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	194—195	9,00	9,11
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	74,4	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	123—124	8,95	8,79
CH <sub>3</sub>	Br	77,2	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> BrClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	184—185	7,83	8,17
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	75,8	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> BrClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	124—125	8,30	7,92

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 13 V 1956

#### 4 - ՀԱՆՈԳԵՆՏԵՆՈՔՍԻՔԱՅԱԽԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԵՆԵԾԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ և Վ. Վ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

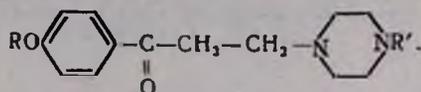
2-Քլորմեթիլ-4-հալոգենֆենօքսիքացախաթթուների էսթերների և մի քանի երկրորդային ամինների փոխազդեցության միջոցով ստացված են համապատասխան ամինաածանցյալներ, որոնք հիդրազինի ազդեցությամբ փոխարկված են ամինահիդրազիդների:

2-Քլորմեթիլ-4-հալոգենֆենօքսիքացախաթթուներն օգտագործված են նաև ուրոտրոպինի աղերի և 5-տեղակալված իզոթիոմիդանյութի ածանցյալների սինթեզի համար:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, В. В. Дарбинян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 59 (1963); А. А. Ароян, Л. А. Восканян, В. В. Дарбинян, Арм. хим. ж., 19, (1966).
2. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Труды ЕГУ, (хим. серия) 36, 21 (1952); А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 275 (1960).
3. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 532 (1964); 19, 226 (1966).
4. E. Fritsche, J. Pr. Chem., 20, 276 (1879); L. Haskelberg, J. Org. Chem., 12, 428 (1947).





Необходимые *n*-алкокси-β-хлорпропиофеноны были получены известным методом [2] взаимодействием хлорангидрида β-хлорпропионовой кислоты по Фриделю и Крафтсу с *n*-алкоксибензолами в среде сероуглерода. При перегонке продуктов реакции происходит отщепление хлористого водорода с образованием соответствующих винильных производных [2]. Во избежание этого *n*-алкокси-β-хлорпропиофеноны очищались перекристаллизацией из петролейного эфира. Конденсацией последних с *N*-моноформилпиперазином [3] были получены моноформилзамещенные.

Для получения *N*-бензил и *N*-фенилэтилпроизводных были необходимы *N*-бензил- и *N*-фенэтилпиперазины. Взаимодействие бензил- и фенэтилхлоридов с пиперазином в основном протекало в сторону образования дизамещенных продуктов. Поэтому мы исходили из формилпиперазина с последующим отщеплением формильной группы 10%-ным раствором соляной кислоты.

Конденсацией *n*-алкокси-β-хлорпропиофенонов с бензил- и фенэтилпиперазинами в абсолютном бензоле были получены конечные продукты, которые очищались многократной перекристаллизацией из петролейного эфира. Некоторые из них представляют собой тягучие масла, которые не удалось закристаллизовать; они очищались перекристаллизацией их хлористоводородных солей.

Данные фармакологических исследований растворимых солей полученных соединений свидетельствуют о том, что некоторые хлоридраты снижают температуру тела животных. Ввиду гипотермических свойств эти соединения изучались как транквилизаторы. Оказалось, что метокси- и этоксипроизводные всех трех групп соединений в разведениях  $1 \cdot 10^{-7}$  оказывают более или менее выраженное антисеротониновое действие в опытах на желудке крыс (по Вейну). Активность наиболее сильно выражена у веществ, содержащих формильный остаток в 4-ом положении пиперазинового кольца. Замена формильной группы на бензил и фенэтил остатки снижает активность.

Исследование противосудорожных свойств соединений на моделях судорожных состояний, вызванных коразолом, никотином, ареколином, а также электрическим током, показало, что они, в основном, в силу токсичности, сами вызывают судороги. При этом токсичность возрастает с увеличением длины алкоксирадикала. Здесь также наблюдается повышение токсичности при замене альдегидной группы на арилалкиловые остатки.

### Экспериментальная часть

*N*-Формилпиперазин [3] получен по известной прописи, т. кип. 132—145°/5 мм.

*N-Формил-N'-бензилпиперазин.* В круглодонной колбе кипятят смесь 0,15 моля *N*-формилпиперазина и 0,1 моля хлористого бензила в абсолютном бензоле 4—5 часов, по охлаждению обрабатывают насыщенным раствором карбоната натрия, отделяют бензольный слой, высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Выход 72% теоретического количества; т. кип. 183—185°/3 мм.

*N-Бензилпиперазин.* В 45 мл 10% соляной кислоты кипятят 0,05 моля *N*-формил-*N'*-бензилпиперазина в течение 5—6 часов. После охлаждения насыщают углекислым натрием до щелочной реакции и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над прокаленным сернистым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме при 119—120°/3 мм. Выход 82% теоретического количества.

*N-Формил-N'-фенилэтилпиперазин.* Получают по способу, указанному для *N*-формил-*N'*-бензилпиперазина. Выход 72% теоретического количества; т. кип. 220—222°/9 мм.

*N-Фенилэтилпиперазин.* Получают аналогично *N*-бензилпиперазину. Выход 78% теории; т. кип. 144—145°/6 мм.

*n-Алкокси-β-хлорпропиофеноны [2].* В круглодонной колбе к смеси 0,2 моля алкоксибензола, 30,0 г безводного треххлористого алюминия и 200 мл абсолютного сероуглерода медленно, при перемешивании прикапывают 0,2 моля хлорангидрида β-хлорпропионовой кислоты. По окончании кипятят 1 час на водяной бане. Охлажденный раствор медленно, при помешивании вливают в смесь 60 мл соляной кислоты и 300,0 г колотого льда. Отделяют выделившийся слой от водного, высушивают безводным хлористым кальцием, отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают (2—3 раза) из петролейного эфира в присутствии животного угля.

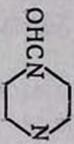
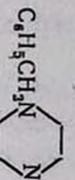
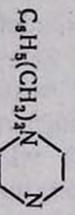
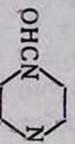
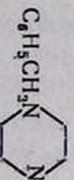
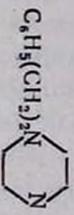
Выход *n*-алкокси-β-хлорпропиофенов колеблется в пределах 45—75% теоретического количества.

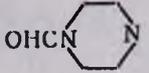
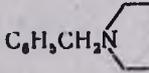
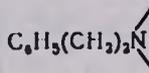
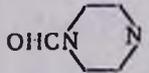
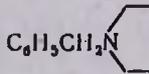
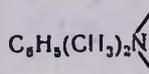
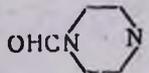
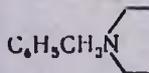
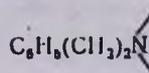
*n-Алкокси-β-(N'-замещенные)пиперазинопропиофеноны.* Раствор 0,04 моля *n*-алкокси-β-хлорпропиофенона в 50—60 мл абсолютного бензола нагревают до 40—50°, при перемешивании медленно приливают 0,04 моля *N*-замещенного пиперазина в 40 мл абсолютного бензола и кипятят 5—6 часов. По охлаждении обрабатывают 3% соляной кислотой, отделяют водный слой, насыщают его углекислым натрием, приливают 3—4 мл раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над прокаленным сернистым натрием, отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира (таблица).

*Хлоргидраты.* К эфирному раствору *n*-алкокси-β-(*N'*-замещенного) пиперазинопропиофенона при охлаждении и помешивании приливают эфирный раствор хлористого водорода до значения pH 4—4,5. Выделившийся осадок отсасывают и тщательно промывают абсолютным эфиром.

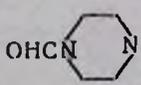
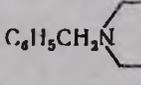
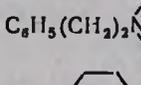
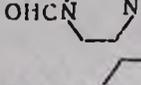
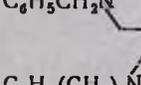
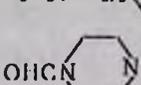
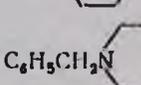
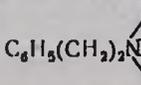
$\pi$ - $\text{ROSC}_6\text{H}_4\text{SO}(\text{CH}_2)_2\text{R}'$

Таблица

R	R <sub>1</sub>	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ						Т. пл. солей в °С		
					С		Н		N		хлор-гидратов	йодме-гидратов	йодэти-гидратов
					вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\text{CH}_3$		49,8	94—95	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	65,20	64,91	7,29	7,11	10,13	10,04	200—201	77—78	—
$\text{CH}_3$		85,2	86—87	$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	74,53	74,89	7,74	7,75	8,27	8,25	239—240	122—123	97—98
$\text{CH}_3$		80,0	56—57	$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$	75,02	75,21	8,00	8,45	7,95	8,23	221—222	161—162	179—180
$\text{C}_2\text{H}_5$		65,5	139—140	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	66,19	66,55	7,63	7,95	9,65	9,49	190—191	125—126	155—156
$\text{C}_2\text{H}_5$		66,0	53—55	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$	74,98	75,32	8,00	8,35	7,95	8,12	240—241	108—109	142—143
$\text{C}_2\text{H}_5$		60,0	—	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$	75,37	75,67	8,25	8,45	7,64	7,93	251—252	91—95	198—199

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$C_3H_7$		76,0	118—119	$C_{17}H_{24}N_2O_2$	67,10	67,15	7,95	8,02	9,20	8,83	155—156	74—75	152—153
$C_3H_7$		65,0	—	$C_{23}H_{30}N_2O_2$	75,37	75,64	8,25	8,59	7,64	7,54	242—243	128—129	148—149
$C_3H_7$		75,7	—	$C_{24}H_{32}N_2O_2$	75,75	75,88	8,47	8,28	7,36	7,44	245—246	120—121	196—197
н30- $C_3H_7$		50,0	—	$C_{17}H_{24}N_2O_2$	67,10	67,38	7,95	7,64	9,20	9,54	—	82—83	—
н30- $C_3H_7$		51,0	—	$C_{23}H_{30}N_2O_2$	75,37	75,58	8,25	8,23	7,64	7,97	204—205	102—104	87—90
н30- $C_3H_7$		58,0	—	$C_{24}H_{32}N_2O_2$	75,75	75,89	8,47	8,76	7,36	7,73	196—197	88—89	55—58
$C_4H_9$		66,9	58—60	$C_{18}H_{26}N_2O_2$	67,90	67,67	8,23	8,07	8,79	8,58	155—156	119—120	157—158
$C_4H_9$		75,6	54—55	$C_{24}H_{32}N_2O_2$	75,75	75,45	8,47	8,25	7,36	7,48	240—241	136—137	170—171
$C_4H_9$		44,5	53—55	$C_{25}H_{34}N_2O_2$	76,11	76,19	8,68	8,63	7,10	7,44	255—256	172—173	195—196

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		51,0	—	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	67,90	67,95	8,23	8,26	8,79	9,18	150—151	101—102	—
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		60,0	75—76	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75,75	75,42	8,47	8,58	7,36	7,01	237—238	134—135	155—156
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		62,4	—	C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	76,11	76,15	8,68	8,92	7,10	7,34	216—217	98—99	—
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		53,0	45—46	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68,65	68,88	8,49	8,52	8,42	8,22	156—157	139—140	134—135
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		80,0	59—61	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	76,11	76,23	8,68	8,94	7,10	7,29	240—241	139—140	167—168
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		68,6	44—45	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	76,44	76,63	8,88	9,10	6,85	6,79	214—215	138—139	140—141
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		48,0	70—71	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68,65	68,58	8,49	8,49	8,42	8,31	164—165	175—176	159—160
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		80,0	66—67	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	76,11	76,16	8,68	8,51	7,10	6,87	247—248	138—139	135—136
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		55,5	79—81	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	76,44	76,53	8,88	8,75	6,85	6,68	246—247	176—177	201—202

**Йодалкилаты.** К эфирному раствору *n*-алкокси- $\beta$ -(*N'*-замещенного)пиперазинопропиофенона приливают йодистый алкил, взятый с избытком. При стоянии выделяется осадок, который отфильтровывают и многократно промывают эфиром.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 27 IV 1966

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՎՈՔՍԻԲԵՆՁՈՅԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXIII. ՄԻ ՔԱՆԻ  $\beta$ -ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ԱՎՈՔՍԻԳՐՈՊԻՈՅԵՆՈՆՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵՋԱՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՅՐԻԿՅԱՆ, Մ. Բ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Տ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ,  
Ս. Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ և Ն. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Ա մ ի ո վ ո ո մ

Ինչնելով գրականության մեջ նկարագրված  $\beta$ -տեղակաված պրոպիոֆենոնների բաղմակողմանի ակտիվությունից և պ-ալկոքսիբենզոլական թթուների ասպարեզում մեր կատարված երկարամյա ուսումնասիրություններից, բիոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրության նպատակով սինթեզել ենք  $\beta$ -դիրքում 1-ֆորմիլ, 1-բենզիլ և 1-ֆենիլէթիլ մնացորդներով տեղակաված պ-ալկոքսիպրոպիոֆենոններ: պ-Ալկոքսի- $\beta$ -քլորպրոպիոֆենոնները ստացել ենք  $\beta$ -քլորպրոպիոնաթթվի քլորանհիդրիդից և պ-ալկոքսիբենզոլներից Ֆրիդելի և Կրաֆտսի ռեակցիայով: Ստացված պ-ալկոքսի- $\beta$ -քլորպրոպիոֆենոնները կոնդենսելով *N*-տեղակաված պիպերազոլիների հետ, ստացել ենք պ-ալկոքսի- $\beta$ -(*N*-տեղակաված)պիպերազոլպրոպիոֆենոններ, ապա և նրանց քլորաշրածնական աղերը, լողմեթիլատները և լողէթիլատները:

Սինթեզված նյութերի ֆորմուլաները և նրանց բնորոշող ֆիզիկական և քիմիական տվյալները բերված են աղյուսակում:

Ստացված միացությունների լուծելի աղերի ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ մեթոքսի և էթոքսի ածանցյալների քլորջրածնական աղերն օժտված են հակասերոտոնինային ազդեցությամբ, որն ավելի ցալտոն կերպով արտահայտված է այն միացությունների մոտ, որոնք պիպերազոլին օղակի 4-րդ դիրքում ալդեհիդային մնացորդ ունեն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Seydl, H. Schullert, Med. Klinik, 54, 1081 (1959); C. Bresgen, Med. Welt, 47, 2493 (1960).
2. E. Profft, F. Runge, J. Pract. Chem., [4], 1, 57 (1954) [C. A., 50, 986 (1956); E. Hannig, B. Schobess, Arch. Pharm., 295, 241 (1962).
3. Сб. „Синтезы гетероциклических соединений“, 6, 68 (1964).

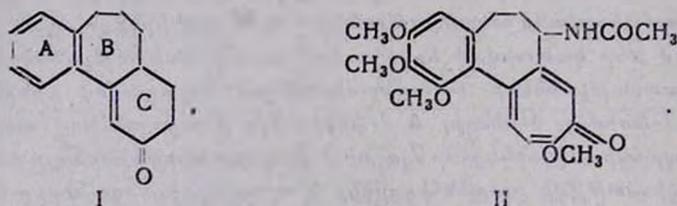
СИНТЕЗ МНОГОЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

X. 10-КЕТО-5,6,6a,8,9,10,11,11a-ОКТАГИДРО-7Н-ЦИКЛОГЕПТА(а)НАФТАЛИН

А. Г. ТЕРЗЯН, А. Р. МКРТЧЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Описан синтез трициклического кетона ангулярного строения с семичленным кольцом С, пригодного в качестве исходного вещества в синтезе соединений структурно родственных алкалоиду колхицину.

В предыдущем сообщении этого ряда был описан синтез 2-кето-2,3,4,4a,6,7-гексагидро-5Н-добенз(ас) циклогептатриена — трициклического кетона ангулярного строения (I), имеющего, подобно колхицину, (II) семичленное кольцо В [1]:

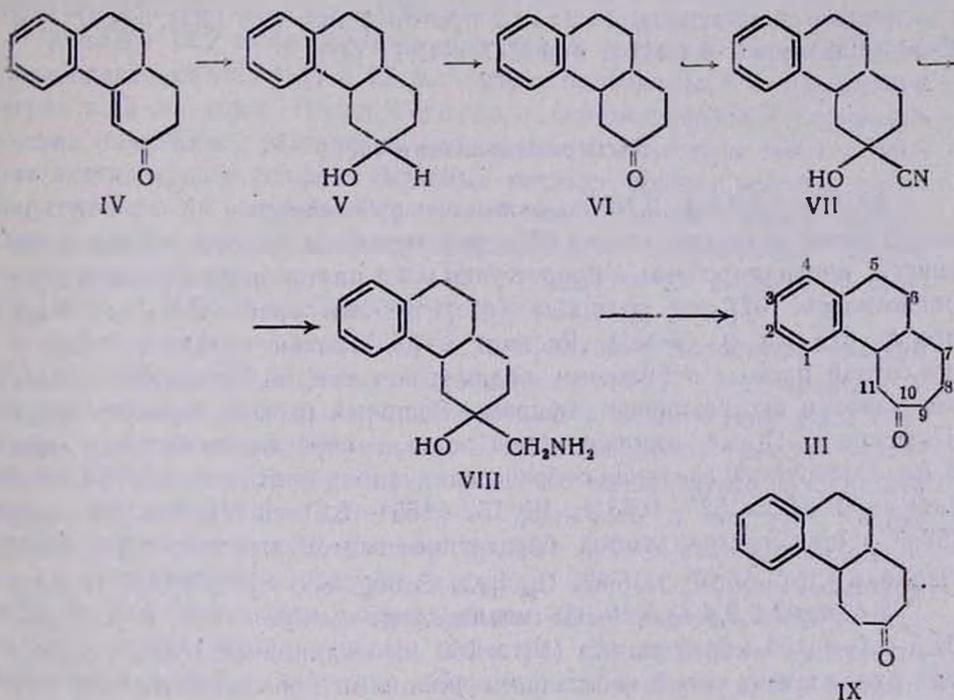


В настоящем сообщении описывается получение другого соединения, пригодного в качестве исходного вещества в синтезе структурных аналогов колхицина, трициклического кетона с семичленным кольцом С — 10-кето-5,6,6a,8,9,10,11,11a-октагидро-7Н-циклогепта(а)-нафталина (III).

Исходным веществом служил 3-кето-1,2,3,9,10,10a-гексагидрофенантрен (IV), полученный сернокислотным гидролизом и двойной циклизацией α-(3-хлоркротил)-γ-фенилмасляной кислоты [2]. Попытка избирательного восстановления двойной связи С-4—С-4a оказалась безуспешной; поэтому кетон (IV) был переведен в насыщенный кетон (VI) каталитической гидрогенизацией в соответствующий спирт (V) и его последующим окислением хромовым ангидридом.

Несмотря на то, что спирт (V) и последующие продукты синтеза содержат два или три асимметрических атома углерода, все эти соединения были получены в виде одного из двух или четырех возможных диастереоизомеров, хотя в некоторых стадиях синтеза несколько растянутые температуры кипения указывали на присутствие примесей возможных изомеров. Насыщенный кетон (VI) был ранее описан Бахманом и Джонсоном, получившими его дикмановской циклизацией эфира дикарбоновой кислоты с последующим декарбалкокислирова-

нием [3]. Конфигурация этого кетона (а также спирта (V) и последующих продуктов синтеза) по месту сочленения гидрированных колец (C-4a—C-10a) пока не установлена. В литературе отмечалось, что каталитическое восстановление би- и трициклических  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов типа (IV) в большинстве случаев приводит к образованию насыщенных кетонов в *цис* сочленением гидроароматических колец [4]. Однако, предположение о *цис* конфигурации соединений (IV)—(VIII) и (III) приемлемо только как предварительное допущение, нуждающееся в подтверждении, поскольку неоднократно сообщалось об образовании при каталитическом гидрировании ненасыщенных кетонов рассматриваемого типа смеси изомеров [5] или даже преимущественно *транс* изомера [6]:



Взаимодействием бисульфитного производного кетона (VI) с цианистым калием получен кристаллический циангидрин (VII), каталитически восстановленный в аминоксирт (VIII). По реакции Демьянова — азотистокислым дезаминированием — аминоксирт (VIII) переведен в конечный продукт синтеза — кетон (III).

Для продукта азотистокислого дезаминирования соединения (VIII) возможны две структуры — (III) и (IX), выбор между которыми был сделан на основании данных ЯМР-спектроскопии высокого разрешения (ЯМР-спектрометр РЯ 2302) [7]. В качестве растворителя применялся четыреххлористый углерод с внутренним эталоном — тетраметилсиланом; резонансная частота — 60 мгц.

В спектре обнаружены три сигнала метиленовых групп с химическими сдвигами  $-2,70$  м. д.,  $-2,40$  м. д. и  $-1,8$  м. д. с отношением площадей  $1:2:3$ , что говорит в пользу структуры (III). Пик, имеющий наибольшую площадь, обусловлен, по-видимому, приближенно-эквивалентными протонами метиленовых групп С-6, С-7 и С-8 (6H); различие между сдвигами не вполне эквивалентных метиленовых групп С-6 и С-7 сглаживается третьим, промежуточным пиком протонов группы С-8. Второй по величине пик обусловлен протонами при С-9 и С-11 (4H) и, наконец, третий, наименьший пик, вызывается протонами при С-5 (2H).

Для изомерной структуры (IX) следовало ожидать наличия в ЯМР-спектре четырех характеристических пиков метиленовых групп с отношением площадей  $1:2:1:2$  протонов при С-5 (2H), при С-8 и С-10 (4H), при С-6 (2H) и при С-7 и С-11 (4H).

### Экспериментальная часть

*3-Окси-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен (V)*. 5 г (0,025 моля) ненасыщенного кетона (IV), растворенные в 75 мл безводного спирта, прогидрированы в присутствии 0,5 г платинового катализатора; поглотилось 1377 мл водорода (теоретически требовалось 1379 мл при  $p=678$  мм и  $t=18^\circ$ ). Раствор отфильтрован от катализатора и последний промыт небольшим количеством спирта. Фильтрат разбавлен водой и экстрагирован эфиром. Эфирный раствор промыт водой и высушен. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме; при 3 мм остаточного давления собраны следующие фракции: I  $120-150^\circ-1,32$  г; II  $151-152^\circ-0,33$  г; III  $152-155^\circ-2,67$  г. Третья фракция (53,4%) представляла собой бесцветное вязкое масло с  $n_D^{20}$  1,5685. Найдено %: С 83,07; Н 8,97.  $C_{14}H_{18}O$ . Вычислено %: С 83,16; Н 8,91.

*3-Кето-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен (VI)*. К раствору 25,5 г ( $\sim 0,126$  моля) спирта (V) в 180 мл ледяной уксусной кислоты при охлаждении водой небольшими порциями прибавлен раствор 10 г хромового ангидрида в 300 мл того же растворителя. Охлаждаемая водой и время от времени перемешиваемая смесь оставлена на ночь. На следующий день после 30 минутного нагревания на водяной бане смесь разбавлена водой и продукт экстрагирован эфиром. Эфирный раствор промыт водой, раствором щелочи, снова водой и высушен сернокислым натрием. Эфир отогнан, и остаток перегнан в вакууме получено 21,5 г (85,1%) сырого продукта в виде вязкого масла, перегнавшегося в интервале  $161,5-165^\circ$  при 3 мм. Вещество было переведено в семикарбазон, который после перекристаллизации из метанола имел т. пл.  $219^\circ$  (для семикарбазона кетона (VI) в литературе [3] указана т. пл.  $229-231^\circ$ ). Найдено %: N 16,60.  $C_{15}H_{18}N_3O$ . Вычислено %: N 16,34.

Семикарбазон был гидролизован кипячением с водным раствором щавелевой кислоты и регенерированный кетон (VI) дважды перегнан в вакууме; вещество, перегнавшееся при  $165-168^{\circ}/3-4$  м.м. при стоянии полностью закристаллизовалось; т. пл.  $73-74^{\circ}$  (для 3-кето-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрена в литературе [3] указана т. пл.  $73-74^{\circ}$ ).

*3-Окси-3-циано-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен (VII).* К 20 г свежеприготовленного раствора бисульфита натрия прибавлено 4 мл спирта и смесь оставлена на ночь. Образовавшийся осадок отфильтрован и к фильтрату прибавлено 2 г насыщенного кетона (VI). Реакционная смесь взбалтывалась несколько часов, после чего оставлена на ночь. На следующий день осадок бисульфитного соединения отфильтрован; выход 3 г ( $\sim 100\%$ ).

К смеси 15,2 г приготовленного таким образом бисульфитного производного кетона (VI) и 23 мл спирта прибавлено 8 г цианистого натрия и 35 мл воды. После 6-часового перемешивания и стояния в течение ночи смесь разбавлена небольшим количеством воды и продукт экстрагирован эфиром. Эфирный раствор промыт водой и высушен сернокислым натрием. Оставшееся после удаления эфира светло-желтое густое масло (11 г) при растирании с петролевым эфиром закристаллизовалось; т. пл.  $100-101^{\circ}$ . Найдено %: С 79,13; Н 7,74, N 6,18.  $C_{15}H_{17}NO$ . Вычислено %: С 79,29; Н 7,49; N 6,16.

*1-Аминометил-1-окси-1, 2, 3, 4, 4а, 9, 10, 10а-октагидрофенантрен (VIII).* 11,05 г ( $\sim 0,05$  моля) циангидрина (VII), растворенные в 135 мл уксусной кислоты, прогидрированы в присутствии 1,2 г платинового катализатора; поглотилось 2718 мл водорода (вместо вычисленных 2996 мл). Раствор отфильтрован от катализатора, и большая часть уксусной кислоты отогнана от фильтрата в вакууме. Густой остаток растворен в воде, раствор промыт эфиром, сильно подщелочен, и выделившийся продукт извлечен эфиром. Эфирный раствор высушен над едким кали и эфир удален. Получено 6,4 г ( $57\%$ ) бесцветного полукристаллического вещества. Со спиртовым раствором пикриновой кислоты вещество образует оранжевого цвета пикрат, который при нагревании выше  $200^{\circ}$  разлагается, не плавясь. Найдено %: N 12,29.  $C_{15}H_{21}NO$ .  $C_8H_2N_3O_7$ . Вычислено %: N 12,17.

*10-Кето-5,6,6а,8,9,10,11,11а-октагидро-7Н-циклогепта(а)нафталин (III).* К охлаждаемому льдом раствору 2,6 г ( $\sim 0,012$  моля) сырого аминспирта (VIII) в 28 г  $25\%$ -ной уксусной кислоты постепенно и при помешивании прибавлен раствор 0,86 г азотистокислого натрия в 3,5 мл воды. Раствор оставлен при комнатной температуре на 3 часа, после чего уксусная кислота нейтрализована щелочью и продукт извлечен эфиром. Промытый водой эфирный раствор высушен, эфир выпарен, и светло-желтый вязкий остаток переведен в семикарбазон. После перекристаллизации из метанола бесцветный семикарбазон плавился при  $182^{\circ}$ . Найдено %: С 70,51; Н 7,56; N 15,41.  $C_{18}H_{21}N_3O$ . Вычислено %: С 70,80; Н 7,80; N 15,48.

8,1 г ( $\sim 0,03$  моля) полученного таким образом семикарбазона гидролизовано кипячением с раствором 40 г щавелевой кислоты в 150 мл воды. Выделившееся масло извлечено эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен сернокислым натрием. Масло, оставшееся после отгонки эфира, дважды перегнано в вакууме. Получено 4,5 г (71,6%) бесцветного маслообразного вещества, перегнавшегося в интервале 185—189°/4 мм;  $d_4^{20}$  1,0978;  $n_D^{20}$  1,5648.  $M_{RD}$  найдено 63,55, вычислено 63,48. Найдено %: С 84,00; Н 8,41.  $C_{15}H_{15}O$ . Вычислено %: С 84,05; Н 8,46.

Хроматографирование в тонком слое окиси алюминия выявило одно пятно с  $R_f$  0,67 (подвижная фаза — хлороформ).

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 15 IV 1966

### ԲԱԶՄԱԿՈՐԻՉ ՄԻԱՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

X. 10-կետո-5,6,8,9,10,11,11a-օպսաշիտրո-7H-8իկոնոն(а) նԱՎԹԱԼԻՆ

Ա. Գ. ԹԵՐՅԱՆ, Ա. Ռ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Գ. Տ. ԻԱԿԵՎՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարագրված է 10-կետո-5,6,8,9,10,11,11a-օկտահիդրո-7H-ցիկլո-հեպտա(а)նավթալինի սինթեզը: Յոթանդամանի ածխածնալին օղակ պարունակող անգուլլար կառուցվածքով այդ տրիցիկլիկ կետոնը կարող է հարմար ելանյութ հանդիսանալ կոլիսիցին ալկալոիդի կառուցչալին անալոզների սինթեզում:

Որպես ելանյութ ծառայել է 3-կետո-1,2,3,9,10,10a-հեքսահիդրոֆենանտրոնը, որը ստացվել է α-(3-քլորկրոտիլ)-γ-ֆենիլքացախաթթվի ծծմբաթլթվական հիդրոլիզով և կրկնակի ցիկլիզացիայով:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, С. А. Варданян, А. Г. Варданян, ЖОХ, 25, 1766 (1955).
2. Г. Т. Татевосян, А. Г. Варданян, ЖОХ, 17, 1528 (1947).
3. W. E. Bachmann, G. D. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 71, 3463 (1949).
4. J. W. Cornforth, R. Robinson. J. Chem. Soc., 1949, 1855; W. B. Renfrow, J. W. Cornforth, J. Am. Chem. Soc., 75, 1345 (1953); D. K. Bunerjee, S. Chatterjee, S. P. Bhattacharya, J. Am. Chem. Soc., 77, 408 (1955).
5. A. Butenandt, G. Fleischer, Ber., 68, 2094 (1935); H. H. Zelss, W. B. Martin, J. Am. Chem. Soc., 75, 5935 (1953).
6. A. Butenandt, K. Tscherning, G. Hanisch, Ber., 68, 2097 (1935).
7. Дж. Попп, В. Шнейдер, Г. Берштейн. Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, Москва, 1962.

УДК 542.955+547.431.4+547.728.2

## ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

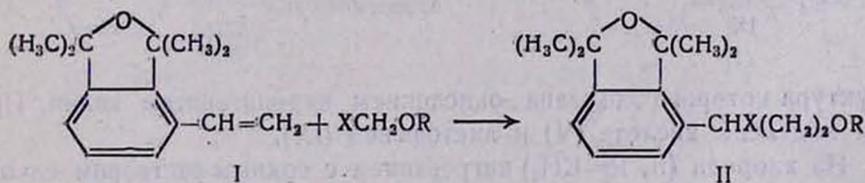
### VII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ $\alpha$ -ГАЛОИДАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ И $\alpha$ -ХЛОРЕТИЛБЕНЗОЛА К 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ВИНИЛФТАЛАНУ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННОГО 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-4-( $\alpha$ -ХЛОР- $\gamma$ -МЕТОКСИПРОПИЛФТАЛАНА)

С. А. ВАРТАНЯН и Ф. В. ДАНГЯН

$\alpha$ -Хлор-(бром)-эфиры и  $\alpha$ -хлорэтилбензол в присутствии хлористого цинка в растворе эфира присоединяются к 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталану с образованием 1,1,3,3-тетраметил-4-(хлор(бром)- $\gamma$ -алкоксипропил)фталанов и 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\gamma$ -фенилбутил)фталана. Изучены некоторые превращения полученного 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\alpha$ -хлор- $\gamma$ -метоксипропил)фталана (II, R=CH<sub>3</sub>).

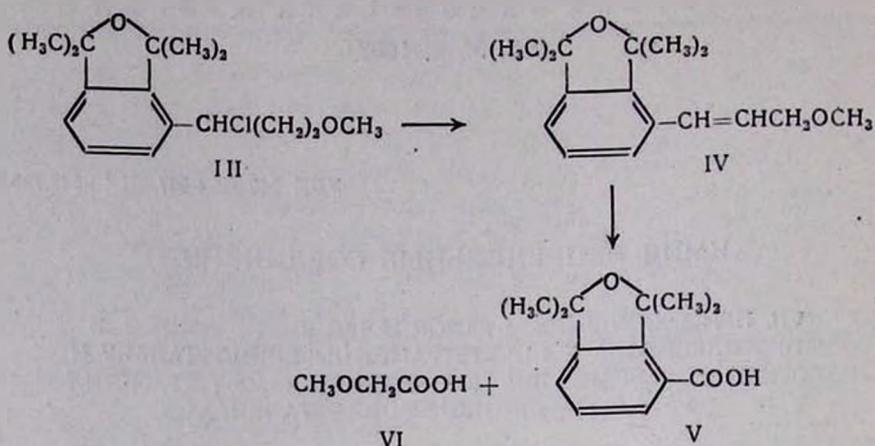
Известно, что  $\alpha$ -хлорэфиры в присутствии различных катализаторов присоединяются к олефинам [1], диолефинам [2], ениновым и дениновым [3] системам с образованием соответствующих алкоксихлоридов. Эти хлориды очень реакционноспособны и на их основе можно получить соединения, интересные для органического синтеза.

В настоящей работе показано, что  $\alpha$ -галоидалкиловые эфиры в присутствии безводного хлористого цинка в сухом эфире присоединяются к 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталану с образованием с хорошими выходами 1,1,3,3-тетраметил-4-[ $\alpha$ -хлор(бром)- $\gamma$ -алкоксипропил]фталанов:

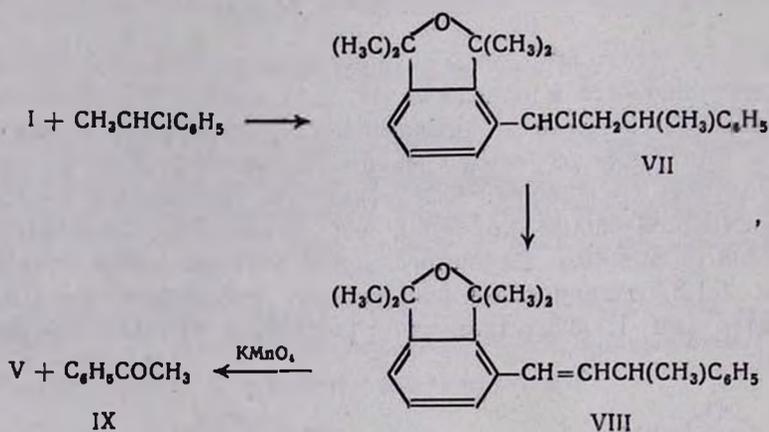


X=Cl; R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; X=Br; R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Строение хлоридов (II) доказано на примере хлорида (II, R=CH<sub>3</sub>=III): нагреванием его в спиртовом растворе этилата натрия. Отщеплен хлористый водород с получением 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\gamma$ -метоксиметилвинил)фталана (IV), окислением которого выделены 1,1,3,3-тетраметилизокумаран-4-карбоновая (V) и метоксиуксусная (VI) кислоты:

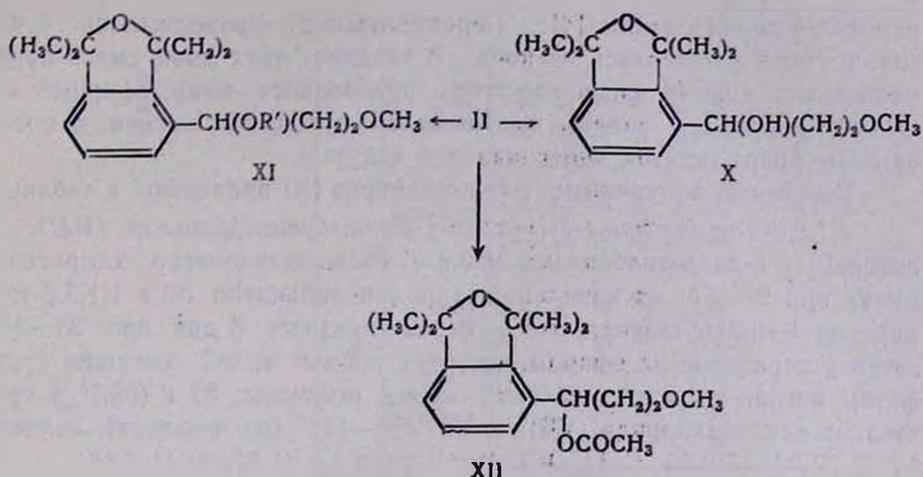


$\alpha$ -Хлорэтилбензол присоединяется к 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталану с образованием хлорида (VII). Однако, при перегонке в вакууме от хлорида отщепляется хлористый водород и получается 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\gamma$ -фенил- $\alpha,\beta$ -бутенил)фталан (VIII):

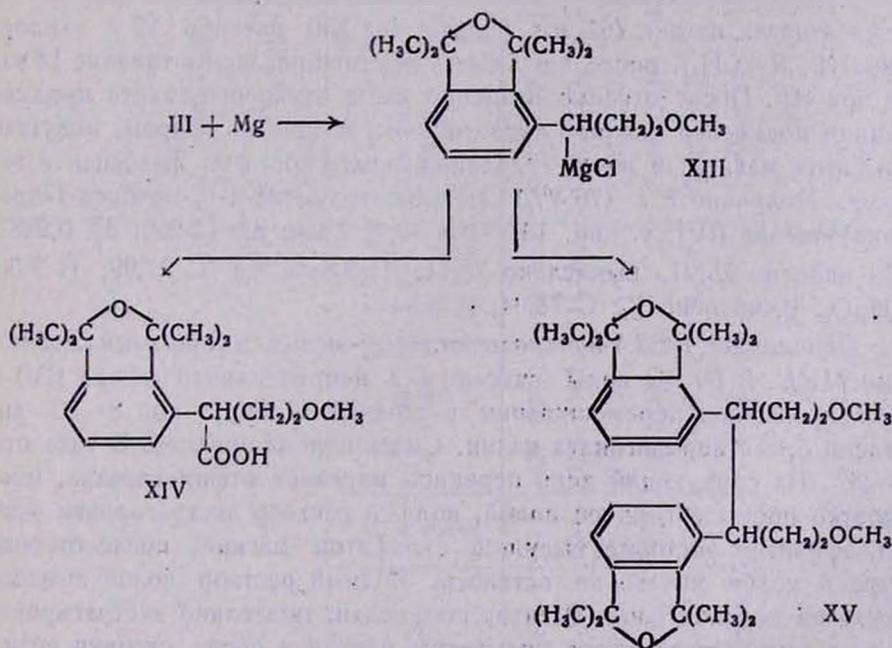


структура которого доказана окислением перманганатом калия. При этом выделены кислота (V) и ацетофенон (IX).

Из хлорида (II, R=CH<sub>3</sub>) нагреванием с водным раствором едкого кали получен спирт (X); при его нагревании в растворе метилового и этилового спиртов в присутствии алкоголята калия образуются эфиры (XI, R'=CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), а в растворе уксусной кислоты он вступает в реакцию с уксуснокислым натрием с образованием ацетата (XII):



Хлорид (II, R=CH<sub>3</sub>) в сухом эфире вступает в реакцию с магнием с образованием магний-органического комплекса (XIII). Взаимодействием углекислого газа с этим комплексом получены кислота (XIV) и димер (XV):



### Экспериментальная часть

*1,1,3,3-Тетраметил-4-[α-хлор(бром)-γ-алкоксипропил]фталаны (II).* К смеси 100 мл сухого эфира, 0,3 моля α-хлорэфира и 1 г свежеплавленного хлористого цинка при непрерывном перемешивании через капельную воронку при 20—22° вносилось 0,3 моля 1,1,3,3-тет-

раметил-4-винилфталана [4]. Перемешивание продолжалось 6 часов, и смесь оставлялась на ночь. В течение двух дней смесь перемешивалась еще 14 часов, а затем прибавлялся эфир, эфирный экстракт промывался водой, высушивался сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

Константы полученных  $\gamma$ -галокдэфиров (II) приведены в таблице.

*1,1,3,3-Тетраметил-4-( $\alpha$ -хлор- $\gamma$ -фенилбутил)фталан (VII)*. К смеси 21 г  $\alpha$ -хлорэтилбензола и 0,3 г свежеплавленного хлористого цинка при 22—24° из капельной воронки добавлено 30 г 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталана, смесь перемешивалась 3 дня при 23—24°, затем экстрагирована эфиром, экстракт промыт водой, высушен сульфатом магния и после удаления эфира получено 32 г (62,7%) кристаллов алкоксихлорида (VII); т. пл. 120—121° (из *n*-октана), найдено %: С 77,32; Н 8,60.  $C_{22}H_{27}OCl$ . Вычислено %: С 77,08; Н 7,88.

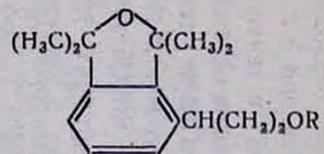
При перегонке этих кристаллов в вакууме отщепляется хлористый водород и получается 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\gamma$ -фенил- $\alpha,\beta$ -бутенил)фталан (VIII); т. кип. 169—170°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5585. Найдено %: С 86,36; Н 8,75;  $C_{22}H_{26}O$ . Вычислено %: С 86,27; Н 8,46.

*1,1,3,3-Тетраметил-( $\gamma$ -метоксиметилвинил)фталан (IV)*. В 60 мл этилата натрия (65 мл спирта, 4 г Na) внесено 12 г  $\gamma$ -хлорэфира (II, R=CH<sub>3</sub>), после чего смесь перемешивалась в течение 14 часов при 80°. После отгонки основной части этилового спирта продукт реакции подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния, и после удаления эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 8 г (76,4%) 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\gamma$ -метокси-1-пропенил)фталана (IV); т. кип. 107—108° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5220;  $d_4^{20}$  0,9881;  $M_{R_D}$  найдено 75,91, вычислено 73,11. Найдено %: С 77,99; Н 9,50.  $C_{18}H_{22}O_2$ . Вычислено %: С 78,04; Н 8,94.

*Окисление 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\gamma$ -метоксиметилвинил)фталана (IV)*. В 60 мл воды внесено 3 г непредельного эфира (IV) и при непрерывном перемешивании в течение 80 минут при 8—10° добавлено 5,15 г перманганата калия. Смесь перемешивалась 3 часа при 22—23°. На следующий день перекись марганца отфильтрована, многократно промыта горячей водой, водный раствор экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния, после отгонки эфира в колбе ничего не осталось. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане. Остаток подкислен, тщательно экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира получено 1,3 г 1,1,3,3-тетраметилфталан-4-карбоновой кислоты [4]; т. пл. 190—191° (из бензола) и 2—3 капли метоксиуксусной кислоты [5]; т. кип. 88—90° при 10 мм,  $n_D^{10}$  1,4190. Эти константы хорошо совпадают с литературными данными [4, 5].

*Окисление 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\gamma$ -фенил- $\alpha,\beta$ -бутенил)фталана (VIII)*. К 10 г 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\gamma$ -фенил- $\alpha,\beta$ -бутенил)фта-

Таблица



X	R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм.ж	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{30}$	MR <sub>D</sub>		Cl (Br)	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
Cl	CH <sub>3</sub>	74	128—129/2	59—60	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>2</sub>	1,5125	—	—	—	12,73	12,56
Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75	133—134/1	41—42	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>2</sub>	1,5065	—	—	—	11,73	11,97
Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	74,6	142—143/2	—	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> ClO <sub>2</sub>	1,5000	1,022	89,37	87,68	11,36	11,10
Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	65	148—149/2	—	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> ClO <sub>2</sub>	1,5010	1,015	94,19	92,29	10,76	10,94
Br	CH <sub>3</sub>	64,3	145/3	54—55	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> BrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	24,64	24,77
Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70	154/4	—	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> BrO <sub>2</sub>	1,5210	1,167	88,96	85,96	23,20	23,46

лана (VIII) в 150 мл воды прибавлено 13,9 г перманганата калия при 8—10°. Смесь обработана, как описано выше.

Из нейтральной фракции получено 2 г ацетофенона, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавится при 237—238° (из бензола); в литературе указано 237° [6].

Из кислой фракции получена кислота (V) с т. пл. 190—191°; в литературе указано 190—191° [4].

*1,1,3,3-Тетраметил-4-( $\alpha$ -окси- $\gamma$ -метоксипропил)фталан (X).* Смесь 40 мл 10%-го водного раствора едкого кали и 10 г хлорида (II, R=CH<sub>3</sub>) нагревалась с обратным холодильником в течение 35 часов при 90°. Охлажденная реакционная масса нейтрализована соляной кислотой, экстрагирована эфиром, экстракт высушен сульфатом магния и после удаления эфира получено 7 г (75%) кристаллов 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\alpha$ -окси- $\gamma$ -метоксипропил)фталана (X); т. пл. 81—82° (из бензина с т. кип. 80—100°). Найдено %: C 72,27; H 8,93. C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: C 72,72; H 9,08.

*1,1,3,3-Тетраметил-4-( $\alpha,\beta$ -диметоксипропил)фталан (XI).* К смеси 5 г порошкообразного едкого кали и 50 мл безводного метилового спирта при перемешивании по каплям добавлено 8 г хлорида (II, R=CH<sub>3</sub>). Реакционная масса нагревалась при 65° в течение 12 часов. Затем перегнана основная часть метилового спирта, остаток растворен в эфире и раствор высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 6 г (77%) 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\alpha,\gamma$ -диметоксипропил)фталана (XI) с т. кип. 135—136°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5240; Найдено %: C 73,69; H 8,98. C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: C 73,38; H 9,34.

*1,1,3,3-Тетраметил-4-( $\alpha$ -этокси- $\gamma$ -метоксипропил)фталан (XI, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).* Из 40 мл сухого этилового спирта, 5 г едкого кали, 5,5 г хлорида (II, R=CH<sub>3</sub>) вышеописанным способом получено 4 г (70%) 1,1,3,3-тетраметил-4-( $\alpha$ -этокси- $\gamma$ -метоксипропил)фталана (XI, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); т. кип. 131—132°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5250. Найдено %: C 73,30; H 9,30. C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: C 73,99; H 9,69.

*1,1,3,3-Тетраметил-4-( $\alpha$ -ацетокси- $\gamma$ -метоксипропил)фталан (XII).* Смесь 40 мл уксусной кислоты, 7 г ацетата натрия и 10 г хлорида (II, R=CH<sub>3</sub>) нагревалась в колбе с обратным холодильником в течение 36 часов при 100°. После охлаждения прибавлено 30 мл воды, смесь экстрагирована эфиром, экстракт высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 8 г (73,8%) ацетата (XII); т. кип. 117—118° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,5143. Найдено %: C 70,77; H 8,40. C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: C 70,58; H 8,50.

*1,1,3,3-Тетраметил-4-( $\alpha$ -карбокси- $\gamma$ -метоксипропил)фталан (XIV).* Из 25 г  $\gamma$ -хлорэфира (II, R=CH<sub>3</sub>) и 2,4 г магния известным способом получено магнийорганическое соединение. На следующий день в течение 3-х часов через этот комплекс пропущен углекислый газ, высушенный серной кислотой. Реакционная смесь гидролизована разбавленной соляной кислотой, экстрагирована эфиром, экстракт вы-

сушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток частично закристаллизовался.

Получено 7 г кристаллического димера (XV); т. пл. 183—184° (из спирта). Найдено %: С 77,76; Н 9,72;  $C_{22}H_{10}O_4$ . Вычислено %: С 77,76; Н 9,31; 8 г (31,2%) кислоты (XIV) с т. кип. 230—231°/1 мм. Найдено %: С 70,31; Н 7,90;  $C_{17}H_{10}O_4$ . Вычислено %: С 69,86; Н 8,22.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 21 XII 1965

### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

VII.  $\alpha$ -ՀԱԼՈԳԵՆԱԿԻԼԵԹԵՐԵՆԵՐԻ ԵՎ  $\alpha$ -ՔԼՈՐԷԹԻԼԲԵՆՉՈՒԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ  
1,1,3,3-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4-ՎԻՆԻԼՅՏԱԿԱՆԻՆ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ  
1,1,3,3-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4 ( $\alpha$ -ՔԼՈՐ- $\gamma$ -ՄԻԹՕՔՍԻԳՐՈՊԻԼՅՏԱԿԱՆԻ)  
ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Ն. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Լ Յ. Վ. ԴԱՆՂՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ  $\alpha$ -քլոր(բրոմ)ակիլլեթերները և  $\alpha$ -քլորէթիլբենզոլը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում են 1,1,3,3-տետրամեթիլ-4-վինիլֆտալանին, առաջացնելով համապատասխան 1,1,3,3-տետրամեթիլ-4- $\alpha$ -քլոր(բրոմ)- $\gamma$ -ակոքսիպրոպիլ)-ֆտալաններ (II) և 1,1,3,3-տետրամեթիլ-4- $\alpha$ -քլոր- $\gamma$ -ֆենիլբուտիլ)-ֆտալան (VII): Վերջինիս թորման ժամանակ անջատվում է քլորաջրածին, առաջացնելով 1,1,3,3-տետրամեթիլ-4- $\gamma$ -ֆենիլ- $\alpha$ , $\beta$ -բուտենիլ)-ֆտալան (VIII): Ստացված քլորիդներ (II և VII) կառուցվածքը հաստատված է քլորաջրածին պոկելով և ստացված (IV և VIII) միացություններն օքսիդացնելով:

Ցույց է տրված, որ (II) քլորիդը ( $R=CH_3$ ) հիմնալին միջավայրում հիդրոլիզելիս ստացվում է սպիրտ (X), սպիրտալին լուծույթում ակոհոլատների հետ առաջանում են եթերներ (XI,  $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ), իսկ քացախաթթվի միջավայրում նատրիումի ացետատի հետ տալիս է ացետատ (XII): (II) քլորիդը ( $R=CH_3$ ) չոր եթերի միջավայրում մետաղական մագնեզիումի հետ առաջացնում է Գրինյարի կոմպլեքսը, որի միջով չոր ածխաթթվական գազ անցկացնելիս ստացվում է համապատասխան թթուն (XIV) և դիմեր (XV):

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 443 (1962).
2. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 63 (1962).
3. А. А. Петров, Усп. химии, 29, 1063 (1960); С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, 14, 139 (1961).
4. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 556.
5. Словарь орг. соед. II, ИЛ, Москва, 1949, стр. 598.
6. Словарь орг. соед. I, ИЛ, Москва, 1949, стр. 15.

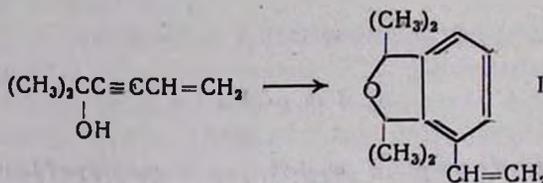
ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

VIII. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-ВИНИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛФТАЛАНА

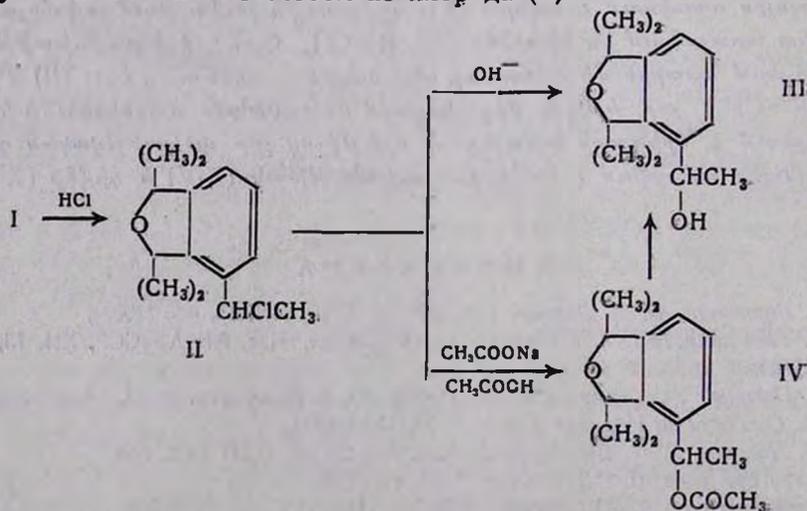
С. А. ВАРТАНЯН и Г. А. МУСАХАНЫАН

Изучены реакции присоединения спиртов, диметил- и диэтиламино, брома и хлористого водорода к 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталану и замещения хлора в  $\alpha$ -хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталане. Отщеплением бромистого водорода от дибромида (IX) получен 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталан.

Винилфталаны легко получают при нагревании винилацетиленовых спиртов в присутствии треххлористого железа в растворе бензола [1, 2]:

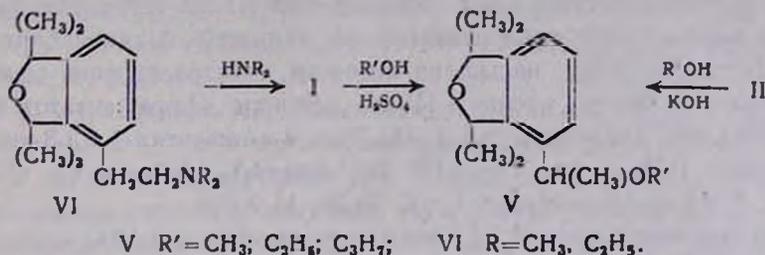


Фталаны могут явиться интересными исходными соединениями для тонкого органического синтеза. Поэтому в настоящей работе мы изучили некоторые превращения 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I). Показано, что хлористый водород в присутствии хлористого алюминия присоединяется к фталану (I) по правилу Марковникова, с образованием с хорошим выходом хлорида (II); гидролизом последнего получен фталановый спирт (III), который оказался идентичным со спиртом, полученным гидролизом ацетата (IV). Ацетат, в свою очередь, легко получается обычным способом из хлорида (II):

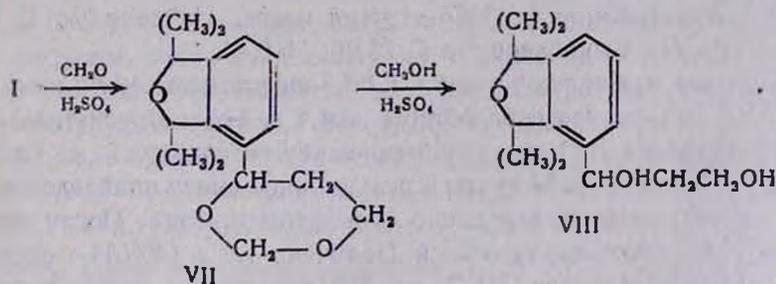


Установлено, что, аналогично стиролу [3], спирты в присутствии серной кислоты, диметил- и диэтиламины в присутствии натрия присоединяются к фталану с образованием ожидаемых эфиров (V) и аминов (VI), соответственно:

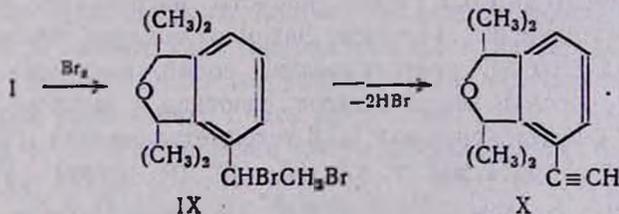
Эфиры (V) получены также из хлорфталана (II) обычным способом:



Показано, что фталан (I) вступает в реакцию Принса и дает фталановый *m*-диоксан (VII), алкоголиз которого дает ожидаемый 1,3-гликоль фталанового ряда (VIII):



Бромированием фталана (I) и последующим отщеплением двух молекул бромистого водорода от дибромид (IX) получен ацетиленовый фталан (X) с хорошим выходом:



### Экспериментальная часть

**4-α-Хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (II).** В трехлитровую колбу с механической мешалкой, термометром и капельной воронкой помещено 300 мл соляной кислоты и 5 г хлористого алюминия. При перемешивании через капельную воронку прибавлено 50 г 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) [1]. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 8 часов. Смесь экстрагирована эфиром,

экстракт высушен хлористым кальцием, и после удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 57 г (86,3%) 4-хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (II). Т. кип. 94—95° при 2 мм; т. пл. 88° (из спирта). В литературе указана т. пл. 88,25° [1]. Найдено %: Cl 14,60, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>OCl. Вычислено %: Cl 14,92.

*4-α-Оксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (III)*. Смесь 70 мл 10%-го раствора поташа и 7 г 4-хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (II) при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 16 часов, затем насыщена поташом, экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 2,8 г (43,7%) 4-α-оксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (III), т. пл. 109—110° (из спирта). Найдено %: C 77,29; H 8,93. C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: C 76,36; H 9,04.

*4-α-Ацетоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (IV)*. Смесь 2,4 г ацетата натрия, 35 мл ледяной уксусной кислоты и 10 г 4-хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (II) нагревалась на бане из сплава Вуда в течение 14 часов при 85—90°. После обычной обработки получено 6,2 г (56,8%) 4-α-ацетоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IV). Т. кип. 127—129° при 7 мм;  $n_D^{17}$  1,5075—густая масса. Найдено %: C 74,20; H 8,23. C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: C 73,66; H 8,40.

*Гидролиз 4-α-ацетоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IV)*. Смесь 45 г 10%-го раствора поташа и 4,4 г 4-α-ацетоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IV) при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 14 часов. К реакционной смеси прибавлен поташ; экстрагировано эфиром, высушено сульфатом магния. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 1,5 г (40%) 4-α-оксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (III). Т. пл. 109° (из спирта). Проба смешения с известным образцом депрессии температуры плавления не дает.

*4-α-Метоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (V, R=CH<sub>3</sub>)*.

а) Смесь 7,5 г сухого метилового спирта, 5 г 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) и 1,5 г серной кислоты нагревалась на кипящей водяной бане в течение 14 часов. Затем охлаждена, промыта водой, экстрагирована эфиром, нейтрализована содой, высушена сульфатом магния; после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 2,7 г (46,5%) 4-α-метоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (V, R=CH<sub>3</sub>); т. кип. 99—100° при 1 мм, т. пл. 55—56° (из спирта). Найдено %: C 77,36; H 8,78; C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: C 76,92; H 9,40.

б) К смеси 3 г порошкообразного едкого кали и 25 мл сухого метилового спирта по каплям, в течение 20 минут прибавлен раствор 10 г 4-хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (II) и 25 мл сухого метанола. Реакционная масса при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 14 часов. Затем непрореагировавший метанол отогнан в слабом вакууме. Получено 5 г (51%) 4-α-метоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (V). Т. кип. 122—123° при 7 мм, т. пл. 55—56° (из спирта). Проба смешения с предыдущим образцом не дает депрессии температуры плавления.

*4-α-Этоксизтил-1,1,3,3-тетраметилфталан* (V, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). К 3 г порошкообразного едкого кали и 25 мл сухого этилового спирта по каплям, в течение 20 минут прибавлен раствор 10 г 4-α-хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (II) в 25 мл сухого этилового спирта. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 14 часов. После обычной обработки получено 5,7 г (78,8%) 4-α-этоксизтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (V, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Т. кип. 123--124° при 2 мм; т. пл. 62--63° (из спирта). Найдено %: С 77,15; Н 9,45, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 77,42; Н 9,60.

*4-α-Пропоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан* (V, R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Из 10 г 4-α-хлорэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (II) и 50 мл сухого пропилового спирта в присутствии 3 г порошкообразного едкого кали вышеописанным способом получено 8,5 г (78%) 4-α-пропоксиэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (V, R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Т. кип. 136--138° при 6 мм; т. пл. 60--61° (из спирта). Найдено %: С 74,31; Н 9,9; C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 74,04; Н 9,25.

*4-α-Диметиламиноэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан* (VI, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). К 15 г 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) прибавлено 1,5 г натрия и 15 мл сухого эфира; смесь насыщена диметиламином, после чего в закрытой колбе нагревалась на водяной бане при 50° в течение 9 часов. После охлаждения смесь профильтрована, фильтрат три раза промыт сухим эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 11,2 г (61,2%) 4-α-диметиламиноэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VI, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Т. кип. 118--120° при 2 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5960; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9662. MR<sub>D</sub> найдено 75,95; вычислено 75,87. Найдено %: N 5,75, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>ON. Вычислено %: N 5,67.

Хлоргидрат плавится при 194--195°. Найдено %: Cl 11,98, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NClO. Вычислено %: Cl 12,5. Йодметилат плавится при 196--199°. Найдено %: J 32,05; C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>ONJ. Вычислено %: J 32,64.

*4-α-Диэтиламиноэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан* (VI, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). К 5 г диэтиламина прибавлено 0,3 г натрия и по каплям прилито 5 г 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I). Смесь оставлена на ночь. Затем реакционная смесь нагревалась до слабого кипения в течение трех часов. Реакционная смесь профильтрована, и после удаления избытка амина остаток перегнан в вакууме. Получено 3,1 г (45,6%) 4-α-диэтиламиноэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VI, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Т. кип. 145--146° при 6 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,500, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9487; MR<sub>D</sub> найдено 85,25; вычислено 85,10. Найдено %: N 5,46. C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NO. Вычислено %: N 5,09. Хлоргидрат плавится при 185--186°. Найдено %: Cl 11,80, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>ClNO. Вычислено %: Cl 11,41.

*Получение диоксанового соединения 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана* (VII). Смесь 5 г формалина, 7 г параформа, 29 г 40%-й серной кислоты и 20 г 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) перемешивалась на водяной бане при 70--80° в течение 20 часов. Продукт

экстрагирован эфиром, эфирный экстракт и водный раствор нейтрализованы содой, соединенный эфирный экстракт высушен сульфатом магния; после отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 14 г (56%) диоксанового соединения 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VII). Т. пл. 112° (из спирта). Найдено %: С 72,21; Н 8,62,  $C_{15}H_{22}O_3$ . Вычислено %: С 72,0; Н 8,80.

*Гидролиз диоксанового соединения 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VIII)*. Смесь 3 г диоксанового соединения 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VII), 15 г сухого метанола и 1 мл концентрированной серной кислоты нагревалась на кипящей водяной бане в течение 10 часов. Реакционная смесь нейтрализована содой, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 2,5 г (76%) гликоля — 4- $\alpha,\gamma$ -диоксипропил-1,1,3,3-тетраметилфталана (VIII). Т. пл. 88—89° (из спирта). Найдено %: С 72,35; Н 8,93,  $C_{15}H_{22}O_3$ . Вычислено %: С 72,00; Н 8,80.

*4- $\alpha,\beta$ -Дибромэтил-1,1,3,3-тетраметилфталан (IX)*. К смеси 384 г 4-винил-1,1,3,3-тетраметилфталана (I) и 246 мл хлороформа, охлажденной ледяной водой, через капельную воронку прибавлено 235 г брома. Реакционная смесь при перемешивании нагревалась на водяной бане при 30° в течение 30 минут, после чего оставлена на ночь. На следующий день отфильтрована. Получено 350 г (76,7%) 4- $\alpha,\beta$ -дибромэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IX), т. пл. 109—110°. Найдено %: Вг 43,80,  $C_{14}H_{18}Br_2O$ . Вычислено %: Вг 43,22.

*Отщепление бромистого водорода от 4- $\alpha,\beta$ -дибромэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (X)*. К 215 мл сухого метилового спирта прибавлено 215 г сухого едкого кали и при интенсивном перемешивании в течение 1,5 часов прибавлено 250 г 4- $\alpha,\beta$ -дибромэтил-1,1,3,3-тетраметилфталана (IX). Реакционная смесь слабо нагревалась в течение двух часов. После охлаждения смеси прибавлено 400 мл воды, масляный слой экстрагирован эфиром, высушен поташом, и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 110 г (79,7%) 4-этинил-1,1,3,3-тетраметилфталана (X). Т. кип. 129—130° при 15 мм;  $n_D^{20}$  1,5280. Продукт быстро закристаллизовался; т. пл. 39—40°. ИК-спектр поглощения показывает характерную частоту тройной  $HC\equiv C$ -связи (3306  $cm^{-1}$ ). Найдено %: С 84,35; Н 7,92,  $C_{14}H_{16}O$ . Вычислено %: С 84,00; Н 8,0.

ՉՀԱԴԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

VIII. 4-ՎԻՆԻԼ-1,1,3,3-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼՅԱԿԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

II. 2. ՎԱՐԴԱՆՑԱՆ Լ Գ. Ա. ՄՈՒՍԱԽԱՆՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են 4-վինիլ-1,1,3,3-տետրամեթիլֆտալանի (1) մի շարք փոխարկումները: Ցույց է տրված, որ քլորաջրածինը ալլումինիումի քլորիդի ներկայությամբ միանում է ֆտալանին Մարկովնիկովի կանոնի համաձայն, լավ ելքերով առաջացնելով քլորիդ (II): Վերջինիս հիդրոլիզով ստացված է ֆտալանային սպիրտ (III): Նման սպիրտ ստացված է նաև քլորիդից սովորական եղանակով հեշտությամբ ստացված ացետատի (IV) հիդրոլիզով:

Ցույց է տրված, որ սպիրտները ծծմբական թթվի ներկայությամբ, իսկ դիմեթիլ- և դիէթիլամինները մետաղական նատրիումի ներկայությամբ միանում են ֆտալանին, գոյացնելով համապատասխան եթերներ (V) և ամիններ (VI): Նույն եթերները սովորական եղանակով ստացված են նաև քլորֆտալանից: Ֆտալանը տալիս է նաև Գրինսի ռեակցիան, առաջացնելով ֆտալանային վ-դիօքսան (VII), որի ալկահոլիզով ստացված է ֆտալանի շարքի 1,3-գլիկոլ (VIII): Ֆտալանի բրոմումով ստացված է դիբրոմիդ (IX), որից բրոմաջրածնի երկու մոլեկուլ պոկելիս լավ ելքով առաջանում է էթինիլֆտալան (X):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 556; 1942, 257.
2. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, И. В. Торгов, ЖОХ, 29, 3313 (1950).
3. Мономеры, сборник статей, I том, ст. 177 (1951), II том, стр. 214, 217 (1953).
4. Ch. Walling, M. Karasch, P. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 61, 2963 (1939).

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ИМИНОЭФИРОВ, АМИДИНОВ,  
 4,6-ДИОКСИ- И 4,6-ДИХЛОР-2(4-  
 АЛКОКСИБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИНОВ

А. А. АРОЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН

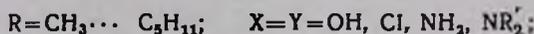
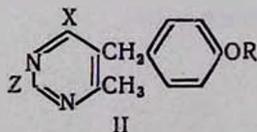
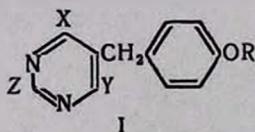
Синтезирован ряд 4,6-диокси- и 4,6-дихлорпиримидинов, содержащих во втором положении 4-алкоксибензильные радикалы, а также некоторые промежуточные иминоэфиры и амидины. Хлоргидраты бутиловых иминоэфиров 4-алкоксифенилуксусных кислот получены пропусканьем хлористого водорода через смесь соответствующих нитрилов и бутилового спирта. Соли этиловых иминоэфиров указанных кислот оказались неустойчивыми. Взаимодействием хлоргидратов иминоэфиров с аммиаком синтезированы соответствующие амидины, которые действием малонового эфира в присутствии этилата натрия переведены в 2-(4-алкоксибензил)-4,6-диоксипиримидины. Взаимодействием хлоргидратов бутиловых иминоэфиров с метил- и диметиламинами получены N-моно- и диметилзамещенные амидины.

Нагреванием 4,6-диоксипиримидинов с хлорокисью фосфора в присутствии диметиланилина синтезированы 2-(4-алкоксибензил)-4,6-дихлорпиримидины.

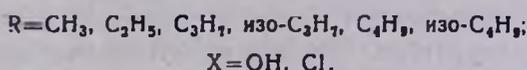
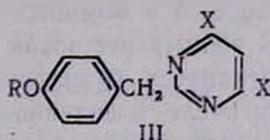
В последние годы широко развернуто изучение производных и аналогов пиримидиновых компонентов нуклеиновых кислот, участвующих в построении нуклеиновых кислот и встречающихся во многих коферментах, необходимых для переноса аминокислот, фосфата, сульфата, сахаров и других молекул.

С другой стороны, при некоторых структурных изменениях в молекулах пиримидинов эти вещества могут приобретать свойства антиметаболитов, которые проявляют способность действовать на те же процессы в обратном направлении. Благодаря этому производные пиримидина нашли довольно широкое применение, в особенности, в качестве противоопухолевых средств. В настоящее время сообщается все больше данных о значительной эффективности пиримидинов в терапии язвенных болезней, инфекционных заболеваний, в хирургической и акушерской практиках [1].

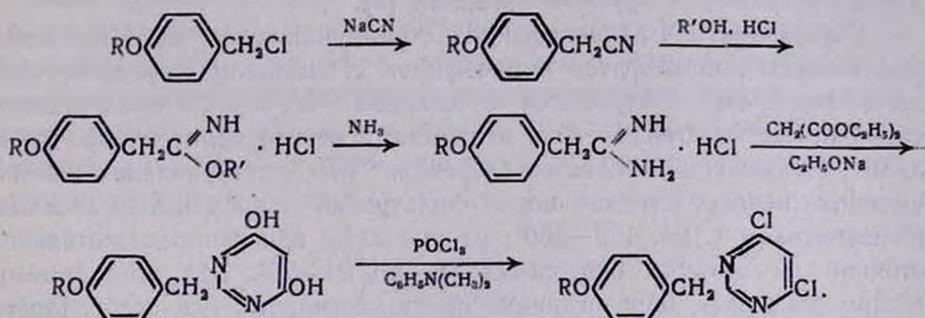
Исходя из этих данных, ранее [2] были синтезированы производные пиримидина с общими формулами I, II:



В настоящей работе описывается синтез ряда 4,6-диокси- и 4,6-дихлорпиримидинов, содержащих во втором положении 4-алкоксибензильные радикалы (III), а также некоторых промежуточных иминоэфиров и амидинов:



Синтез этих соединений осуществлялся по следующей схеме:



Необходимые для синтеза замещенных пиримидинов нитрилы 4-алкоксифенилуксусных кислот синтезированы взаимодействием 4-алкоксибензилхлоридов с цианистым натрием.

Попытки получить хлоргидраты этиловых иминоэфиров 4-алкоксифенилуксусных кислот по методу, разработанному Пиннером — пропусканием сухого хлористого водорода через смесь нитрила и абсолютного этанола [3], оказались безуспешными: не удалось выделить чистые продукты вследствие их большой неустойчивости, по-видимому, вследствие гигроскопичности хлоргидратов этих иминоэфиров. Было установлено также, что даже незначительные изменения в условиях реакции, повышение температуры, увеличение количества этанола и продолжительности реакции, приводят к образованию этиловых эфиров 4-алкоксифенилуксусных кислот.

Действием бромистого водорода на смесь нитрилов и абсолютного этанола мы попытались синтезировать бромгидраты этих иминоэфиров. Но они тоже оказались неустойчивыми. Исключение составлял бромгидрат этилового иминоэфира 4-пропоксифенилуксусной кислоты, который удалось выделить с 56% выходом в виде белых кристаллов с т. пл. 107—108°.

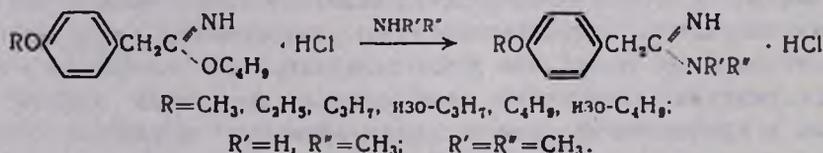
Неудачным оказалось применение и другого варианта метода Пиннера — действие бромистого водорода на эфирный раствор нитрилов [4].

Нитрилы вводились нами в реакцию с различными спиртами, начиная от метилового до бутилового. Оказалось, что только в случае бутилового спирта получаются устойчивые хлоргидраты соответствующих иминоэфиров с выходами 55—60%. Это белые кристаллические вещества, плохо растворяющиеся в обычных органических растворителях, хорошо — в воде. В водных растворах они не устойчивы.

При нагревании хлоргидратов бутиловых иминоэфиров наблюдается интересное явление; после плавления при температурах, указанных в таблице 1, при дальнейшем повышении температуры на 3—5° они снова затвердевают и плавятся вторично при значительно более высокой температуре. Это нужно объяснить, вероятно, термическим разложением солей иминоэфиров до амидов соответствующих кислот. Такое поведение солей некоторых иминоэфиров при нагревании наблюдались и другими авторами [5].

Хлоргидраты 4-алкоксифенилацетамидинов синтезированы взаимодействием хлоргидратов иминоэфиров с аммиаком в среде бутилового спирта. Они получаются с выходами 85—95% и представляют собой белые кристаллические вещества с четкой температурой плавления. Исключением является хлоргидрат 4-метоксифенилацетамидина, имеющий непосредственно после фильтрации и промывания абсолютным ацетоном т. пл. 129—130°; однако даже при непродолжительном стоянии на воздухе она снижается до 94—95°. Это, по-видимому, нужно объяснить образованием кристаллогидрата. Все хлоргидраты 4-алкоксифенилацетамидинов хорошо растворяются в воде и в спирте, плохо — в эфире, бензоле. Их можно перекристаллизовывать из абсолютного ацетона.

Помимо исходных амидинов синтезирован также ряд N-моно- и дизамещенных амидинов, которые представляют определенный интерес для фармакологических испытаний. Их синтез проведен действием на хлоргидраты бутиловых иминоэфиров 4-алкоксифенилуксусных кислот аминами в среде бутилового спирта:



Моно- и диметилзамещенные амидины представляют собой белые кристаллические вещества. Этилзамещенные амидины получаются с выходами 90—95% в виде масел.

Взаимодействием хлоргидратов 4-алкоксифенилацетамидинов с малоновым эфиром в присутствии этилата натрия с 90—97% выходами были синтезированы 2(4-алкоксибензил)-4,6-диоксипиримидины — светложелтые кристаллические вещества, плохо растворяющиеся в обычных органических растворителях и в воде. Натриевые соли диоксипиримидинов хорошо растворяются в горячей воде.

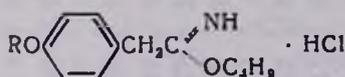
4,6-Дихлорзамещенные пиримидины синтезированы с 70—80% выходами взаимодействием 2-(4-алкоксибензил)-4,6-диоксипиримидинов с хлорокисью фосфора в присутствии диметиланилина. Использование пиридина вместо диметиланилина не приводит к удовлетворительным результатам.

### Экспериментальная часть

**4-Алкоксибензилцианиды** синтезированы взаимодействием 4-алкоксибензилхлоридов [6] с цианистым натрием в среде абсолютного ацетона, в присутствии йодистого натрия [7].

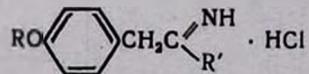
**Хлоргидраты бутиловых иминоэфиров 4-алкоксифенилуксусных кислот.** Через смесь 0,03 моля 4-алкоксибензилцианида и 0,03 моля бутилового спирта при охлаждении водой пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Смесь оставляют на два дня при комнатной температуре, затем к выпавшему осадку прибавляют 30 мл абсолютного ацетона и отфильтровывают. Кристаллы промывают абсолютным ацетоном и сушат. Выходы полученных солей, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Т. пл. в °С	Выход в %	Молекулярная формула	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>	109—110	58,5	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	60,57	60,58	7,89	7,76	5,34	5,43	13,54	13,78
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	124—125	55,2	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	61,76	61,87	8,00	8,10	4,99	5,15	12,91	13,07
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	117—118	57,3	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>2</sub>	63,32	63,04	8,13	8,40	4,60	4,90	12,60	12,43
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	109—111	56,7	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>2</sub>	62,84	63,04	8,56	8,40	4,86	4,90	12,66	12,43
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	111—112	54,3	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>2</sub>	64,06	64,04	9,01	8,68	4,60	4,33	11,76	11,81
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	122—123	55,6	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>2</sub>	63,89	64,04	8,56	8,68	4,56	4,33	11,67	11,81

**Бромгидрат этилового иминоэфира 4-пропоксифенилуксусной кислоты.** Через смесь 3,5 г (0,02 моля) 4-пропоксибензилцианида и 0,92 г (0,02 моля) абсолютного этанола при 0—1° пропускают ток бромистого водорода до насыщения (около 10 минут). Смесь оставляют на день, к полученной твердой массе приливают 15 мл абсолютного ацетона и осторожно нагревают на водяной бане до растворения. По охлаждении выпадают кристаллы, которые отсасывают и промывают 5 мл абсолютного ацетона. Выход 55,3%, т. пл. 107—108°. Найдено %: С 51,43; Н 7,01; N 4,37; Br 26,81. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>BrNO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 51,76; Н 6,67; N 4,63; Br 26,44.



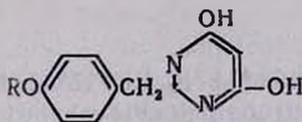
R	R'	Т. пл. в °С	Выход в %	Молекулярная формула	Анализ в %							
					С		Н		N		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	129—130	90,0	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O	53,55	53,86	6,64	6,48	13,70	13,96	17,83	17,70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	209—210	97,5	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O	55,71	55,93	7,31	6,98	13,24	13,05	16,32	16,55
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH <sub>2</sub>	124—125	91,9	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	57,41	57,76	7,31	7,49	12,44	12,25	15,40	15,53
нзо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH <sub>2</sub>	175—176	83,6	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	57,74	57,76	7,39	7,49	12,28	12,25	15,37	15,53
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH <sub>2</sub>	115—116	93,7	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	59,07	59,34	7,93	7,88	11,46	11,53	14,88	14,62
нзо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH <sub>2</sub>	157—158	93,5	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	59,26	59,34	7,57	7,88	11,54	11,53	14,52	14,62
CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	169—170	95,2	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O	55,85	55,93	7,27	7,03	12,89	13,05	16,77	16,53
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCH <sub>3</sub>	198—199	94,2	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	57,50	57,76	7,33	7,49	12,01	12,25	12,60	15,53
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NHCH <sub>3</sub>	190—191	93,3	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	59,08	59,34	7,66	7,88	11,39	11,53	14,91	14,62
нзо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NHCH <sub>3</sub>	212—213	92,8	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	59,73	59,34	7,64	7,88	11,31	11,53	14,69	14,62
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHCH <sub>3</sub>	175—176	93,7	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O	60,54	60,78	7,96	8,25	10,77	10,91	13,74	13,82
нзо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHCH <sub>3</sub>	184—185	90,5	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O	60,51	60,78	8,01	8,25	11,12	10,91	13,97	13,82
CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	202—203	92,1	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	57,55	57,76	7,35	7,49	12,50	12,25	15,87	15,53
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	123—124	94,2	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	58,97	59,34	8,04	7,88	11,67	11,53	14,71	14,62
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	79—80	90,6	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O	61,08	60,78	8,36	8,25	11,21	10,91	14,01	13,82
нзо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	193—194	96,3	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O	61,11	60,78	7,97	8,25	11,22	10,91	14,13	13,82
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	163—164	93,3	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O	62,44	62,09	8,46	8,56	10,15	10,34	12,84	13,10
нзо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	204—205	93,3	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O	61,94	62,09	8,44	8,56	10,54	10,34	13,44	13,10

*Хлоридраты 4-алкоксифенилацетамидинов.* Смесь 0,01 моля хлоридрата бутилового иминоэфира 4-алкоксифенилуксусной кислоты и 20 мл бутилового спирта насыщают аммиаком до полного растворения осадка (около 20 минут). Отгоняют бутиловый спирт досуха, прибавляют 15 мл абсолютного ацетона и отфильтровывают полученные кристаллы (таблица 2).

*Хлоридраты N-метил- и N,N-диметиламидинов 4-алкоксифенилуксусных кислот* получены аналогичным способом из 0,01 моля хлоридрата бутилового иминоэфира 4-алкоксифенилуксусной кислоты, 20 мл бутилового спирта и метиламина или диметиламина (таблица 2).

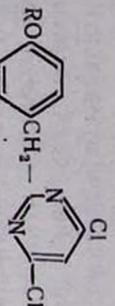
*2-(4-Алкоксибензил)-4,6-диоксипиридин.* Смесь 0,1 моля хлоридрата 4-алкоксифенилацетамидина, 0,1 моля малонового эфира и этилата натрия, приготовленного из 6,9 г (0,3 г-ат) натрия и 100 мл абсолютного этанола при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 6—8 часов. Отгоняют 2/3 спирта, добавляют 100 мл воды и подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. После охлаждения фильтруют, кристаллы промывают водой и сушат при 100° (таблица 3).

Таблица 3



R	Т. пл. в °С	Выход в %	Молекулярная формула	А н а л и з в %					
				С		Н		N	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	286—287	94,8	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,98	62,05	5,36	5,21	12,21	12,05
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	281—282	91,2	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,06	63,37	6,01	5,72	11,12	11,37
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	279—280	90,0	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64,37	64,57	5,98	6,19	11,00	10,76
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	273—274	97,0	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64,31	64,57	6,26	6,19	10,60	10,76
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	271—272	92,3	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65,44	65,62	6,37	6,56	10,23	10,20
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	273—274	90,8	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65,78	65,62	6,33	6,56	10,25	10,20

*2-(4-Алкоксибензил)-4,6-дихлорпиридин.* Смесь 0,01 моля 2-(4-алкоксибензил)-4,6-диоксипиридина, 15,2 г (0,06 моля) свежеперегнанной хлорокиси фосфора и 3 мл диметиланилина нагревают на водяной бане до полного растворения (около часа). Отгоняют избыток хлорокиси фосфора, добавляют ледяную воду, экстрагируют хлороформом и высушивают безводным сернокислым натрием. После удаления хлороформа остаток закристаллизовывается. Последний перекристаллизовывают из спирта (таблица 4).



R	Т. пл. в °С	Выход %	Молекулярная формула	А н а л и з							
				С		Н		N		Cl	
				найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85—86	66,9	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	53,80	53,55	3,50	3,74	10,11	10,41	26,18	26,34
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71—72	75,7	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	55,30	55,14	4,03	4,27	9,75	9,89	24,87	25,04
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	67—68	84,3	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	56,81	56,57	5,06	4,78	9,70	9,42	23,36	23,85
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	47—48	77,4	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	56,47	56,57	4,80	4,78	9,18	9,42	23,64	23,85
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	64—65	70,8	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	57,65	57,88	5,30	5,18	8,86	9,01	22,58	22,78
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	59—60	80,4	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	57,77	57,88	5,36	5,18	9,27	9,01	22,58	22,78

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 13 V 1966

ՄԻ ՔԱՆԻ ԽՄԻԱԿԻՄԻՍԵՐՆԵՐԻ, ԱՄԻՐՐԻՆՆԵՐԻ, 4,6-ԴԻՕՔՄԻ-ԵՎ  
4,6-ԴԻՔՂՈՐ-2-(4-ԱԿՕՔՄԻՔԵՆՉՂՎ)ՊԻՐՐՄՐԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹՆԳ

Ը. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԵՂԻՔ-ՕԶԱՆՆԱՆՅԱՆԸ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Մինթեզված են 4,6-դիօքսի- և 4,6-դիքլոր-2-(4-ակօքսիքենզիլ)պիրիմիդիններ, ինչպես նաև մի շարք միջանկյալ միացություններ: 4-Ակօքսիքենզիլքլամպարիտի թուստիկային իմինաճաճիմիտի ստացված են համապատասխան նիտրիլները և քուտիկային սպիրտի խառնուրդը զբոսաշրջած նով հապեցնելով:

Այդ թթուների էթիլային իմինաճաճիմիտների զբոսաշրջանական աղերն անկատուն են: Բուտիլային իմինաճաճիմիտները աղերի ամոնիակի հետ ունակցիակն մեղմ առնելով օրինակված են համապատասխան ամիդներ, որոնք մալոնաթթվի էսթերների աղքմամբ փոխարկվել են 2-(4-ակօքսիքենզիլ)-4,6-դիօքսիպիրիմիդիններ: Բուտիլային իմինաճաճիմիտների աղերը և առաջնային և երկրորդային ամինների փոխադարձ ներդրած-թթվա ստացված են N-միա- և երկտեսակաված ամիդները աղեր:

4,6-Դիօքսիպիրիմիդինները դիմեթիլանիլինի ներկայությամբ ֆոսֆորի զբոսաշրջի հետ առաջանելով օրինակված են 2-(4-ակօքսիքենզիլ)-4,6-դի-զբոսաշրջիմիդիններ:

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

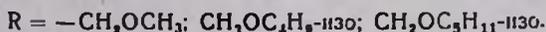
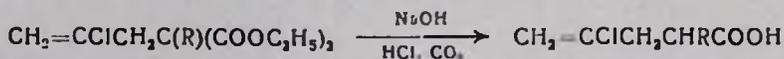
УДК 542.943+547.464.6

СИНТЕЗ  $\alpha$ -АЛКОКСИМЕТИЛ- $\gamma$ -ХЛОР- $\gamma,\delta$ -ПЕНТЕНОВЫХ  
 КИСЛОТ И ИХ ОКИСЛЕНИЕ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА  
 В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Э. Г. МЕСРОПЯН и М. Т. ДАНГЯН

Нами сообщалось [1], что окислением  $\alpha$ -алкоксиметил- $\beta$ -хлор-аллилукусусных кислот 28%-ной перекисью водорода в среде уксусной кислоты при 50—60° образуются  $\alpha$ -алкоксиметил- $\gamma$ -хлор- $\delta$ -окси- $\gamma$ -валеролактоны с выходами 35—45%. Разработанный метод распространен на другие замещенные  $\beta$ -хлораллилукусусные кислоты. Результаты многократных опытов дают основание предполагать, что окисление  $\alpha$ -алкоксиметил- $\gamma$ -хлор- $\gamma,\delta$ -пентеновых кислот протекает по схеме, приведенной нами ранее [2].

$\alpha$ -Алкоксиметил- $\beta$ -хлораллилукусусные кислоты синтезированы гидролизом и декарбоксилированием диэтиловых эфиров  $\alpha$ -алкоксиметил- $\beta$ -хлораллилмалоновых кислот:



Экспериментальная часть

Опыты проводились описанным ранее методом [1].

*$\alpha$ -Алкоксиметил- $\gamma$ -хлор- $\gamma,\delta$ -пентеновые кислоты* получались щелочным гидролизом, диэтиловых эфиров алкоксиметил- $\beta$ -хлораллилмалоновых кислот. Опыты проводились по описанной ранее методике [1].

Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

*$\alpha$ -Алкоксиметил- $\gamma$ -хлор- $\delta$ -окси- $\gamma$ -валеролактоны* синтезировались нагреванием смеси  $\alpha$ -алкоксиметил- $\beta$ -хлораллилукусусной кислоты, 28%-ной перекиси водорода и уксусной кислоты, условия реакции и полученные результаты приведены в таблице 2.

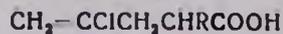


Таблица 1

R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Молекулярная формула	MR <sub>D</sub>		Анализ Cl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	55	120—125/5	1,4753	1,1798	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> Cl	42,60	42,07	20,00	19,80
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub>	44,5	142—147/7	1,4585	1,08088	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> Cl	55,72	55,92	16,30	16,10
изо-C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> OCH <sub>2</sub>	34,5	150—156/5	1,4570	1,0643	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> Cl	59,99	60,57	15,27	15,14

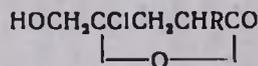


Таблица 2

R	Кол-во исходных веществ				Т. реакции в °С	Продолжительность реакции в часах	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ Cl в %	
	кислота в г	уксусная кислота в мл	28% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	найдено								вычислено	найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	10	30	7	55—60	20	46,3	140—145/4	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> Cl	1,4690	1,301	41,54	42,01	18,01	18,25	
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub>	5	20	5,3	55—65	20	44,5	128—130/2	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> Cl	1,4600	1,17628	55,99	55,90	14,70	15,06	
изо-C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> OCH <sub>2</sub>	4	20	4	55—65	20	46,6	128—130/3	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> Cl	1,4610	1,1340	60,58	60,47	13,87	14,17	

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 147 (1961).
2. *Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян, Э. Г. Калтахчян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 47 (1963).



RSn<sub>2</sub>Sn(Cl)O(SO<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>

Таблица 1

	R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Cl, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
IV	<chem>C6H5-CH-CH3</chem>	65	114/1	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>2</sub>	1,5070	1,076	62,65	60,54	15,69	15,67
V	<chem>n-CH3C6H4CH-CH3</chem>	57	116/0,5	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>2</sub>	1,5060	1,079	66,22	65,15	15,10	14,75
VI	<chem>C1CC(Cl)CC1</chem>	47,4	106-107/2	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,4805	1,281	50,36	49,97	31,25	31,71

RSn<sub>2</sub>SnO

Таблица 2

	R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Т. пл. 2,4-ди- нитрофен- илагли- разона, °С	N, %	
							найдено	вычислено		найдено	вычислено
VII	<chem>C6H5CH2CH2</chem>	78,5	73-74/1	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	1,5176	1,059	42,28	44,79	110	17,07	17,00
VIII	<chem>n-CH3C6H4CH2CH2</chem>	80	93,3	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O	1,5145	0,9933	49,10	49,10	102	16,28	16,37
IX	<chem>C1CC(Cl)CC1</chem>	64,3	71-72/2	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ClO	1,4880	—	—	—	—	—	—

метром, помещают 0,3 моля хлорида (I—III) [3, 4] и 0,2 г безводного хлористого цинка. При температуре 20—22° в течение 40 минут прибавляют 17,2 г (0,2 моля) свежеперегнанного винилацетата, (а в случае хлорида (VI) взято 50 мл эфира и винилацетат добавлен при 0—10°). Реакционную массу перемешивают 5 часов при этой температуре и оставляют на ночь. На следующий день смесь перемешивают еще 2 часа и прибавляют 30—40 мл эфира. Эфирный экстракт 3—4 раза промывают водой, высушивают сульфатом магния, и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы полученных хлорацетатов приведены в таблице 1.

*Синтез альдегидов (VII—IX).* Смесь 12 г хлорацетатов (IV—VI) и 70 мл 10%-ной соляной кислоты перемешивают в течение 4,5 часов при 70° (в случае хлорида (VI) 1 час). Далее смесь охлаждают, экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы полученных альдегидов (VII—IX) приведены в таблице 2.

Альдегид (IX) очень неустойчив; поэтому не удалось выделить его в чистом виде и полностью охарактеризовать в виде кристаллических производных.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 1 VII 1966

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартичан, Ш. О. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН. 18, 415 (1965).
2. Словарь органических соединений. II. ИЛ, Москва, 1949, стр. 737.
3. G. A. Olah, S. J. Kuhn, D. G. Barnes, J. Org. Chem. 29, 2665 (1964).
4. J. Cromble, S. H. Harper, J. Chem. Soc., 1950, 1714.

ХРОНИКА

ВСЕСОЮЗНАЯ МЕЖВУЗОВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
 ПО ПРОБЛЕМАМ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ  
 ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
 И ПО МЕТОДИКЕ ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ  
 В СРЕДНЕЙ ШКОЛЕ

6—10 октября 1966 г. в Ереване состоялась всесоюзная межвузовская конференция, посвященная проблемам исследований в области галогенсодержащих диеновых соединений и методике преподавания химии в средней школе.

В работе конференции приняли участие представители Ереванского армянского государственного педагогического ин-та им. Х. Абовяна, Московского государственного педагогического ин-та им. В. И. Ленина, Ленинградского технологического ин-та им. Ленсовета, ВНИИполимер, ИОХ АН АрмССР, химической и педагогической обществственности Еревана.

В вступительном слове декан факультета ин-та им. Х. Абовяна доцент В. О. Бабаян, отметив возросший за последнее время интерес к дигалогенбутадиенам в связи с их применением в качестве мономеров в производстве синтетических полимеров и подчеркнув значение межвузовских конференций, приветствовал участников конференции и выразил пожелание и уверенность в успехе работ данной и последующих подобных конференций.

Обзорный доклад В. Ф. Кучерова (Москва) был посвящен вопросу о некоторых превращениях на основе галоиднепредельных соединений.

Три доклада А. А. Петрова (Ленинград), В. О. Бабаяна, С. В. Тоганяна и Г. А. Худавердяна (Ереван) были посвящены результатам исследований по алкилированию ароматических углеводородов 1,4-дибром-2-хлорбутеном-2 и 1,4-дибром-2,3-дибромбутеном-2 в присутствии хлористого алюминия и новому способу комбинированного алкилирования ароматических углеводородов и синтезу жирноароматических кетонов с помощью сернокислотного гидролиза галогенидов винилового типа — галогенсодержащих диеновых соединений (напр., хлоропрена).

В докладе В. Н. Чистоклетова (Ленинград) и В. О. Бабаяна (Ереван) был изложен материал по исследованию присоединения N-окисей нитрилов и нитриламинов к 1,2- и 2,3-дихлорбутадиенам с получением различных изоксазолов, изоксазолинов, соответствующих пиразола и пиразолина.

В докладе А. А. Петрова, В. О. Бабаяна, Р. Н. Енгибаряна был приведен материал по изучению возможности использования 2,3-дихлорбутана-1,3 в диеновом синтезе с акриловой кислотой, метил- и бутилакрилатами и по получению на этой основе ряда кислот, спиртов, эфиров и др.

Доклад Г. М. Мкряна, Н. А. Папазян, Р. А. Казарян и Г. Б. Арсенян (Ереван) был посвящен разработке удобного способа получения 2,3-дихлорбутана-1,3 из побочного продукта хлоропренового производства 1,3-дихлорбутена-2.

С. А. Вартанян, А. О. Тосунян и Л. Г. Месропян (Ереван) изложили в докладе „Синтез и превращения некоторых хлоропреновых соединений“ материал по исследованию реакции присоединения  $\alpha$ -хлорэфиров,  $\alpha,\beta$ -дихлорэтиловых эфиров и  $\alpha,\beta$ -дихлортetraгидрофурана к винил- и дивинилацетиленовым системам и превращениям получающихся при этом алкоксихлоралленов и алкоксихлордиенов.

В докладе А. Н. Акоюна, С. Г. Коньковой и З. Л. Джауари (Ереван) сообщалось о высокотемпературном, неструктурном исчерпывающем хлорировании полигалоидных производных гексена и гексадиена и о механизме этого хлорирования.

А. А. Петров, В. О. Бабаян и Л. С. Карапетян доложили о разработке ими способа одновременного получения и полимеризации 2,3-дихлорбутана-1,3 из 1,2,3,3-тетрахлорбутена.

В докладе Г. М. Мкряна, Н. А. Папазян, Э. С. Восканяна и Д. Г. Рафаелян был изложен материал авторов по селективному хлорированию диацетиленов и его производных.

В. О. Бабаян и О. А. Мартиросян (Ереван) сообщили о синтезе аминоксоединений на базе 2,3-дихлорбутана-1,3.

На сессии были заслушаны также доклады: С. А. Болезина (Москва) — о некоторых проблемах методики преподавания химии в средней школе, Д. П. Ерыгина (Москва) — об изучении некоторых вопросов биохимии в средней школе, В. С. Полосина (Москва) — о методах исследования в методике обучения химии, Х. Г. Израеляна (Ереван) — к вопросу изучения элементарных основ аналитической химии в курсе химии средней школы, А. Х. Гуцьяна (Ереван) — о некоторых особенностях преподавания химии в средних специальных учебных заведениях и А. С. Карапетяна (Ереван) о генетической связи между задачами разных разделов химии в средней школе.

Конференция привлекла внимание химиков-органиков и преподавателей химии в школах Еревана. Участниками конференции доклады были прослушаны с интересом и активно обсуждены.

Для участников конференции были организованы экскурсии в Матенадаран, музеи и достопримечательные места Еревана.

В. Д. АЗАТЯН

Получено 27 II 1967