

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղևասյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանգվելյան, Լ. Գ. Մխիթրյան, Հ. Հ. Չալիբեկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Ղանդեկյան (պատ. բարտեռ), Տ. Վ. Քրմոյան

Ավագ խմբագիր՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Старший редактор А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բաբեկամուսյան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутиян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 678.744.422

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА  
 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМОЙ  
 ПЕРСУЛЬФАТ—ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛ

О. А. ЧАЛТЫКЯН, Т. Т. ГУКАСЯН, Н. М. БЕИЛЕРЯН и Р. А. АСАТРЯН

Определена скорость полимеризации винилацетата (ВА), инициированной системой персульфат калия — диэтиламиноэтанол, по времени появления мути в водном растворе. В отсутствии кислорода в растворе полимеризация ВА начинается сразу. С увеличением концентрации диэтиламиноэтанола уменьшается средний молекулярный вес поливинилацетата (ПВА). Разветвленность образовавшегося ПВА меньше при доступе воздуха в систему с инициатором персульфат—диэтиламиноэтанол.

Наши предыдущие исследования показали [1], что с кинетической точки зрения реакция персульфата калия с диэтиламиноэтанолом сложна и очень чувствительна к следам кислорода.

Результаты кинетических исследований привели к заключению, что диэтиламиноэтанол сильно облегчает и ускоряет гомолитический распад персульфата с переходом в радикально-цепную реакцию. В той же работе было показано также, что виниловые мономеры ингибируют реакцию персульфата с диэтиламиноэтанолом, протекающую с достаточно большой скоростью также и при комнатной температуре. Поскольку при реакции персульфат—диэтиламин спирты помимо  $\text{SO}_4^-$  ион-радикалов генерируются также и аминспиртовые радикалы ( $\text{A}^\cdot$ ), то можно было ожидать, что системы персульфат—диэтиламин спирты проявят интересные особенности как инициаторы полимеризации. Настоящая статья посвящена результатам исследования этого вопроса.

Описание опытов и обсуждение результатов

Персульфат (Р) очищался пятикратной перекристаллизацией из бидистиллята. Диэтиламиноэтанол (А) дважды перегонялся в атмосфере азота, а винилацетат перегонялся после форполимеризации. Началом полимеризации считалось появление мути. Первым делом было установлено, что при  $(\text{P})_0 < 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $(\text{A})_0 < 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t < 40^\circ\text{C}$  муть появляется с периодом индукции больше 200 минут.

В таблице 1 приведены данные, относящиеся к влиянию диэтиламиноэтанола на скорость полимеризации винилацетата (инициированной персульфатом) в смесях последнего с водой.

Таблица 1

$(P)_0 \cdot 10^{-2}$ , моль/л	$(A)_0$ , моль/л	Общий объем, мл		t, °C	Время появления мути, мин.
		водная фаза	мономер		
5	—	40	8	40	>240
5	—	40	20	50	16
0,5	0,1	40	8	40	6
5	0,1	40	8	40	3

Зависимость времени появления мути ( $\tau$ ) от начальных концентраций персульфата, а также от температуры опыта приведена на рисунке 1 в координатах минуты—температура. На рисунке 2 изображена зависимость  $\tau$  от начальной концентрации амина. Из данных, приведенных в таблице 1 и изображенных на рисунках 1 и 2, следует,

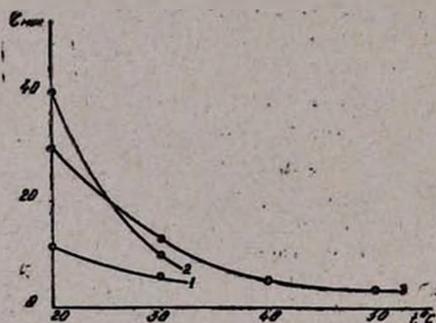


Рис. 1. Зависимость времени появления мути ( $\tau$ ) от температуры. Условия опытов: 1)  $P = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $A = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 2)  $P = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $A = 1 \cdot 10^{-1}$  моль/л, 3)  $P = 7,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $A = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

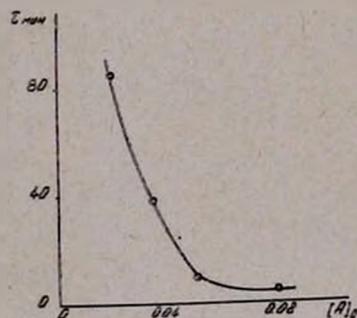


Рис. 2. Зависимость ( $\tau$ ) от начальной концентрации амина. Условия опытов:  $P = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $t = 40^\circ$ .

что диэтиламиноэтанол вызывает, даже при  $20^\circ$ , гомолитический распад персульфата в водных растворах и система персульфат—диэтиламиноэтанол способна инициировать при этой температуре виниловую полимеризацию в водных смесях. Для выяснения влияния аминспирта на среднюю длину цепи изучена зависимость средней степени полимеризации от концентраций компонентов инициирующей системы и температуры. (Молекулярные веса проб поливинилацетата и поливинилспирта (ПВС) определены вискозиметрически).

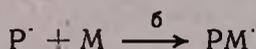
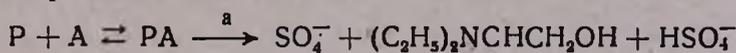
Зависимость молекулярного веса и средней степени полимеризации от  $(P)_0$  и  $(A)_0$ , а также от температуры приведена в таблице 2.

Таблица 2

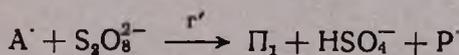
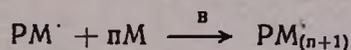
$(P)_0 \cdot 10^{-2}$ , моль/л	$(A)_0 \cdot 10^{-2}$ , моль/л	$t$ , °C	$\tau$ , мин	$\bar{M}_{ПВА}$	$\bar{P}_{ПВА}$
0,5	10	20	30	53190	618
0,5	10	30	13	49120	571
0,5	10	40	6	35940	418
0,5	10	50	4	30830	358
0,75	5	20	40	131400	1528
0,75	5	30	11	90120	1048
1,0	5	20	12	145400	1691
1,0	5	30	9	111400	1300
0,5	2	40	85	254600	2960
0,5	3,5	40	38	134400	1563
0,5	5,0	40	9	87560	1018
0,5	10,0	40	6	35940	418
5,0	10,0	40	0	140500	1634

Из данных таблицы 2 можно заключить, что а) когда в системе имеется избыток аминоспирта с повышением температуры средняя степень полимеризации ( $\bar{P}_{ПВА}$ ) уменьшается; б) при постоянной температуре с увеличением концентрации аминоспирта  $\bar{P}_{ПВА}$  уменьшается; в)  $\bar{P}$  зависит от отношения  $(P)_0/(A)_0$ . С увеличением последнего  $\bar{P}$  также увеличивается. Установленные закономерности можно было бы объяснить, предполагая наличие конкуренции нескольких элементарных актов с участием аминоспирта. Аминоспирт, вызывая гомолитический распад персульфата, одновременно может принимать участие в следующих элементарных актах:

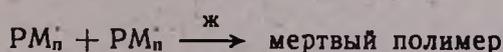
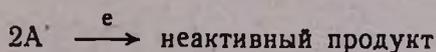
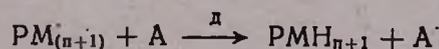
0) акт иницирования:



1) акт развития:



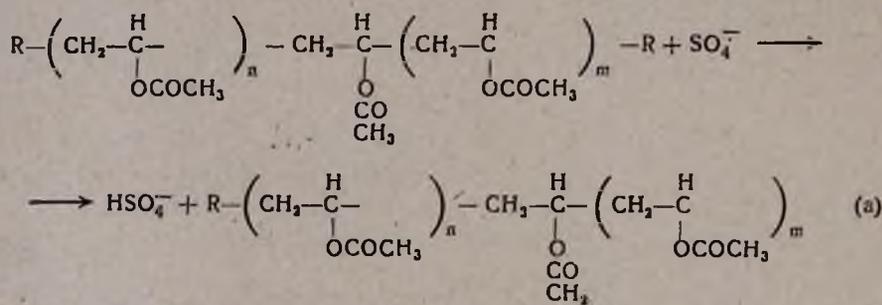
2) акт обрыва:



Из такого представления следует, что увеличение концентрации аминспирта может привести, с одной стороны к бесполезному для полимеризации расходованию ионов-радикалов  $SO_4^{\cdot-}$  (Р') (сравните акты 1г) и к обрыву растущей цепи (акт 2д), т. е. к уменьшению  $\bar{P}$ .

При предполагаемой передаче цепи через радикал А получается молекула аминспирта.

Таким образом, здесь речь идет о конкуренции следующих актов Об с 1г и 2д с 2ж. Чтобы сравнить средний молекулярный вес поливинилацетата, полученного в присутствии аминспирта, с таковым, полученным в его отсутствии, нами получен ПВА в водных растворах, применяя в качестве инициатора только персульфат. Такой ПВА оказался трудно растворимым в метаноле. Это возможно в случае, если ион-радикалы  $SO_4^{\cdot-}$  вызывают разветвление полимерной молекулы:



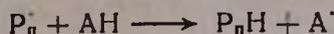
Аналогичный акт может иметь место и с участием аминного радикала. Дальше цепь растет с метильного углерода. В таком случае не должно быть соответствия между средними степенями полимеризации ПВА и соответствующего ПВС. Синтезированный нами ПВА подвергался омылению (омыление проводилось в среде сухого метанола в присутствии малых количеств гидроокиси натрия) и вискозиметрически определялся средний молекулярный вес образовавшегося ПВС.

Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

$(P)_0 \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$(A)_0 \cdot 10^{-2}$ , моль/л	t, °C	М, ПВА	М, ПВС	$\frac{M \text{ ПВА}}{M \text{ ПВС}}$
5	0	50	230400	23080	~10
5	10	30	49120	16330	3,0
7,5	5	30	90120	16680	5,4
10,0	5	30	111400	17220	6,0
5	3,5	40	134400	13900	9,7
5	5	40	87560	18120	4,8

Из данных таблицы 3 следует, что при наличии диэтиламиноэтанола в среде получается низкая  $\bar{P}$  для (ПВА), но уменьшается вероятность разветвления макромолекулы (в отсутствии аминоспирта отношение  $M_{ПВА}/M_{ПВС} \cong 10$ ). По-видимому, это обусловлено актом:



Изучалось также распределение по молекулярным весам методом турбидиметрического титрования. Полученные данные изображены на рисунке 3 в координатах:  $\Delta n/\Delta v - V$ , где  $V$ —объем добавленного осадителя (воды),  $n$ —показание гальванометра (число делений на шкале). Кривая 1 относится к (ПВА), полученному при  $50^\circ$  в отсутствии диэтиламиноэтанола, а кривые 2 и 3 относятся к случаю, когда компонентом иницирующей системы является, кроме персульфата, еще диэтиламиноэтанол ( $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л в случае кривой 2 и  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л в случае кривой 3). (Надо отметить, что в присутствии аминоспирта всегда получается распределение, изображенное кривыми 2 и 3).

Из рисунка 3 следует, что когда диэтиламиноэтанол отсутствует, полученный ПВА более полидисперсен и в нем содержатся фракции с большим молекулярным весом. Последнее обусловлено, по-видимому, образованием разветвленного ПВА. В пользу такого вывода говорит еще факт трудной растворимости в метаноле ПВА, полученного в отсутствии аминоспирта. В присутствии аминоспирта распределение более узкое и отсутствуют фракции с большим молекулярным весом. При проведении полимеризации в атмосфере азота в интервале температур  $20-40^\circ$  с различными концентрациями персульфата и аминоспирта полученный ПВА не растворялся в метаноле в течении шести месяцев. Надо отметить, что при  $20^\circ$ ,  $(P)_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $(A)_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л полимеризация начиналась сразу после добавления инициатора. В отсутствие аминоспирта одним лишь персульфатом концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $50^\circ$  полимеризация иницируется с периодом индукции, равным 20 минутам.

Образование нерастворимой в метаноле фракции ПВА в отсутствие кислорода говорит в пользу того, что аминный радикал также может способствовать разветвлению макромолекулы, отрывая водород:

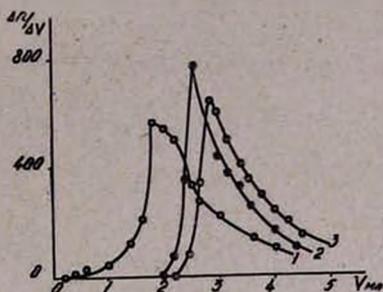
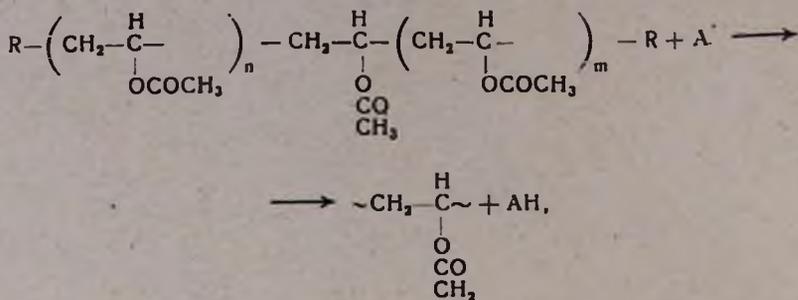
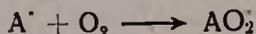


Рис. 3. Молекулярно-весовое распределение ПВА. Условия опытов: 1) при иницировании полимеризации одним персульфатом.  $P=5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $A=0$ ,  $t=50^\circ$ , 2)  $P=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $A=5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t=30^\circ$ , 3)  $P=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $A=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $t=30^\circ$ .



а кислород конкурирует с макромолекулой актом:



Из изложенного следует, что при применении иницирующей системы персульфат—аминоспирты кислород играет положительную роль.

Ереванский государственный  
университет

Поступило 19 I 1957

## ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՀԱՐՈՒՑՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ-ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԱՆՈԼ ՍԻՍՏԵՄՈՎ

Զ. Զ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ, Ք. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Բ. Ա. ԱՍԱՏՐՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պերսուլֆատ—դիէթիլամինաէթանոլ ռեակցիան կինետիկական տեսակետից շատ բարդ է և շատ զգալուն՝ թթվածնի հետքերի հանդեպ:

Ենթադրվել է, որ այդ ռեակցիան ռադիկալային-շղթայական է և միջանկյալ գոյանում է  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  իոն-ռադիկալ: Այս ենթադրութիւնը ստուգելու համար որպէս ազատ ռադիկալների որսիչ վերցված է վինիլացետատը:

Ստացված արդուներրից հետևում է, որ դիէթիլամինաէթանոլի ներկայութեամբ, նույնիսկ  $20^\circ\text{C}$ -ում պերսուլֆատը ենթարկվում է հոմոլիտիկ ճեղքման: Ջրային ֆազի պղտորման համար պահանջվող ժամանակամիջոցը կարճված է փորձի պայմաններից: Թթվածնի լրիվ բացակայութեան պայմաններում պոլիմերման հարուցումը տեղի է ունենում ակընթարթորեն:

Պերսուլֆատի հաստատուն կոնցենտրացիայի դեպքում ամինասպիրտի կոնցենտրացիայի աճի հետ տեղի է ունենում ստացված պոլիվինիլացետատի միջին մոլեկուլային կշռի նվազում, բայց ՊՎԱ-ի օճառացմամբ ստացված համապատասխան ՊՎՍ-ի միջին մոլեկուլային կշռների հարաբերութիւնը փոքրանում է: Ստացված ՊՎԱ-ը պոլիդիսպերս չէ. ենթադրվում է, որ ամինասպիրտը թթվածնի առկայութեամբ հանդիսանում է նաև շղթայի փոխանցող: Միայն պերսուլֆատի ներկայութեամբ ստացված ՊՎԱ-ն շատ վատ

է լուծվում մեթանոլում, իսկ ամինի ներկայութեամբ ստացվածը հեշտ է լուծվում: Թթվածնազուրկ միջավայրում ստացված ՊՎԱ-ը նուրիսկ Յ ամսվա ընթացքում չի լուծվում մեթանոլում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Г. Гукасян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж... 21, (1968).

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

## XI. Pd — Ag КАТАЛИЗАТОРЫ НА ГРАФИТЕ.

А. А. АЛЧУДЖАН, А. Ш. ГРИГОРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Изучены каталитические свойства Pd—Ag/графит катализаторов при гидрировании бензола и кинетика этой реакции.

В предыдущих сообщениях [1—3] были изложены результаты изучения каталитических свойств нанесенных на активированный уголь Pd—Ag катализаторов на модельной реакции гидрирования бензола и кинетики этой реакции. По указанным в [1] причинам представляло интерес изучение каталитических свойств Pd—Ag катализаторов, нанесенных на графит, резко отличающийся по своей структуре и свойствам от аморфного активированного угля.

## Экспериментальная часть

Исходные пропитывающие растворы, способ приготовления катализаторов, метод изучения их активности, аппаратура и условия гидрирования бензола были такими же, что и в прежних работах [1—3]. Носителем служил особо чистый графит марки ГМЗ, предназначенный для спектральных целей. Зольность составляла 0,001% с содержанием железа в графите  $3 \cdot 10^{-5}$ . Графитовые стержни измельчались, просеивались и отбиралась фракция с размерами зерен от 1,105 до 0,2 мм. Специальным опытом было установлено, что носитель не обладает каталитическими свойствами для гидрирования бензола.

Была испытана одна серия катализаторов (№№ 62—72) с постоянным содержанием палладия (0,1% от веса графита; навеска графита 10 г) и переменных количеств серебра. Из них катализатор № 62 содержал только палладий, а №№ 63—72 содержали соответственно 10,0; 16,0; 20,0; 25,0; 33,3; 50,0; 66,6; 70,0; 75,0 и 80,0 ат. % серебра от суммы палладия и серебра.

Постоянство активности Pd/графит катализатора достигается после длительного снижения его начальной активности (кривая 1 на рисунке 1), тогда как у Pd—Ag/графит катализаторов оно достигается почти сразу (кривая 2 на рисунке 1). Кривая изменения активности по мере увеличения процентного содержания серебра в Pd—Ag адсорбционных катализаторах представлена на рисунке 2. Как видно из

кривой, начальные количества не снижают, а даже активируют катализатор. однако при содержании больше 20 ат. % серебра катализатор резко дезактивируется (примерно в 4 раза). Дальнейшее добавление серебра (больше 33,3 ат. %) ведет к медленному повышению активности, которая, достигая небольшого максимума при 70 ат. % серебра, снижается.

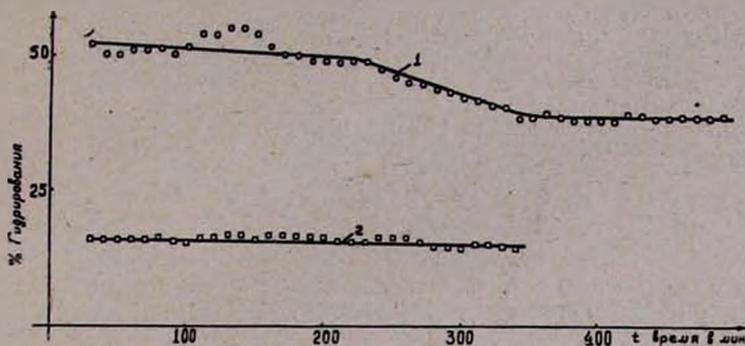


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования во времени. Условия гидрирования:  $V_{H_2} = 0,72$  л/ч;  $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ ,  $t = 175^\circ C$ . 1 — катализатор № 62 (0,1% Pd от веса графита); 2 — катализатор № 66 (0,1% Pd; Pd : Ag = 3 : 1).

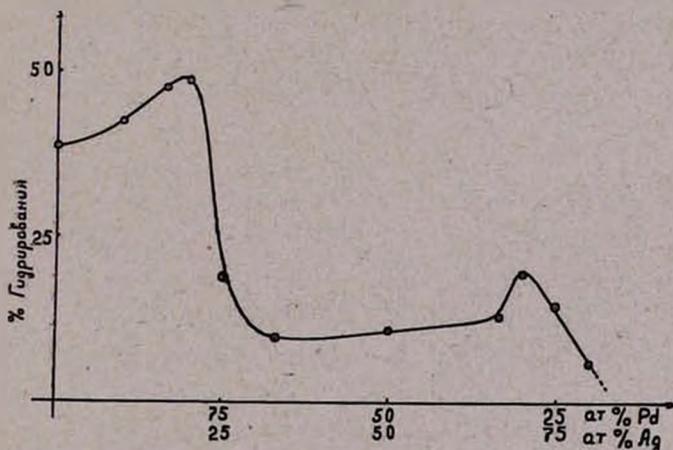


Рис. 2. Зависимость каталитической активности от состава Pd—Ag катализаторов.

Изучена кинетика реакции гидрирования бензола на Pd—Ag/графит катализаторах. Скорость струи водорода менялась в пределах от 0,54 до 3,15 л/час, температура варьировалась от  $145^\circ$  до  $205^\circ C$ , а объемное соотношение  $H_2 : C_6H_6$  — от 8 : 1 до 3 : 1. Для примера приводятся результаты исследования кинетики гидрирования бензола на катализаторах №№ 62 и 68 (таблицы 1—4). При постоянном объемном соотношении водорода к бензолу изменение времени контакта практически не влияет на величину константы скорости реакции  $K$ .

Таблица 1

Средние значения константы скорости гидрирования бензола на катализаторе № 62 (0,1% Pd от веса графита) при  $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ , в интервале температур 145–205°

°C	$V_{H_2}$ , л/час	% гидрирования бензола	$K \cdot 10^2$
145	0,54–3,15	24,72–3,88	2,59
160	0,54–3,15	37,51–6,40	4,27
175	0,54–3,15	52,15–8,44	5,64
190	0,54–3,15	75,57–12,73	8,34
205	0,54–3,15	82,50–15,69	10,23

Таблица 2

Средние значения константы скорости гидрирования бензола на катализаторе № 68 (0,1% Pd от веса графита; Pd : Ag = 1 : 1) при  $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ , в интервале температур 145–205°.

°C	$V_{H_2}$ , л/час	% гидрирования бензола	$K \cdot 10^2$
145	0,54–2,20	7,28–1,34	0,82
160	0,54–2,20	10,91–2,81	1,23
175	0,54–3,15	13,97–2,32	1,55
190	0,54–3,15	21,29–3,30	2,26
205	0,54–3,15	28,97–4,75	3,07

Таблица 3

Зависимость скорости гидрирования бензола от соотношения  $H_2 : C_6H_6$ , при  $V_{H_2} = 0,72$  л/час и 175°

$H_2 : C_6H_6$	% гидрирования бензола	$K \cdot 10^2$
----------------	------------------------	----------------

Катализатор № 62 (0,1% Pd)

8 : 1	77,10	5,78
6 : 1	55,99	5,60
4 : 1	37,39	5,70
3 : 1	30,70	6,14

Катализатор № 68 (0,1% Pd; Pd : Ag = 1 : 1)

8 : 1	18,15	1,36
6 : 1	13,77	1,38
4 : 1	11,01	1,65
3 : 1	7,76	1,55

Таблица 4

Данные по кинетике гидрирования бензола на Pd/графит и Pd—Ag/графит адсорбционных катализаторах

№№ кат.	Вес. % Pd от веса носит.	Состав катализ.		lg K <sub>0</sub>					E. кал./моль
		Pd, ат. %	Ag, ат. %	145°	160°	175°	190°	205°	
62	0,1	100,0	—	3,00	3,06	3,03	3,06	3,02	8800
68		50,0	50,0	2,50	2,52	2,47	2,50	2,50	8750

В таблицах 1 и 2 приведены средние значения величины константы скорости реакции  $K$  (при скорости струи водорода 0,54; 0,72; 1,50; 2,20 и 3,15 л/час). Она практически не зависит и от соотношения  $H_2 : C_6H_6$  в пределах от 8:1 до 3:1 (табл. 3).

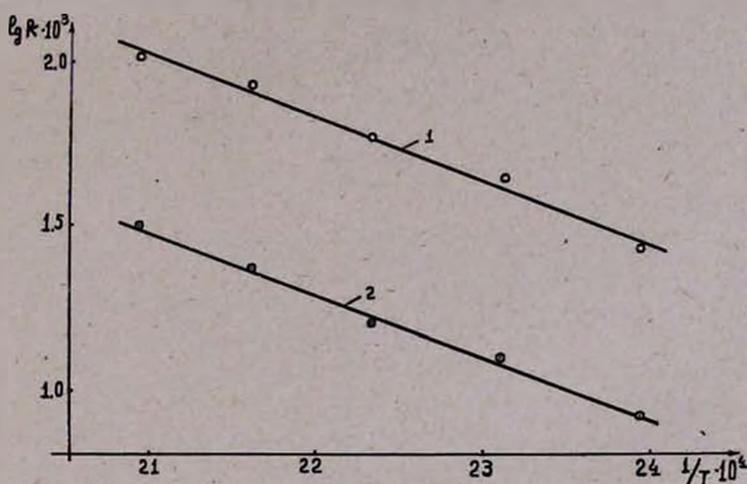


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры. 1 — катализатор № 62; 2 — катализатор № 68. (0,1% Pd; Pd : Ag = 1 : 1).

Итак, реакция гидрирования бензола на Pd/графит и Pd—Ag/графит катализаторах в случае смесей с соотношением  $H_2 : C_6H_6 = 8:1$  до  $3:1$  протекает по нулевому порядку как по водороду, так и по бензолу. Кажущиеся энергии активации реакции гидрирования бензола на этих катализаторах (рассчитанные аналитически и графически по кривым  $lg K - 1/T$  (рис. 3) одинаковы (табл. 4), хотя их активности резко разнятся, вследствие, видимо, различия активных поверхностей, что видно из величин предэкспоненциальных множителей (таблица 4), как было и в случае Pd—Ag/уголь [3] и Pd—Ag/SiO<sub>2</sub> [4] катализаторов.

### Обсуждение результатов

Изменение активности Pd—Ag/графит катализаторов по мере увеличения содержания серебра в них обнаруживает интересное

своеобразие. Начальные количества серебра не снижают, а даже активируют\* катализатор, однако в пределах содержания 20—33,3 ат. % серебра следует резкое снижение активности. Активация и последующая дезактивация адсорбционного палладиевого катализатора серебром уже хорошо известна [1—4], но в этом случае происходит новое, до сих пор неизвестное для Pd—Ag катализаторов, явление.

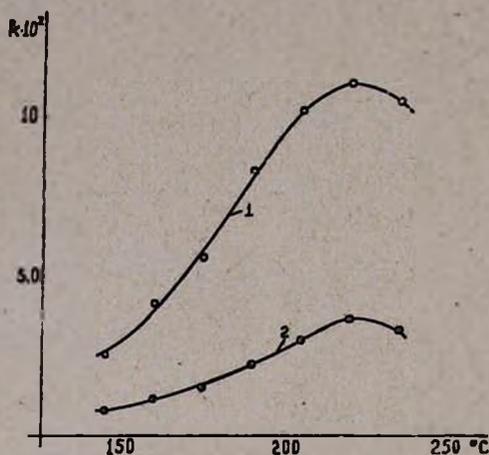


Рис. 4. Зависимость константы скорости от температуры. 1 — катализатор № 62; 2 — катализатор № 68.

Дальнейшее увеличение содержания серебра (больше 33,3 ат. %) не только не снижает активность катализаторов, как в случаях [1—4], а наоборот, несколько активирует его до достижения небольшого максимума при содержании 70 ат. % Ag. Дальнейшее же увеличение содержания Ag резко снижает активность катализатора.

„Вторичная“ активация катализатора серебром, по нашему мнению, является следствием изменения скоростей осаждения компонентов на носитель при изменении соотношения пропитывающих растворов. Нам кажется, что в данном случае разбавление пропитывающей смеси растворов по отношению к соли палладия снижает скорость осаждения последнего в большей степени, чем увеличение скорости осаждения соли серебра за счет постепенного концентрирования смеси растворов по отношению к соли серебра. Такое изменение будет приводить к тому, что палладий окажется в более верхних слоях адсорбированного Pd—Ag слоя, что и будет активировать катализатор. Не случайно, что явление „двух максимумов“ наблюдается лишь в случае катализаторов с большим заполнением поверхности\*\*, где, несомненно, имеется большая вероятность образования „слоев“.

Резкое снижение активности палладиевого на графите катализатора в интервале содержания от 20 до 25 ат. % Ag не может быть следствием механического „покрытия“ палладия серебром или изменения соотношения скоростей осаждения солей серебра и палладия ввиду небольшого изменения количества серебра в указанном интервале. Здесь, по-видимому, имеется достаточное количество се-

\* Укажем, что активность Pd—Ag/графит катализаторов, содержащих до 20 ат. % Ag, во времени меняется скачкообразно и трудно четко определить установившуюся активность. Поэтому в подъеме активности в этих пределах нет большой уверенности.

\*\* Такие явления нами обнаружены и на других носителях, о чем будет сообщено позднее.

ребра для заметного электронного взаимодействия между серебром и палладием с образованием  $s-d$  электронных пар, что и приводит к резкому снижению активности катализатора.

Изучение температурной зависимости активности Pd/графит и Pd—Ag/графит катализаторов (рис. 4) показало, что температурный максимум активности равен  $220^\circ$ . Причиной понижения активности катализатора при более высоких температурах, по-видимому, является тот же самый фактор, что и в случае Pd—Ag/C катализаторов [3].

Ереванский политехнический  
институт

Поступило 1 VI 1967

ՀԻՊԻՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

### XI. Pd—Ag ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ ԳՐԱՖԻՏԻ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԱԼՉՈՒԶՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված են Pd—Ag|գրաֆիտ կատալիզատորների կատալիտիկ հատկությունները բենզոլի հիդրման ռեակցիայի դեպքում և այդ ռեակցիայի կինետիկան: «Ակտիվություն-բաղադրություն» կորի վրա դիտվել է երկու մաքսիմում: Ենթադրվում է, որ ակտիվության այդպիսի փոփոխումը հետևանք է պալադիումի և արծաթի միջև էլեկտրոնային փոխազդեցության, ինչպես և կրողի վրա Pd-ի և Ag-ի աղերի նստեցման արագությունների տարբերությունների՝ որոնք կախված են նստեցվող լուծույթում այդ աղերի կոնցենտրացիաներից:

Ցույց է տրված, որ այդ կատալիզատորների վրա բենզոլի հիդրման ռեակցիան ընթանում է զրոյական կարգով ինչպես ըստ բենզոլի, այնպես էլ ըստ ջրածնի: Pd—Ag|գրաֆիտ կատալիզատորում արծաթի քանակության փոփոխվելուց ակտիվացման թվացող էներգիան գործնականորեն չի փոխվում (8,7—8,8 կկալ/մոլ): Այստեղից ենթադրվում է, որ այս կրողի վրա ևս կատալիզատորի ակտիվության փոփոխվելը կապված է ակտիվ մակերեսի փոփոխվելու հետ, ակտիվ կենտրոնների էներգետիկ վիճակի հաստատունության պայմաններում:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի առավելագույն արագության ջերմաստիճանը միևնույնն է Pd|գրաֆիտ և Pd—Ag|գրաֆիտ կատալիզատորների համար և հավասար է  $\sim 220^\circ\text{C}$ :

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967).
2. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 786 (1967).
3. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 867 (1967).
4. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).

## ОБ ОКИСЛЕНИИ ХЛОРОПРЕНА

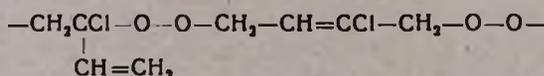
А. Х. АМБАРЦУМЯН, Х. С. ХАЙКИНА и С. Г. АТОЯН

Изучена кинетика окисления промышленного хлоропрена кислородом в жидкой фазе, в динамических условиях и показано, что для скорости окисления существенное значение имеет температура. Рассчитана эффективная энергия активации. Приведена хроматограмма хлоропрена и показано, что в нем, кроме известных примесей, содержится еще 10 неизвестных компонентов.

Хлоропрен легко окисляется кислородом в жидкой фазе, образуя перекисные соединения, которые инициируют полимеризацию и образуют полимерные перекиси.

Наличие продуктов окисления хлоропрена в мономере весьма нежелательно, так как эти продукты способствуют образованию разветвленного полимера, вызывают преждевременную вулканизацию, затрудняют ведение процесса полимеризации в стандартных режимах, а также ускоряют дальнейшее окисление хлоропрена. Кроме того, продукты окисления ускоряют процесс образования губчатого нерастворимого полимера, забивающего аппараты при ректификации. Поэтому изучение закономерностей окисления хлоропрена, свойств и строения продуктов окисления имеет важное практическое и теоретическое значение для правильного выбора условий получения хлоропрена в промышленности и для повышения качества каучука.

Исследование процесса окисления хлоропрена проведено Клебанским [1] и Керном [2]. В работе [1] приводится вероятное строение полимерной перекиси, образованной в результате присоединения через кислород как в положении 1,4, так и 1,2.



В качестве подтверждения последнего, приводится факт увеличения количества омыляемого хлора при окислении хлоропрена.

В работах [1, 2] приводятся данные по влиянию искусственно введенных примесей на скорость поглощения кислорода хлоропреном. Керном изучено также влияние различных ингибиторов на дальнейшее поглощение кислорода предварительно окисленным хлоропреном и показано, что не все ингибиторы полимеризации задерживают процесс окисления. В этой работе нет данных по процессу полимеризации, протекающему параллельно с окислением.

Цитированные работы проведены с хлоропреном, очищенным путем перегонки в среде азота, но состав примесей до и после очистки хлоропрена не приводится.

Хроматографический анализ производственного хлоропрена показал, что наряду с известными контролируруемыми примесями: винилацетиленом, ацетальдегидом, метилвинилкетонем, 1,3-дихлорбутеном-2, влагой и соляной кислотой в хлоропрене содержится по меньшей мере еще 10 неидентифицированных компонентов ( $X_1-X_{10}$ ) (рис. 1), часть которых легче хлоропрена, а другая часть — тяжелее.

Как влияют эти примеси в отдельности и при совместном присутствии на скорость окисления хлоропрена и строение полимера—неизвестно. Рассмотрение хроматограммы позволяет сомневаться в возможности полной очистки хлоропрена в лаборатории перегонкой или другими целесообразными для промышленности, методами.

Хлоропрен указанного состава в промышленности получается после очистки ректификацией в вакууме 480—640 мм рт. ст. вначале от винилацетилена, а затем от дихлорбутена и других тяжелых компонентов. На обеих стадиях имеются реальные условия окисления хлоропрена подсашиваемым воздухом. Это подтверждается наличием от 3,5 до 18% кислорода в отходящих из колонны газах. Расход газов составляет 3—40 м<sup>3</sup>/час. Время контакта воздуха с кислородом в колонне составляет 30—60 минут. В зависимости от места подсоса воздуха это время может измениться.

Наиболее опасным для окисления хлоропрена является подсос в нижней части колонны, где температура более высокая (до 70°C). Анализы показали, что хлоропрен в разное время содержит разные количества перекиси, что может произойти вследствие изменения места и количества подсашиваемого воздуха, изменения подачи антиполимеризатора, а также состава сопутствующих примесей\*.

Учитывая наличие многочисленных примесей в хлоропрене и невозможность его полной очистки, затрудненной еще и полимеризацией, на первом этапе нами изучена кинетика окисления, так называемого, реального хлоропрена в жидкой фазе в динамических условиях.

### Экспериментальная часть

Опыты проводились при естественном свете, вдали от прямых лучей. Установка состояла из колонки с рубашкой для термостатирования барбатера с фильтром Шотта, обратного змеевикового конденсатора, охлаждаемого смесью сухого льда и этилового спирта. В колонку заливался хлоропрен в количестве 250 мл с высотой слоя 19,5 см и подавался кислород. Фильтр Шотта обеспечивал сильно развитую поверхность контакта. При этом, например, в опыте с расходом кислорода 0,350 л/мин, уровень газо-жидкостной смеси поднимался на 7,2 мм, что обеспечивало время контакта 1,5 секунды. Через каждые 10—15 минут отбиралась проба на анализ. Температура хлоропрена измерялась непосредственно и поддерживалась с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Анализ проб на содержание перекиси производили йодометри-

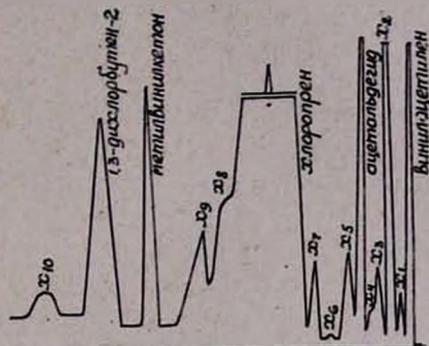


Рис. 1. Типовая хроматограмма промышленного хлоропрена. X<sub>1</sub>—X<sub>10</sub> неидентифицированные компоненты.

\* Анализы проведены методом эвакуированной колбы.

ческим методом и на фотоколориметре — по интенсивности окраски бензольного раствора проб, содержащих фенил- $\beta$ -нафтиламин, образующий окрашенные соединения с перекисью хлоропрена, как описано в [2]. Общая продолжительность каждого опыта была выбрана (из указанных выше соображений) в соответствии с временем контакта кислорода в промышленных аппаратах. Предварительными опытами было установлено отсутствие уноса хлоропрена кислородом из колонны через конденсатор при температуре в конденсаторе  $-72^{\circ} \pm 2^{\circ}$ . Анализы исходного хлоропрена производились на приборе Хром-2 с пламенно-ионизационным детектором. Разделение производилось в следующих условиях: длина колонки 2,4 м, диаметр — 8 мм, жидкая фаза — полиметилфенилсилоксан-4 — 10% на диатомитовом кирпиче зернения 0,315—0,5 мм, температура =  $50^{\circ}$ , газ-носитель — азот 2,4 л/час, водород — 55 мл/мин., воздух — 16 л/час. Проба подавалась в жидком виде через испаритель в количестве 6 мкл. Скорость диаграммной ленты: до выхода хлоропрена — 19 мм/мин., после выхода хлоропрена — 6 мм/мин.

### Результаты опытов и их обсуждение

С целью установления влияния расхода (концентрации) кислорода на скорость окисления хлоропрена, были проведены опыты при  $20^{\circ}$  и при расходах 6, 12, 18, 24, 30 л/час кислорода на одном и том же образце хлоропрена. Для каждого расхода было отобрано 6 проб через каждые 15 минут. Было показано, что расход кислорода не влияет на скорость окисления, т. е. реакция протекает в кинетической области и не лимитируется диффузией кислорода в жидкую фазу и что с понижением температуры поглощение кислорода хлоропреном не увеличивается, в отличие от случая абсорбции нереагирующих компонентов, когда, как правило, растворимость газов возрастает с понижением температуры жидкости.

С целью сравнения хлоропрена, полученного в производстве в разные дни, по скорости окисления, была проведена серия опытов на пробах, отличающихся по содержанию перекиси в пределах 76—130 мг/кг при расходе кислорода 0,35 л/минут и показано, что, независимо от концентрации перекиси в исходном хлоропрене, окисление протекает как самоускоряющийся процесс. Все испытанные пробы хлоропрена давали качественно одинаковую хроматограмму с одними и теми же известными и неизвестными компонентами, указанными на рис. 1.

Изучалась кинетика накопления перекиси при различных температурах от  $-50^{\circ}$  до  $+20^{\circ}$ . Результаты приводятся на рис. 2.

Как видно из приведенных данных, окисление промышленного хлоропрена-ректификата при температурах ниже  $0^{\circ}$  практически не протекает (по крайней мере в течение 1,5 часа). По данным [2] сво-

бодный от перекисей хлоропрен при 0° заметно окисляется в течение 8 часов.

Уравнение скорости окисления хлоропрена можно представить в следующем виде:

$$W = K_0 e^{\frac{-\Delta E}{RT}} (Xл)^n (O_2)^m$$

или

$$\frac{W}{(Xл)^n (O_2)^m} = K_0 e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

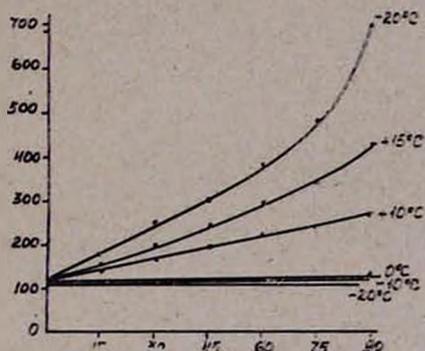


Рис. 2. График зависимости скорости накопления перекисей от температуры; а) время в минутах, б) перекись в мг/кг.

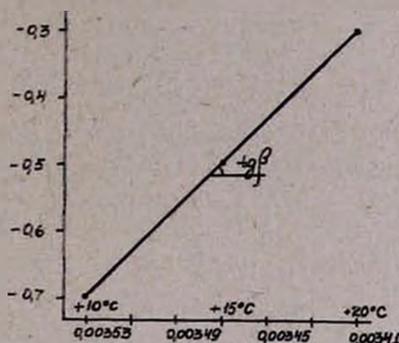


Рис. 3.

Так как на начальных стадиях, концентрации хлоропрена (Хл) и кислорода ( $O_2$ ) в течение опытов были в общем постоянны, после логарифмирования это уравнение примет вид:

$$\lg \frac{W}{(Xл)^n (O_2)^m} = \lg K_0 - \frac{\Delta E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}$$

Значение скорости окисления хлоропрена по прямым участкам кривых рисунка 2 в координатах  $\lg \frac{W}{(Xл)^n (O_2)^m} - \frac{1}{T}$  укладываются на прямую, из наклона которой (рис. 3) определяли эффективную энергию активации. Она оказалась равной 15,2 ккал/моль.

Из полученных результатов следует, что для окисления хлоропрена температура имеет существенное значение и при выборе ингибиторов окисления их испытания необходимо проводить в зависимости от температуры.

Для установления путей образования перекисей необходимо изучить процесс окисления хлоропрена при различных концентрациях примесей наряду с выяснением их природы. В изучении процесса окисления хлоропрена весьма эффективным должно оказаться приме-

нение ЭПР, а идентификация неизвестных примесей может быть успешно проведена сочетанием хроматографического разделения с масспектрометрическим методом анализа.

Химкомбинат им. С. М. Кирова,  
Центральная лаборатория

Поступило 16 XI 1967

### ՔՐՈՂԱՊՐԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Խ. ԱՄԲԱՐՑՈՒՄՅԱՆ, Խ. Ս. ԽԱՅԻՆԱ և Ս. Գ. ԱՌՈՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Հոսքային պայմաններում ուսումնասիրված են հեղուկ քլորապրենի թթվածնով օքսիդացման օրինաչափությունները՝ կախված ջերմաստիճանից, արդյունաբերական քլորապրենի բոլոր հայտնի և անհայտ խառնուրդների առկայության պայմաններում:

Բերված է քլորապրենի քրոմոտոգրամը, որը ցույց է տալիս, որ քլորապրենը պարունակում է բացի հայտնի խառնուրդներից, առնվազն 10 անհայտ բաղադրիչներ: Ցույց է տրված, որ հակաօքսիդացման նպատակով ավելացվող նյութերի ընտրությունը պետք է կատարվի անպայման ջերմաստիճանից կախված: Ցույց է տրված, որ արդյունաբերական քլորապրենը 0-ից ցածր ջերմաստիճանում, նույնիսկ լույսի տակ, 1,5 ժամվա ընթացքում թթվածին չի կլանում:

Ստացված կինետիկական տվյալների հիման վրա հաշվված է օքսիդացման պրոցեսի ակտիվացման գումարային էներգիայի արժեքը՝ 15,2 կկալ/մոլ: Ընդգծված է հետագա ուսումնասիրությունների մեջ էՊՌ-ի օգտագործման անհրաժեշտությունը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Клебанский, Р. М. Сорокина, ЖПХ, 35, 2735 (1962).
2. W. Kern, K. Jockusch, Makrom. chem., 3223 (1949).

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943 + 547.362.3 + 547.432.786

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ  
ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДАVII. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ  
АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Г. М. МКРЯН, Н. А. ПАПАЗЯН, Н. С. АРУТЮНЯН и Ш. Л. МНДЖОЯН

Предложенным ранее видоизмененным методом окислительной димеризации впервые синтезированы некоторые простые диэфиры диацетиленовых гликолей — гексадиин-2,4-диола-1,6 и 2,7-диметилдоктадиин-3,5-диола-2,7 с выходами 66,3—80,2%.

На примере 1,6-диэтоксигексадиина-2,4 показана легкость полного гидрирования над палладиевым катализатором диэфиров гексадиин-2,4-диола-1,6 до диэфиров гександиола-1,6.

Реакция окислительной димеризации мало использовалась в синтезе простых эфиров диацетиленовых гликолей.

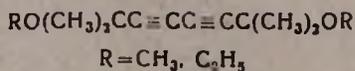
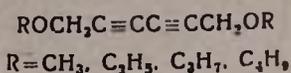
Имеются указания только о синтезе 1,6-диметоксигексадиина-2,4, полученного по одному из старых методов окислительной димеризации — действием на медное производное метилпропаргилового эфира красной кровяной солью [1] и 2,7-диметокси- и 2,7-диэтоксигексадиин-3,5 действием кислорода соответственно на метиловый и этиловый эфиры диметилацетиленилкарбинола в присутствии водно-спиртового раствора полухлористой меди и хлористого аммония [2].

Было показано [3, 4], что реакция окислительной димеризации многих однозамещенных производных ацетилена, проводимая водными растворами полухлористой меди и хлористого аммония в присутствии кислорода, не протекает так гладко, как это имеет место в случае третичных ацетиленовых спиртов [5] и были предложены видоизмененные методы проведения этой реакции. Ранее был предложен [3] способ, отличающийся тем, что вместо пропуска кислорода в водный раствор полухлористой меди и хлористого аммония в присутствии однозамещенного производного ацетилена [5], реакция осуществлялась катализаторным раствором, заранее окисленным необходимым количеством кислорода. Этот способ, кроме других преимуществ, дает возможность получить и те диацетиленовые и особенно, полиацетиленовые соединения, которые чувствительны к кислороду. В дальнейшем другими авторами были предложены способы осуществления реакции окислительной димеризации действием кислорода и полухлористой меди в органических растворителях, например, в пиридине [6], в смеси метилового спирта и пиридина [7] и т. д.

В этих растворителях диацетиленовые соединения получают быстро и с хорошими выходами.

В данной работе описывается синтез некоторых диэфиров диацетиленовых гликолей указанным выше видоизмененным методом [3].

С 66,3—80,2%-ными выходами были получены диэфиры гексадиин-2,4-диола-1,6 и 2,7-диметилсектадиин-3,5-диола-2,7, причем 1,6-диэтокси-, 1,6-дипропокси- и 1,6-дибутоксигексадиины-2,4 получены впервые.



Сравнительные опыты на примере получения 1,6-диэтоксигексадиин-2,4 другими способами [5, 7] показали малое расхождение выходов. Таким образом, окислительную димеризацию простых эфиров пропаргилового спирта и диметилацетиленилкарбинола можно проводить почти одинаково успешно как в водном, так и в пиридиновом растворах.

На примере 1,6-диэтоксигексадиин-2,4 показана легкость полного гидрирования над палладиевым катализатором ( $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ , 5%) диэфиров гексадиин-2,4-диола-1,6 до диэфиров гексанола-1,6 в статических условиях (в „утке“) при атмосферном давлении и комнатной температуре. Поглощение водорода протекало очень интенсивно; расход его почти соответствовал теоретически рассчитанному (4 моля на 1 моль диэфира). В результате получен 1,6-диэтоксигексан с почти количественным выходом.

### Экспериментальная часть

*Получение исходных эфиров. Пропаргиловые эфиры.* К 100 г полиэтиленгликоля (т. кип. 200—240° при 680 мм) и 84 г (1,5 моля) едкого кали при перемешивании прибавлялось 0,5 моля 1,2-дибромпропилалкилового эфира. Смесь нагревалась на водяной бане в течение одного часа, а затем обратный холодильник заменялся насадкой с термометром и продукт реакции — пропаргилалкиловый эфир отгонялся нагреванием реакционной смеси на масляной бане. Отгон сушился поташом и перегонялся.

Таким образом получены следующие эфиры пропаргилового спирта:

метилловый	25,4 г (72,6%)	с т. кип. 53—54,5°/680 мм,
этиловый	30,0 г (71,4%)	с т. кип. 76—78°/680 мм,
пропиловый	35,4 г (73,2%)	с т. кип. 97—98°/680 мм,
бутиловый	39,6 г (70,8%)	с т. кип. 121—123°/680 мм.

*Метилловый и этиловый эфиры диметилацетиленилкарбинола* были получены действием диметилацетиленилкарбинола на смесь серной кислоты и соответствующего спирта по известным прописям [8].

*Окислительная димеризация этилпропаргилового эфира действием водного раствора полухлористой меди и хлористого аммония в присутствии кислорода.* К 50 г полухлористой меди и 100 г хлористого аммония в 250 мл воды при перемешивании прибавлялось

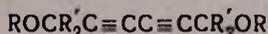
25,2 г (0,3 моля) этилпропаргилового эфира. Катализаторный раствор, при приготовлении серокоричневый, постепенно (через 15—20 минут), становился прозрачным, светлозолотистого цвета.

При прибавлении эфира в растворе наблюдалось постепенное выделение осадка белого цвета—комплекса этилпропаргилового эфира с полухлористой медью [3]\*. В смесь подавался кислород, катализаторный раствор темнел; подача кислорода прекращалась, когда катализатор становился темнокоричневого цвета и начинала выпадать гидроокись меди в виде осадка (около 3 часов, до привеса 2,6 г). С начала окисления на шейке колбы наблюдалось появление осадка желтого цвета, который, при попадании в раствор, быстро исчезал. Белый комплекс постепенно реагировал и на поверхности жидкости появлялся масляный слой диацетиленового соединения.

К концу реакции раствор подкислялся 10%-ной соляной кислотой до полного растворения осадка гидроокиси меди. Масляный слой экстрагировался эфиром, эфирный экстракт промывался от осадков солей меди 5%-ной соляной кислотой, водой, сушился поташом, а затем, после удаления эфира на водяной бане, фракционировался при пониженном давлении. Получалась практически одна фракция с т. кип. 112—113° при 8 мм, в количестве 19,1 г (76,7%), представляющая собой 1,6-диэтоксигексадин-2,4. В колбе оставалось 3—4 г смолистого продукта.

Физические константы и данные элементарного анализа диэфира приведены в таблице.

Таблица



R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ, %			
							найдено	вычислено	С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	76,8	126—127/43	1,4970	0,9796	41,22	38,52	69,31	69,5	7,39	7,19
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	78,7	112—113/8	1,4872	0,9472	50,38	47,68	72,58	72,3	8,78	8,43
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	68,8	140—141/10	1,4828	0,9285	59,64	56,89	74,04	74,04	9,36	9,23
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	66,3	162—164/8	1,4790	0,9138	68,88	66,13	75,46	75,67	10,10	9,91
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	79,4	105—106/10	1,4670	0,9150	59,73	56,89	74,12	74,23	9,34	9,23
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	80,2	119—120/10	1,4660	0,8916	68,92	66,13	75,32	75,67	10,12	9,91

Окислительная димеризация этилпропаргилового эфира заранее окисленным кислородом водным раствором полухлористой меди и хлористого аммония. К каталитическому раствору, взятому в тех же количествах компонентов как в предыдущем опыте, зара-

\* При разбавлении водой комплекс превращается в ацетиленид желтого цвета, который при нагревании искрит.

нее окисленному кислородом до привеса 2,9 г, при интенсивном перемешивании по каплям прибавлялось 25,2 г (0,3 моля) этилпропаргилового эфира (чуть меньше рассчитанного на поглощенное количество кислорода). При этом происходило саморазогревание до 35—40°, осадки (гидроокиси и хлорокись меди) практически исчезали, раствор становился прозрачным, светлорычного цвета. Выпадение белого комплекса не наблюдалось. После полуторачасового перемешивания и обработки смеси, как описано выше, выделено 19,6 г (78,7%) 1,6-диэтоксигексадина-2,6 с т. кип. 112—113° при 8 мм.

В другом аналогичном опыте катализаторный раствор окислялся до привеса 2,2 г (меньше теоретического количества), затем прибавлялось 25,2 г этилпропаргилового эфира. Через час, по мере добавления эфира, раствор катализатора почти полностью восстанавливался, т. е. реакция заканчивалась.

*Получение 1,6-диметокси-, 1,6-дипропокси-, 1,6-дибутоксигексадинов-2,4, 2,7-диметокси-, 2,7-диэтокси-, 2,7-диметилоттадинов-3,5* осуществлялось в условиях предыдущего опыта, т. е. действием заранее окисленного некоторым избыточным количеством кислорода катализаторного раствора.

Физические константы, выходы и данные элементарного анализа полученных диэфиров приведены в таблице.

*Окислительная димеризация этилпропаргилового эфира действием кислорода и полухлористой меди в пиридине.*

К раствору 2 г полухлористой меди в 250 мл пиридина прибавлялось 42 г (0,5 моля) этилпропаргилового эфира. При интенсивном перемешивании и комнатной температуре в течение одного часа подавался в избытке кислород. Температура смеси при этом поднялась до 62°. После окончания реакции из смеси отгонялся пиридин при остаточном давлении 200 мм, остаток отделялся от солей меди и фракционировался. Получено 34,1 г (82,1%) диэтоксигексадина-2,4 с т. кип. 112—113° при 8 мм,  $n_D^{20}$  1,4873;  $d_4^{20}$  0,9467.

*Гидрирование 1,6-диэтоксигексадина-2,4.* Гидрирование проводилось в статических условиях в „утке“ при атмосферном давлении и комнатной температуре. К 0,2 г катализатора ( $Pd/CaCO_3$ , 5% Pd) прибавлялась смесь 20 мл этилового спирта и 0,331 г (0,002 моля) диэтоксигексадина. Расход водорода составил 176 мл против рассчитанных 180 мл. Скорость поглощения водорода — 60 мл/мин.

Продукт аналогичного гидрирования 9,4 г диэтоксигексадина при перегонке почти полностью отгонялся при 199—200° при 680 мм,  $n_D^{20}$  1,4190,  $d_4^{20}$  0,8493 (в литературе [9] указана т. кип. 208° при 760 мм,  $d_{25}^{25}$  0,846).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԳԻԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍԳԻՐՏԵՆԵՐԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԻԶ ԴԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԻՐՅԱՆ, Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ, Ն. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Շ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Խախտիչներում առաջարկված օքսիդիչ դիմերացման ձևափոխված մեթոդով (միատեսակակալված այլտիլենային միացությունների վրա նախօրոք անհրաժեշտ քանակությամբ թթվածնով օքսիդացրած պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի ջրային լուծույթով ազդելով) 66,3—80,2% ելքերով սինթեզված են պրայմարիկային զլիկոլենների մի քանի դիսթերներ՝ 1,6-դիմեթօքսի-, 1,6-դիէթօքսի-1,6-դիպրոպօքսի- և 1,6-դիբուտօքսիհեքսադիին-2,4-ներ և 2,7-դիմեթիլ-2,7-դիմեթօքսի- ու 2,7-դիմեթիլ-2,7-դիէթօքսիօքտադիին-3,5:

Բացի դիմեթիլային եթերներից, հեքսադիին-2,4-դիոլ-1,6-ի մնացած դիսթերներն ստացված են առաջին անգամ: Էթիլպրոպարգիլ եթերներն ալլ մեթոդներով (ջրային և պիրիդինային լուծույթներում թթվածնի միաժամանակյա ներդրածությամբ) օքսիդիչ դիմերացմամբ ստանալու համեմատական փորձերը 1,6-դիէթօքսիհեքսադիին-2,4-ի ելքերի չնչին ստորեկոթյուն ցույց տվեցին:

1,6-Դիմեթօքսիհեքսադիին-2,4-ի օրինակի վրա ցույց է տրված, որ հեքսադիին-դիոլ-1,6-ի եթերները լրիվ և հեշտությամբ հիդրվում են հեքսան-դիոլ-1,6- դիսթերներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ch. Lespleau, Ann. Chim. (7), 11, 284 (1897).
2. Ю. С. Залькин, Э. Н. Калякина, ЖОХ, 22, 2148 (1952).
3. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР, 16, № 1, 17 (1953); 21, № 3, 107 (1955); Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, И. У. Хачатрян, Арм. хим. ж., 19, 938 (1966).
4. С. Кунитика, Х. Судзуки, Усп. хим., 34, 2144 (1965).
5. Ю. С. Залькин, М. А. Айзикович, ЖОХ, 7, 227 (1937).
6. A. S. Hay, J. Org. Chem., 25, 1275 (1960).
7. H. A. Stansbury, J. Org. Chem., 27, 320 (1962).
8. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 21, 1462 (1951).
9. A. A. Noyes, Am. Chem. J., 19, 771 (1897).

## ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ РАДИКАЛАМИ

### XI. СИНТЕЗ И 1,4-РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ 3-МЕТИЛБУТЕН-2-ИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ. НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРЕНА

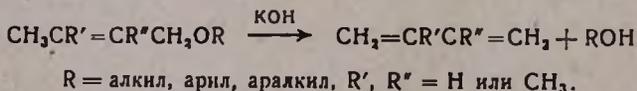
Г. М. МКРЯН, Э. А. ОВАНЕСЯН, А. А. ПОГОСЯН и Н. А. ПАПАЗЯН

Описанная ранее реакция расщепления действием едкого кали, простых эфиров, содержащих радикал с ненасыщенной связью в  $\beta, \gamma$ -положении, распространена на эфиры с 3-метилбутен-2-ильным радикалом. Реакция протекает при температуре 142—160°. В результате 1,4-расщепления получается чистый изопрен с выходом 70,3—95,3%.

Исходные 3-метилбутен-2-илалкиловые эфиры получены присоединением хлорметилалкилэфиров к изобутилену и дальнейшим дегидрохлорированием 3-хлор-3-метилбутилалкиловых эфиров спиртовым раствором едкого кали. Эти эфиры получены также действием соответствующих спиртовых растворов едкого кали на 1-хлор-3-метилбутен-2. Выходы 3-метилбутен-2-илалкиловых эфиров в обоих случаях довольно высокие.

Разработанный способ можно рекомендовать для лабораторного получения изопрена.

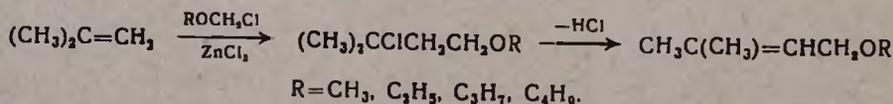
Ранее нами сообщалось [1], что простые эфиры, содержащие ненасыщенный радикал с двойной связью в  $\beta, \gamma$ -положении, подобно эфирам, содержащим радикал с тройной связью [2, 3], расщепляются при нагревании с едким кали. В результате 1,4-расщепления образуются диеновый углеводород и соответствующий спирт:



Подробно описывались [4] результаты расщепления простых эфиров с бутен-2-ильным радикалом, приводящего к бутадиену.

В настоящей работе приводятся данные по синтезу и изучению реакции расщепления простых эфиров, содержащих 3-метилбутен-2-ильный радикал.

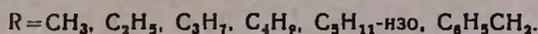
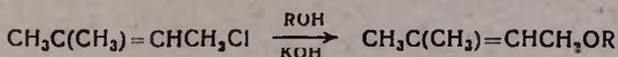
Эфиры с 3-метилбутен-2-ильными радикалами были синтезированы исходя из изобутилена по схеме:



Реакцию присоединения хлорметилалкиловых эфиров к изобутилену на примере хлорметилметилового эфира осуществили впервые Штраус и Тиль, применяя в качестве катализатора сулему [5].

Эта реакция нами осуществлялась с 4-мя хлорметилалкилэфирами с применением в качестве катализатора безводного хлористого цинка. Вторая стадия — отщепление хлористого водорода от 1-алкокси-2-хлор-3-метилбутанов, осуществлялась действием спиртового раствора едкого кали. Выходы 1-алкокси-3-метилбутенов-2 — 67,7—73,8% (способ А).

3-Метилбутен-2-илалкиловые эфиры были получены также действием соответствующих спиртов и едкого кали на 1-хлор-3-метилбутен-2 (способ Б):



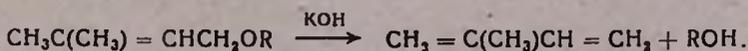
Выходы 3-метилбутен-2-илэфиров при этом колеблются в пределах 70—78,2%.

Из указанных эфиров бензиловый эфир получен впервые.

По данным литературы, 3-метилбутен-2-илалкиловые эфиры получались следующим способом: действием соответствующих алкоголятов натрия на 1-хлор-3-метилбутен-2 [6, 7, 8] (выходы 45—82%) или на 3-хлор-3-метилбутен-1 [8]. 3-Метилбутен-2-илметилэфир получен также действием метилового спирта на диметилвинилкарбинол в присутствии 6%-ной серной кислоты [6].

Исследование реакции расщепления простых эфиров с 3-метилбутен-2-ильным радикалом показало, что под действием избытка едкого кали (1,5 моля на 1 моль эфира) они расщепляются несколько легче (142—160°), чем эфиры с бутен-2-ильными радикалами [4].

В результате расщепления в данном случае получается изопрен:



Изоамил- и бензил-3-метилбутен-2-илэфиры расщепляются гладко при температуре, ниже температуры их кипения, бутилэфир — при кипении с едким кали. Выход изопрена в указанных случаях достигает 90—95%. Пропил-3-метилбутен-2-илэфир при кипении с порошкообразным едким кали расщепляется медленно, а метил- и этилэфиры не расщепляются. Их удастся расщепить в присутствии дифенилового эфира, взятого для повышения температуры реакционной среды.

На примере 3-метилбутен-2-илизоамилового эфира показана возможность осуществления расщепления указанных эфиров с каталитическими количествами едкого кали. Действием 0,4 моля едкого кали удалось расщепить более 1,5 моля эфира. Процесс осуществлен при нагревании метилбутенилоизоамилового эфира с едким кали, с одновременной отгонкой смеси изопрена, изоамилового спирта и воды из реакционной среды в ходе реакции. Выход изопрена — 88,4%.

В результате расщепления 3-метилбутен-2-илалкилэфиров изопрен получается в чистом виде, что и показывают данные хроматографического анализа. Полученный изопрен идентифицирован в виде аддукта с маленовым ангидридом.

Доступность исходных 3-метилбутен-2-илалкилэфиров и реакция расщепления этих эфиров открывают новую возможность лабораторного получения чистого изопрена.

### Экспериментальная часть

*Присоединение хлорметилалкилэфиров к изобутилену.* Реакция проводилась в колбе, снабженной мешалкой, термометром, капельной воронкой, газоприводящей трубкой и обратным холодильником, конец которого соединен с змеевиком (охлажденным до  $-20 \div -25^\circ$ ) с хлоркальциевой трубкой. В 50 мл абсолютного эфира, при охлаждении до  $-15^\circ$  конденсировалось 39,2 г (0,7 моля) изобутилена. К смеси добавлялось 2 г свежеплавленного, растертого в порошок хлористого цинка, а затем из капельной воронки при перемешивании прибавлялось в течение часа 0,5 моля хлорметилалкилэфира. Перемешивание смеси при  $0-3^\circ$  продолжалось еще 5 часов, после чего к содержимому колбы прибавлялась ледяная вода. Для удаления избытка изобутилена температура смеси доводилась до комнатной, масляный слой отделялся, водный—экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки с масляным слоем сушились хлористым кальцием. После удаления эфира фракционированием остатка выделялся соответствующий 3-хлор-3-метилбутилалкиловый эфир.

Выходы, физические константы и данные элементарного анализа полученных эфиров приведены в таблице 1.

*Получение 3-метилбутен-2-илалкиловых эфиров отщеплением хлористого водорода от 3-хлор-3-метилбутилалкилэфиров (способ А).* К 28 г (0,5 моля) едкого кали и 28 г безводного этилового спирта прибавлялось 0,25 моля соответствующего 3-хлор-3-метилбутилалкилэфира. Смесь при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 7—8 часов, после чего прибавлялась вода. Избыток щелочи нейтрализовался пропусканием углекислоты. Масляный слой отделялся, водный экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки с масляным слоем сушились серноокислым натрием. После отгонки эфира фракционированием остатка получены 3-метилбутен-2-илалкилэфиры.

Таким образом получены метил-, этил-, пропил-, и бутил-3-метилбутен-2-иловые эфиры, выходы, физические константы и данные элементарного анализа которых приведены в таблице 2.

*Получение 3-метилбутен-2-илалкилэфиров действием спиртов и едкого кали на 1-хлор-3-метилбутен-2 (способ Б).* В реакционной колбе бралось 168 г (3 моля) порошкообразного едкого кали и 2,5 моля соответствующего безводного спирта. К содержимому колбы

при перемешивании из капельной воронки постепенно прибавлялось 209 г (2 моля) 1-хлор-3-метилбутена-2 (т. кип. 103—108,5° при 680 мм;  $n_D^{20}$  1,4466;  $d_4^{20}$  0,9270). После замедления самопроизвольной реакции смесь нагревалась на водяной бане в течение 4—5 часов. Продукты реакции отгонялись с водяным паром, масляный слой из отгона отделялся, высушивался безводным поташом и фракционировался.

Выходы, физические константы и данные анализа полученных эфиров приведены в таблице 2.

*Расщепление метилбутен-2-изоамилового эфира.* Реакция проводилась в колбе, снабженной механической мешалкой и дефлегматором, конец которого соединен с прямоточным холодильником с приемником, охлаждаемым льдом. Смесь 78 г (0,5 моля) 3-метилбутен-2-изоамилового эфира и 42 г (0,75 моля) порошкообразного едкого кали нагревалась на песочной бане. При 150—155° началась отгонка легкокипящей жидкости (т. отгона 30—33° при 680 мм) и продолжалась 4 часа при нагревании смеси 160—165° (в конце отгонки в дефлагматоре появилось несколько капель воды). Отгон (33,5 г) сушился хлористым кальцием и повторно перегонялся. Почти весь продукт (32,42 г) перегнался при 30—31,5°/680 мм;  $n_D^{20}$  1,4221;  $d_4^{20}$  0,6816;  $M_{RD}$  25,36, вычислено 24,35, что соответствует изопрену (по литературным данным [9], т. кип. 34° при 760 мм;  $n_D^{20}$  1,4224;  $d_4^{20}$  0,6820). Выход изопрена 95,3%. Некоторое количество полученного изопрена прибавлялось к малеиновому ангидриду. После кристаллизации из ацетона выделены кристаллы с т. пл. 63—64°, что соответствует литературным данным [10] для температуры плавления метилтетрагидрофталевого ангидрида. На хроматограмме изопрена, снятой на хроматографе ХТ-2М, получен один пик, что указывает на его чистоту.

После отгонки изопрена оставшаяся в реакционной колбе масса обрабатывалась водой, масляный слой отделялся, водный экстрагировался эфиром. Масляный слой и эфирные вытяжки сушились вместе поташом. После отгонки эфира перегонкой остатка выделено 31,1 г (75%) изоамилового спирта.

Аналогичным образом расщеплен 71 г (0,5 моля) 4-метилбутен-2-илбутилового эфира. Получено 30,8 г (90,6%) изопрена и 28 г (75,6%) бутилового спирта.

В тех же условиях при кипячении 64 г (0,5 моля) 3-метилбутен-2-илпропилового эфира (т. кип. 142—143°) с 42 г едкого кали за 4 часа получено 8,5 г (25%) изопрена; 41 г исходного эфира получен обратно. Выход изопрена, рассчитанный на израсходованный эфир, составил 70,2%. В аналогичных условиях, при расщеплении 88 г (0,5 моля) 3-метилбутен-2-илбензилового эфира получено 30,4 г (89,4%) изопрена.

$\text{CH}_3\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ 

Таблица 1

R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		А н а л и з в %					
						найдено	вычислено	С		Н		Cl	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	55,6	62—64/48	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> OCl	1,4215	0,9160	36,72	36,42	52,6	52,7	10,1	9,5	25,8	26,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	57,2	75—77/48	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OCl	1,4220	0,9223	40,70	40,04	55,7	55,8	10,2	9,9	23,1	23,5
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	62,5	89—90/40	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> OCl	1,4270	0,9181	45,85	45,65	58,16	58,3	10,26	10,3	21,2	21,5
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	62,1	99—100/41	C <sub>5</sub> H <sub>19</sub> OCl	1,4298	0,9028	51,00	50,27	61,1	60,5	10,4	10,6	19,0	19,8

 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OR}$ 

Таблица 2

R	Т. кип. в °С при 680 мм	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		А н а л и з в %				Выход в %	
					найдено	вычислено	С		Н		способ	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	А	Б
CH <sub>3</sub>	100—101	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	1,4122	0,7937	31,22	31,08	71,7	72,0	11,9	12,0	68,4	73,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	119—120	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	1,4178	0,7983	35,92	35,71	73,1	73,6	12,1	12,2	67,7	76,7
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	142—143	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	1,4227	0,8024	40,05	40,30	74,5	75,0	12,3	12,5	73,6	76,1
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	161,5—162	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	1,4271	0,8091	45,07	45,00	75,87	76,0	13,4	12,67	73,8	78,2
н-изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	176—177	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	1,4297	0,8078	49,85	49,55	76,73	76,92	12,57	12,82	—	75,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> *	239—240	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O	1,5095	0,9478	55,40	55,20	81,63	81,81	9,53	9,9	—	70,0

\* Получен впервые.

В ходе расщепления наблюдалось и выделение водорода в результате реакции отщепляющегося бензилового спирта с едким кали [3].

После обработки смеси, оставшейся в реакционной колбе, выделено 11,8 г (21,8%) бензилового спирта с т. кип. 201—202°;  $n_D^{20}$  1,5390, и 36,1 г (59,4%) кристаллов бензойной кислоты (т. пл. 122°).

*Расщепление метил- и этил-3-метилбутен-2-иловых эфиров.*

Реакция проводилась в колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и капельной воронкой и соединенной через насадку Дина-Старка с обратным холодильником, верхний конец которого соединялся прямоточным холодильником с приемником, охлаждаемым льдом. В обратный холодильник пропускалась теплая вода для поддержания в нем температуры 30—35°.

В реакторе бралось 42 г (0,75 моля) порошкообразного едкого кали и 50 г дифенилового эфира. При перемешивании и нагревании (160—165°) к смеси по каплям прибавлялось 0,5 моля метил- или этил-3-метилбутен-2-илового эфира со скоростью, не допускающей понижения температуры реакционной смеси. Отгон, собранный в воронке Дина-Старка, после сушки поташом в ходе реакции снова подавался в реактор. Опыт проводился в течение 8 часов; конденсат, собранный в сборнике, перегонялся повторно. В результате расщепления метил-3-метилбутен-2-илового эфира получено 23,9 г (70,3%), а этил-3-метилбутен-2-илового эфира — 26,0 г (76,5%) изопрена.

*Расщепление 3-метилбутен-2-илизоамилового эфира действием каталитических количеств едкого кали.* В реакционной колбе (см. расщепление метилбутен-2-илизоамилового эфира) бралось 11,2 г (0,2 моля) порошкообразного едкого кали и 78 г (0,5 моля) 3-метилбутен-2-илизоамилового эфира. Смесь при перемешивании нагревалась до отгонки первых капель изопрена, а затем по каплям добавлялось еще 78 г (0,5 моля) метилбутенизоамилового эфира с такой скоростью, чтобы уровень жидкости в колбе не изменялся. Температура реакционной смеси поддерживалась при 160—165°, температура отгоняющейся жидкости — 120—125°. После того как основная часть добавленного метилбутенизоамилового эфира была израсходована, к смеси прибавлялось еще 5,6 г (0,1 моля) свежей порции едкого кали и процесс продолжался добавлением аналогичным образом еще 78 г метилбутенизоамилового эфира. Прибавление дополнительного количества едкого кали и 78 г метилбутенизоамилового эфира повторялось еще раз.

Отгон из всех операций отделялся от воды, сушился поташом и фракционировался; выделено 96,5 г изопрена (т. кип. 30—31,5° при 680 мм) и 51,5 г изоамилового спирта. Из оставшейся в колбе смеси после обработки из масляного слоя выделено 54,3 г изоамилового спирта и 61,5 г исходного 3-метилбутен-2-илизоамилового эфира (т. кип. 175—177° при 680 мм,  $n_D^{20}$  1,4297).

Таким образом, выход продуктов расщепления, рассчитанный на израсходованный метилбутенилизоамилаэфир, составляет для изопрена 88.4<sup>0</sup>%, изоамилового спирта — 74,9<sup>0</sup>%.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 28 XII 1966

### ՉՀԱԳԵՅԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐՈՎ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XI. 3-ՄԵԹԻԼՐՈՒՏԵՆ-2-ԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ 1,4-ՃԵՂՔՈՒՄ: ԻՉՈՊՐԵՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Է. Ա. ՉՈՎԱՆԵՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՊՈԳՍՅԱՆ Ե Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

$\beta$ , $\gamma$ -Դիրքում չհագեցած կապերով ռադիկալներ պարունակող եթերների վրա կծու կալիումի ազդումով տեղի ունեցող նախկին հաղորդումներում նկարագրված ճեղքման ռեակցիան տարածված է 3-մեթիլբուտեն-2-իլ ռադիկալներով եթերների վրա:

Ռեակցիան ընթանում է 142—160°-ում, 1,4-ճեղքման հետևանքով ստացվում է մաքուր իզոպրեն 70,3—95,3 տոկոս ելքով:

Ելանյութ 3-մեթիլբուտեն-2-իլակիլ եթերներն ստացել ենք ցինկի չոր քլորիդի ազդամբ քլորմեթիլակիլեթերների և իզոբուտաիլենի միացման արդյունքը՝ 3-քլոր-մեթիլբուտաիլակիլեթերները կծու կալիումի սպիրտային լուծույթի միջոցով դիհիդրոքլորելով: Այդ եթերները ստացել ենք նաև 1-քլոր-3-մեթիլբուտեն-2-ի վրա կծու կալիումի համապատասխան սպիրտային լուծույթներ ազդելով: Երկու դեպքում էլ 3-մեթիլբուտեն-3-իլակիլ-եթերների ելքը բավականին բարձր է:

Մշակված մեթոդը կարելի է առաջարկել որպես իզոպրենի ստացման լաբորատորիական եղանակ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, „Аннотация докладов на объединенной научной сессии институтов органической и тонкой органической химии АН АрмССР Ереванского филиала ВНИИСК и ЦЗЛ з-да им. С. М. Кирова“, стр. 3, 1960 г., г. Ереван.
2. Г. М. Мкрян, ДАН АрмССР, 9, 111 (1948); Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 44 (1965); Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Н. А. Папазян, С. М. Гаспарян, Арм. хим. ж., 19, 345 (1966).
3. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 306 (1964).
4. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, А. А. Погосян, ЖОХ, 3, 1160 (1967).
5. F. Straus, W. Thiel, Lieb. Ann., 525, 151 (1936).
6. И. Н. Назаров, И. Н. Азербасев, В. Н. Ракчеева, ЖОХ, 18, 407 (1948).
7. P. V. D. De la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1954, 2505.
8. А. И. Лебедева, М. М. Монкоша, ЖОХ, 27, 2410 (1957).
9. В. Хюккаль, „Теоретические основы органической химии“, т. II, стр. 143, Ленинград, 1936.
10. O. Diels, K. Alder, Lieb. Ann., 470, 62 (1929).

## ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИСУЛЬФОХЛОРИДОВ

### IV. СИНТЕЗ АМИДОВ И ГИДРАЗИДОВ АЛКАНДИСУЛЬФОКИСЛОТ

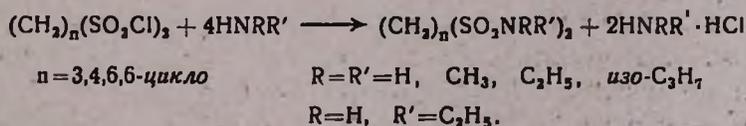
Э. Е. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Взаимодействием ряда  $\alpha,\omega$ -алкандисульфохлоридов с аммиаком, алифатическими аминами, гидразином и фенилгидразином синтезированы соответствующие дисульфамиды и дисульфогидразиды.

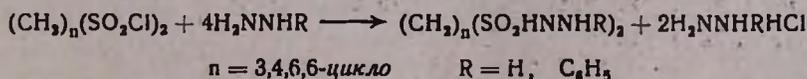
Изучению реакции алкандисульфохлоридов с аммиаком, алифатическими аминами и гидразинами посвящены относительно немногочисленные исследования.

Было показано, что при взаимодействии  $\alpha,\beta$ -алкандисульфохлоридов с аммиаком и аминами отщепляются  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$  и образуются винилсульфамиды [1]. Остальные алкандисульфохлориды в тех условиях превращаются в дисульфамиды. Так, взаимодействием 1,3-пропан- и других  $\alpha,\omega$ -дисульфохлоридов с аммиаком [2] и с метиламином [3] в бензоле синтезированы соответствующие дисульфамиды. Взаимодействием метандисульфохлорида с фенилгидразином получен метандисульфогидразид [4].

Взаимодействием 1,3-пропан-, 1,4-бутан-, 1,6-гексан- и 1,4-циклогександисульфохлоридов с аммиаком, алифатическими аминами, гидразином и фенилгидразином нами получен ряд неописанных в литературе диамидов и дигидразидов алкандисульфокислот. Показано, что незамещенные дисульфамиды и их  $\text{N,N,N',N'}$ -тетраметилпроизводные можно получить с удовлетворительными выходами как в безводной, так и в водной среде. Остальные алкандисульфамиды ( $\text{N,N}$ -диэтил-,  $\text{N,N,N',N'}$ -тетраэтилтетраизопропил-) получены в среде эфира или бензола; их выходы невелики:



Дисульфогидразиды получены аналогично дисульфогидразиду метандисульфокислоты [4]—взаимодействием дисульфохлоридов с избытком гидразина (фенилгидразина) в эфире:



Продукты поликонденсации или циклический гидразид в условиях наших опытов не были обнаружены.

## Экспериментальная часть

Исходные дисульфохлориды получены описанными нами ранее способами: 1,3-пропан-, 1,4-бутан-, 1,6-гександисульфохлориды — хлорированием в водной среде соответствующих S-производных изотиомочевины [5], 1,4-циклогександисульфохлорид — сульфохлорированием циклогексана [6].

*Взаимодействие дисульфохлоридов с аммиаком.* а) Смесь 0,005 моля дисульфохлорида и 10 мл 25%-ного водного раствора аммиака при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение двух часов. После охлаждения образовавшийся осадок отфильтровывался, промывался водой и высушивался на воздухе.

б) Через раствор 0,005 моля дисульфохлорида в 50 мл эфира при охлаждении льдом пропускался сухой аммиак до насыщения. Образовавшийся осадок отфильтровывался, обрабатывался водой для удаления хлористого аммония и высушивался на воздухе. В эфирном фильтрате содержалось лишь незначительное количество дисульфамида.

*Взаимодействие дисульфохлоридов с аминами.* а) Смесь 0,005 моля дисульфохлорида и 10 мл 22%-ного водного раствора диметиламина кипятилась с обратным холодильником в течение двух часов. После охлаждения осадок отфильтровывался, промывался водой и высушивался на воздухе.

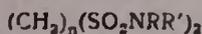
б) Раствор 0,05 моля дисульфохлорида и 0,02 моля амина в 50 мл эфира кипятился в течение 4 часов (в случае диметиламина бензольный раствор дисульфохлорида насыщался амином при охлаждении льдом, после чего нагревался в указанных условиях). Образовавшийся осадок отфильтровывался, несколько раз промывался водой для удаления хлористоводородной соли амина и высушивался на воздухе.

Все синтезированные диамиды — кристаллические вещества; они очищались промывкой петролейным эфиром; их выходы и характеристика приведены в таблице 1.

*Взаимодействие дисульфохлоридов с гидразином и фенилгидразином.* Раствор 0,005 моля дисульфохлорида и 0,02 моля гидразина (фенилгидразина) в 100 мл эфира оставался при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего осадок отфильтровывался, промывался водой и перекристаллизовывался из этанола. Одинаковые результаты получались при кипячении реакционной смеси в течение 2—3 часов.

Выходы и характеристика синтезированных гидразидов приведены в таблице 2.

Таблица 1



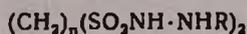
п	R	R'	Выход в %		Т. пл. °C	Молекулярная формула	% N		% S	
			в эфире (бензоле)	в водной среде			найдено	вычислено	найдено	вычислено
3	H	H	67,0	—	165—167*	$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	—	—	—	—
4	H	H	60,0	64,8	176—177**	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	—	—	—	—
6	H	H	—	83,3	174—175	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	11,22	11,46	26,51	26,24
6-цикло	H	H	—	58,3	275***	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	11,34	11,56	26,70	26,47
4	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	—	66,0	145—147	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	10,14	10,21	23,30	23,45
6	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	—	52,0	168—170	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	10,18	9,32	—	—
6-цикло	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	—	64,3	—	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	10,00	9,35	—	—
4	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	37,0	—	145	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	10,86	10,27	—	—
3	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	37,5	—	42	$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	9,50	8,91	—	—
4	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	17,7	—	78	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	8,76	8,52	20,22	19,52
4	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	15,7	—	92	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	6,70	7,29	—	—

\* По литературным данным т. пл. 172,5—174,5° [2].

\*\* По литературным данным т. пл. 179,5—180,5° [2].

\*\*\* По данным патента [7] т. пл. 275°.

Таблица 2



п	R	Выход в %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	% N		% S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
3	H	100	122	$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	24,53	24,12	28,10	27,60
4	H	52,8	144	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	22,25	22,75	26,10	26,11
3	$\text{C}_6\text{H}_5$	78,9	143—144	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	13,77	14,59	—	—
4	$\text{C}_6\text{H}_5$	64,1	165	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	14,02	14,31	15,64	16,37
6	$\text{C}_6\text{H}_5$	70,4	170	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	12,70	13,13	15,33	15,03
6-цикло	$\text{C}_6\text{H}_5$	50,0	126—128	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	—	—	15,60	15,10

## ԴԻՍՈՒԼՅՈՒՄՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

## IV. ԱԼԿԱԼԻՍՈՒԼՅՈՒՄՆԵՐԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՀԻԴՐԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

Է. Ե. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Չ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ալկանդիսուլֆոքլորիդների ռևալցիաները ամոնիակի, ալիֆատիկ ամինների և հիդրազինների հետ համեմատաբար քիչ են ուսումնասիրված: Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել այդ ռևալցիաների օպտիմալ պայմանները ալկանդիսուլֆամիդներ և դիսուլֆոհիդրազիններ ստանալու համար և սինթեզել այդ շարքերի նոր ներկայացուցիչներ, որոնք կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել որպես ֆունգիցիդներ և բակտերիցիդներ:

Աշխատանքում օգտագործվել են 1,3-պրոպան-, 1,4-բուտան-, 1,6-հեքսան-, 1,4-ցիկլոհեքսանդիսուլֆոքլորիդները: Ամոնիակի, ալիֆատիկ ամինների (դիմեթիլ-, էթիլ-, դեէթիլ-, դիզոպրոպիլ-), հիդրազինի և ֆենիլհիդրազինի հետ նրանց փոխազդեցությամբ ստացել ենք համապատասխան դիսուլֆամիդները և դիսուլֆոհիդրազինները:

Ցույց է տրված, որ չտեղակալված ալկանդիսուլֆամիդներ և N,N,N',N'-տետրամեթիլդիսուլֆամիդներ կարելի է ստանալ ինչպես անջուր (Լթեր, բենզոլ), այնպես էլ ջրային միջավայրում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Aulenrith, P. Rudolph, Ber., 34, 3467 (1901); W. Aulenrith, J. Coburger, Ber. 36, 3626 (1903).
2. Y. W. Griffin, D. H. Hey, J. Chem. Soc., 1952, 3334.
3. T. P. Johnston, C. L. Russner, L. B. Holm, J. Org. Chem., 25, 399 (1960).
4. G. Schroeter, Lieb. Ann., 418, 161 (1919).
5. Գ. Դ. Եսայան, Յ. Ե. Օգանեսյան, Յ. Լ. Ասոյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 339 (1964).
6. Ս. Գ. Ազալյան, Գ. Դ. Եսայան, Ս. Օ. Մագակյան, Ա. Օ. Միսայան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 69 (1964).
7. Пат. США 2, 174, 506, 2, 174, 509 (1939) [С. 1, 1748, 1940].

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ  
ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТXXXI. НЕКОТОРЫЕ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ  
 $\alpha$ -АЛКОКСИЯНТАРНЫХ КИСЛОТ

О. Л. МНДЖОЯН и Л. М. ТОСКУНИНА

Осуществлен синтез хлоргидратов и йодметилатов семи новых  $\beta$ -диметиламиноэтиловых эфиров  $\alpha$ -алкоксиантарных кислот реакцией натриевых солей монодиметиламиноэтиловых эфиров  $\alpha$ -алкоксиантарных кислот и  $\beta$ -диметиламиноэтилхлорида. Получение  $\alpha$ -алкоксиантарных кислот осуществлено присоединением соответствующего спирта к моноалкиловому эфиру маленной кислоты в щелочной среде. При получении этих кислот было установлено, что количество побочного продукта реакции — фумаровой кислоты зависит от величины и строения радикала алкоксильной группы и доходит до максимума у этокси- и изопропокси- производных.

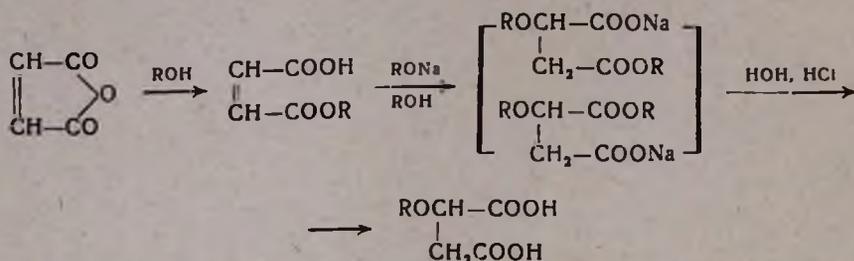
Данные предварительных фармакологических исследований свидетельствуют о том, что наибольшей курареподобной активностью обладает четвертичная аммониевая соль диметиламиноэтилового эфира  $\alpha$ -этокси-янтарной кислоты.

Возможность регулирования частичного или полного гидролиза мышечных релаксантов — производных дикарбонных кислот — важна для получения полной кураризации или прекращения действия препарата. Как показывают данные биохимического исследования [1], препарат дитилин в организме под действием холинэстеразы гидролизуетсЯ постадийно, с образованием сначала моноэфира, обладающего незначительным курареподобным действием, а затем янтарной кислоты и холина. Поэтому создание асимметрии в молекуле может благоприятствовать частичному гидролизу препарата и, следовательно, даст возможность регулировать или снимать курареподобное действие. Для проверки этой возможности, а также с целью изучения влияния алкильного радикала алкоксильной группы на изменение курареподобной активности дихолинового эфира янтарной кислоты, был осуществлен синтез четвертичных аммониевых производных аминоэфиров  $\alpha$ -алкоксиантарных кислот.

Для получения  $\alpha$ -алкоксиантарных кислот существуют два метода, которые в различных вариантах проверялись при синтезе некоторых аналогов производных  $\alpha$ -метокси- и  $\alpha$ -пропоксиантарных кислот:

Первый метод, [2]; а) алкилирование эфиров яблочной кислоты в присутствии натрия и б) взаимодействие ацетиляблочной кислоты с алкоголями соответствующих спиртов. Второй метод, [3]: присоединение алканолов к двойной связи маленной кислоты, а также ее

производных—диэфиров, моноэфиров или ангидрида. Синтезы по первому способу приводят к образованию большого количества фумаровой кислоты. Мы воспользовались вторым способом и избрали в качестве исходных продуктов моноалкиловые эфиры малеиновой кислоты.

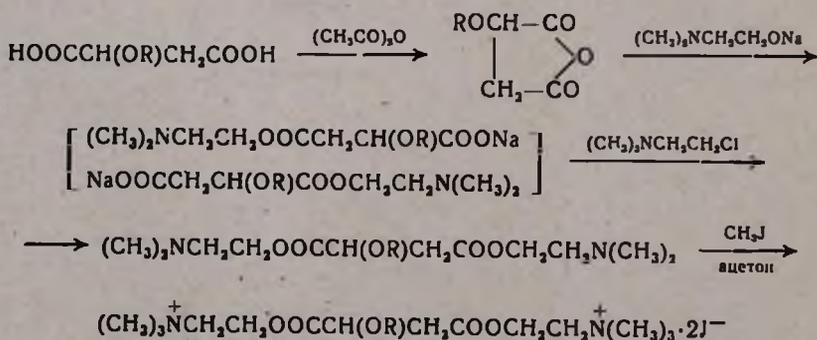


В последней стадии наблюдается образование кроме  $\alpha$ -алкокси-янтарной, также и фумаровой кислоты, количество которой находится в прямой зависимости от величины радикала алкоксигруппы. Выход побочного продукта доходит до максимума при получении этокси-янтарной кислоты; при этом выход последней составляет всего 9,8%.

С увеличением алкильного радикала алкоксильной группы выход алкоксикислот увеличивается. Впервые получены *n*-бутокси-, изобутокси-, *n*-амилокси-, изоамилокси-янтарные кислоты. Очистка кислот производилась через кальциевые и свинцовые соли.

С помощью укусного ангидрида были получены ангидриды  $\alpha$ -алкокси-янтарных кислот—густые маслообразные вещества, которые, как после перегонки в вакууме, так и при стоянии при комнатной температуре закристаллизовываются. Выходы ангидридов низки у кислот с этильным радикалом и радикалами изостроения (табл. 2).

Для получения диалкиламиноэтиловых эфиров хлорангидридный метод неприемлем. Вследствие отщепления элементов спирта под действием хлористого водорода, образуется хлорангидрид фумаровой кислоты, который, реагируя с аминоспиртом, образует ее  $\beta$ -диметиламиноэтиловый эфир. Мы воспользовались другим методом, примененным нами при получении смешанных аминоэфиров янтарной кислоты, [4]:



Полученные 3-диметиламиноэтиловые эфиры  $\alpha$ -алкоксиантарных кислот, в виде четвертичных аммониевых солей, переданы на испытание их кураризирующей активности. Данные предварительных фармакологических исследований, полученные Медниняном и Шакарян, свидетельствуют о том, что введение алкоксильного радикала приводит к снижению курареподобного эффекта по сравнению с дитилином. При этом с изменением алкильного радикала активность меняется, достигая максимума у производного этоксиантарной кислоты.

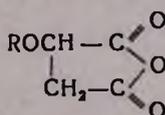
Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблицах 1—3.

Таблица 1

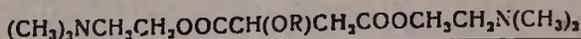
НООССН<sub>2</sub>СН(OR)СООН

R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
				С		Н	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	11,5	104—108	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	40,54	40,63	5,44	5,17
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9,8	79—81	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	44,44	44,17	6,21	6,17
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	24,8—37,8	56	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	47,72	47,51	6,86	6,49
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	18,9	96—8	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	47,72	47,64	6,86	7,02
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80,7	62—9	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	50,52	50,14	7,42	7,44
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	36,9	64—7	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	50,52	50,81	7,42	7,52
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	71,8	68—73	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	52,93	51,61	7,89	7,83
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	37,4	56—60	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	52,93	52,70	7,89	8,09

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	Анализ, %			
				С		Н	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	73,6	101—3/1	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	46,16	45,89	4,64	5,01
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	49,2	116/2	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	50,01	49,78	5,59	5,77
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	64,2	112/1	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	53,16	53,26	6,37	6,18
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	74,5	116/1	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	55,85	56,11	7,02	7,19
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	67,0	125/1	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	55,85	55,65	7,02	6,84
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	79,0	133—6/2	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	58,05	57,70	7,58	8,47
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	69,8	128/1	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	58,05	58,22	7,58	7,74



R	Выход, %	Т. кип., С. и. м. рт. ст.	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Т. пл. йодис- тилата, °С
				С		Н		N		
				вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	
CH <sub>2</sub>	12,2	138—140/1	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	53,77	54,06	9,02	8,84	9,65	9,70	129
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	6,6	150—5/1	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	55,24	55,11	9,27	9,39	9,23	9,31	147
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	32,1	160—5/1	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	56,58	56,47	9,49	9,62	8,79	8,42	166
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	51,8	164—6/2	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	57,81	57,96	9,7	9,93	8,43	8,71	127
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	36,0	166—71/1	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	57,81	57,67	9,7	9,52	8,43	8,83	122
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	46,3	159—63/1	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	58,93	59,14	9,89	9,87	8,08	8,09	128
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	23,2	165—8/1	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	58,93	59,02	9,89	9,89	8,08	8,49	124

### Экспериментальная часть

*α*-Алкоксиантарные кислоты. Смесь 0,25 моля маленнового ангидрида и 0,24 моля соответствующего спирта нагревают на кипящей бане в течение шести часов. Полученную эфирокислоту медленно приливают из капельной воронки к алкоголяту натрия, полученному из 11,5 г натрия и 2,5 моля соответствующего спирта; кипятят в течение 30 минут, охлаждают, добавляют 15 мл воды, кипятят еще 6 часов. После охлаждения смесь подкисляют соляной кислотой (рН 3). Выпавшую фумаровую кислоту отфильтровывают. Фильтрат нейтрализуют 6%-ным раствором аммиака до рН 8 и добавляют насыщенный водный раствор хлористого кальция. Для полного выпадения соли оставляют стоять в течение ночи. Фильтруют, сушат на воздухе при комнатной температуре. Полученную кальциевую соль в 150—200 мл воды, осторожно подкисляют концентрированной серной кислотой, фильтруют, фильтрат экстрагируют эфиром. Начиная с бутоксиантарной кислоты алкоксикислота почти полностью переходит в эфир. Метокси-, этокси- и пропокси-производные остаются в водном растворе. В случае высших гомологов, эфирный слой высушивают сульфатом натрия, отгоняют эфир, а остаток сушат в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. В остальных случаях водный слой нейтрализуют 6%-ным аммиаком до рН 8 и прибавляют насыщенный раствор азотнокислого свинца. После фильтрования и сушки свинцовой соли ее подвергают воздействию сероводорода в абсолютном эфире, фильтруют, отгоняют эфир и сушат в эксикаторе (см. таблицу 1).

Ангидриды *α*-алкоксиантарных кислот. Ангидриды *α*-алкоксиантарных кислот получены взаимодействием 0,1 моля кислоты и 0,16 моля уксусного ангидрида при нагревании и одновременной отгонке образующейся уксусной кислоты с повышением температуры до 120—123°. Затем остаток подвергали перегонке в вакууме (см. таблицу 2).

*β*-Диметиламиноэтиловые эфиры  $\alpha$ -алкоксиантарных кислот. К 0,1 моля *β*-диметиламиноэтанолу в 80 мл абсолютного толуола добавляют 0,1 г-ат. натрия и нагревают при перемешивании до полного растворения металла. После охлаждения добавляют при непрерывном перемешивании 0,1 моля ангидрида  $\alpha$ -алкоксиантарной кислоты, оставляют на ночь, затем кипятят 3 часа, прибавляют *β*-диметиламиноэтилхлорид (полученный из 0,15 моля хлоргидрата *β*-диметиламиноэтилхлорида и 0,15 моля 50%-ного водного раствора едкого натра) в абсолютном толуоле. Кипячение продолжают в течение 16 часов, фильтруют, отгоняют толуол при пониженном давлении, а остаток перегоняют в вакууме. Температуры кипения полученных аминоэфиров приведены в таблице 3.

Йодметилаты аминоэфиров получены взаимодействием аминоэфиров с йодистым метилом в сухом ацетоне при стоянии в течение ночи при комнатной температуре.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 7 III 1967

## ՀԵՏԱԶՈՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿՅԻՄՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԴԱՎԱՌՈՒՄ

XXXI. ՄԻ ՔԱՆԻ  $\alpha$ -ԱԼԿՕՔՍԻՍԱԹԱԹԹՈՒՆԵՐԻ  $\beta$ -ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԵՆԱԷԹԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Հ. Լ. ՄԱԶՈՅԱՆ և Լ. Մ. ՏՈՍԿՈՒՆԻԱ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Ճարմակոլոգիական ուսումնասիրությունների նպատակով սինթեզել ենք մի քանի  $\alpha$ -ալկոքսիսաթաթթուների  $\beta$ -դիմեթիլամինաէթիլ էսթերներ՝ համապատասխան թթուների անհիդրիդներից ու  $\beta$ -դիմեթիլամինաէթանոլի ալկոհոլատից ստացված մոնոէսթերների նատրիումական աղի և դիմեթիլամինաէթիլքլորիդի փոխազդումով:

$\alpha$ -Ալկոքսիսաթաթթուների ստացման պրոցեսում պարզվել է, որ իբրև կողմնակի նյութ առաջացող ֆումարաթթվի քանակը մեծ մասամբ կախված է ալկոքսի խմբի ալկիլալի ռադիկալից և առավելագույնի է հասնում էթիլ ռադիկալի առկայության դեպքում:

Ստացված ամինաէսթերների չորրորդալին ամոնիումալին աղերի ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունների տվյալներով կուրարեանման առավելագույն ակտիվություն ունի  $\alpha$ -էթոքսիսաթաթթվի ածանցյալը:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Lehmann, Brit. Med. J., 4, 767 (1953).
2. P. Walker, J. Chem. Soc., 63, 229 (1891); Th. Purdie, S. Williamson, J. Chem. Soc., 67, 957—9, 960, 963 (1895); Th. Purdie, J. Chem. Soc., 39, 348, 352, 354 (1867); 47, 873, 875 (1875); 67, 949—951 (1895).

3. *Th. Purdie*, *J. Chem. Soc.*, 39, 347, 349, 350 (1867); 47, 857 (1875); 87, 949 (1895);  
*Th. Purdie, Marshall*, *J. Chem. Soc.*, 63, 218 (1891).
4. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, ДАН АрмССР, 22, 4, 159 (1956); А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабян, ДАН АрмССР, 27, 4, 239 (1958).

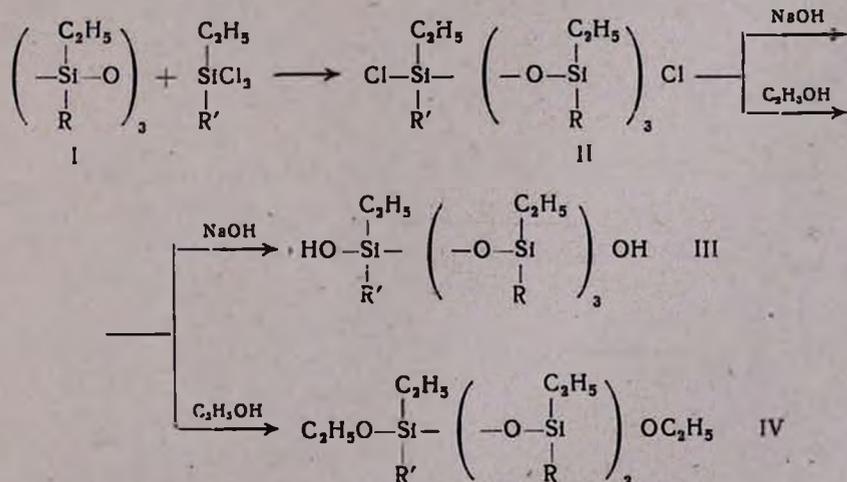
СИНТЕЗ  $\alpha,\omega$ -ДИГИДРОКСИ- И  
 $\alpha,\omega$ -ДИЭТОКСИПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

К. А. АНДРИАНОВ, В. В. АСТАХИН, М. О. МЕЛИКЯН,  
 Н. Г. МУШЕГЯН и В. К. ПЫЖОВ

Синтезированы и охарактеризованы  $\alpha,\omega$ -дигидроксипентаэтилтрипропил-,  $\alpha,\omega$ -дигидрокситетраэтилтетрапропил-,  $\alpha,\omega$ -дигидрокситетраэтилтетрабутил-,  $\alpha,\omega$ -диэтоксипентаэтилтрипропил-,  $\alpha,\omega$ -диэтокситетраэтилтетрапропил- и  $\alpha,\omega$ -диэтокситетраэтилтетрабутилтетрасилоксаны. В качестве промежуточных веществ синтезированы не описанные в литературе триэтилтрипропилциклотри-, триэтилтрибутилциклотри-,  $\alpha,\omega$ -дихлорпентаэтилтрипропилтетра-,  $\alpha,\omega$ -дихлортетраэтилтетрапропилтетра- и  $\alpha,\omega$ -дихлортетраэтилтетрабутилтетрасилоксаны.

Ранее нами сообщалось [1] о возможности синтеза  $\alpha,\omega$ -дигидрокси- и  $\alpha,\omega$ -диэтоксиполиорганосилоксанов с использованием реакции теломеризации органоциклоксанов с диалкилдихлорсиланами.

Как известно, реакция теломеризации циклических органосилоксанов с диалкилдихлорсиланами приводит к разрыву цикла с образованием  $\alpha,\omega$ -дихлорорганосилоксанов. Полученные олигомеры с помощью гидролиза переводились в  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполиорганосилоксаны, а взаимодействием с этиловым спиртом — в  $\alpha,\omega$ -диэтоксиполиорганосилоксаны согласно следующей схеме:



В настоящей работе синтезированы:  $\alpha,\omega$ -дигидроксипентаэтилтрипропил- (III R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),  $\alpha,\omega$ -диэтоксипентаэтилтрипропил- (IV R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),  $\alpha,\omega$ -дигидрокситетраэтилтетрапропил- (III R =

=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), α,ω-диэтокситетраэтилтетрапропил- (IV R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), α,ω-дигидрокситетраэтилтетрабутил- (III R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R'=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) и α,ω-диэтокситетраэтилтетрабутил (IV R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R'=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-тетрасилоксаны.

В качестве промежуточных веществ синтезированы не описанные в литературе триэтилтрипропилцикло- (I R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), триэтилтрибутилцикло- (I R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), α,ω-дихлорпентаэтилтрипропилтетра- (II R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), α,ω-дихлортетраэтилтетрапропилтетра- (II R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) и α,ω-дихлортетраэтилтетрабутилтетра- (II R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R'=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-илоксаны.

Физические свойства синтезированных веществ показаны в таблице.

Таблица

№ соединения	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>	
					най- дено	вычис- лено
I, R=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	93—96/0,5	C <sub>15</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	1,4348	0,9323	97,54	97,59
I, R=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	120—121/1	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	1,4388	0,9242	111,17	111,48
II, R=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R'=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	153—157/1,5	C <sub>19</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	1,4430	0,9855	136,07	136,39
II, R=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R'=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	143—145/1	C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	1,4431	0,9820	140,40	141,02
II, R=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , R'=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	156—157,5/0,5	C <sub>24</sub> H <sub>58</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	1,4458	0,9653	159,08	159,54
III, R=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R'=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	157—159/1	C <sub>19</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	1,4399	0,9614	128,54	128,95
III, R=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R'=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	142—143/0,5	C <sub>20</sub> H <sub>50</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	1,4417	0,9571	133,44	133,58
III, R=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , R'=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	164—166/1	C <sub>24</sub> H <sub>58</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	1,4429	0,9408	151,86	152,10
IV, R=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R'=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	143—144/<0,5	C <sub>23</sub> H <sub>54</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	1,4325	0,9238	147,54	147,91
IV, R=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R'=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	153—155/1	C <sub>24</sub> H <sub>58</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	1,4334	0,9231	151,86	152,54
IV, R=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , R'=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	155—156/0,5	C <sub>28</sub> H <sub>66</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	1,4361	0,9116	170,73	171,06

### Экспериментальная часть

Триэтилтрипропилциклотрисилоксан (I R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) получен по методу, описанному для получения гексаэтилциклотрисилоксана [2]. К 200 г льда прибавляли раствор 200 г этилпропилдихлорсилана в 300 мл эфира. После таяния льда смесь кипятили в течение 1 часа. Эфирный слой отделяли и промывали водой, кипятили с 5%-ным раствором едкого натра в течение 1 часа, отделяли эфирный слой, промывали 2%-ным раствором соляной кислоты, затем водой до нейтральной реакции, высушивали над безводным хлористым кальцием. После отгонки эфира и фракционирования получено 49,2 г (35,4%) вещества. Физические константы этого, а также всех описываемых ниже соединений приведены в таблице. Найдено %: С 52,00; Н 10,68; Si 23,80. C<sub>15</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>. Вычислено %: С 51,66; Н 10,40; Si 24,16.

*Триэтилтрибутилциклотрисилоксан* (I R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). В условиях предыдущего синтеза из раствора 110 г этилбутилдихлорсилана в 150 мл эфира и 110 г льда получено 25,5 г (33%) вещества. Найдено %: С 55,46; Н 11,00; Si 21,30. C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>. Вычислено %: С 55,29; Н 10,82; Si 21,55.

*α,ω-Дихлорпентаэтилтрипропилтетрасилоксан* (II R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Смесь 22,98 г триэтилтрипропилциклотрисилоксана (I R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) и 10,35 г диэтилдихлорсилана (молярное соотношение 1:1) нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 250°, в бане из сплава Вуда, в течение 5 часов. При фракционировании получено 18,95 г (56,9%) вещества. Найдено %: С 45,21; Н 9,06; Si 22,20; Cl 14,09. C<sub>19</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>. Вычислено %: С 45,11; Н 9,17; Si 22,21; Cl 14,02.

*α,ω-Дихлортетраэтилтетрапропилтетрасилоксан* (II R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; R'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). В условиях предыдущего синтеза из 30 г триэтилтрипропилциклотрисилоксана (I R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) и 14,8 г этилпропилдихлорсилана получено 14,8 г (33%) вещества. Найдено %: С 46,80; Н 9,32; Si 21,70; Cl 13,25. C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>. Вычислено %: С 46,21; Н 9,31; Si 21,61; Cl 13,64.

*α,ω-Дихлортетраэтилтетрабутилтетрасилоксан* (II R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R'=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). В аналогичных условиях из 24 г триэтилтрибутилциклотрисилоксана и 14 г этилбутилдихлорсилана получено 15 г (42,3%) вещества. Найдено %: С 50,66; Н 10,30; Si 19,67; Cl 12,45. C<sub>24</sub>H<sub>58</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>. Вычислено %: С 50,04; Н 9,82; Si 19,50; Cl 12,33.

*α,ω-Дигидроксипентаэтилтрипропилтетрасилоксан* (III R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). К 33 мл охлажденного до -5° 5%-ного водного раствора едкого натра при перемешивании и охлаждении прибавляли охлажденный до 0° раствор 9 г α,ω-дихлорпентаэтилтрипропилтетрасилоксана (II R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) в 90 мл абсолютного эфира. Эфирный слой отделяли, промывали водой до нейтральной реакции. После отгонки эфира получено 6,1 г (71%) вещества. Найдено %: С 49,00; Н 10,87; Si 24,05; OH 7,33. C<sub>19</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>. Вычислено %: С 48,66; Н 10,32; Si 23,97; OH 7,25.

*α,ω-Дигидрокситетраэтилтетрапропилтетрасилоксан* (III R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Синтезирован по способу получения предыдущего соединения из раствора 5,4 г α,ω-дихлортетраэтилтетрапропилтетрасилоксана (II R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) в 55 мл абсолютного эфира и 17,3 мл 5%-ного раствора едкого натра. Получено 2,3 г (45,7%) вещества. Найдено %: С 49,93; Н 10,73; Si 23,16; OH 7,13. C<sub>20</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>. Вычислено %: С 49,74; Н 10,44; Si 23,26; OH 7,24.

*α,ω-Дигидрокситетраэтилтетрабутилтетрасилоксан* (III R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R'=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Получен по способу, описанному для получения α,ω-дигидроксипентаэтилтрипропилтетрасилоксана (III R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Из раствора 6 г α,ω-дихлортетраэтилтетрабутилтетрасилоксана в 60 мл абсолютного эфира и 18,2 мл 5%-ного раствора едкого натра получено 4,1 г (73%) вещества. Найдено %: С 53,31; Н 11,30;

Si 20,50; OH 6,37.  $C_{24}H_{58}O_5Si_4$ . Вычислено %: C 53,47; H 10,84; Si 20,84; OH 6,30.

$\alpha, \omega$ -Диэтоксипентаэтилтрипропилтетрасилоксан (IV R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Смесь 1,56 г пиридина, 1,4 г абсолютного спирта и 10 мл безводного бензола помещалась в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой. При перемешивании и охлаждении из капельной воронки медленно прибавляли 4,2 г  $\alpha, \omega$ -дихлорпентаэтилтрипропилтетрасилоксана (II R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Смесь нагревали при 80—85° 6—7 часов. Продукты реакции охлаждали, отфильтровывали от выпавшего солянокислого пиридина, сушили безводным сернокислым натрием. После отгонки бензола получено 3,05 г (70%) вещества. Найдено %: C 52,67; H 11,00; Si 21,38.  $C_{23}H_{58}O_5Si_4$ . Вычислено %: C 52,61; H 10,75; Si 21,40.

$\alpha, \omega$ -Диэтокситетраэтилтетрапропилтетрасилоксан (IV R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Получен по методу, получения предыдущего соединения. Из 7 г  $\alpha, \omega$ -дихлортетраэтилтетрапропилтетрасилоксана (II R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) и 2 мл абсолютного спирта в присутствии 2,13 г пиридина, растворенных в 10 мл безводного бензола, получено 5,2 г (69%) вещества. Найдено %: C 53,02; H 10,44; Si 20,86.  $C_{24}H_{58}O_5Si_4$ . Вычислено %: C 53,47; H 10,84; Si 20,84.

$\alpha, \omega$ -Диэтокситетраэтилтетрабутилтетрасилоксан (IV R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R'=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Получен по методу получения предыдущего соединения. Из 6 г  $\alpha, \omega$ -дихлортетраэтилтетрабутилтетрасилоксана (II R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R'=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) и 1,5 г абсолютного спирта в присутствии 1,65 г пиридина, растворенных в 10 мл безводного бензола, получено 4,5 г (73,7%) вещества. Найдено %: C 56,70; H 11,20; Si 18,95.  $C_{26}H_{66}O_5Si_4$ . Вычислено %: C 56,50; H 11,19; Si 18,87.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 7 I 1967

$\alpha, \omega$ -ԴԻՕԲՍԻ-  $\alpha, \omega$ -ԴԻԷԹՕԲՍԻ-ՊՈԼԻՕՐԳԱՆԱՍԻԼՕՔՍԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Կ. Ա. ԱՆԴՐԻԱՆՈՎ, Վ. Վ. ԱՍՏԱԽԻՆ, Մ. Օ. ՄԵԼԻԿԻԱՆ, Ն. Գ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ և  
Վ. Կ. ՊԻՃՈՎ

Ա մ փ ն փ ու մ

Նկարագրված է  $\alpha, \omega$ -դիհիդրոքսի- և  $\alpha, \omega$ -դիէթօքսիպոլիորգանասիլօքսանների ստացումը՝  $\alpha, \omega$ -դիքլորպոլիորգանասիլօքսանների հիդրոլիզով և էթիլալկոհոլի հետ նրանց փոխազդեցութլամբ:

$\alpha, \omega$ -Դիքլորպոլիորգանասիլօքսանները ստացել ենք պոլիորգանացիկոսիլօքսաններից և դիալկիլդիքլորսիլաններից տեղումբրիզացիալի ռեակցիայով:

Այս մեթոդով ստացել և նկարագրել ենք  $\alpha, \omega$ -դիհիդրոքսիպենտաէթիլտրիպրոպիլտետրասիլօքսանը,  $\alpha, \omega$ -դիհիդրոքսիտետրաէթիլտետրապրոպիլտետրասիլօքսանը,

տնտրասիւթքանը և 2,ω-դիէիդրօքսիտետրաէթիլտետրաբուտիլտետրասիւթքանը:

Որպես միջանկյալ նյութեր ստացել և նկարագրել ենք տրիէթիլտրիպրոպիլցիկլոտրի-, տրիէթիլտրիբուտիլցիկլոտրի- 2,ω-դիէթիլորպենտաէթիլտրիպրոպիլտետրա-, 2,ω-դիէթիլտետրաէթիլտետրապրոպիլտետրա- և 2,ω-դիէթիլտետրաէթիլտետրաբուտիլտետրասիւթքանները:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, М. О. Меликян, Н. Г. Мушегян, В. К. Пыжов, ЖОХ, 36, 1850 (1966).
2. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения. Госхимиздат, Москва, 1955, стр. 345.

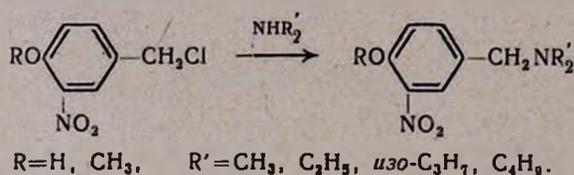
ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-НИТРО-4-ОКСИ- И 3-НИТРО-4-МЕТОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДОВ

II. СИНТЕЗ АМИНОВ

Г. Т. ЕСАЯН, А. А. БАБАЯН и Ж. А. ХАНАМИРЯН

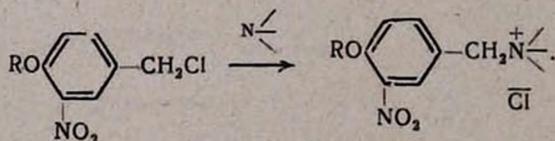
Взаимодействием 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов с вторичными алифатическими и третичными гетероциклическими аминами синтезированы третичные амины и четвертичные аммониевые соли соответственно. Показано, что в щелочной среде 3-нитро-4-оксибензилдиалкиламины реагируют с хлоруксусным эфиром с образованием этиловых эфиров 2-нитро-4-диалкиламинометилфенилуксусных кислот.

Продолжая исследования по синтезу многофункциональных соединений на базе 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов [1], мы нашли, что эти хлориды легко реагируют с диалкиламинами с образованием соответствующих третичных аминов:

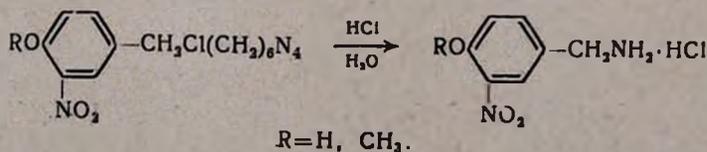


Дифениламин в тех же условиях практически не вступает в реакцию.

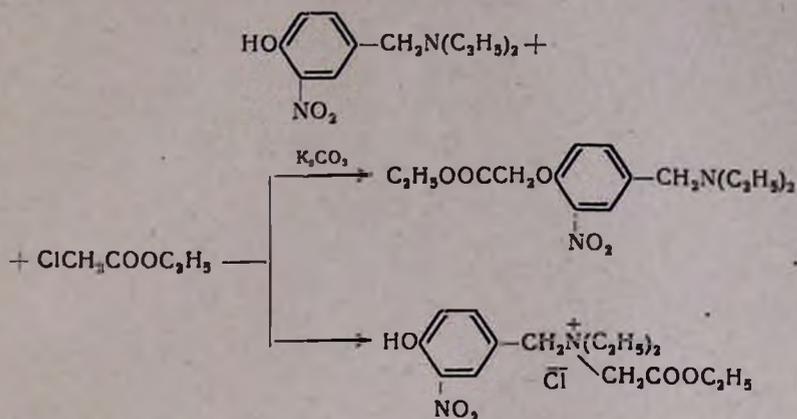
Взаимодействие третичных гетероциклических аминов (пиридин, хинолин, уротропин) с 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридами приводит к образованию соответствующих четвертичных аммониевых солей:



Кислотным гидролизом продуктов конденсации с уротропином (реакция Делепина) получены первичные амины:



На примере диэтил(3-нитро-4-оксибензил)амина изучена реакция диалкил(3-нитро-4-оксибензил)аминов с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты в присутствии и отсутствии поташа. В первом случае образуется ароксисоединение, а во втором — четвертичная аммониевая соль:



Попытка конденсации диалкил(3-нитро-4-оксибензил)аминов (на примере диэтилпроизводного) с акрилонитрилом и метилакрилатом, как в присутствии щелочи, так и анионита АВ-17, не привела к положительным результатам, что согласуется с литературными данными об отрицательном влиянии нитрогруппы на реакцию цианэтилирования [2].

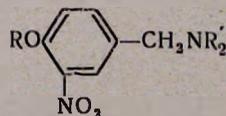
### Экспериментальная часть

*Взаимодействие 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов со вторичными аминами.* Реакция велась в основном в условиях, описанных для метиловых эфиров 2-алкокси-5-хлорметилбензойных кислот [3]. К раствору 0,01 моля хлорида в 20 мл бензола прибавлялось 0,025 моля амина (в случае диметиламина брался 10%-ный бензольный раствор амина с избытком в 100—200%). Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре несколько часов, затем нагревалась до кипения в течение 10—12 часов. После охлаждения прибавлялась разбавленная соляная кислота до кислой реакции; водный слой насыщался углекислым калием и экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт сушился над едким кали, растворитель отгонялся на водяной бане. Кристаллические третичные амины перекристаллизовывались из этанола, жидкие — перегонялись в вакууме.

Характеристика синтезированных аминов, а также их хлоридратов и пикратов приведена в таблице.

В вышеуказанных условиях, а также при более длительном нагревании (24 ч.) 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлориды практически не реагировали с дифениламино (исходные продукты получены обратно).

Таблица 1



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		% N		Хлоргидрат				Пикрат			
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	Т. пл. в °C	% N		% Cl		Т. пл. в °C	% N	
													найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	31,6	153	—	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	14,73	14,73	—	—	—	—	—	158—160	15,90	16,46
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53,5	113—115	—	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	12,50	12,49	172—175	11,27	10,74	12,97	13,59	143—146	15,03	15,44
H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	80,0	—	—*	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	11,89	11,10	135	10,00	9,70	12,24	12,27	130—134	14,40	14,96
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	53,5	—	—*	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	9,84	9,99	176—180	8,92	8,84	11,56	11,19	—	—	—
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	71,4	—	163—167/24	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5440	1,1684	56,71	56,56	13,41	13,32	217	11,55	11,35	14,81	14,37	169	15,28	15,94
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67,2	—	180—183/8	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5330	1,1269	65,54	65,70	11,67	11,75	215—216	10,30	10,19	13,46	12,90	132	14,41	14,98
CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	46,9	—	—*	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	10,40	10,51	203	9,88	9,5	12,36	11,70	183—184	13,68	14,15
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78,2	—	208—211/30	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5110	1,0306	85,46	84,27	10,10	9,51	163	9,19	8,47	11,46	10,71	114	13,08	13,37

\* Полужидкая масса, разлагается при перегонке.

*Конденсация 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов с третичными аминами.* Проведена в условиях, описанных для 2-метокси-4-нитробензилхлоридов [4].

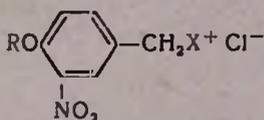
а) Смесь 4 г хлорида и 40 мл пиридина нагревалась на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Выпавший по охлаждению осадок отфильтровывался и промывался эфиром.

б) Смесь 1 г хлорида и 15 мл хинолина нагревалась в вышеуказанных условиях. Осадок промывался эфиром (в случае 3-нитро-4-метоксибензилхлорида продукт конденсации не удалось выделить в чистом виде).

в) Смесь 7 г уротропина и 0,05 моля хлорида в 50 мл хлороформа кипятилась в течение 6 часов. Образовавшийся осадок промывался эфиром и перекристаллизовывался из этанола.

Все полученные четвертичные соли довольно хорошо растворяются в воде, хуже — в этаноле и ацетоне; их выходы и характеристики приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	X	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %			
					N		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	Пиридин	61,4	190—193	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> ClN <sub>2</sub>	10,52	10,50	13,45	13,29
CH <sub>3</sub>	Пиридин	65,5	205—208	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> ClN <sub>2</sub>	10,36	9,99	12,38	12,63
H	Хинолин	50,0	210	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> ClN <sub>2</sub>	8,80	8,84	10,96	11,19
H	Гексаметилен-тетрамин	97,6	165—166	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> ClN <sub>5</sub>	21,08	21,39	11,26	10,81
CH <sub>3</sub>	Гексаметилен-тетрамин	93,1	189—191	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> ClN <sub>5</sub>	20,68	20,49	10,04	10,37

*3-Нитро-4-оксибензиламин.* Раствор 10 г комплекса 3-нитро-4-оксибензилхлорида с уротропином в 150 мл разбавленной соляной кислоты (1:2) кипятился с обратным холодильником в течение двух часов, после чего концентрировался до малого объема. При охлаждении, хлористоводородная соль амина закристаллизовалась. Выход 2,5 г (40,3%), т. пл. 218° (из этанола). Найдено %: Cl 18,07; N 13,39. C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·HCl. Вычислено %: Cl 17,33; N 13,69.

К раствору 1 г хлористоводородной соли в небольшом количестве воды прибавлен поташ до щелочной реакции; реакционная смесь экстрагирована эфиром. эфирные экстракты высушены над едким кали. Остаток после удаления эфира промыт петролейным эфиром и

перекристаллизован из этанола. Выход 0,5 г (63,3%), т. пл. 71—73°. Найдено %: N 16,31.  $C_7H_8O_3N_2$ . Вычислено %: N 16,66.

*3-Нитро-4-метоксибензиламин.* Аналогично из 11 г комплекса 3-нитро-4-метоксибензилхлорида с уротропином получено 4,5 г (70,3%) хлористоводородной соли 3-нитро-4-метоксибензиламина с т. пл. 225°. Найдено %: Cl 16,50; N 12,71.  $C_8H_{10}O_3N_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 16,21; N 12,81.

Из 1 г хлористоводородной соли получено 0,8 г (~100%) свободного амина с т. пл. 67—69°. Найдено %: N 15,62.  $C_8H_{10}O_3N_2$ . Вычислено %: N 15,37.

*Взаимодействие 3-нитро-4-оксибензилдиэтиламина с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты.* а) К раствору 5,6 г амина (0,025 моля) в 70 мл ацетона прибавлено 6,25 г хлоруксусного эфира (0,05 моля), 6,8 г сухого поташа и 1 г иодистого калия. Реакционная смесь кипятилась в течение 18 часов, после чего разбавлена водой и экстрагирована эфиром. После удаления основной части растворителя, ароксисоединение выделяется в виде полутвердой массы светлоричневого цвета. Вес 5 г (64,9%). Найдено %: N 8,87.  $C_{15}H_{23}O_5N_2$ . Вычислено %: N 9,02.

Хлоргидрат получен пропусканием сухого HCl через эфирный раствор ароксисоединения; т. пл. 180° (из этанола). Найдено %: N 8,29; Cl 10,41.  $C_{15}H_{23}O_5N_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: N 8,07; Cl 10,22.

б) К раствору 2,95 г (0,01 моля) амина в 30 мл сухого ацетона прибавлено 2,5 г (0,02 моля) хлоруксусного эфира. Реакционная смесь кипятилась в течение 18 часов. Осадок четвертичной соли отфильтрован и высушен на воздухе. Вес 1,8 г (52,0%), т. пл. 110° (из этанола). Найдено %: N 7,88, Cl 10,14.  $C_{15}H_{23}O_5N_2Cl$ . Вычислено %: N 8,07; Cl 10,22.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 13 II 1967

### 3-ՆԻՏՐՈՎ-4-ՕՔՍԻ- եվ 3-ՆԻՏՐՈՎ-4-ՄԵԹՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

#### II. ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Տ. ԵՍԿԱՆ, Ա. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Ժ. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Այիֆատիկ շարքի ամինների (դիմեթիլ-, դիէթիլ-, դիիզոպրոպիլ-, դիբուտիլամին) և երրորդային հետերոցիկլիկ ամինների (պիրիդին, խինոլին, ուրոտրոպին) հետ 3-նիտրո-4-օքսի- և 3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլքլորիդների փոխազդեցութամբ սինթեզված են համապատասխան երրորդային ամիններ և չորրորդային ամոնիումային աղեր. դիֆենիլամինը վերոհիշյալ քլորիդների հետ ռեակցիայի մեջ չի մտնում:

Ուրուրոպինի և 3-նիտրո-4-օքսի- և 3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլքլորիդների կոնդենսման պրոդակտի թթվային հիդրոլիզով ստացված են համապատասխան առաջնային ամիններ:

Ցույց է տրված, որ 3-նիտրո-4-օքսիբենզիլդիէթիլամինը հիմնային միջավայրում քլորֆացալուաթթվի էթիլ էսթերի հետ ռեակցիայի մեջ մտնելով առաջացնում է 2-նիտրո-4-դիէթիլամինամեթիլֆենօքսիֆացալուաթթվի էթիլ էսթերը, իսկ հիմքի ըացակալութլամբ՝ համապատասխան չորրորդային ամոնիումային աղը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 19, 53 (1966).
2. G. Bachman, R. Levine, J. Am. Chem. Soc., 70, 599 (1948).
3. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 373 (1963).
4. R. Quelet, H. Coudaune, Bull. soc. chim. France, 1963, 2445.

## СИНТЕЗ 4-МЕТИЛТИАЗОЛИЛ-2-ГИДРАЗИДОВ 2-АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

А. А. АРОЯН, М. А. ИРАДЯН, Н. С. БОЛЬШАКОВА и А. А. АРУТЮНЯН

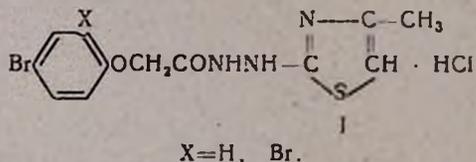
С целью испытания антибактериальных свойств взаимодействием тиосемикарбазидов 2-алкоксибензойных кислот с хлорацетоном синтезирован ряд 4-метилтиазолилгидразидов этих кислот. Исходные гидразиды синтезированы из метиловых эфиров 2-алкоксибензойных кислот и гидрата гидразина. Хлоргидраты последних действием роданистого аммония переведены в соответствующие тиосемикарбазиды.

Известно, что амиды, гидразиды и гидрази́до-гидразоны ряда кислот проявляют антибактериальное, в частности, противотуберкулезное действие.

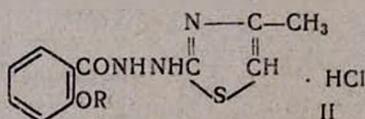
Синтезировано очень много соединений, в том числе амидов, содержащих различные гетероциклические радикалы в амидной части молекулы. Значительно менее исследованы аналогичные производные гидразидов кислот.

В последние годы появился ряд работ по синтезу тиазолилзамещенных гидразидов различных ароматических и гетероциклических кислот и других аналогичных соединений [1, 2]. Исследование биологических свойств этих веществ выявило некоторые закономерности их действия и показало перспективность этих соединений [3].

Исходя из приведенных данных ранее были синтезированы некоторые замещенные гидразиды с общей формулой I [4].



В настоящем сообщении описывается синтез 4-метилтиазолил-2-гидразидов 2-алкоксибензойных кислот (II):

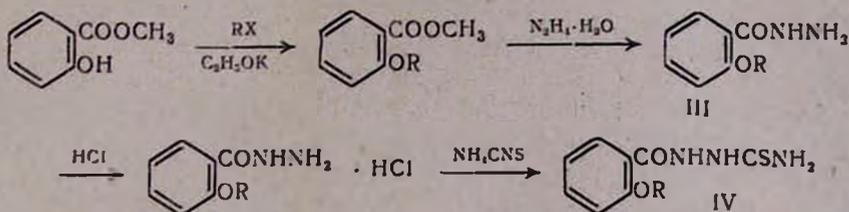


R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>,

а также промежуточных гидразидов и тиосемикарбазидов этих кислот, которые представляют самостоятельный интерес для испытания их бактерицидной и бактериостатической активности.

В качестве исходного продукта был использован метиловый эфир салициловой кислоты. Последний действием алкилгалогенов в присутствии этилата калия в среде этанола был переведен в соответствующий

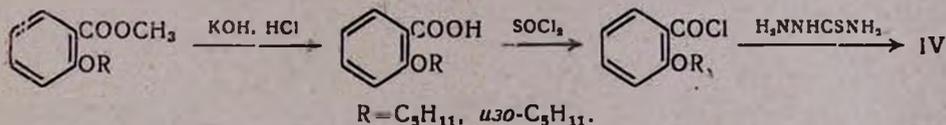
щие метиловые эфиры 2-алкоксибензойных кислот. При нагревании этих эфиров с избытком гидрата гидразина с 55—60%-ными выходами получают гидразиды 2-алкоксибензойных кислот — белые кристаллические вещества, хорошо кристаллизующиеся из этанола. Пропусканием хлористого водорода через их этанольные растворы получены хлоргидраты этих гидразидов. Тиосемикарбазиды 2-алкоксибензойных кислот синтезированы в основном по общему методу, предложенному Бозе и Сенем [1, 5], взаимодействием хлоргидратов гидразидов с роданистым аммонием в спиртовой среде.



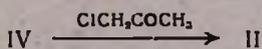
III. R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>;

IV. R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Нам не удалось синтезировать хлоргидраты гидразидов 2-амил- и 2-изоамилоксибензойных кислот по общей методике: они не осаждались из спиртовых растворов гидразидов действием хлористого водорода. При отгонке спирта из этих растворов осаждаются исходные гидразиды. Не удалось также синтезировать тиосемикарбазиды этих кислот непосредственно из гидразидов действием роданистого аммония в среде этанола, насыщенного хлористым водородом или подкисленного концентрированной соляной кислотой. Поэтому тиосемикарбазиды этих кислот синтезированы по следующей схеме.

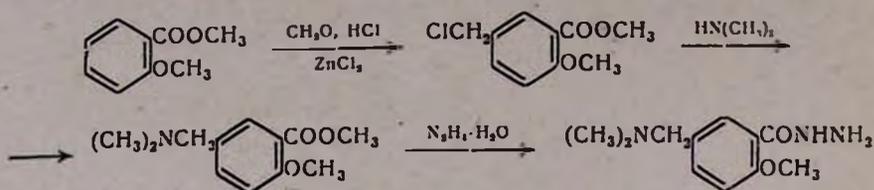


Нагреванием тиосемикарбазидов с избытком хлорацетона в среде этанола получены хлоргидраты 4-метилтиазолилгидразидов 2-алкоксибензойных кислот — белые кристаллические продукты,



хорошо растворимые в воде, плохо — в эфире, бензоле.

Мы пытались синтезировать также тиазолилгидразиды, содержащие в бензольном цикле диалкиламинометильные радикалы. С этой целью хлорметилированием метилового эфира 2-метоксибензойной кислоты было получено его хлорметилпроизводное, взаимодействием которого с диметиламином в среде бензола синтезирован метиловый эфир 2-метокси-5-диметиламинометилбензойной кислоты. Последний действием гидрата гидразина был переведен в соответствующий гидразид.



Однако, нам не удалось по приведенной выше схеме из этого гидразида синтезировать тиосемикарбазид и триазолилгидразид.

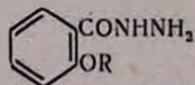
### Экспериментальная часть

**Метиловый эфир 2-изобутоксibenзойной кислоты.** В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 240 мл абсолютного этилового спирта и постепенно вносят 18,8 г (0,48 г-ат) калия. К полученному алкоголяту при перемешивании прибавляют 79,0 г (0,52 моля) метилового эфира салициловой кислоты. После 10-минутного перемешивания добавляют 99,3 г (0,72 моля) бромистого изобутила. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 20 часов. По охлаждении отфильтровывают образовавшийся бромистый калий, промывают на фильтре абсолютным спиртом. Спирт отгоняют, добавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают 10%-ным раствором едкого натра и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 68%; т. кип. 115—117°/1 мм;  $d_4^{20}$  1,0467;  $n_D^{20}$  1,5001;  $M_{RD}$  найдено 58,49, вычислено 57,22. Найдено %: С 69,02; Н 7,52.  $C_{12}H_{16}O_3$ . Вычислено %: С 69,20; Н 7,74.

**Метиловый эфир 2-амилоксибензойной кислоты** получен аналогично. Выход 70%; т. кип. 141—143°/1 мм;  $d_4^{20}$  1,0372;  $n_D^{20}$  1,5054;  $M_{RD}$  найдено 63,18, вычислено 61,94. Найдено %: С 70,12; Н 8,41.  $C_{13}H_{18}O_3$ . Вычислено %: С 70,29; Н 8,61. Остальные эфиры 2-алкоксибензойных кислот, описанные в литературе, синтезированы аналогично.

**Гидразиды 2-алкоксибензойных кислот.** В колбу помещают 0,4 моля эфира 2-алкоксибензойной кислоты, 37,5 г 80% раствора (30 г, 0,6 моля) гидрата гидразина и полученную суспензию кипятят 4—6 часов. После охлаждения из прозрачной жидкости выпадает гидразид, который отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола. Для получения хлоргидрата 0,1 моля гидразида 2-алкоксибензойной кислоты растворяют в 200 мл этанола и пропускают ток хлористого водорода до насыщения. Для полного осаждения хлоргидрата смесь оставляют на ночь. Полученные кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром.

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



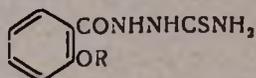
R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	С
					найдено
CH <sub>3</sub>	56,8	—	90—100	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	57,55
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62,0	—	73—74	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60,31
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	54,5	201—203/4	45—46	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	61,51
<i>н-о</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	55,8	175—178/1	71—72	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	61,83
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	58,5	188—192/2	147—148	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	63,25
<i>н-о</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	64,5	190—193/5	69—70	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	63,63
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	54,3	—	127—128	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	64,48
<i>н-о</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	55,1	218—220/4	133—134	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	65,00

Таблица 1

А н а л и з, %					Т. пл. хлоргидрата, °С
Н			N		
вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
57,82	6,16	6,06	16,51	16,85	188—189
59,97	7,00	6,71	15,30	15,54	207—208
61,84	6,94	7,26	14,12	14,42	151—152
61,84	7,43	7,26	14,15	14,42	162—163
63,43	7,89	7,73	13,17	13,45	197—198
63,43	7,55	7,73	13,11	13,45	205—206
64,85	8,01	8,16	12,33	12,60	—

*Тиосемикарбазиды 2-алкоксибензойных кислот.* 0,1 моля хлоргидрата гидразиды 2-алкоксибензойной кислоты, 10 г роданистого аммония и 100 мл этанола нагревают на водяной бане 3—4 часа. Раствор имеет сначала фиолетово-розовую окраску, затем обесцвечивается и начинается выделение белого кристаллического вещества. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из уксусной кислоты (таблица 2).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
				С		Н		N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
*СН <sub>3</sub>	84,1	204—205	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	47,66	47,95	4,72	4,91	18,33	18,65	14,12	14,24
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87,6	216—217	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	50,30	50,19	5,25	5,48	17,88	17,56	13,77	13,40
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	77,8	217—218	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	52,46	52,15	6,24	5,96	16,12	16,59	12,85	12,65
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	88,8	192—193	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	51,92	52,15	5,67	5,96	16,11	16,59	12,23	12,65
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	74,5	199—200	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	53,68	53,91	6,11	6,41	15,49	15,71	11,68	11,99
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75,6	190—191	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	53,71	53,91	6,77	6,41	15,54	15,71	12,30	11,99
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	80,5	169—170	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	55,11	55,49	6,48	6,81	14,68	14,93	11,53	11,38
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	78,6	183—184	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	55,21	55,49	6,66	6,81	14,71	14,93	11,68	11,38

\* По литературным данным [6] т. пл. 202—203°.

*2-Амилоксибензойная кислота.* 22 г (0,1 моля) метилового эфира 2-амилоксибензойной кислоты и 100 мл 10% раствора едкого кали кипятят до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. Для получения свободной кислоты соль подкисляют концентрированной соляной кислотой. Выход 61,8%; т. кип. 182—185°/1 мм; т. пл. 30—32°. Найдено %: С 69,41; Н 7,65. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 69,21; Н 7,74.

*2-Изоамилоксибензойная кислота* получена аналогично. Выход 62,8%; т. кип. 177—180°/1 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5233; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0940; MR<sub>D</sub> найдено 58,18, вычислено 57,50. Найдено %: С 69,35; Н 7,94. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 69,21; Н 7,74.

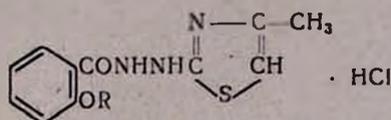
*Хлорангидрид 2-амилоксибензойной кислоты.* В колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 20,8 г (0,1 моля) 2-амилоксибензойной кислоты в 50 мл абсолютного бензола. Через холодильник прибавляют 14,3 г (0,12 моля) хлористого тионила, растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Нагревают на водяной бане 6 часов, бензол и избыток хлористого тионила отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выход 74,3%; т. кип. 146—149°/1 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5348; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1134; MR<sub>D</sub> найдено 63,23, вычислено 60,54. Найдено %: С 63,20 Н 6,27; C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 63,57; Н 6,66.

*Хлорангидрид 2-изоамилоксибензойной кислоты.* Выход 86,3%; т. кип. 145—146°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5332;  $d_4^{20}$  1,1090;  $M_{RD}$  найдено 63,46, вычислено 60,54. Найдено %: С 63,81; Н 6,83.  $C_{12}H_{15}ClO_2$ . Вычислено %: С 63,57; Н 6,66.

*Тиосемикарбазиды 2-амил- и 2-изоамилоксибензойных кислот.* В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 3,6 г (0,04 моля) тиосемикарбазид и 28 мл пиридина. Смесь охлаждают до 2—3° и добавляют 9,1 г (0,04 моля) хлорангидрида 2-амилоксибензойной кислоты. Охлаждение и перемешивание продолжают 3 часа после чего оставляют на ночь. Затем раствор выливают в стакан с ледяной водой. Продукт реакции перекристаллизовывают из уксусной кислоты (таблица 2).

*Хлоргидраты (4-метилтиазолил-2)-гидразидов 2-алкоксибензойных кислот.* 0,03 моля тиосемикарбазид 2-алкоксибензойной кислоты, 3,7 г (0,04 моля) монохлорацетона и 50 мл этанола нагревают на водяной бане 3—4 часа. Отгоняют избыток монохлорацетона и этанола. Продукт осаждают абсолютным эфиром. Перекристаллизация—из смеси спирта и эфира или хлороформа и эфира (таблица 3).

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
				С		Н		N		S	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH <sub>3</sub>	91,0	196—197	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SCl	48,15	48,07	4,82	4,71	14,23	14,01	11,20	10,69
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87,6	202—203	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SCl	49,62	49,75	5,17	5,14	13,45	13,39	10,32	10,21
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	79,9	175—176	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SCl	51,43	51,29	5,31	5,53	12,66	12,82	9,57	9,78
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71,3	224—225	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SCl	51,0	51,29	5,56	5,53	12,83	12,82	10,15	9,78
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70,6	143—144	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SCl	53,19	52,79	5,42	5,89	12,42	12,29	9,11	9,37
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	74,0	120—121	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SCl	52,91	52,79	5,73	5,89	11,95	12,29	9,17	9,37
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	73,2	гигроск.	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SCl	54,11	53,99	6,37	6,23	11,54	11,81	9,26	9,01
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	71,1	124—125	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SCl	53,85	53,99	6,10	6,23	11,55	11,81	8,93	9,01

*Метилловый эфир 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты* получен реакцией хлорметилирования 19,5 г (0,11 моля) метилового эфира 2-метоксибензойной кислоты, 4,5 г параформальдегида, 6 г хлористого цинка в 65 мл абсолютного хлороформа. Выход 65%, т. пл. 67—68° [5].

*Метилловый эфир 2-метокси-5-диметиламинометилбензойной кислоты*—получен взаимодействием 7 г (0,03 моля) метилового эфира

2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты с 4,05 г (0,09 моля) диметиламина в 60 мл абсолютного бензола. Выход 75%; т. кип. 145—146°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,5278 [5].

*Гидразид 2-метокси-5-диметиламинометилбензойной кислоты.* 10,5 г (0,05 моля) метилового эфира 2-метокси-5-диметиламинометилбензойной кислоты, 4,3 г 80% раствора (3,5 г, 0,07 моля) гидрата гидразина. Выход 41%, т. пл. 83—84°. Найдено %: С 59,05; Н 7,53; N 18,53.  $C_{11}H_{17}N_3O_2$ . Вычислено %: С 59,17; Н 7,67; N 18,83.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 7 III 1967

2-ԱԿՕՔՍԻՐԵՆՉՈՅԱԹՔՈՒՆԵՐԻ 4-ՄԵԹԻԼՔԻԹԻԱԶՈՂԻԼ  
-2-ՀԻԿՐԱԶԻԴԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ն. Ս. ԲՈՂՇԱԿՈՎԱ, Ա. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կենսաբանական փորձարկումներ կատարելու նպատակով սինթեզված են 2-ակօքսիբենզոլաթթուների 4-մեթիլթիազոլիլ-2-հիդրազիդները: Իբրև հլանյութ օգտագործված են 2-ակօքսիբենզոլաթթուների մեթիլէսթերները, որոնք հիդրազինհիդրատի ազդամբ փոխարկված են համապատասխան հիդրազիդների: Վերջինների քլորջրածնական աղերն ամոնիումի ոռղանատի հետ առաջացնում են այդ թթուների թիրոսեմիկարբազիդները, իսկ սրանք՝ մոնոքլորացետոնի ազդամբ տայիս են 2-ակօքսիբենզոլաթթուների 4-մեթիլթիազոլիլ-2-հիդրազիդները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. L. Tamayo, G. Alonso, R. Modranero, Bull. soc. chim. France, 1962, 1020; 1962, 1024 [С. А., 57, 9834d (1962)]; G. Alonso, Rev. Real. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat. (Madrid), 57, 293 (1963); [С. А., 60, 9259d (1964)].
2. E. Bulka, H. D. Dinse, Z. Chem., 5 (10), 376 (1965) [С. А., 64, 3514g (1966)]; P. M. Partkh, C. V. Delivall, Indian J. Chem., 3 (1), 45 (1965) [С. А., 62, 14651b (1965)].
3. H. Taniyama, Y. Tanaka, H. Uchida, J. Pharm. Soc. Japan, 75, 382 (1955) [С. А., 50, 2549c (1956)]; Испанский пат. 277,155 (1962) [С. А., 60, 1761d (1964)].
4. А. А. Ароян, Л. А. Восканян, В. В. Дарбинян, Арм. хим. ж., 20, 114 (1967).
5. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 373 (1963).
6. H. L. Yale, R. Losee, J. Med. Chem., 9, 479 (1966).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ

XII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ  $\alpha,\beta$ -ДИХЛОРТЕТРАГИДРОФУРАНА К ИЗОБУТИЛЕНУ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННОГО ПРОДУКТА

С. А. ВАРТАНЯН, Р. А. КУРОЯН и А. О. ТОСУНЯН

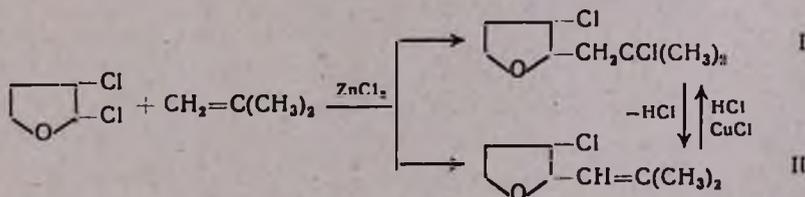
$\alpha,\beta$ -Дихлортetraгидрофуран присоединяется к изобутилену с образованием *цис*- и *транс*-изомеров 2-хлор-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (I) и 2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропена-1 (II) в соотношении 4:1.

Присоединение хлористого водорода к (II) приводит к образованию хлорида (I). Действием диметил-, диэтиламина и пиперидина на 2-хлор-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (I) получены соответствующие амины (III—V). Бромированием (II) получен соответствующий дибромид (VII).

Ранее нами было показано, что  $\alpha,\beta$ -дихлортetraгидрофуран, в присутствии хлористого цинка присоединяется к дивинилу [1], изопрену [2] и хлоропрену [3,4] с образованием соответствующих хлор-тетрагидрофурановых соединений.

В данной работе мы подробно изучили реакцию присоединения  $\alpha,\beta$ -дихлортetraгидрофурана к изобутилену. Показано, что при этом, наряду с основным продуктом присоединения—хлоридом (I), в небольшом количестве получается продукт его дегидрохлорирования—2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропен-1 (II).

Присоединением хлористого водорода к продукту (II) в присутствии однохлористой меди получается (I).



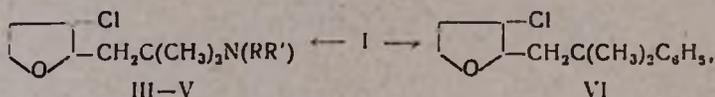
В ИК спектре (II) обнаружено поглощение при частотах, характерных для двойной связи ( $1640\text{ см}^{-1}$ ) и эфирной группы в пятичленном цикле ( $1000\text{—}1050\text{ см}^{-1}$ ).

При помощи газо-жидкостной хроматографии установлено, что хлориды (I) и (II) существуют в *цис*- и *транс*-формах.

Перегонкой с помощью колонки (40 см) нам удалось выделить ожидаемые *цис*- и *транс*-формы хлоридов (I) и (II) в соотношениях  $\sim 1:1$ .

На основании правила Ауверса-Скита мы принимаем, что в обоих случаях низкокипящая фракция, имеющая меньший удельный вес и меньший показатель преломления, состоит в основном из *транс*-изомера, между тем как в высококипящей фракции преобладает *цис*-изомер.

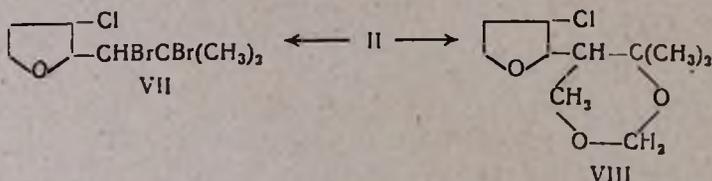
Хлорид (I) вступает в реакцию с диметил-, диэтиламинами и пиперидином с образованием соответствующих третичных аминов (III—V), в присутствии безводного хлористого алюминия алкилирует бензол, давая 2-фенил-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (VI), по схеме:



где  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  и пентаметилси.

Бромирование продукта (II) получен 1,2-дибром-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил) пропан (VII).

Взаимодействием параформа с продуктом (II) в 40 %-ной серной кислоте получен 2,2-диметил-3(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-диоксан-1,5 (VIII).



### Экспериментальная часть

В двухлитровом автоклаве, охлажденном до  $-40^\circ$  (ацетон—сухой лед), взято 200 мл смеси изобутилена и бутана ( $\sim 1:1$ ), 3 г свежерасплавленного хлористого цинка и 112,3 г (0,8 моля)  $\alpha,\beta$ -дихлортетрагидрофурана. Автоклав встряхивался на качалке в течение трех дней при комнатной температуре. Затем добавлено 200 мл эфира, реакционная масса промывалась многократно водой, высушивалась сульфатом магния. Получено 126 г смеси продуктов с т. кип.  $70-105^\circ$  при 5 мм. Перегнано 106 г вещества.

Первая фракция 25,8 г (24,1%) 2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропен-1 (II), т. кип.  $53-58^\circ$  при 6 мм;  $n_D^{20}$  1,4710;  $d_4^{20}$  1,0334;  $M_{RD}$  найдено 43,24; вычислено 42,03. Найдено %: C 1 21,84.  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}$ . Вычислено %: C 1 22,11.

После вторичной перегонки с помощью дефлегматора (40 см) из 7 г хлорида (II) выделены: 3 г (50,8%) *транс*-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропена-1 (II) т. кип.  $61^\circ$  при 12 мм;  $n_D^{20}$  1,4685;  $d_4^{20}$  1,0320, и 2,9 г (49,2%) *цис*-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-

пропена-1 (II), т. кип.  $70^{\circ}$  при 12 мм;  $n_D^{20}$  1,4718;  $d_4^{20}$  1,0441.

Вторая фракция 79,9 г (75,6%) 2-хлор-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан(1), т. кип.  $79-84^{\circ}$  при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4815;  $d_4^{20}$  1,1386;  $MR_D$  найдено 49,25; вычислено 48,32. Найдено %: C1 35,97.  $C_6H_{14}Cl_2O$ . Вычислено %: C1 36,04.

Из 8 г хлорида (I) вышеописанным способом получены 3,4 г (48,5%) *транс*-2-хлор-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (1), т. кип.  $106^{\circ}$  при 12 мм;  $n_D^{20}$  1,4801;  $d_4^{20}$  1,1356, и 3,6 г (51,5%) *цис*-2-хлор-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (1), т. кип.  $112^{\circ}$  при 12 мм;  $n_D^{20}$  1,4823;  $d_4^{20}$  1,1474.

*2-Фенил-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (VI).*

Смесь 5 г хлорида (I) и 15 мл сухого бензола в присутствии 2 г безводного хлористого алюминия кипятилась при  $80-85^{\circ}$  в течение 18 часов (до окончания выделения хлористого водорода). Продукт промыт 10%-ным раствором едкого натра, затем несколько раз водой, высушен сульфатом магния. Получено 1,6 г (26,7%) 2-фенил-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (VI), т. кип.  $130-132^{\circ}$  при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,5220. Найдено %: C1 15,30.  $C_{14}H_{19}ClO$ . Вычислено %: C1 14,88. Получено 3 г непрореагировавшего хлорида.

*2-Диметиламино-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (III).* Через раствор 5 г 2-хлор-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (I) в 30 мл сухого эфира пропущен ток диметиламина (привес 6 г). После обычной обработки получено 2 г (39,2%) 2-диметиламино-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (III), т. кип.  $87-88^{\circ}$  при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4780;  $d_4^{20}$  1,0126;  $MR_D$  найдено 57,45; вычислено 56,63. Найдено %: N 6,56.  $C_{10}H_{20}ClNO$ . Вычислено %: N 6,81; т. пл. пикрата  $145^{\circ}$  из спирта. Получено также 3,1 г исходного хлорида.

*2-Диэтиламино-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (IV).* 4 г хлорида (I) и 3 г диэтиламина оставлены при комнатной температуре. После соответствующей обработки получено 2,3 г (48,9%) 2-диэтиламино-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (IV); т. кип.  $103-104^{\circ}$  при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4725;  $d_{20}^4$  1,0106;  $MR_D$  найдено 64,75; вычислено 65,87. Найдено %: N 5,96.  $C_{12}H_{24}ClNO$ . Вычислено %: N 5,99. Получено также 1,8 г исходного хлорида.

*2-N-Пиперидил-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (V).* Раствор 7 г хлорида (I) и 7 г пиперидина в 20 мл сухого этанола кипятился в течение 16 часов. После удаления этанола под уменьшенным давлением продукт реакции обрабатывался обычным способом. Получено 3,1 г (31,4%) 2-N-пиперидил-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (V), т. кип.  $131-132^{\circ}$  при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4945;  $d_4^{20}$  1,0417;  $MR_D$  найдено 61,95; вычислено 61,05. Найдено %: N 5,35.  $C_{13}H_{24}ClNO$ . Вычислено %: N 5,70. Получилось обратно 4 г непрореагировавшего исходного хлорида.

1,2-Дибром-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (VII). К раствору 3,8 г 2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропена-2 (II) в 10 мл четыреххлористого углерода добавлено по каплям 3,8 г брома при 3—5°. После удаления растворителя получено 6,5 г (85,5%) 1,2-дибром-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (VII), т. кип. 125° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,5390;  $d_4^{20}$  1,6843;  $M_{rD}$  найдено 59,61; вычислено 58,99. Найдено %: Br 50,21; Cl 10,96.  $C_8H_{13}ClBr_2O$ . Вычислено %: Br 49,92; Cl 11,08.

Гидрохлорирование 2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропена-1 (II). Через смесь 6,5 г хлорида (II), 30 мл конц. соляной кислоты, 2 г однохлористой меди и 1 г хлористого аммония пропускался ток хлористого водорода. При интенсивном перемешивании температура реакционной смеси поддерживалась при 50°. Продукт разбавлен 30 мл воды, экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 4,2 г (53,1%) 2-хлор-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (I), т. кип. 83—89° при 3,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4806.

2,2-Диметил-3(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-диоксан-1,5 (VIII). Смесь 8 г 2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропена-1 (II), 3 г параформа и 8 мл 40% серной кислоты нагревалась в течение 10 часов при 100°. Обработка обычная. Получено 3,8 г (47,3%) 2,2-диметил-3(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-диоксан-1,5 (VIII), т. кип. 108—110° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4845;  $d_4^{20}$  1,1638.  $M_{rD}$  найдено 54,27; вычислено 53,78. Найдено %: Cl 16,20; C 54,42; H 8,26. Вычислено %: Cl 16,10; C 54,42; H 7,71.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 8 IV 1967

## ՉԶԱԴԵՑԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XII.  $\alpha,\beta$ -ԴԻՔԼՈՐՏԵՏՐԱԼԻԴՐՈՋՈՒՐԱՆԻ ՄԻԱՅՈՒԹԸ ԻՉՈՐՈՏԻԿՆԵՆ ԵՎ ՍՏԱՅՎԱԾ ՊՐՈԴՈՒԿՏԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԵԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ԿՈՒՌՅԱՆ և Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ  $\alpha,\beta$ -դիքլորտետրահիդրոֆուրանը միանում է իզոբուտիլենին գոյացնելով ցիս- և տրանս-2-քլոր-2-մեթիլ-3-[3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ]պրոպաններ (I) և 2-մեթիլ-3-[3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ]պրոպեն-2-ներ (II): Կերչինս պղնձի քլորիդի ներկայությամբ հիդրոքլորելիս առաջացնում է քլորիդ (I), որը դիմեթիլ- և դիէթիլամինների ու պիպերիդինի հետ գոյացնում է համապատասխան երրորդային ամինները (III—V),

իսկ այլումինիումի չոր քլորիդի ներկայությամբ ակիլում է բենզոլը, տալով համապատասխան պրոդուկտը (VI): (II) քլորիդի վրա բրոմ ավելացնելիս կրկնակի կապը բրոմվում է, տալով դիբրոմ ածանցյալ (VII), իսկ 40 սոկոսանոց ծծմբական թթվում պարաֆորմի հետ մտնում է Պրինսի ռեակցիայի մեջ, պոլացնելով համապատասխան 1,5-դիօքսանը (VIII):

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, А. О. Тосунян, ЖОрХ, 4, 51 (1968).
2. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, А. О. Тосунян, Арм. хим. ж., 20, 212 (1967).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, ЖОрХ, 2, 610 (1966).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Р. А. Куроян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 227 (1965).

УДК 541.69 + 547.722 + 547.821.2

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

### XXXIII. $\alpha$ -, $\beta$ - и $\gamma$ -ПИРИДИЛГИДРАЗОНЫ 5- и 4,5-ЗАМЕЩЕННЫХ ФУРОИЛГИДРАЗИДОВ

А. Л. МНДЖОЯН, В. Г. АФРИКЯН, Р. С. ОГАНЕСЯН, А. О. ШАХМУРАДОВА,  
 Л. Д. ЖУРУЛИ, С. Г. ҚАРАГЕЗЯН и В. Г. САРАФЯН

С целью исследования противотуберкулезных свойств синтезирован ряд гидрази-до-гидразонов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридилальдегидов с гидразидами 5- и 4,5-замещенных фу-ран-2-карбоновых и соответственно  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридинкарбоновых кислот.

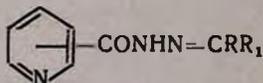
Исследование их противотуберкулезных свойств показало, что перестановка функциональных групп фурана и пиридина в структуре ранее синтезированных гид-рази-до-гидразонов приводит к снижению активности. Замена фуранового кольца пи-ридиновым также не дает заметных изменений в действии препаратов.

За последние два десятилетия проведены широкие исследования по синтезу и изучению противотуберкулезных свойств самых различ-ных классов органических соединений.

Эти работы, кроме установления некоторых закономерностей между строением и противотуберкулезным действием полученных соединений, привели и к ряду прак-тических результатов. Однако проблему химиотерапии туберкулеза нельзя считать разрешенной поскольку в настоящее время описан целый ряд атипичных культур микобактерий. Эти штаммы, по данным многих авторов, устойчивы к воздействию применяемых в клинике противотуберкулезных препаратов [1].

К наиболее интересному классу веществ, обладающих выраженной противоту-беркулезной активностью, относятся гидразиды, в частности, гидразид изоникотиновой кислоты (изониазид) и ряд его гидразонов.

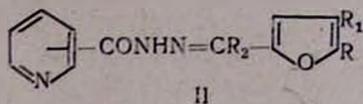
Ранее нами были получены [2] гидрази-до-гидразоны  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридинкарбоно-вых кислот и некоторых 5- и 4,5-замещенных альдегидов и кетонов ряда фурана (I).



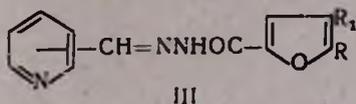
I

Исследование противотуберкулезных свойств этих соединений выявило высо-кую туберкулостатическую активность производных  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пиридинкарбоновых кислот. Некоторые из них подавляют рост возбудителя туберкулеза в разведении 1/10.000.000. Показано, что активность одинаково проявляется почти на всех штаммах и в основ-ном зависит от общего строения вещества. Равным образом от структуры зависит и величина переносимых доз.

Из всех групп веществ, изученных в аспекте связи противотуберкулезного действия со строением, наиболее активными оказались гидрази-до-гидразоны  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пи-ридинкарбоновых кислот и 2-формил-, 2-ацетилпроизводных 5- и 4,5-замещенных фурана (II).



Представляло интерес получение соединений изомерного строения, в которых произведена перестановка функциональных групп фурана и пиридина по сравнению с исходной структурой (II) и изучение противотуберкулезных свойств этой группы веществ (III),

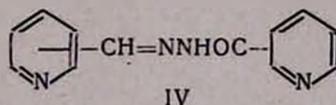


сохраняющих общие контуры соединений (II) и отличающихся от них только гидразидо-гидразон образующими остатками.

Взаимодействием алкиловых эфиров 5- и 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот с гидратом гидразина были получены соответствующие гидразиды (таблица 1), которые вводились в реакцию в спиртовой среде с  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридилальдегидами.

Все гидразидо-гидразоны (таблица 2) кристаллические продукты и очищаются перекристаллизацией из спирта.

Получены также гидразидо-гидразоны ряда пиридина, в которых гидразиды  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридинкарбоновых кислот были введены в реакцию с  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридилальдегидами (IV) (табл. 3).



В экспериментальной части описывается общий способ получения промежуточных гидразидов ряда фурана и конечных гидразидо-гидразонов.

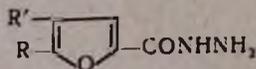
Исследование противотуберкулезных свойств полученных соединений проводилось на яично-агаровой среде Герольда на лабораторных, свежeweыделенных, атипичных и авирулентных штаммах кислотоупорных микобактерий (*Myc. Kansassi*, *Balnei*, *Ranae*, *Smegmatis*, *Friburgensis*).

С целью изучения действия соединений на лекарственноустойчивые варианты возбудителя туберкулеза в опыт были взяты также два штамма выделенных у больных, лечившихся химиопрепаратами.

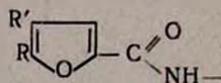
Как видно из данных, представленных в таблице 2, вся группа соединений лишена сколько-нибудь заметной противотуберкулезной активности.

Рост лабораторных штаммов (*Academia*, БЦЖ № 67) и атипичных культур (*Myc. Kansassi*) подавляется только значительными концентрациями препаратов порядка 100—500  $\gamma$ /мг. Аналогичным образом вещества действуют на стрептомицино- и фтивазидо-устойчивые культуры БК (шт. 1d и 3d). Для задержки роста остальных штаммов атипичных и авирулентных культур требуются очень высокие концентрации.

Таблица 1



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %					
					С		Н		N	
					вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	H	96,1	59—60	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	51,42	51,60	5,75	5,52	19,98	19,82
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	78,0	68—70	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	54,53	54,36	6,55	6,80	18,14	18,36
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	91,0	98—99	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	66,66	66,36	5,59	5,65	13,00	13,17
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	94,0	104—105	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	67,84	67,80	6,13	6,25	12,17	12,25
CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	88,1	80—82	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,43	63,71	5,72	5,58	11,49	11,64
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	80,0	95—96	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	54,53	54,25	6,55	6,66	18,14	17,95
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	79,5	109—110	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	67,84	68,10	6,13	6,01	13,00	13,35

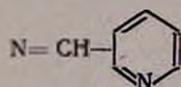


R	R'		Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ	
						С	
						вычислено	найдено
1 CH <sub>3</sub>	H	α-	78,8	178—179	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	63,31	63,10
2 CH <sub>3</sub>	H	β-	91,3	129—130	.	63,31	62,99
3 CH <sub>3</sub>	H	γ-	89,9	150—151	.	63,31	63,22
4 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	α-	75,8	138—139	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	64,18	63,92
5 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	β-	90,9	163—164	.	64,18	64,29
6 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	γ-	89,8	115—116	.	64,18	64,25
7 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	α-	89,3	164—165	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	70,80	70,62
8 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	β-	95,5	195—196	.	70,80	71,01
9 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	γ-	95,3	175—176	.	70,80	71,05
10 CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	α-	68,4	135—137	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	71,45	71,63
11 CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	β-	80,0	155—156	.	71,45	71,13
12 CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	γ-	78,0	176—178	.	71,45	71,78
13 CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	α-	70,0	164—165	.	68,06	67,79
14 CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	β-	60,4	185—186	.	68,06	67,99
15 CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	γ-	75,5	170—171	.	68,06	67,98
16 CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α-	72,5	189—190	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	64,18	63,93
17 CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	β-	94,0	180—182	.	64,18	64,14
18 CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	γ-	83,0	175—176	.	64,18	63,92
19 CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	α-	75,6	184—185	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	71,45	71,38
20 CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	β-	94,6	162—163	.	71,45	70,29
21 CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	γ-	81,8	180—181	.	71,45	71,48

Расположение карбонильной группы ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) в пиридиновом кольце не оказывает существенного влияния на активность препаратов, в то время как в предыдущих работах [2] на примере многих соединений была показана именно эта зависимость, согласно которой наиболее эффективно действовали  $\gamma$ - и  $\alpha$ -пиридилпроизводные. В описываемой же группе веществ  $\gamma$ - и  $\alpha$ -производным присуще одинаковое слабовыраженное противотуберкулезное действие. Более того, в отношении некоторых штаммов пиколиноилпроизводные, в отличие от соответствующих изоникотиноилпроизводных, действуют несколько активнее. Гидразиδο-гидразоны никотиновой кислоты ведут себя, как и в предыдущих группах, одинаково слабо. На активность соединений не влияют также заместители в 5- и 4,5-положениях фуранового кольца.

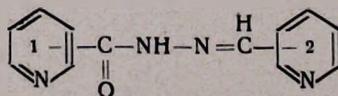
На белых мышах изучены однократно переносимые дозы препаратов. Как видно из таблицы 2 нет четкой связи между их строением и токсичностью. Таким образом, перестановка в гидразиδο-гидразонах функциональных групп фурана и пиридина резко снижает активность соединений. Это падение специфической активности хорошо видно в таблице 4, где на примере штамма *Academia* приведены результаты сравнительного изучения активности гидразиδο-гидразонов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридинкарбоновых кислот и 2-формил-, 5- и 4,5-замещенных фуранов и их обратных аналогов. Так,  $\alpha$ -пиридилпроизводные 5-метил-, -этил-, -бензил-, -толил-, *p*-метоксibenзил-2-формилфуранов подавляют рост туберкулезных культур в концентрации 2  $\mu$ /мг, тогда как их

Таблица 2



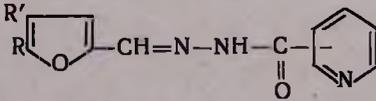
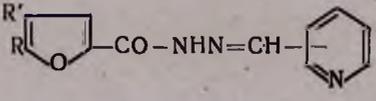
Л и з в %				Бактериостатическая концентрация									Однократно переносимая доза в мг/мыш.
H		N		Acad.	БЦЖ № 67	1 d	3 d	Myc. Kansasi	Myc. Smegmatis	Myc. Ranae	Myc. Balnei	Myc. Frburgensis	
вычислено	найден	вычислено	найден										
4,83	5,01	18,33	18,46	100	20	100	100	100	1000	1000	1000	1000	10
4,83	4,58	18,33	18,34	500	500	500	500	500	1000	1000	1000	1000	10
4,83	4,62	18,33	18,56	100	100	100	100	100	1000	1000	1000	1000	150
5,38	5,43	17,23	17,28	100	50	50	50	100	1000	1000	1000	1000	5
5,38	5,65	17,23	17,48	500	500	500	500	500	1000	1000	1000	1000	10
5,38	5,16	17,23	17,34	100	100	100	100	100	1000	1000	1000	1000	50
4,91	4,64	13,77	14,04	100	100	100	100	100	1000	1000	1000	1000	5
4,91	4,82	13,77	13,94	100	100	100	100	100	1000	1000	1000	1000	50
4,91	5,09	13,77	13,84	100	100	50	50	100	1000	1000	1000	1000	50
5,07	5,28	13,16	13,26	100	100	100	100	100	1000	1000	1000	1000	50
5,07	5,08	13,16	13,35	100	100	100	100	100	1000	1000	1000	1000	50
5,07	4,87	13,16	12,97	100	100	50	50	100	1000	1000	1000	1000	25
5,10	5,32	12,53	12,42	100	100	100	50	100	1000	1000	1000	1000	25
5,10	5,40	12,53	12,79	200	200	200	200	200	1000	1000	1000	1000	10
5,10	4,87	12,53	12,67	50	100	100	50	100	1000	1000	1000	1000	10
5,38	5,43	17,23	17,10	100	20	100	100	100	1000	1000	1000	1000	10
5,38	5,70	17,23	17,13	500	500	500	500	500	1000	1000	1000	1000	150
5,38	5,40	17,23	17,28	100	100	100	100	100	1000	1000	1000	1000	10
5,07	5,08	13,16	12,99	100	100	50	50	100	1000	1000	1000	1000	25
5,07	5,42	13,16	12,97	100	100	100	100	100	1000	1000	1000	1000	100
5,07	5,29	13,16	13,25	100	100	100	100	100	1000	1000	1000	1000	150

Таблица 3



			Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %						Бактериостатическая концентрация													
						С		Н		N		Academia	H <sub>37</sub> Rv	Bov. 8	БЦЖ 67	18	19	3 d	Myc. Kan-sassi	Myc. Smeg-matis	Myc. Ranae	Myc. Bainei	Myc. Fyl-burgensis	Однократно переокисляемая доза м.г./мл.	
						вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено														
1	α-	α-	91,6	158—159	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	63,75	63,64	4,45	4,38	24,76	24,58	1	1	2	1	1	50	100	1000	1000	1000	1000	1000	1000	5
2	α-	β-	90,8	168—169	.	63,75	64,08	4,45	4,07	24,76	24,98	1	1	1	1	0,2	0,2	50	50	100	100	100	100	100	5
3	α-	γ-	74,8	194—195	.	63,75	63,63	4,45	1,21	24,76	25,01	1	1	0,5	0,5	1	1	50	50	100	100	100	100	100	10
4	β-	α-	71,2	158—159	.	63,75	63,58	4,45	4,86	24,76	25,02	100	100	100	100	100	100	50	100	1000	1000	1000	1000	1000	5
5	β-	β-	80,0	206—207	.	63,75	63,96	4,45	4,78	24,76	24,70	100	100	100	100	100	100	200	100	100	100	100	100	100	25
6	β-	γ-	68,6	167—198	.	63,75	63,82	4,45	4,19	24,76	24,80	50	50	50	50	100	100	100	100	100	100	100	100	100	25
7	γ-	α-	70,1	163—164	.	63,75	64,02	4,45	4,65	24,76	24,56	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	20	50	2000	200	500	500	500	5
8	γ-	β-	72,2	233—234	.	63,75	63,42	4,45	4,79	24,76	24,75	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	100	100	100	100	100	100	25
9	γ-	γ-	83,1	227—229	.	63,75	63,98	4,45	4,75	24,76	25,05	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	20	50	100	100	100	100	100	25

Таблица 4

		Замещенные гидразиды пиридинкарбоновых кислот			Обратные аналоги		
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
R	R'	Бактериостатическая активность <i>in vitro</i> в $\gamma$ 1 мл					
		Штамм		Academia			
CH <sub>3</sub>	H	2	500	200	100	500	100
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2	500	100	100	500	100
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	2	100	20	100	100	100
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	2	100	0,5	100	100	100
CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	2	200	1	100	200	50
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	500	0,5	100	500	100
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	1	100	0,2	100	100	100

обратные аналоги действуют лишь в концентрации 100  $\gamma/\text{мг}$  и выше. В ряду  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пиридилпроизводных 4,5-диметил и 5-метил-4-бензил-2-ацетилфуранов разница в активности соединений более разительна (от 0,5—1  $\gamma/\text{мг}$  до 100  $\gamma/\text{мг}$ ). Никотиноилпроизводные одинаково неактивны как у основных, так и у их обратных аналогов (таблица 4).

В таблице 3 приведены данные по изучению противотуберкулезных свойств на 4 лабораторных, 3 свежeweделенных, 5-атипичных и авирулентных культурах микробактерий гидразидо-гидразонов ряда пиридина. Разбор таблицы показывает, что в этой группе выявлена закономерность, характерная для производных  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридинкарбоновых кислот. Наиболее выраженная активность присуща соединениям, содержащим два изоникотиноил-остатка, или веществу, объединяющему пиколиновый и изоникотиновый остаток. Активность проявляется только в концентрации 100 или 200  $\gamma/\text{мг}$ . В этой группе веществ выявляется одна интересная особенность. Как было показано ранее, гидразоны никотиноилгидразида почти лишены противотуберкулезных свойств, которые сильно выражены у аналогично построенных изоникотиноил- и несколько слабее у пиколиноилпроизводных.

В этой группе гидразидо-гидразоны  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пиридинкарбоновых кислот со всеми тремя альдегидами ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) ряда пиридина проявляют почти одинаковое противотуберкулезное действие, которое не снижается в случае никотиноилальдегида. У гидразидо-гидразонов же  $\beta$ -пиридинкарбоновой кислоты аналогичного строения наблюдается падение активности.

На основании этих данных можно прийти к следующему заключению. На активность соединений влияет в сторону падения последней, расположение карбонильной группы в пиридиновом кольце именно в  $\beta$ -положении, что согласуется с данными, ранее нами проведенных исследований. Влияние препаратов на культуру атипичных и авирулентных микробактерий не отличается от действия соединений остальных групп. На фтивазидо-устойчивый штамм 3d вещества действуют только в разведении 20—50  $\gamma/\text{мг}$  и замена фуранового кольца пиридиновым не дает существенных изменений в активности и токсичности соединений.

Таким образом, противотуберкулезное действие зависит не только от пиридилгидразидовой группировки, но и от структуры гидразон-образующего остатка.

### Экспериментальная часть

*Гидразиды 5- и 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот.* В круглодонной колбе кипятят смесь 0,1 моля алкилового эфира 5- и 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот с 0,12 моля гидрата-гидразина в среде абсолютного спирта в течение 10 часов. Отгоняют растворитель и выделившийся осадок перекристаллизовывают из спирта (см. табл. 1).

*Гидразидо-гидразоны.* Смесь 0,1 моля гидразида 5- и 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых, пиридин- $\alpha$ ,  $\beta$ - и  $\gamma$ -карбоновых кислот в 100 мл абсолютного спирта и 0,11 моля  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридилальдегидов в 50 мл того же растворителя кипятят на водяной бане в течение 5 часов. Отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из спирта (см. табл. 2, 3).

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐԱՆԻ ՇԱՐՔՈՒՄ

XXXIII. 5- ել, 4,5-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՄ ՖՈՒՐՈՒԼԶԻԳՐԱԶԻԴՆԵՐԻ  
 2- 5- ել, 7-ԳԻՐԻԳԻԼԶԻԳՐԱԶՈՆՆԵՐԸ

Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՅՐԻՎՅԱՆ, Բ. Ս. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Օ. ՇԱԽՄՈՒՐԱԴՈՎԱ.  
 Լ. Գ. ԺՈՒՐՈՒԼԻ, Ս. Գ. ՂԱՐԱԳՅՈՉՅԱՆ և Վ. Գ. ՍԱՌԱՅՅԱՆ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր նախորդ հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ հակապալարախտային ցախտան ազդեցությունը օժտված են ա- և Գ-պիրիդինկարբոնաթթուների և 5- և 4,5-տեղակալված ֆուրանի 2-ֆորմիլ, 2-ացետիլածանցյալների հիդրազիդա-հիդրազոնները (II):

Հետաքրքրություն էր ներկայացնում այս շարքի իզոմերային միացությունների ստացումը պիրիդինի և ֆուրանի ֆունկցիոնալ խմբերի փոխանակման ճանապարհով (III), նրանց հակապալարախտային հատկությունները տատմանստիբիլու համար (աղյուսակ 2):

Ստացված են նաև հիդրազիդա-հիդրազոններ, որոնց հիդրազիդային մասում եղած ֆուրանի օղակը փոխարինված է պիրիդինի օղակով (աղյուսակ 3):

Միացությունները ստացված են համապատասխան 5- և 4,5-տեղակալված ֆուրան-2, և ա-, 3-, Գ-պիրիդինկարբոնաթթուների հիդրազիդների և վերջինների ալդեհիդների փոխազդեցության ճանապարհով:

Այս երկու խումբ հիդրազիդա-հիդրազոնների հակապալարախտային հատկությունների տատմանստիբիլությունը ցույց տվեց, որ կառուցվածքային փոփոխությունները ֆուրանի և պիրիդինի ֆունկցիոնալ խմբերի փոխանակման ճանապարհով, ինչպես նաև երկրորդ պիրիդինի օղակի ներմուծումը ֆուրանի փոխարեն, իջեցնում են հակապալարախտային ազդեցությունը և չեն ազդում ատիպիկ և դեղակալուն շտամների վրա:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. H. Runyon, Bull., Int. un. Tubers, 29, 396 (1959); E. H. Runyon, Amer. Rev. resp. dis. 84, 103 (1961); A. И. Каграманов, Проблемы туб., 1, 54 (1961); A. И. Каграманов, Проблемы туб., 7, 69 (1963); J. Weissfeller, V. Karassova, J. Holland, Acta microbiol. Acad. scient. Hung. 11, 1 (1964); J. Weissfeller, V. Karassova, J. Holland, Acta Microbiol. Acad. scient. Hung., 11, 403 (1964—1965); P. O. Дрбкнн, Проблемы туб., 10, 63 (1965).
2. A. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян, А. Н. Оганесян, Г. А. Хоренян, А. Г. Калайджян, Л. А. Колотян, А. А. Санасарян, Л. Д. Журули, С. Г. Карагезян, В. Г. Сараян, Арм. хим. ж., 19, 793 (1966).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

ХІХ. ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ  
 ИНДОЛ-5-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

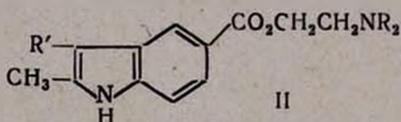
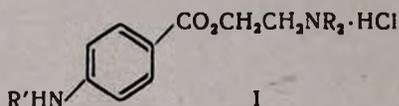
З. В. ЕСАЯН, А. Г. ТЕРЗЯН, С. Н. АСРАТЯН, Е. Г. ДЖАНПОЛАДЯН  
 и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Описан синтез диалкиламиноэтиловых эфиров некоторых 2-метил-3-алкилиндо-  
 л-5-карбоновых кислот, а также 1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-6-карбоновой кислоты  
 и ее 1-метилпроизводного. Предварительное изучение фармакологических свойств  
 гидрохлоридов этих аминоэфиров показало, что некоторые из них являются актив-  
 ными местными анестетиками.

*п*-Аминобензойная кислота и многие ее производные являются  
 биологически активными веществами.

Соли аминоэфиров этой кислоты и ее производных нашли применение в ка-  
 честве местных анестетиков; из них наиболее употребительны общеизвестные препа-  
 раты новокаин (I, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=H) и дикаин (I, R=CH<sub>3</sub>, R'=*п*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

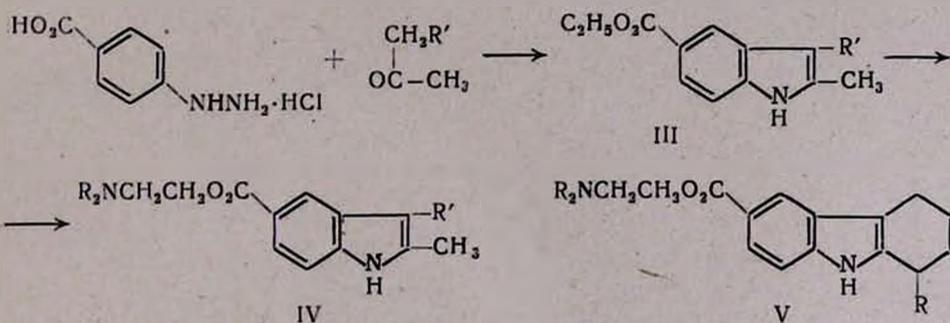
Структурными аналогами *п*-аминобензойной кислоты являются  
 2-метил-3-алкилиндо-5-карбоновые кислоты, аминоэфиры которых (II),  
 описываемые в настоящей статье, синтезированы с целью изучения  
 их местноанестетических свойств.



Основность атома азота, находящегося в *п*-положении к карбок-  
 сильной группе, в соединениях (II) сильно понижена по сравнению с  
 производными *п*-аминобензойной кислоты. Казалось бы, что это об-  
 стоятельство должно сильно сказаться на анестетических свойствах  
 соответствующих аминоэфиров, поскольку в литературе имеются дан-  
 ные, согласно которым основность активных местных анестетиков ко-  
 ледблется в определенных, довольно узких пределах (рК<sub>в</sub> 5,02—5,94)  
 [1]. Можно было, однако, ожидать, что в данном случае снижение  
 основности атома азота, включенного в пиррольное кольцо, не ока-  
 жет сильного влияния на анестетические свойства аминоэфиров, так  
 как в обоих рассматриваемых рядах максимальная основность амино-  
 эфиров должна определяться не аминогруппой, непосредственно свя-  
 занной с ароматическим ядром, а диалкиламиногруппой, находящейся  
 в боковой алканольной цепи.

Этиловые эфиры (III) исходных кислот индольного ряда, некоторые из которых описаны в литературе, получены по реакции Фишера—конденсацией гидрохлорида *l*-карбоксифенилгидразина с метилалккикетонами в спиртовом растворе серной кислоты; выходы эфиров (III) колебались в пределах 59—75%. Аминоэфиры (IV) получались перэтерификацией, осуществлявшейся кипячением эфиров (III) с диалкиламиноэтанолом в толуольном растворе в присутствии каталитических количеств натрия; выходы аминоэфиров составляли 65—87%.

Тем же путем из циклогексанона и 2-метилциклогексанона получены этиловые эфиры 1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-6-карбоновой кислоты [2] и ее 1-метилпроизводного и диалкиламиноэтиловые эфиры этих кислот (V), которые могут рассматриваться как аналоги соединений (IV) с заместителями в положениях 2 и 3, образующими дополнительное карбоциклическое кольцо.



На первичных тестах изучались местноанестетические свойства гидрохлоридов и йодметилатов аминоэфиров (IV) и (V). Анестетически активными оказались только гидрохлориды, причем активность их понижается с увеличением радикала R', находящегося в положении 3 индольного ядра. Наиболее активными оказались гидрохлориды диметиламино- и диэтиламиноэтиловых эфиров 2,3-диметилиндол-5-карбоновой кислоты (IV, R'=CH<sub>3</sub>, R=CH<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Эти препараты проявляют как терминальную, так и проводниковую анестетическую активность в различной степени; лучший эффект отмечался при применении 0,1%-ных растворов. Действие этих препаратов при инфильтрационной анестезии аналогично действию дикаина, причем гидрохлорид соединения (IV, R'=CH<sub>3</sub>, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) действует несколько продолжительнее последнего.

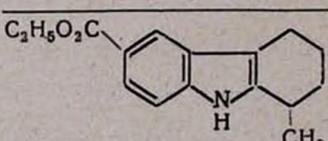
В высоких концентрациях указанные препараты проявляют местнораздражающее действие; место введения раствора отекает. Поэтому они не пригодны для проводниковой и плоскостной анестезии. Однако, 0,1%-ные растворы этих препаратов могут применяться для инфильтрационной анестезии.

Токсичность препаратов определялась на мышах; гидрохлорид аминоэфира (IV, R'=CH<sub>3</sub>, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) по токсичности аналогичен дикаину, а остальные менее токсичны, чем дикаин.

## Экспериментальная часть

*Этиловые эфиры 2-метил-3-алкилиндол-5-карбоновых кислот (III)*. Смесь 37,7 г (0,2 моля) гидрохлорида *p*-карбоксифенилгидразина, 0,2 моля метилалкилкетона, 200 мл безводного спирта и 16 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 12 часов. После охлаждения темно-окрашенный раствор с осадком образовавшейся аммониевой соли сливался в 600 мл воды, выделившееся полукристаллическое вещество экстрагировалось эфиром, эфирный раствор промывался разбавленным раствором соды, затем водой и высушивался над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира твердый остаток перекристаллизовывался из сухого эфира. Выходы и свойства эфиров (III), получавшихся в виде светло-желтых кристаллических веществ, приведены в таблице 1.

Таблица 1

III, R' =	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
				найдено			вычислено		
				С	Н	N	С	Н	N
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	69	100—102	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	74,06	8,45	5,71	74,12	8,10	5,40
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	61	68—70	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	74,84	8,12	5,22	74,72	8,42	5,12
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	59	132—133	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	78,20	7,11	4,80	78,17	6,84	4,56
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C- 	64	139—140	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	74,99	7,52	5,39	74,70	7,39	5,44

Тем же путем—конденсацией гидрохлорида *p*-карбоксифенилгидразина с циклогексаноном и 2-метилциклогексаноном—получены этиловые эфиры 1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-6-карбоновой кислоты [2] и ее 1-метилпроизводного, а также описанные в литературе [3] эфиры кислот (III, R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).

*Диалкиламиноэтиловые эфиры 2-метил-3-алкилиндол-5-карбоновых кислот (IV)*. Смесь 0,25 моля диалкиламиноэтанола и 280 мл сухого толуола кипятилась с обратным холодильником, соединенным с колбой через водоотделитель, до прекращения выделения влаги, после чего прибавлялось 0,069 г (0,003 г-ат.) натрия и 0,05 моля эфира (III). Кипячение смеси продолжалось еще 6—7 часов, после чего отгонялся толуол. Остатки толуола и диалкиламиноэтанола удалялись при 40 мм остаточного давления. Оставшийся продукт обрабатывался 5%-ным раствором едкого натра, экстрагировался эфиром, эфирный слой промывался разбавленной соляной кислотой, водный слой отделялся, промывался эфиром, подщелачивался едким натром и экстрагировался эфиром. После сушки над сернокислым натрием.

Таблица 2

IV		Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Хлоргидраты		Подметилат			
R'	R				найдено			вычислено			Т. пл., °С	Cl, %		Т. пл., °С	J, %	
					С	Н	N	С	Н	N		найдено	вычислено		найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	87	136—7	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	69,35	7,71	10,93	69,23	7,69	10,76	217—8	11,99	11,97	214—5	31,28	31,59
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	.	77	109—10	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70,23	7,83	10,56	70,07	8,03	10,21	176—7	11,47	11,43	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.	67	90—2	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,10	8,52	10,00	70,83	8,33	9,72	183—5	10,56	10,94	185—7	29,12	29,53
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	80	82—4	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,48	8,60	9,50	71,52	8,60	9,27	187—8	10,22	10,48	203—4	28,86	28,60
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	.	77	72—4	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72,33	8,80	8,70	72,15	8,86	8,86	186—7	9,70	10,07	210—11	27,92	27,72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	.	76	100—2	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75,75	7,76	8,10	75,42	7,42	8,00	206—7	9,46	9,18	213—5	26,23	25,81
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75	—	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70,55	8,64	9,55	70,83	8,33	9,72	223—5	10,75	10,93	185—7	29,75	29,53
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	.	73	—	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,76	8,80	8,89	71,52	8,60	9,27	140—2	10,60	10,48	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.	65	68—70	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72,38	9,02	8,86	72,15	8,86	8,86	*	—	—	173—4	27,78	27,72
C <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	.	67	56—7	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72,65	8,68	8,76	72,72	9,09	8,49	*	—	—	122—3	26,67	36,93
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	.	67	—	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	73,33	9,60	8,34	73,25	9,30	8,14	**	—	—	196—8	26,43	26,13
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	.	84	—	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> **	63,43	6,86	4,56	63,15	6,66	4,91	147—8**	—	—	—	—	—

\* Хлоргидрт гигроскопичен .

\*\* Анализ и т. пл. цитрата.

Таблица 3

V		Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	С	Н	N	С	Н	N	Т. пл., °С	найдено	вычислено	Т. пл., °С	найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>															
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	73	120—1	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,87	8,05	9,23	72,00	8,00	8,33	141—3	10,57	10,54	182—3	28,64	28,73
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	83—4	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	73,02	8,51	8,60	72,61	8,24	8,91	233—5	9,91	10,12	232—3	28,32	27,85
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75	*	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	73,23	8,90	8,55	73,55	8,58	8,58	154—5	9,59	9,79	135—6	27,40	27,11

\* Не кристаллизовалось.

эфир отгонялся и оставшееся вещество перекристаллизовывалось из сухого эфира кипячением с углем. Аминоэфиры получались в виде бесцветных кристаллов, а некоторые в виде вязких масел; последние при перегонке в вакууме разлагались (см. табл. 2).

Так же были получены диалкиламиноэтиловые эфиры 1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-6-карбоновой кислоты и его 1-метилгомолога (см. табл. 3).

Гидрохлориды и йодметилаты осаждались из эфирных растворов. Цитрат аминозэфира (IV,  $R=C_2H_5$ ,  $R'=C_6H_5CH_2CH_2$ ) осажден из эфирного раствора спиртовым раствором лимонной кислоты.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 23 II 1967

## ԻՆԴՈՒԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XIX. ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԻՆՎՈՒՆՏ-ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԿՈՒԿԻԱՄԻՆԱԹԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Ձ. Վ. ԵՍԻԱՅԱՆ, Ա. Գ. ԹԵՐՅԱՆ, Ս. Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Ե. Գ. ԶԱՆԳՈՒԿՅԱՆ Ե  
Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հողվածում նկարագրվում է մի քանի 2-մեթիլ-3-ալկիլինդոլ-5-կարբոնաթթվաների, ինչպես նաև 1,2,3,4-տետրահիդրոկարբազոլ-6-կարբոնաթթվի և նրա 1-մեթիլ ածանցյալի դիալկիլամինաէթիլ էսթերների սինթեզը: Այդ ածինաէսթերների քլորջրածնական աղերի ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ նրանցից մի քանիսը հանդիսանում են ակտիվ լուկալ (տեղական) անհատետիկներ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. E. Krahl, A. K. Keltch, G. M. A. Clowes, J. Pharmacol., 68, 350 (1940); A. V. Tolstoukhov, Ionic Interpretation of Drug Action in Chemotherapeutic Research, Chem. Publ. Corp., New-York, 1955, p. 59.
2. W. M. Collar, S. G. P. Plant, J. Chem. Soc., 1926, 808,
3. R. Rothstein, B. N. Feltalson, C. r., 242, 1042 (1956).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.936 + 631.85

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА  
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА

Г. Г. БАБАЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, Р. С. ЕДОЯН, Л. И. АРУТЮНЯН  
и Э. С. ОГАНЕСЯН

Проведено исследование физико-химических свойств фосфогипса для обоснования процесса сушки его в полупромышленных условиях. Определены удельные и насыпные веса, получены термограммы, инфракрасные спектры и кривые гидратации и дегидратации, а также проведено кристаллооптическое исследование продуктов, высушенных при различных температурах.

В литературе имеется большое количество работ, посвященных исследованию термического обезвоживания природного гипса и фосфогипса. Однако, некоторые важные физико-химические свойства (температура обезвоживания и полиморфного превращения, размер частиц) несколько различны для гипса различных месторождений, в связи с чем возникла необходимость проведения лабораторных исследований для изучения влияния температуры на дегидратацию фосфогипса Воскресенского химкомбината и уточнения его свойств, необходимого для обоснования процесса сушки в полупромышленных условиях.

Экспериментальная часть

Исходным материалом был фосфогипс, полученный из Воскресенского химкомбината. Химический анализ усредненной пробы показал содержание 64,75%  $\text{CaSO}_4$ , 30,9% воды и 4,35% примесей; содержание фосфора равно примерно 0,3%. Кристаллооптический анализ показал, что продукт содержит посторонние включения черного цвета (по всей вероятности уголь). Размер кристаллов колеблется от 15 до 200  $\mu$ , при среднем значении 100  $\mu$ . Средний коэффициент преломления составлял 1,5260.

Гипс был предварительно высушен в муфельной печи, при температурах 100, 200, 300, 400, 500, 600 и 800°C. Образцы выдерживались до постоянного веса в течение двух часов, однако, даже при такой длительной выдержке равновесие не устанавливалось: так, при 800° в гипсе остается еще 0,25%  $\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллооптический анализ пока-

зал, что средний коэффициент преломления  $N_{\text{ср.}}$  возрастает с уменьшением содержания воды и достигает величины 2.5680; средний размер кристаллов также возрастает до 175  $\mu$ .

*Термографическое исследование фосфогипса.* Термографическому исследованию подвергались как исходный фосфогипс, так и продукты сушки при различных температурах. Термограммы (рис. 1)

были получены на пирометре Курнакова; применялась платина—платинородиевая термопара.

*Термограмма исходного гипса* содержит два эндотермических эффекта при 130 и 190°, и один экзотермический эффект при 565°.

*Термограмма высушенного при 100° фосфогипса* содержит аналогичные термические эффекты при 130, 200 и 575°, термограмма образца, высушенного при 200° содержит уже два эффекта при 210 и 573°, термограмма образца, высушенного при 400°—слабый эндотермический эффект при 210° и экзотермический эффект при 572°, термограмма образца высушенного при 500°—очень слабый эффект при 200° и экзотермический эффект при 570°, термограмма образца, высушенного при 600° не содержит эффектов.

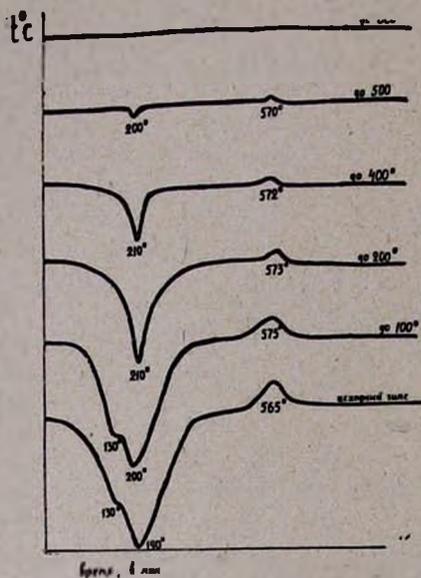


Рис. 1. Термограммы фосфогипса, высушенного при различных температурах.

Из термограмм образцов, высушенных при различных температурах, видно, что при температуре сушки равновесие не достигается, даже при высоких температурах (400 и 500°), сохраняется эндотермический эффект при 190°, свидетельствующий, что процесс сушки не достиг равновесных условий. Эндотермический эффект при 130° вызван разложением двуводного гипса; при 200° происходит разложение полуводного гипса. Эндотермический эффект при 575° вызван полиморфным превращением, обусловленным переходом растворимого фосфогипса в нерастворимое состояние.

*Изобарическое обезвоживание фосфогипса на кварцевых весах.* Исходный фосфогипс был помещен в чашечку видоизмененных кварцевых весов Мак-Бена и нагрет при помощи трубчатой печи от 20 до 500°, причем в интервале 20—200° повышение температуры осуществлялось через 10°, а в интервале 200—500°—через 50°С. Повышение температуры осуществлялось после достижения равновесия. Изменение в весе образца фиксировалось при помощи катетометра типа КМ-6. Для сушки фосфогипса в равновесных условиях через

веса пропускался воздух в количестве 1,5 л/час, насыщенный водой при 20°. Как видно из экспериментальных данных (рис. 2), равновесный процесс обезвоживания идет ступенчато; так, до 50° содержание воды в продукте уменьшается примерно до 60% (от общего ее содержания). С 50 до 100° обезвоживания фосфогипса не происходит, с 100 до 130° происходит второе удаление (потеря 1,5 молей) воды, а практически окончательное обезвоживание происходит при 500° (в соли остается около 0,1% воды от исходного содержания). Таким образом, данные изобарического обезвоживания на кварцевых весах хорошо подтверждают результаты термографических исследований.

**Удельный и насыпной веса фосфогипса.** Удельные веса фосфогипса, высушенного при температурах 100, 200, 300, 400, 500, 600 и 800° определялись пикнометрическим способом при температуре 20°, в среде бензола. Как видно из полученных данных (табл. 1), с уменьшением содержания воды происходит повышение удельного веса с 2,27 до 3,176. Следует отметить, что удельный вес исходного продукта несколько выше, чем продукта, полученного после сушки при 100°; здесь, по всей вероятности сказывается наличие избыточной воды.

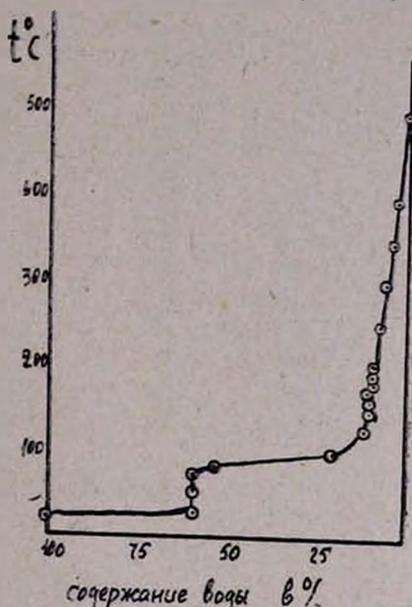


Рис. 2. Данные изобарического обезвоживания фосфогипса на кварцевых весах.

Насыпной вес с изменением содержания воды в фосфогипсе меняется аналогично.

**Инфракрасные спектры фосфогипса.** Были изучены ИК-спектры поглощения исходного фосфогипса и продуктов сушки при различных температурах (рис. 3). Для исследования были приготовлены взвеси гипса в вазелиновом масле. Запись производилась на инфракрасном спектрофотометре ИКС-14 в диапазоне от 5000 см<sup>-1</sup> до 650 см<sup>-1</sup> с помощью сменных призм. Спектры поглощения сульфата характеризуются присутствием широ-

Таблица 1

Удельный и насыпной вес фосфогипса, определенные при 20°

Температура, °С	Удельный вес	Насыпной вес
20	2,27	0,356
100	2,219	0,291
200	2,469	0,334
300	2,620	0,353
400	2,820	0,366
500	2,961	0,372
600	3,140	0,378
800	3,176	0,406

кой полосы в области  $1250-1200\text{ см}^{-1}$  и второй, менее интенсивной в области  $666-625\text{ см}^{-1}$ . Спектры поглощения сырого фосфогипса характеризуются полосами поглощения в области  $638, 652, 1110, 1591, 1654, 2104$  и  $3289\text{ см}^{-1}$ , из которых первые четыре можно отнести к

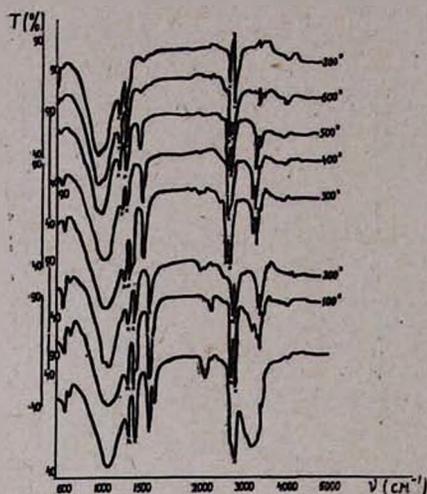


Рис. 3. ИК-спектры фосфогипса, высушенного при различных температурах.

колебаниям тетраэдрического иона, следующие две относятся к деформационным колебаниям воды, а полоса поглощения в области  $3289\text{ см}^{-1}$  вызвана валентными колебаниями воды.

Надо отметить, что в спектрах кристаллогидратов, в которых вода сохраняет свою химическую индивидуальность, обычно проявляются полосы поглощения, соответствующие собственным колебаниям воды.

В спектре гипса, высушенного при температуре  $100^\circ$ , видны полосы поглощения, относящиеся к тетраэдрическому иону ( $3638$  и  $1123\text{ см}^{-1}$ ), а также частоты, относящиеся к валентным колебаниям воды ( $3324\text{ см}^{-1}$ ), а деформационные колебания ( $1640\text{ см}^{-1}$ ), уже исче-

зают, что, возможно, указывает на наличие короткой сильной водородной связи воды. Образцы гипса, высушенные при  $200, 300, 400$  и  $500^\circ$ , сходны между собой. Они характеризуются колебаниями, относящимися к тетраэдрическому иону  $\text{SO}_4$  и наличием деформационных колебаний воды ( $1586\text{ см}^{-1}$ ). Спектры гипса, высушенного при температуре  $600$  и  $800^\circ$ , аналогичны между собой. В них уже отсутствуют полосы деформационного колебания воды и остаются колебания, присущие тетраэдру.

Спектры фосфогипса, высушенного при различных температурах, содержат полосы поглощения при  $2027-2104\text{ см}^2$ , принадлежащие по всей вероятности, примесям, возможно, фосфорным соединениям. Характерно, что с уменьшением содержания воды эти полосы усиливаются.

*Гидратация продуктов сушки фосфогипса.* Для изучения процесса гидратации фосфогипса, исходный продукт был высушен в печи при температурах  $100, 200, 300, 400, 500, 600$  и  $800^\circ$  в течение 2 часов. Полученный при различных температурах сушки фосфогипс был помещен в эксикаторы, содержащие: первый—воду, второй— $10\%$ -ную серную кислоту, которая создала относительную влажность, равную— $95,6\%$ , третий— $25\%$ -ную серную кислоту, (относительная влажность  $82,5\%$ ), четвертый— $35\%$ -ную серную кислоту, содержащую  $66,2\%$  относительной влажности, пятый— $40\%$ -ную серную кислоту, дающую  $55,6\%$  относительной влажности и, наконец шестой— $50\%$ -ную

серную кислоту, дающую 34,5% относительной влажности. В каждый эксикатор помещалось семь тиглей, содержащих фосфогипс, высушенный при различных температурах; образцы выдерживались в течении 20 дней, причем в первые дни производились каждодневные взвешива-

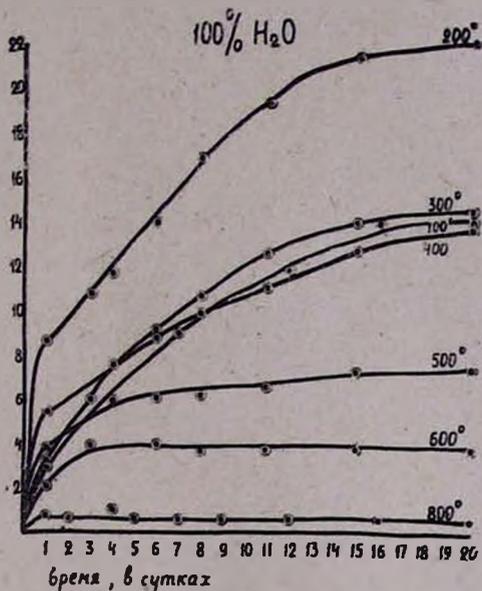


Рис. 4. Данные по гидратации фосфогипса при 100%-ной относительной влажности.

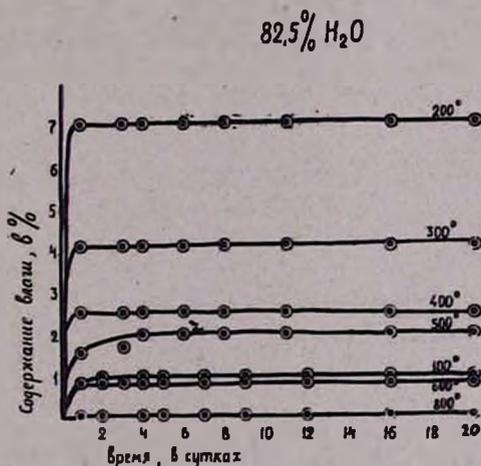


Рис. 5. Данные по гидратации фосфогипса при 82,5%-ной относительной влажности.

ния, а последующие взвешивания—через несколько дней. Гидратация фосфогипса, происходила в разной степени. Максимальной способностью поглощать воду обладает фосфогипс, высушенный при 200°. Фосфогипс, высушенный при 600° и 800°, практически не поглощает воду.

Количество поглощенной воды закономерно уменьшается с повышением температуры сушки (начиная с  $300^{\circ}$ ). Наибольшее количество воды поглощается при относительной влажности воздуха 100 и  $95,6\%$  (рис. 4). В первом случае поглощение воды идет до содержания ее выше  $22\%$ , т. е. превышает количество, отвечающее содержанию двух молекул ( $\sim 20\%$ ). Характерным для случаев с  $82,5\%$ -ной (рис. 5) и меньшей относительной влажностью является то, что гидратация заканчивается в течение 24 часов, и дальнейшая выдержка практически не изменяет веса.

Ереванский научно-исследовательский  
институт химии

Поступило 23 IX 1966

**ՅՈՍՅՈԳԻՊՍԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ԶՐԱԶՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՍԻ  
ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Վ. Դ. ԴԱԼՍՏՅԱՆ, Ռ. Ս. ԵԴՈՅՆ, Լ. Ի. ԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ  
Ե Է. Ս. ԶՈՎԶԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

*Կիսագործարանային եղանակով ֆոսֆոգիպսի չորացման պրոցեսը հիմնավորելու նպատակով ուսումնասիրված են նրա ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները:*

*Որոշված են թերմոգրամաները, տեսակարար կշիռները, բյուրեղա-օպտիկական տվյալները, ինֆրակարմիր սպեկտրները. ստացվել են հիդրատացման և ջրազրկման կորերը:*

**Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա**

Հ. Հ. Զարկկյան, Թ. Տ. Ղուկասյան, Ն. Մ. Բեյլիբյան, Ռ. Ա. Ասատրյան — Զբային յուժույթններում վիճակացեալ տարի պոլիմերման հարուցում պերուլիֆատ—դիէթիլամինաէթանոլ սխտեմով . . . . .	377
Ա. Հ. Ալլուջյան, Ա. Շ. Դրիգորյան, Մ. Հ. Մանտիկյան — Հիդրման խառը ազատրբցիոն կատալիզատորների ուսումնասիրութիւն: XI. Pd—Ag կատալիզատորներ զբաֆիտի վրա . . . . .	384
Ա. Խ. Համբարձումյան, Խ. Ս. Եսայկինա, Ս. Գ. Արոյան — Պլորապրենի օքսիդացման մասին . . . . .	390

**Օրգանական բիմիա**

Դ. Մ. Մկրյան, Ն. Հ. Փափազյան, Ն. Ս. Հարութունյան, Շ. Լ. Մնջոյան — Հետազոտութիւններ դիպեթալիենային շարքի միացութիւնների բնագիտական և կերտիկանային սպիրտների էթերների օքսիդիչ դիմերացում . . . . .	395
Դ. Մ. Մկրյան, Է. Ա. Հովհաննիսյան, Ա. Ա. Պողոսյան, Ն. Հ. Փափազյան — Զհագեցած ռադիկալներով էթերների քիմիա: XI. Յ-Մէթիլբուտեն-2-իլ ռադիկալ պարունակող էթերների սինթէզ և 1,4-ճեղքում: Իրոպրենի ստացման նոր եղանակ . . . . .	300
Է. Ե. Հովհաննիսյան, Հ. Տ. Ստայան — Դիսուլֆուրիդների փոխարկումներ: IV. Ալկանոլիկ սուլֆուրների ածիդներ և հիդրադիդների սինթէզ . . . . .	307
Հ. Լ. Մնջոյան, Լ. Մ. Տոսկունիցա — Հետազոտութիւններ երկհիմն թթուների ածանցյալների սինթէզի բնագիտական: XXXI. Մի քանի ա-պլոքսիտաթաթթուների քիմիաէթիլամինաէթիլ էթերներ . . . . .	311
Կ. Ա. Անդրիանով, Վ. Վ. Աստախին, Մ. Հ. Մեխիքյան, Ն. Գ. Մուշեղյան, Վ. Կ. Պիմով — ա-ա-Դիհիդրօքսի- և ա-ա-դիէթօքսի պոլիօրգանապիլօքսանների սինթէզ . . . . .	317
Հ. Տ. Ստայան, Ա. Հ. Բարայան, Ժ. Ա. Խանամիրյան — Յ-Նիտրո-4-օքսի և Յ-Նիտրո-4-մէթօքսիբենզիլբրոմիդների փոխարկումներ: II. Ամինների սինթէզ . . . . .	323
Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Ա. Իրադյան, Ն. Ս. Բոլշակովա, Ա. Ա. Հարութունյան — 2-Ալկօքսիբենզոյաթթուների 4-մէթիլթիազոլիլ-2-հիդրադիդների սինթէզ . . . . .	328
Ա. Հ. Վարդանյան, Ռ. Հ. Կուռոյան, Հ. Հ. Քոստունյան — Զհագեցած միացութիւնների քիմիա: XII. ա,ք-Դիբրօբտառահիդրօֆուրանի միացումը իզոբուտալիենին և ստացված պրոդուկտի մի քանի փոխարկումները . . . . .	333
Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ռ. Ս. Հովհաննիսյան, Ա. Օ. Շախմուրադովա, Լ. Գ. Ժուրուլի, Ս. Գ. Ղարադոյան, Վ. Գ. Սառաֆյան — Հետազոտութիւններ ֆուրանի շարքում: XXXIII. Ծ- և 4,Ծ-Տեղակալված ֆուրօիլիդրադիդների ա-, ք- և Դ-պիլիդիլիդրադիդներ . . . . .	340
Զ. Վ. Ստայան, Ա. Գ. Թերզյան, Ս. Ն. Հասրաթյան, Ս. Գ. Զանցուլայան, Գ. Տ. Քաղիոսյան — Ինդոլի ածանցյալներ: XIX. Տեղակալված ինդոլ-Ծ-կարբոնաթթուների դիալիլամինաէթիլ էթերներ . . . . .	348

**Քիմիական անխնուցիա**

Հ. Գ. Բարայան, Վ. Գ. Գալստյան, Ռ. Ա. Սեդոյան, Լ. Ի. Հարութունյան, Է. Ա. Հովհաննիսյան — Յոսֆոգիպի ջերմային ջրազրկման պրոցեսի ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրութիւն . . . . .	353
---	-----

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>О. А. Чалтыкян, Т. Т. Гукасян, Н. М. Бейлерян, Р. А. Асатрян</i> — Иницирование полимеризации винилацетата в водных растворах системой персульфат—диэтиламнноэтанол . . . . .	277
<i>А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян</i> — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. XI. Pd—Ag катализаторы на графите . . . . .	284
<i>А. Х. Амбарцумян, Х. С. Хайкина, С. Г. Атоян</i> — Об окислении хлоропрена	290

## Органическая химия

<i>Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Н. С. Арутюнян, Ш. Л. Мнджоян</i> — Исследования в области соединений диацетиленового ряда. VII. Окислительная димеризация простых эфиров ацетиленовых спиртов . . . . .	295
<i>Г. М. Мкрян, Э. А. Ованесян, А. А. Погосян, Н. А. Папазян</i> — Химия простых эфиров с ненасыщенными радикалами. XI. Синтез и 1,4-расщепление эфиров, содержащих 3-метилбутен-2-ильный радикал. Новый способ получения изопрена . . . . .	300
<i>Э. Е. Оганесян, Г. Т. Есян</i> — Превращения дисульфохлоридов. IV. Синтез амидов и гидразидов алкандисульфокислот . . . . .	307
<i>О. Л. Мнджоян, Л. М. Тоскунина</i> — Исследования в области синтеза производных двухосновных карбоновых кислот. XXXI. Некоторые диметиламиноэтиловые эфиры $\alpha$ -алкоксиантарных кислот . . . . .	311
<i>К. А. Андрианов, В. В. Астахин, М. О. Меликян, Н. Г. Мушегян, В. К. Пыжов</i> — Синтез $\alpha,\omega$ -дигидрокси- и $\alpha,\omega$ -диэтокси-полиорганосилоксанов . . . . .	317
<i>Г. Т. Есян, А. А. Бабаян, Ж. А. Ханамирян</i> — Превращения 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов. II. Синтез аминов . . . . .	322
<i>А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Н. С. Большакова, А. А. Арутюнян</i> — Синтез 4-метилтиазолил-2-гидразидов 2-алкоксибензойных кислот . . . . .	328
<i>С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, А. О. Тосунян</i> — Химия непредельных соединений. XII. Присоединение $\alpha,\beta$ -дихлортетрагидрофурана к изобутилену и некоторые превращения полученного продукта . . . . .	335
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Р. С. Оганесян, А. О. Шахмурадова, Л. Д. Журули, С. К. Карагезян, В. Г. Сафарян</i> — Исследования в области производных фурана. XXXIII. $\alpha$ -, $\beta$ - и $\gamma$ -Пиридилгидразоны 5- и 4,5-замещенных фурилгидразидов . . . . .	340
<i>Э. В. Есян, А. Г. Терзян, С. Н. Асратян, Е. Г. Джанполадян, Г. Т. Гатевосян</i> — Производные индола. XIX. Диалкиламиноэтиловые эфиры замещенных индол-5-карбоновых кислот . . . . .	348

## Химическая технология

<i>Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, Р. С. Едоян, Л. И. Арутюнян, Э. С. Оганесян</i> — Физико-химическое исследование процесса термической дегидратации фосфогипса . . . . .	353
---	-----

