

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բաբա-  
յան, Գ. Տ. Քաղիսոյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան,  
Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան,  
Հ. Հ. Զալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. թար-  
գմող), Տ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан,  
А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Ман-  
велян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Тате-  
восян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь),  
О. А. Чалтыкян

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+577.17

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГИДРОКОРТИЗОНА

П. В. СЕРГЕЕВ, В. Г. МАНУСАДЖЯН, Р. Д. СЕИФУЛЛА и  
 М. М. МУЛЬТАНОВСКИЙ

Второй Московский ордена Ленина государственный медицинский институт  
 им. Н. И. Пирогова

Поступило 25 III 1970

Получены масс-спектры химически чистого гидрокортизона при двух различных способах ввода вещества в ионный источник: при прямом вводе и резервуарном испарении. Прямой ввод позволяет получить скоррелированные со структурой исходного вещества масс-спектры, в то время как резервуарный метод приводит к термической деструкции образца и образующиеся продукты дают хорошо воспроизводимые масс-спектры, но они плохо коррелируют с исходной структурой молекулы. Характеристическими являются 362, 344, 302, 228,5 и 229 м/е пики слабой и сильной интенсивности. Проведена пробная интерпретация различных продуктов распада исходного иона и приведена схема отщепления тяжелых осколков от исходного молекулярного иона.

Рис. 1, библи. ссылок 6.

Применение масс-спектрометрии в химии стероидных гормонов показало высокую специфичность и универсальность этого метода, позволяющего легко отличить не только различное положение боковых групп при общем сохранении молекулярного веса изучаемого продукта, но и отличить друг от друга  $\alpha$ - и  $\beta$ -ориентации этих групп [1—5].

Масс-спектрометрия гидрокортизона затруднена из-за неустойчивости этого вещества, легко окисляющегося или восстанавливающегося при незначительном термовоздействии. Эта же причина затрудняла проведение газохроматографического анализа производных гидрокортизона. Анализ кортизона [6] показал, что он дает крайне неустойчивые масс-спектры, варьирующие от условий эксперимента, что вызывает необходимость проведения индивидуального анализа при довольно стабилизированных экспериментальных условиях. Сопоставление его масс-спектров, полученных на разных приборах при разных температурах, ускоряющих и ионизирующих напряжениях и способе введения гидрокортизона в ионизационную камеру, довольно затруднительно. Схожестью обладают, как правило, среднемолекулярные пики в области 100—200 м/е, а наибольшей разностью—пики в области выше 200 м/е.

Сказанное обусловило проведение настоящей работы по изучению масс-спектров гидрокортизона и зависимости спектров от экспериментальных условий.

## Экспериментальная часть

Масс-спектры получены на масс-спектрометре МИ-1305. Образец вводился в ионный источник после его нанесения на алюминиевую чашечку затлушки, надеваемой непосредственно на входной штуцер источника (резервуарный метод) или же в водноспиртовом или хлороформном растворе наносился на стальной шарик, закрепленный на упругой проволоке, который вводился в ионный источник, обладающий системой автономного обогрева до  $300^\circ$ . Температура источника контролировалась на поверхности непосредственно в месте ввода вещества с помощью хромель-копелевой термопары с точностью  $\pm 1^\circ$ . При резервуарном методе ввода длина молекулярного пути от места испарения до места ионизации равнялась  $\sim 20$  см, а при прямом вводе вещества—  $1-2$  см. Резервуарный ввод осуществлялся через изогнутую под  $90^\circ$  трубку так, что молекулярный пучок перед попаданием в ионизационную камеру испытывал однократное столкновение со стенкой трубки. Эффект памяти при этом сохранялся довольно долго (около 24 часов). Количество вещества, необходимого для анализа при прямом вводе, оценивалось в одну гамму. Поверхностная температура источника при анализе поддерживалась при  $250 \pm 3^\circ$ . Ускоряющее напряжение равнялось 2 кВ (при повторном анализе—4 кВ), напряжение ионизации— 20, 30, 40, 50 и 60 в. Давление в источнике ионов не превышало  $10^{-1}$  мм рт. ст.

Масс-спектр снимался в основном в области 200—400 м/е, а иногда и в области 70—400 м/е. Время регистрации всего интересующего нас диапазона масс-спектра обычно равнялось 6 минутам. Общая запись на диаграммную ленту велась в течение 2—3 часов, что позволило наблюдать за кинетикой деструкции образца и выбрать наиболее удачные масс-спектры.

Спектральная чистота гидрокортизона (фирма Н. В. Органон, Голландия), изготовленного в виде водноспиртового раствора, не проверялась, поэтому следовые продукты старения препарата не исследовались.

Молекула гидрокортизона содержит 26 тяжелых атомов, 5 из которых кислородные. Среднемолекулярный вес каждого отщепившегося тяжелого осколка 14 м/е, поэтому пружинировка осколочных ионов нами проведена по числу потерянных атомов С или О (считая, что атом кислорода можно представить как метановую молекулу). В каждой группе пиков более низкомолекулярная область соответствует отщеплению кислородсодержащего радикала или молекулы.

Характеристические пики масс-спектра гидрокортизона выражены слабо и очень чувствительны к различным воздействиям. Таковы пики молекулярного иона, а также его ближайших спутников, образующихся при отщеплении воды, метана, метилового радикала, кетоспирта, и группы пиков в области 240—260 м/е. Общая тенденция распада ионов одвинута в область низкомолекулярных осколков и имеет характер воз-

растающей экзопоненты. Такой характер распада, как правило, свойственен неустойчивым соединениям, и он, по-видимому, позволяет ожидать большой химической реакционной способности и лабильности соединения. Этот факт интересен, поскольку молекула гидрокортизона биологически чрезвычайно активна.

Масс-спектр гидрокортизона при прямом вводе вещества содержит множество метастабильных пиков в области 227—229  $m/e$ , а при резервуарном вводе почти не содержат этой группы пиков, что свидетельствует в пользу термодеструкции гидрокортизона с образованием значительно более стойких производных. Об этом же свидетельствуют масс-спектры, полученные при 2 и 4 кв. В последнем случае высокомолекулярные пики более интенсивны, поскольку время регистрации после ионизации молекулы несколько сокращается.

Снятие масс-спектра в течение нескольких часов подряд приводит к значительному изменению спектра, поэтому следует думать, что наиболее близким к исходной структуре молекулы является спектр, получаемый в первые несколько десятков минут.

$M_0^+$  — ионы\*. Масс-спектр содержит несколько ионов в области 358—370  $m/e$ . Молекулярный ион  $M^+ = 362 m/e$  хорошо стабилизирован при прямом вводе вещества и большом ускоряющем напряжении. При повышении температуры или длительном эксперименте он быстро спадает. Как ни странно, масс-спектр гидрокортизона содержит пики с массовыми числами 368  $m/e$  и менее. Возможно, они образуются при старении гидрокортизона, так как им мог бы соответствовать картол—восстановленный метаболит гидрокортизона, обладающий значительно большей стойкостью, чем основное вещество\*\*. Возможно, что этот продукт легко образуется в самом масс-спектрометре. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

Надежно установить переход гидрокортизона в кортизон нам не удалось, хотя пик  $(M-2)^+$  нами наблюдался. Место элиминации молекулярного водорода по масс-спектрам чистого вещества установить нельзя. Стабилизация молекулярных ионов в результате присоединения или отщепления водорода низкая, и только пик 368  $m/e$  по интенсивности может быть сравнен с молекулярным пиком. В общей картине масс-спектра интенсивность молекулярного пика, полученного при самых разнообразных условиях, слабая.

Ионы  $M_{-1}^+$ . Эти ионы могут образоваться в результате выделения молекул воды, метана и радикалов—гидроксила или метилена. Наиболее интенсивным является ион 244  $m/e$ . Возникновение двойной связи при C—11 и C—17-атомах стабилизирует ион, и, возможно, здесь же происходит стабилизация положительного заряда.

\* Индекс внизу показывает число отщепившихся тяжелых атомов и характеризует всю группу ионов в определенной области масс-спектра.

\*\* Мы не располагали данными о спектральной чистоте препарата.

**Ионы  $M_{-2}^+$ .** Группа пиков с максимумом при 330 м/е. Она хорошо проявлена в спектрах при резервуарном введении вещества, отсутствует при введении его в источник и слабо проявлена при увеличении ускоряющего напряжения. Образуется при потере двух групп метилена, молекулы метана или одного гидроксила и метилена.

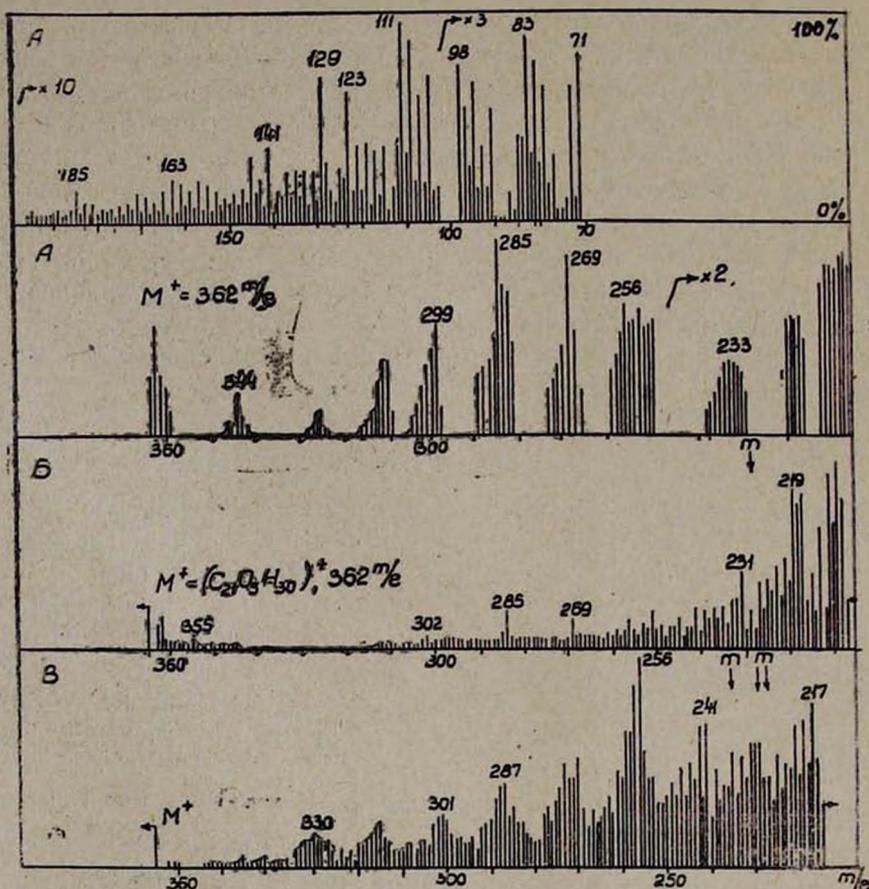


Рис. Масс-спектры гидрокортизона, полученные при прямом (а, б) и резервуарном (в) вводе вещества в ионный источник прибора: А — ускоряющее напряжение 4 кВ, ионизирующее напряжение 70 в, диапазон масс 370—70 м/е, Б и В — ускоряющее напряжение 2 кВ, ионизирующее напряжение 60 в, диапазон масс 370—205 м/е. По оси ординат отложены относительные проценты. Буквой *m* обозначены места появления линий, относящихся к метастабильным ионам.

**Ионы  $M_{-3}^+$ .** Группа пиков в области 310—320 м/е. Резервуарный метод приводит к общей повторяемости картины масс-спектра в этой области формы предыдущей группы пиков, что скорее всего говорит об однородности термодеструкции гидрокортизона при этом методе. Прямой ввод вещества приводит к более неравномерному распределению пиков, что свидетельствует о различных механизмах отщепления угле-

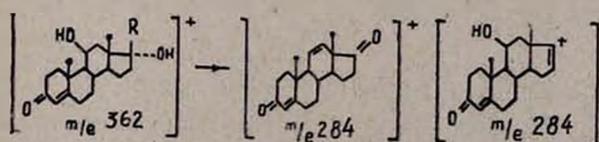
род- и кислородсодержащих групп. Интенсивность сдвинутых в низкомолекулярную область пиков (относительно других пиков этой же группы) высокая, поэтому потеря гидроксила и молекулы воды для гидрокортизона один из наиболее легкоидущих процессов стабилизации оксолочных ионов.

При термодеструкции потеря этих же молекул раньше, чем произойдет столкновение молекулы с электроном и образование различных термозамещенных продуктов, приводит к более равномерному характеру масс-спектра. Это объясняется той же чрезвычайно высокой химической активностью гидрокортизона, достигаемой благодаря наличию оксигрупп в С—11 и С—17-положениях.

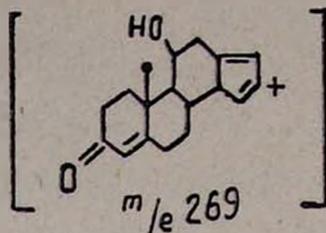
**Ионы  $M_{-4}^+$ .** Группа пиков в области 305—295  $m/e$ . Наиболее интенсивными являются пики 302 и 300  $m/e$ , наблюдаемые в масс-спектре чистого гидрокортизона при прямом вводе вещества. В этой области лежат пики, соответствующие ионам, образуемым при отщеплении боковой группы  $COCH_2OH$ , которая может захватывать водород гидроксила, находящегося в том же положении, и отщепляться в виде нейтральной молекулы. При этом образование остаточного иона из молекулярного приводит к появлению пика 302  $m/e$ , а из иона кортизона, образуемого при дополнительной элиминации  $H_2$  в С—11-углеродном гидроксиле, приводит к образованию пика 300  $m/e$ . Однако интенсивность этих пиков и картина спектров в этой области свидетельствуют, что наличие гидроксила в С—11-положении в общем приводит к дестабилизации ионов этого типа. В масс-спектрах чистого кортизона, полученных Фичем [6], пик 300 очень хорошо проявлен, и термодеструкция или распад молекулярного иона при электронном ударе происходит в основном за счет подобного отщепления.

Таким образом, поведение боковой группы в С—17-положении и интенсивность пиков для кортизона и гидрокортизона позволяют предположить, что на отщепление этой группы влияет гидроксил в С-кольце молекулы. Молекула при этом оказывается гораздо более чувствительной к состоянию соседней грушпировки, чем у кортизона, хотя последняя молекула также не отличается высокой устойчивостью.

**Ионы  $M_{-5}^+$ .** Группа пиков в области 295—280  $m/e$ . Основной пик 284  $m/e$  и близлежащие к нему линии образуются, вероятно, при потере боковой и гидроксильной групп:

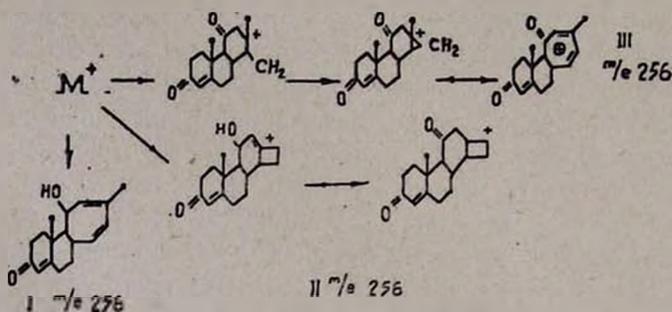


**Ионы  $M_{-6}^+$ .** Группа пиков в области 280—265  $m/e$ . Наиболее интенсивный пик 269  $m/e$  имеет, вероятно, структуру



и образуется из предыдущих осколков в результате дополнительной потери метильной группы  $[M - (\text{HCOCH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3)]^+ = 269 \text{ м/е}$ .

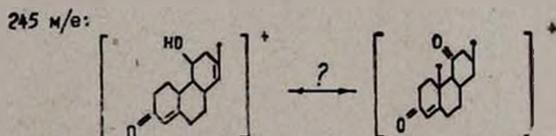
**Ионы  $M^+_{-7}$ .** Область пиков 265—250 м/е. Наиболее характерная часть термодеструктивных масс-спектров. Пики хорошо проявлены и наблюдаются во всех масс-спектрах при самых различных ионизирующих напряжениях. Эти ионы могут образоваться как при частичной деградации D-кольца, так и при перегруппировке C-кольца:



Они наиболее специфичны при термодеструкции гидрокортизона и плохо проявлены у чистого образца. Однако интенсивность их в последнем случае несколько возрастает при увеличении ускоряющего напряжения.

**Ионы  $M^+_{-8}$ .** Область пиков 250—235 м/е. Образуются в результате полного распада D-кольца. Масс-спектр содержит группу аморфных пиков средней интенсивности.

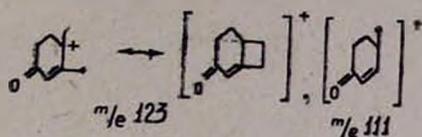
Возможные структурные формулы ионов с массовым числом 245 м/е:



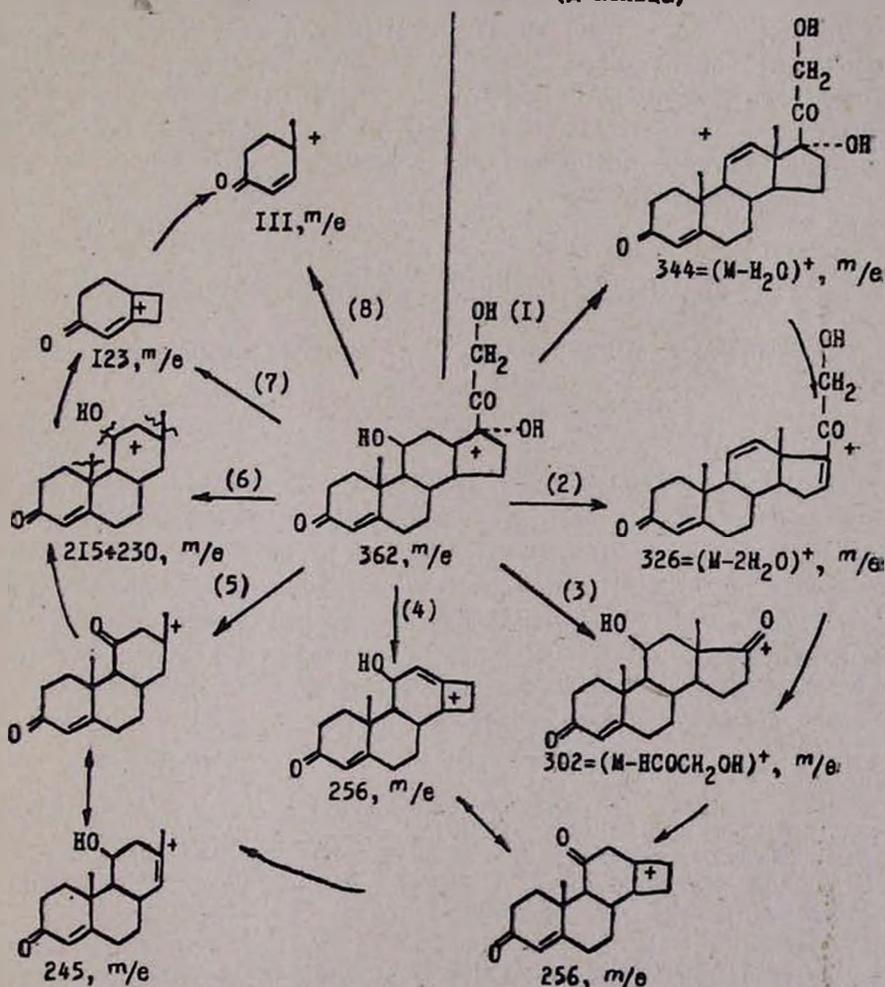
**Ионы  $M^+_{-9}$ .** Ионы, аналогичные предыдущим, но потерявшие одну из боковых групп. Ионы  $M^+_{-10, -11}$  образуются аналогичным образом с потерей остальных боковых группировок и возникновением сопряженных связей в ароматическом остове осколочных ионов.

**Среднемолекулярные ионы (100—200 м/е).** Образуются из молекулярных ионов при потере от 12 до 18 тяжелых атомов. Масс-спектры

были получены только для гидрокортизона, вводимого непосредственно в источник ионов. Ускоряющее напряжение равнялось 4 кв. В этой области лежат осколочные ионы, состоящие главным образом из А- и В-колец. Ионы не специфичны для гидрокортизона, но характерны для всех стероидов. Возможная структура для наиболее интенсивных пиков 111 и 123  $m/e$  следующая:



Основная схема распада молекулярного иона гидрокортизона при перегруппировке в  $C^{17}$ -положении (Д-кольца)



Основная стабилизация также, по-видимому, происходит в А-кольце осколков.

*Низкомолекулярная область пиков (100 и ниже м/е).* Эта область содержит две группы пиков 98—90 и 85—75 м/е. Большинство пиков образуется из бензольного кольца и его производных (83, 81, 79 м/е), из боковой группы (76 и 77 м/е) и фенолятов (98, 97, 95 м/е).

Таким образом, можно сделать вывод, что химическая молекула гидрокортизона крайне неустойчива и легко может претерпеть интенсивные переупорядковки при электронном ударе. Наиболее характерными являются пики 362, 344, 302, 227—229, метастабильные пики, 129, 123, 111 и 109 м/е линии. Особенно характерными являются метастабильные пики 227—229 м/е, образующиеся при элиминации боковой группы и одной молекулы воды. Идентификация гидрокортизона по масс-спектрам в общем более затруднительна, чем кортизона или других стероидных гормонов. Однако эта задача все же может быть удовлетворительно решена.

Вероятно, по той же причине—высокой реакционной способности молекулы гидрокортизона и ее производных—невозможно проводить их газохроматографический анализ. Масс-спектрометрия с прямым вводом вещества в этом отношении более благоприятна, поскольку удается установить корреляцию между исходной структурой вещества и наблюдаемыми масс-спектрами.

## ՀԻՂՐՈՎՈՐՏԻՉՈՆԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶ

Պ. Վ. ՍԵՐԳԵԵՎ, Վ. Գ. ՄԱՆՈՒՍԱԶՅԱՆ, Ռ. Դ. ՍԵՅՏՈՒԼԼԱ և Մ. Մ. ՄՈՒԼՏԱՆՈՎՍԿԻ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված և ն հիդրոկորտիզոնի մասս-սպեկտրները փորձի տարբեր պայմաններում, նկատի ունենալով այդ նյութի անկայունությունը՝ տարբեր պայմաններում հեշտություն փոխարկությունների ենթարկվելը:

Տրված է ելալին իոնի քայքայման տարբեր արգասիքների բացատրությունը, բերված է ելալին մոլեկուլային իոնի ճեղքմամբ դոյացած ծանր բեկորների աղյուսակը: Արված է հետևություն, որ հիդրոկորտիզոնի մոլեկուլը շափազանց անկայուն է և էլեկտրոնային հարվածի դեպքում կարող է ենթարկվել ներմոլեկուլային ինտենսիվ վերախմբավորումների:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Зашкин, Автореферат дисс., ИХПС АН СССР, Москва, 1967.
2. Н. С. Вульфсон, И. В. Торгов, В. И. Зарецкий, В. Н. Леонов, С. Н. Ананченко, В. Г. Зашкин, Изв. АН СССР, ХН, 1964, 184.
3. V. I. Zaretskii, N. S. Vulfson, V. G. Zalkin, L. M. Kogan, N. E. Voishillo, I. V. Togov, Tetrahedron, 22, 1399 (1966).

4. В. И. Зарецкий, В. Г. Заикин, Н. С. Вульфсон, С. Н. Ананченко, В. Н. Леонов, И. В. Торгов, Рефераты докладов на IX Менделеевском съезде по общ. и прикл. химии, Киев, 1965, стр. 84.
5. V. I. Zaretskii, N. S. Vulfson, V. G. Zaitin, V. N. Leonov, S. N. Ananchenko, I. V. Torgov, *Tetrahedron Letters*, 1966, 347.
6. H. S. M. Ficher, *Advances of Mass-Spectrometry*, vol. II, 1960.

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ $\beta$ -ПИПЕРИДИЛЭТАНОЛА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. П. МЕЛИКСЕТАН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 IV 1970

Изучена кинетика реакции персульфата калия с  $\beta$ -пиперидилэтанолом в присутствии кислорода и при барботаже воздуха в интервале температур 20—40°.

Установлено, что в обоих случаях порядок по отдельным компонентам равен единице. Из экспериментальных данных вычислена эффективная энергия активации, которая в инертной среде равна 15000 кал/моль, а при барботаже воздуха 17200 кал/моль. Кислород и стабильный свободный радикал Розанцева ингибируют реакцию. Это указывает на радикально-цепной механизм реакции.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 3.

Гомолиз персульфата калия при комнатной температуре протекает очень медленно. Однако его можно ускорить действием подходящих восстановителей, в частности третичных аминов.

Нами ранее было установлено [1—3], что третичные аминоспирты состава  $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ NCH_2CH_2OH \\ \diagup \\ R \end{matrix}$ , где  $R = CH_3, C_2H_5, NOC_2H_4$ , вызывают ради-

кально-цепной распад персульфата в водных средах. С целью подбора других восстановителей было интересно изучить влияние  $\beta$ -пиперидилэтанол ( $\beta$ -ПЭ) на кинетику распада персульфата. Сходство этого амина с упомянутыми выше заключается в том, что это аминоспирт с третичной аминогруппой, но, в отличие от них, он содержит гетероцикл, что могло оказать влияние как на электронную плотность у азота амина, так и на пространственное поведение самого амина.

### Экспериментальная часть

Применялся перосульфат калия, пятикратно перекристаллизованный из бидистиллята.  $\beta$ -Пиперидилэтанол дважды перегонялся при остаточном давлении 14 мм рт. ст. в атмосфере гелия особой чистоты ( $t_{кип} = 86—86,5^\circ$ ) и получался хроматографически чистым. Реакционная среда — бидистиллированная вода. Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . За скоростью реакции следили по убыли концентрации персульфата калия в пробах, йодометрически. При проведении опытов в инертной атмосфере применялся азот, содержащий

не больше 0,005% кислорода. На рисунке 1 приведены кинетические кривые реакции, проведенной на воздухе при 25° и при начальных концентрациях  $[P]_0 = 0,005$  моль/л = const., а  $[A]_0$  варьировалась от 0,0125 до 0,1 моль/л. Из рисунка следует, что вид кинетических кривых во многом зависит от начальных концентраций реагентов. При  $[A]_0 = 0,0125 - 0,025$  моль/л кинетические кривые имеют нормальный вид, однако, когда концентрация амина достигает  $> 0,05$  моль/л, реакция протекает с «самоускорением». Кривая *a* на рисунке 1 делится по своему ходу на четыре области: сравнительно медленная *oa*, самоускоряющаяся *ab*, ниспадающая *bc*, показывающая, что образуется и накапливается промежуточный окислитель, и вновь восходящая *cd*, что показывает распад этого промежуточного окислителя.

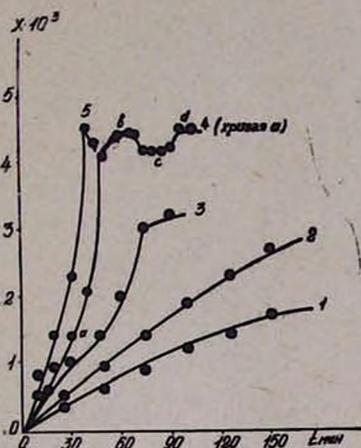


Рис. 1. Кинетические кривые в присутствии воздуха. Условия опытов:  $(P)_0 = 0,005$  моль/л = const,  $t = 25^\circ$ ;  $(A)_0 = 1 - 0,0125$ ; 2 — 0,025; 3 — 0,05; 4 — 0,075; 5 — 0,1 моль/л.

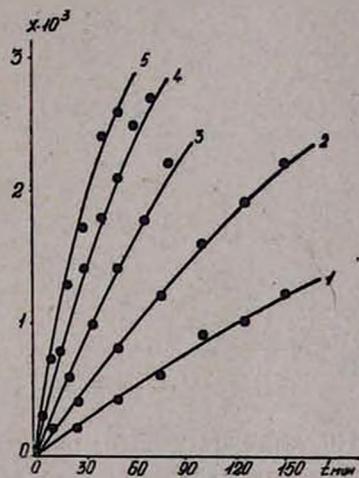


Рис. 2. Кинетические кривые при барботаже воздухом. Условия опытов:  $(P)_0 = 0,005$  моль/л = const,  $t = 25^\circ$ ;  $(A)_0 = 1 - 0,0125$ ; 2 — 0,025; 3 — 0,05; 4 — 0,075; 5 — 0,1 моль/л.

Ввиду сложности кинетической картины реакции нами рассмотрены эти области в отдельности. Опыты показали, что сложность хода реакции обусловлена действием кислорода, растворенного в реакционной смеси. Чтобы обеспечить постоянный доступ кислорода в реакционную смесь, опыты проводились с барботажем воздуха.

Кинетические кривые, приведенные на рисунке 2, указывают на то, что при постоянном доступе воздуха распад персульфата в присутствии β-ПЭ протекает без «самоускорения». Из обработки данных, приведенных на рисунках 2 и 3, следует, что порядок реакции как по персульфату, так и по амину равен единице.

При проведении реакции с 3-кратным избытком персульфата было установлено, что с одним молем персульфата вступают в реакцию 2 моля β-ПЭ. Следовательно скорость реакции выражается уравнением:

$$W = k(P-x)(A-2x). \quad (2)$$

Температурная зависимость скорости реакции изучалась в интервале 20—40° при условии  $[P]_0 = 0,005$  моль/л и  $[A]_0 = 0,05$  моль/л. Зависимость функции  $\lg P/P-x$  от времени при  $(A)_0 \gg (P)_0$  для различных температур изображена на рисунке 3.



Рис. 3. Зависимость  $\lg \frac{P}{P-x}$  от времени при барботаже воздуха при разных температурах. Условия опытов:  $(P)_0 = 0,005$  моль/л и  $(A)_0 = 0,05$  моль/л.

По тангенсу угла наклона прямых определены константы скорости реакции при разных температурах. Экспериментально найденные значения констант скоростей приведены в таблице 1.

Таблица 1

$t, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35	40
$k \cdot 10^3, \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	9,2	14,8	24,4	38,1	59,8

Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса. Зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением:

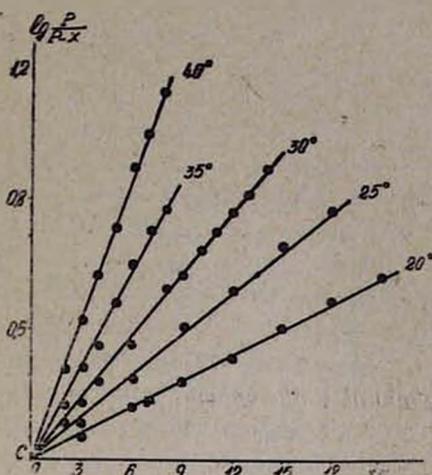
$$k = 6,0 \cdot 10^{11} \exp(-17200/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Реакция была изучена также в отсутствии кислорода. Опыты показывают, что в бескислородной среде реакция не только значительно ускоряется, но и в большом интервале изменения начальных концентраций реагентов нет «самоускорения».

Порядок реакции по персульфату и аммиаку не меняется как для реакции, проведенной с барботажом воздуха, так и для реакции, проведенной в бескислородной среде, причем при  $\sim 100\%$ -ном превращении не наблюдается отклонения от первого порядка по отдель-

ным компонентам. Отсюда можно заключить, что образование промежуточного окислителя происходит за счет поглощенного кислорода воздуха.

Рис. 4. Зависимость  $\lg \frac{P}{P-x}$  от времени в инертной среде при разных температурах. Условия опытов:  $P=0,002$  моль/л и  $(A)_0=0,025$  моль/л.



По кривым рисунка 4 определены константы скорости реакции в отсутствие кислорода, значения которых приведены в таблице 2.

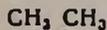
Таблица 2

$t, ^\circ\text{K}$	293	298	303	308	313
$k, \text{л/моль} \cdot \text{мин}$	2,5	3,96	6,0	8,9	13,3

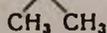
Эти данные также удовлетворяют уравнению Аррениуса. Зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением:

$$k = 3,86 \cdot 10^{11} \exp(-15000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Замедляющее действие кислорода указывает на то, что изученная нами реакция радикально-цепная. Для проверки этого заключения нами изучалось влияние стабильного свободного азотокислительного радикала Ро-занцева



как ингибитора радикально-цепных реакций.



Установлено, что в его присутствии на кинетических кривых получается некоторый период индукции, длительность которого зависит от количества добавляемого ингибитора. Этот факт подтверждает радикально-цепной механизм окисления  $\beta$ -пиперидилэтанола персульфатом. По своей кинетической картине реакция эта сходна с реакцией персульфат + триэтаноламин [3].

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏՈՎ  
 Բ-ՊԻՊԵՐԻԴԻԼԷՔԱՆՈՒԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Բ. Պ. ՄԵԼԻՔՍԵԹՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում կատարված հետազոտություններից պարզված էր, որ երրորդային ամինների ներկայությամբ կալիումի պերսուլֆատի տրոհումն ընթանում է ռադիկալա-շղթայական մեխանիզմով:

Ներկա աշխատանքում որպես երրորդային ամին վերցված է  $\beta$ -պիպերիդիլ-էթանոլը, որը մյուս ամիններին նման երրորդային ամինասպիրտ լինելով հանդերձ, պարունակում է հետերոցիկլ:

Ուսումնասիրություններից պարզված է, որ թթվածինը ոչ միայն դանդաղեցնում է ռեակցիան, այլև բարդացնում է նրա ընթացքը, միջանկյալ առաջացնում է օքսիդիչ: Օդ փչելով և թթվածնազուրկ պայմաններում կատարված հետազոտ փորձերը ցույց տվեցին, որ ռեակցիայի արագությունն արտահայտվում է միևնույն հավասարումով՝

$$W = k(P - x)(A - 2x)$$

Ջերմաստիճանից ռեակցիայի արագության հաստատունի կախումն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումներով՝

օդի փչելու պայմաններում՝

$$k = 6,0 \cdot 10^{11} \exp(-17200/RT) \text{ և } \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1},$$

իններտ միջավայրում՝

$$k = 4,86 \cdot 10^{11} \exp(-15000/RT) \text{ և } \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1},$$

Թթվածնի, ինչպես նաև Ռոզանցեի կայուն ազատ ազոտօքսիլ ռադիկալի դանդաղեցնող հատկությունը հաստատում է, որ պերսուլֆատով  $\beta$ -պիպերիդիլ-էթանոլի օքսիդացումը ռադիկալա-շղթայական պրոցես է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 225 (1968).
2. Т. Т. Гукасян, Автореферат канд. дисс., Ереван, 1969.
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, ДАН Арм. ССР, 38, 35 (1964).

МАСС-СПЕКТРЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

III. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ  
 ДИАЛКИЛАМИНОСПИРТОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Р. Т. ГРИГОРЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

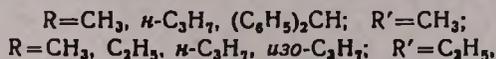
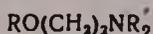
Поступило 8 V 1970

Сняты масс-спектры и рассматриваются пути фрагментации простых эфиров диалкиламиноэтанолов.

Рис. 3, библиограф. ссылок 2.

Ранее нами [1, 2] был подвергнут электронному удару ряд аминноспиртов с третичной аминогруппой и их сложных эфиров. Продолжая работы по масс-спектрометрированию биологически активных соединений, содержащих наряду с третичной аминогруппой другие функциональные группировки в различных положениях молекулы, мы исследовали ряд простых эфиров аминоспиртов. Гидрохлориды многих из них также находят применение в качестве лекарственных веществ (димедрол, мебедрол и др.).

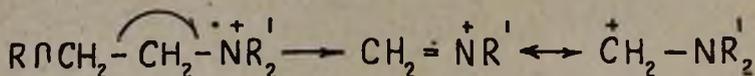
Масс-спектрометрированию нами были подвергнуты хроматографически чистые эфиры диалкиламиноэтанолов ( $Al_2O_3$ , абсолютный бензол-абсолютный этанол, 15:1) с общей формулой



полученные взаимодействием диалкиламиноэтилатов натрия с диметилсульфатом ( $R=CH_3$ ) или йодистыми алкилами ( $R=C_2H_5, C_3H_7, iso-C_3H_7$ ) или же отщеплением раствором поташа  $HCl$  от соответствующего гидрохлорида ( $R=(C_6H_5)_2CH$ ).

Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1303, оборудованном системой, позволяющей испарять вещество непосредственно в ионном источнике вблизи области ионизации, с записью на осциллографе Н-700, с быстрой разверткой (3—6 мин); температура 50—75°, энергия ионизирующих электронов 45—50 эв. Полученные результаты в пересчете на относительные проценты от максимального пика, принятого за 100, представлены на рисунках 1—3.

Как видно из масс-спектров, все эфиры образуют молекулярный пик. В масс-спектрах простых эфиров диалкиламиноспиртов максимальным по интенсивности пиком является пик иона  $\text{>}\ddot{\text{N}}=\text{CH}_2^+$ , т. е. имеет место преимущественное расщепление  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -связи (по отношению к азоту) кислородсодержащей цепи с образованием максимального пика иона с  $m/e=86$  для эфиров диэтиламиноэтанола и иона с  $m/e=58$  для эфиров диметиламиноэтанола:



Имеет место также расщепление  $\text{N}-\text{C}$ -связи кислородсодержащей цепи с образованием иона  $\overset{+}{\text{N}}\text{R}'_2$ . Следовательно, по масс-спектрам простых эфиров диалкиламиноспиртов можно определить характер радикалов при азоте. Это дает возможность отличить изомерные диэтиламиноэтиловые эфиры от изомерных диметиламиноэтиловых (например, метиловый эфир диэтиламиноэтанола от пропиловых эфиров диметиламиноэтанола, рис. 1).

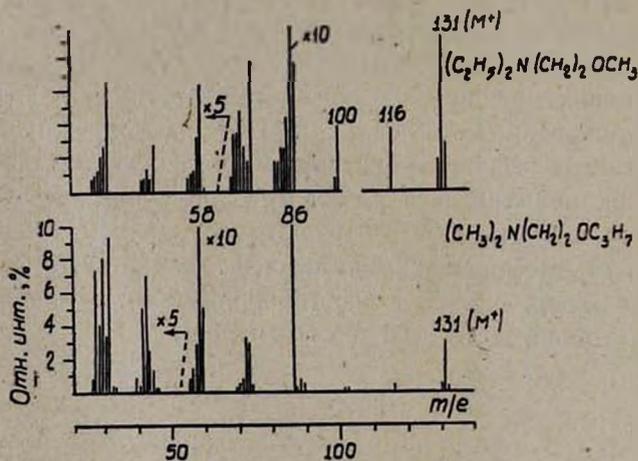
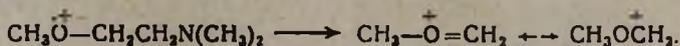


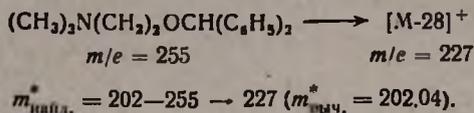
Рис. 1.

Из исследованных нами простых эфиров по наиболее интенсивному пику исключение составляет метиловый эфир диметиламиноэтанола. В масс-спектре последнего максимальным по интенсивности пиком является пик иона с  $m/e=45$  (пик иона  $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}=\text{CH}_2$  с  $m/e=58$  достаточно интенсивен и составляет 74% максимального пика). Вероятно, имеет место расщепление молекулярного иона по следующему механизму:

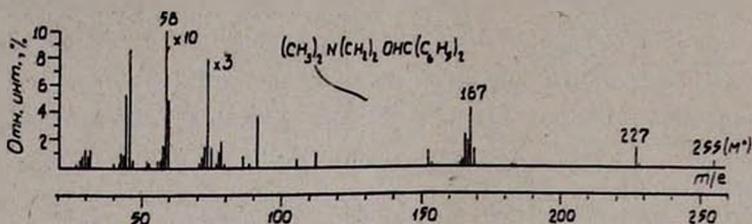


В масс-спектрах других эфиров диметиламиноэтанола ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$  и др.) или метилового эфира диэтиламиноэтанола пик иона  $\text{RO}=\text{CH}_2^+$  присут-





Кроме того, указанное основание образует пики ионов алкильного остатка ( $m/e=167$ ) и продуктов его дальнейшей фрагментации ( $m/e=152$ ) (рис. 3).



Րիս. 3.

Следовательно, по масс-спектрам можно отличить друг от друга и идентифицировать изомерные простые эфиры диалкиламиноспиртов.

### ԿԵՆՍԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

#### III. ԴԻԱԿԻԼԱՄԻԱՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱԶՈՒՄԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

##### Ց. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ Լ Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

##### Ա մ փ ո փ ու մ

Նկարահանված են  $\text{RO}(\text{CH}_2)_2\text{NR}'_2$  ընդհանուր ֆորմուլա ունեցող եթերների մասս-սպեկտրները  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7$ ,  $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ : Մասս-սպեկտրներն ստացված են MX-1303 մասս-սպեկտրաչափի օգնությամբ, միացություններն անմիջականորեն իոնական աղբյուր մտցնելու միջոցով, 50—75° և 45—50 էվ պայմաններում:

Այլիլ-, դիալիլամինալիլեթերները էլեկտրոնային հարվածի ազդեցության տակ առաջացնում են մոլեկուլային իոնի պիկ: Նշված եթերների մեր հայտնաբերած ֆրագմենտացիայի օրինաչափությունները հնարավորություն են տալիս մասս-սպեկտրների օգնությամբ իրարից տարբերելու և նույնականացնելու իզոմեր եթերները (օրինակ, պրոպիլդիմեթիլամինալեթիլեթերը մեթիլդիեթիլամինալեթիլեթերից և ն-պրոպիլդիեթիլամինալեթիլեթերը՝ իզոպրոպիլդիեթիլամինալեթիլեթերից):

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Լ. Մնձոյան, Ս. Ե. Ագաճյան, Բ. Դ. Գրիգորյան, Արմ. քիմ. ժ., 22, 779 (1969).
2. Ա. Լ. Մնձոյան, Ս. Ե. Ագաճյան, Բ. Դ. Գրիգորյան, Արմ. քիմ. ժ., 22, 883 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ  $ZnCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$  при 20°C

Г. Г. БАБАЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН, А. А. КАЗИНЯН и  
 Н. С. ВЛАСОВА

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 23 I 1970

В работе представлены результаты исследования системы  $ZnCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$  методами растворимости, измерения рН, удельной электропроводности, плотности. Полученные твердые фазы изучались термографическим, рентгенографическим, кристаллооптическим методами. Выяснено, что осаждаются мета- и дисиликаты цинка состава:  $ZnSiO_3 \cdot nH_2O$  и  $ZnSi_2O_5 \cdot mH_2O$ .

Рис. 5. Библ. ссылок 6.

В природе известны силикаты цинка, носящие название виллемит —  $Zn_2SiO_4$  и каламин —  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ .

В литературе имеются работы, посвященные лишь синтезу и изучению свойств люминоцентных составов [1].

Крешков и другие [2] разработали метод получения гидросиликатов ряда металлов, в том числе гидросиликата цинка в неводной среде, основанный на гидролитическом расщеплении продуктов взаимодействия гидросиликата натрия с ацетатами или сульфатами металлов. Есгуев [3] синтезировал силикаты цинка и установил, что они образуются при низкой температуре, атмосферном давлении и сильном разбавлении. Окунев и Диев [4] синтезировали силикат цинка состава  $Zn_2SiO_4$  для измерения некоторых термодинамических данных. Похомова, Саранча и другие [5] описывают способ приготовления цинксиликатного катализатора для синтеза винилацетата.

Экспериментальная часть

Исследование системы  $ZnCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$  проводилось методами физико-химического анализа: растворимости, определения рН, удельной электропроводности, плотности фильтратов и кажущихся объемов осадков. В качестве исходных продуктов служили  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  марки «ч.д.а.» и  $ZnCl_2$  марки «х.ч.». Методика эксперимента изложена в предыдущей работе [6].

Жидкие и твердые фазы системы подвергались анализу на содержание цинка и кремнезема. Цинк определялся трилонометрическим титрованием, кремнезем — солянокислым осаждением. Измерялись плотность, электропроводность и рН фильтрата.

Как видно из кривой растворимости (рис. 1), с изменением мольного отношения ( $n = SiO_3/Zn^{++}$ ) в исходном растворе происходит

образование труднорастворимых соединений. При  $n = 1$  осаждается метасиликат цинка ( $ZnSiO_3 \cdot nH_2O$ ) согласно реакции



при  $n = 2$  — дисиликат цинка ( $ZnSi_2O_5 \cdot nH_2O$ )

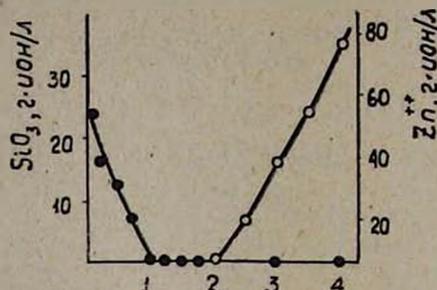
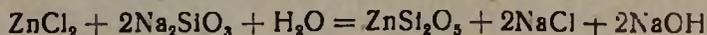


Рис. 1. Кривая растворимости системы  $ZnCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$ .

Изломы кривых зависимости pH и удельной электропроводности от  $n$  (рис. 2, 3,) подтверждают образование вышеназванных силикатов.

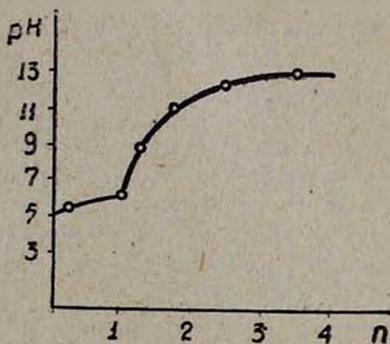


Рис. 2. Кривая зависимости pH от  $n$ .

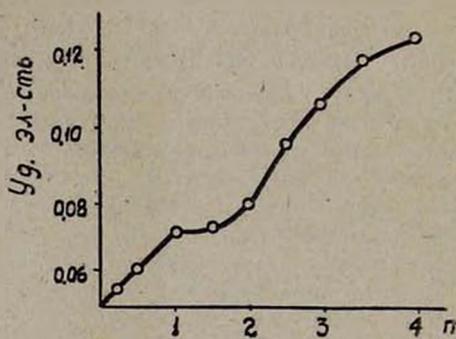


Рис. 3. Кривая зависимости удельной электропроводности от  $n$ .

Синтезированные силикаты цинка исследовались кристаллооптическим, рентгенографическим и термографическим методами. Согласно кристаллооптическим данным, метасиликат цинка имеет коэффициент преломления 1,555, а дисиликат—1,594. Рентгенографическое исследование показало, что синтезированные силикаты кристаллические.

Термограмма метасиликата цинка (рис. 4) имеет три эндотермических эффекта: при 60, 175 и 800°. Первые два эффекта связаны с удалением адсорбционной и кристаллической воды, третий—с плавлением. Термограмма дисиликата цинка имеет два эндотермических эффекта: при 50 и 142°, связанные с удалением воды, экзотермический при 740° со спеканием.

В ИК спектрах силикатов цинка, высушенных при разных температурах (рис. 5), наблюдаются широкая интенсивная полоса тетраэдрического иона  $SiO_4^-$  в области  $954-1000\text{ см}^{-1}$ , деформационные колебания гидроксильной группы в области  $1585, 1593\text{ см}^{-1}$  и валентные

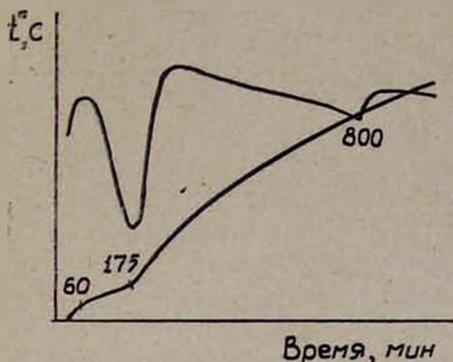


Рис. 4. Термограмма метасиликата цинка  $ZnSiO_3 \cdot mH_2O$ .

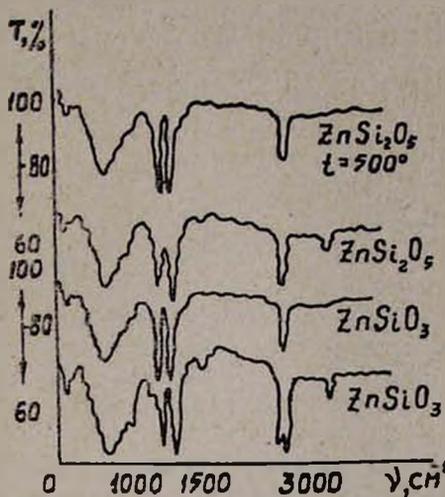


Рис. 5. ИК спектры силикатов цинка.

колебания  $OH(H_2O) - 3480-3488\text{ см}^{-1}$ . ИК спектры силикатов, высушенных при  $500^\circ$ , характеризуются только наличием сильной полосы поглощения тетраэдрического иона  $SiO_4^-$ . Полосы гидросиликата отсутствуют, что указывает на полное удаление воды.

$ZnCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$  ՍԻՍՏԵՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ  $20^\circ\text{C}$ -ՈՒՄ

Զ. Գ. ԲԱՐՍԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՍՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱԶԻՏԱՆ և Ե. Ս. ՎԼԱՍՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ֆիզիկա-քիմիական անալիզի մեթոդներով՝ լուծելիության, pH-ի և տեսակարար էլեկտրահաղորդականության որոշմամբ ուսումնասիրված է  $ZnCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$  սիստեմը:

Գարզված է, որ սկզբնական լուծույթներում  $SiO_3^{--}/Zn^{++}$  հարաբերության փոխազդմամբ տեղի է ունենում 2 միացությունների առաջացում՝  $SiO_3^{--}/Zn^{++} = 1$  դեպքում առաջանում է ցինկի մետասիլիկատ  $ZnSiO_3 \cdot mH_2O$ , իսկ  $SiO_3^{--}/Zn^{++} = 2$  դեպքում ցինկի երկսիլիկատ  $ZnSi_2O_5 \cdot mH_2O$ :

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США, 2,984,627.
2. А. П. Крешков, А. Н. Еликова, А. А. Загоровская, ЖОХ, 32, 12 (1962).
3. I. Esguevin, „Ann. Inst. nat. rech. Agron“, А, 11, № 5 (1960).
4. А. И. Окунев, Н. П. Диев, Тр. ин-та металлургии, Ур. филиал АН СССР, I (1957).
5. Л. С. Похолова, Е. Т. Саранча, М. Х. Демяненко, И. Л. Кирилов, В. Ф. Гогин, Я. Н. Малышка, Авт. свид. СССР, № 220957, 1964.
6. Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, Э. Б. Оганесян, ЖНХ, 7, 1952 (1969).

## ЭКСТРАКЦИЯ БРОМИДНОГО АЦИДОКОМПЛЕКСА РТУТИ(II) ТРИМЕТИЛТИОНИНОМ

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и Н. С. КАРИМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 VII 1970

Исследовано взаимодействие бромидного ацидокомплекса ртути(II) с основным красителем тиазинового ряда—триметилтионином. Определены оптимальные условия экстракции образующегося ионного ассоциата из бромистоводородной и сернистой сред. Соединение практически количественно извлекается однократной экстракцией бинарной смесью дихлорэтан-трихлорэтилен. Определены пределы подчиняемости основному закону фотометрии. Кажущиеся молярные коэффициенты светопоглощения равны:  $\bar{\epsilon} = 1,05 \cdot 10^5$  и  $10^5$ . Установлено отношение компонентов в экстрагируемых ионных ассоциатах. Изучено влияние сопутствующих и построенных ионов на избирательность экстракции тройного соединения ртути(II).

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Возможность экстрагирования ацидокомплексов двухвалентной ртути в виде тройного соединения с катионами основных красителей показана на ряде примеров.

Описаны экстракционно-фотометрические методы определения ртути(II) с применением красителей трифенилметанового ряда; малахитового зеленого [1, 2], метилового зеленого и кристаллического фиолетового [3], бриллиантового зеленого [4]. Для этой цели оказались вполне пригодными: основной краситель коантенового ряда роданин С [5] и краситель тиазинового ряда—метиленовый голубой [6].

Настоящая статья посвящена изучению оптимальных условий комплексообразования и экстракции бромидного ацидокомплекса ртути(II) с аналогом тетраметилтиоциана—триметилтионином (азур II—АЗ II).

### Экстракция бромидного ацидокомплекса ртути(II) с АЗ II из бромистоводородной водной фазы

Из довольно большого числа органических растворителей (а также их смесей), опробованных для извлечения образующегося тройного соединения, наиболее эффективной оказалась бинарная смесь дихлорэтан-трихлорэтилен в отношении 4:3 (рис. 1). Простая соль реагента почти не извлекается в органическую фазу ( $D_{\text{хол}}$  равна 0,05—0,075), а ионный ассоциат ацидокомплекса ртути(II) с АЗ II практически количественно переходит в органическую фазу однократной экстракцией, что было подтверждено методом повторной экстракции. Для соответствующих экстрактов комплекса и реагента характерна полоса поглощения в области спектра 655 нм (рис. 2, крив. 1). Последнее указывает на

взаимодействие бромидного аниона ртути(II) с катионом реагента с образованием ионного ассоциата.

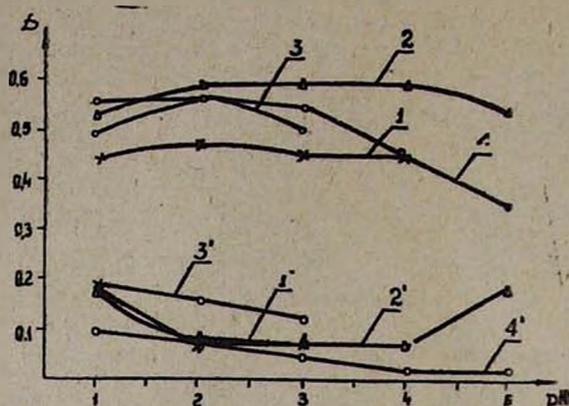


Рис. 1. Экстракция соединения ртути(II) с АЗ II из бромистоводородной среды различными экстрагентами ( $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$  М). (1, 2, 3, 4 — дифференциальные кривые): 1 — дихлорэтан—трихлорэтилен, 1:1; 2 — дихлорэтан—трихлорэтилен, 4:3; 3 — дихлорэтан—четырёххлористый углерод, 2:1; 4 — дихлорэтан—четырёххлористый углерод, 1:1. 1', 2', 3', 4' — соответствующие экстракты красителя.

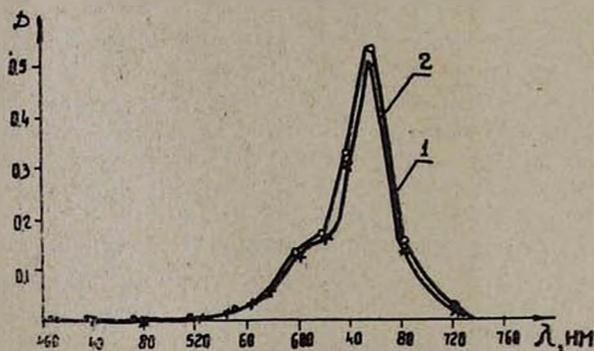


Рис. 2. Спектры поглощения экстрактов ассоциата ртути(II) с АЗ II. 1 — бромистоводородная среда; 2 — сернистая среда.

С целью установления оптимальных условий экстракции была изучена зависимость оптической плотности дихлорэтан-трихлорэтиленовых экстрактов соединения и простой соли красителя от кислотности водной фазы. За оптимальную была принята кислотность, при которой наблюдалась как максимальная разность в светопоглощении экстракта соединения и красителя, так и сравнительно низкое значение оптической плотности «холостого».

Установлено, что в интервале кислотности pH 2,0—4,0 образующееся тройное соединение практически полностью извлекается 10 мл вышеупомянутой бинарной смеси при отношении фаз 1:1 (рис. 3).

Максимальная оптическая плотность экстрактов достигается в растворах  $2 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-5}$  М по реагенту. При дальнейшем повышении концентрации реагента возрастает оптическая плотность экстрактов «холостых».

Четкая подчиняемость основному закону фотометрии в оптимальных для экстракции условиях наблюдается в интервале концентрации ртути 0,1—3,3 мкг  $Hg^{2+}$ /мл.

Определения проводились следующим образом: к 8 мл разбавленного раствора бромистоводородной кислоты с рН 2—4 добавляли соответствующее количество  $Hg^{2+}$ , 1 мл 0,01 %-ного раствора АЗ II и 10 мл экстрагирующей смеси (дихлорэтан-трихлорэтилен, 4:3). После однократной 1—1,5-минутной экстракции и разделения фаз органическую фазу фотометрировали при эффективной длине волны. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения экстракта тройного соединения ртути(II), рассчитанное на основании данных калибровочного графика, оказалось равным  $1,05 \cdot 10^5$ .

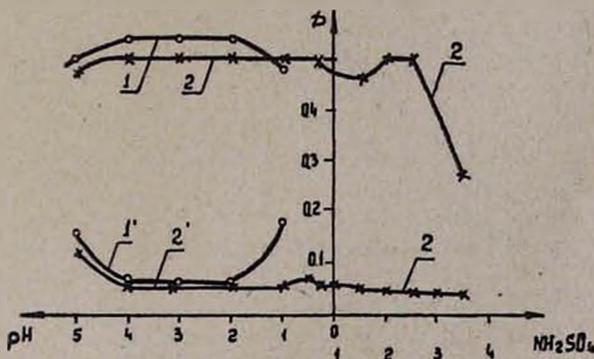


Рис. 3. Кривые светопоглощения экстрактов соединений ртути(II) с АЗ II в зависимости от кислотности водной фазы ( $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$  М). 1, 2 — дифференциальные кривые; 1', 2' — „холостой опыт“. x — сернистая; o — бромистоводородная среда.

Отношение компонентов в извлекаемом в органическую фазу соединении определяли различными спектрофотометрическими методами. Из изомольной диаграммы «состав—оптическая плотность» при эффективной длине волны ( $\lambda = 655$  нм) видно, что экстремальной точке соответствует отношение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ 1 : 1 (рис. 4а). Кривые зависимости  $\frac{1}{V \cdot R} = f\left(\frac{1}{m_D}\right)$ , построенные по опытным данным для значений  $n = 1, 2$  и представленные на рисунке 4б, показывают, что только  $n = 1$  удовлетворяет требованию прямолинейности.

Были использованы и результаты определения зависимости экстракции от концентрации красителя. Полученные данные были проанализи-

рованы методом, аналогичным методу сдвига равновесия. В логарифмических координатах зависимость образования исследуемых соединений от концентрации красителя носит линейный характер и тангенс угла наклона прямой близок к единице (рис. 4в).

Таким образом, тремя независимыми методами однозначно установлено, что отношение компонентов в экстрагируемом соединении равно 1:1.

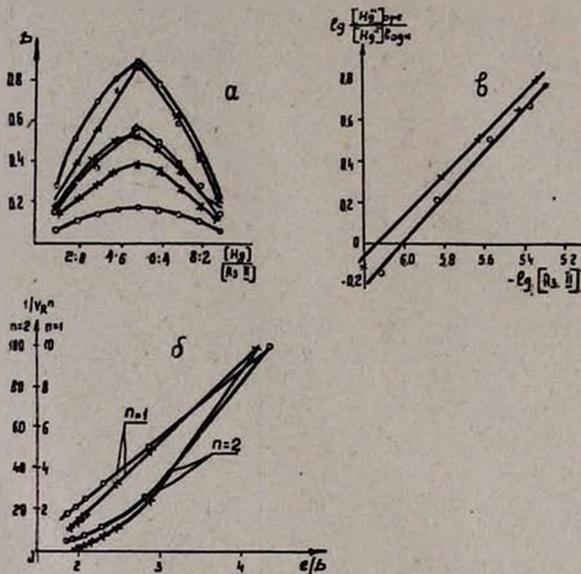


Рис. 4. Определение соотношения компонентов в соединении ртути (II) с АЗ II методами: а — изомольных серий; (суммарные концентрации:  $5 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М); б — прямой; в — сдвига равновесия. х — сернокислая; о — бромистоводородная среда.

#### Экстракция бромидного ацидокомплекса ртути(II) с АЗ II из сернокислой водной фазы

Согласно литературным данным [7], избирательность экстракции образующегося тройного соединения можно повысить, используя для подкисления водной фазы какую-либо кислородсодержащую кислоту ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ), а концентрацию аниона-адденда создавать нейтральной солью ( $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaF$  и т. д.). Этими соображениями и был продиктован выбор сернокислой среды.

Предварительными опытами была найдена оптимальная концентрация бромидов ( $5 \cdot 10^{-3}$  М). Как и в случае с бромистоводородной водной фазой, для извлечения соединения ртути(II) с АЗ II в органическую фазу была использована бинарная смесь дихлорэтан-трихлорэтилен 4:3 (рис. 5). Последняя позволила однократной экстракцией (при соотношении фаз 1:1 и 1,0—1,5-минутном встряхивании) практически полно-

стью извлечь тройное соединение. Спектр поглощения полученного экстракта приведен на рисунке 2 (кр. 2); влияние концентрации серной кислоты в водной фазе на оптическую плотность экстракта представлено на рисунке 3. (кр. 2). Согласно этим данным, оптимальной для экстракции из сернокислой среды кислотностью следует считать pH 4—0,5 и  $H_2SO_4$  и небольшой интервал 2,0—2,5 н  $H_2SO_4$ . Максимального и постоянного значения оптической плотности экстракта тройного соединения можно достичь в интервале концентрации реагента  $3,3 \cdot 10^{-5}$  —  $8,2 \cdot 10^{-5}$  М в водной фазе. Оптическая плотность экстрактов устойчива в течение 15—18 часов.

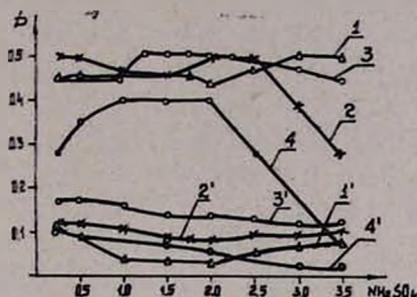


Рис. 5. Экстракция соединения ртути(II) из сернокислой среды различными экстрагентами ( $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$  М): 1 — дихлорэтан—трихлорэтилен, 1:1; 2 — дихлорэтан—трихлорэтилен, 4:3; 3 — дихлорэтан—трихлорэтилен, 3:2; 4 — хлороформ—трихлорэтилен, 3:1; 1', 2', 3', 4' — соответствующие экстракты красителя.

В найденных оптимальных условиях комплексообразования и экстракции проверяли подчиняемость исследуемых экстрактов закону Бера. С этой целью к 8 мл серной кислоты с pH 4—0,5 н  $H_2SO_4$  или 2,0—2,5 н  $H_2SO_4$  добавляли различные количества  $Hg^{2+}$ -иона, 0,5 мл 0,1 М раствора бромида калия, 1 мл 0,01% раствора АЗ II, 10 мл экстрагирующей смеси (дихлорэтан-трихлорэтилен 4:3) и проводили однократную экстракцию в течение 1,0—1,5 минут. Органическую фазу отделяли и фотометрировали в области спектра 655 нм.

Основной закон фотометрии соблюдается для концентрации ртути в водной фазе от 0,1 до 2,5 мкг  $Hg^{2+}$ /мл (при pH 4,0—1,0). При более высокой кислотности (0,2—0,5 н и 2,0—2,5 н  $H_2SO_4$ ) эти пределы несколько расширяются, а именно, 0,1—2,9  $Hg^{2+}$ /мл. Дополнительными экспериментами было показано, что более узкий интервал концентрации подчиняемости закону Бера при низкой кислотности (pH 4,0—1,0) объясняется некоторым снижением коэффициента распределения при концентрации ртути в водной фазе свыше 2,5 мкг  $Hg^{2+}$ /мл.

Среднее значение кажущегося мольного коэффициента светопоглощения, рассчитанное по данным калибровочного графика, равно  $1,0 \cdot 10^5$ .

Стехиометрическое отношение компонентов в извлекаемом ионном ассоциате с переходом от бромистоводородной среды к сернокислрой не изменяется. Последнее установлено тремя различными спектрофотометрическими методами (рис. 4).

Избирательность экстракции ассоциата бромидного комплекса ртути(II) с АЗ II была исследована как при извлечении его из бромистоводородной, так и из сернокислрой среды (см. табл.).

Таблица  
Избирательность экстракции бромидного ацидокомплекса ртути(II) из бромистоводородной и сернокислрой водной фаз.  $[Hg]^{2+} = 5 \cdot 10^{-6}$

И о н*	Сернокислрой среда	Бромистоводородная среда
	$\frac{[\text{ион}^*]}{[Hg^{2+}]}$	$\frac{[\text{ион}^*]}{[Hg^{2+}]}$
$Al^{3+}$	400000	300000
$Mg^{2+}$	5000000	4000000
$Mn^{2+}$	130000	130000
$Co^{2+}$	340000	250000
$Fe^{3+}$	13000	9000
$Ni^{2+}$	85000	85000
$Cd^{2+}$	12000	13000
$Zn^{2+}$	30000	30000
$Pb^{2+}$	—	3200
$Ca^{2+}$	—	40000
$AsO_4^{3-}$	37000	66
$NO_3^-$	3000	3000
$SO_4^{2-}$	—	7000000

Из приведенных в таблице данных следует, что экстракция тройного соединения ртути из сернокислрой водной фазы в присутствии бромида более избирательна. Этот вариант отличается и широким интервалом оптимальной кислотности. Поскольку чувствительность определения рассматриваемых двух вариантов почти равна, то предпочтение следует отдать экстракции из сернокислрой водной фазы, обладающей несомненными преимуществами.

На основании полученных данных разработан экстракционно-фотометрический метод определения микроколичеств ртути.

ՍՆՂԻԿԻ(II) ԲՐՈՄԻԴԱՏԻՆ ԱՑԻԴԱԿՆՈՄՊԼԵՔՍԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ  
ՏՐԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ն. Ս. ՔԱՐԻՄՅԱՆ

Ա մ փ ա փ ու մ

Ուսումնասիրված է սնդիկի(II) բրոմիդային ացիդակոմպլեքսի ռեակցիաների ալիինային շարքի հիմնային ներկ՝ տրիմեթիլթիոնինի հետ:

Որոշված են բյուրաչրածնական և ծծմբաթթվային միջավայրերում առաջացող իոնական ասոցիատի էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները: Միացությունը գործնականորեն քանակապես կորզվում է միանվագ էքստրակցիայով՝ դիքլորէթան-տրիքլորէթիլեն բինար խառնուրդներով: Որոշված են ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները: Լուսակլանման թվացող մոլային գործակիցները հավասար են  $1,05 \cdot 10^5$  և  $1,0 \cdot 10^5$ :

Հաստատված է բաղադրամասերի հարաբերությունն էքստրակցվող իոնական ասոցիատներում: Ուսումնասիրված է ուղեկցող և կողմնակի իոնների ազդեցությունը սնդիկի(II) եռակի կոմպլեքսի էքստրակցիայի ընտրողականության վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. П. Ананьевская, Тр. совещения работников вузов и завод. лаб. Юго-Востока СССР по физ.-хим. методам контроля производства, Изд. Рост. ун-та, 1959, стр. 303.
2. М. П. Ананьевская, Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 143, 3 (1963).
3. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева, Арм. хим. ж., 22, 551 (1969).
4. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, ДАН Арм. ССР, XLIX, № 5, 242 (1969).
5. Имаи Хирому [РЖХим 2Г86 (1969)], „Нихон кагаку дзасси, Nippon Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. sec.“, 1969, 90, № 3 A (15).
6. Н. Ганчев, Д. Атанасова, Докл. Болг. АН, 21, № 4, 359 (1968).
7. И. А. Блум, И. Т. Соловьян, Г. Н. Шебаклова, Зав. лаб., 27, № 8, 950 (1961).

СИНТЕЗ  $\alpha$ -АЛКИЛ- $\delta$ -[N-( $\beta$ -ОКСИЭТИЛАМИНО)]-  
 - $\gamma$ -ВАЛЕРОЛАКТОНОВ

Ж. Г. БОЯДЖЯН, С. В. АРАКЕЛЯН, А. А. АВЕТИСЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 V 1970

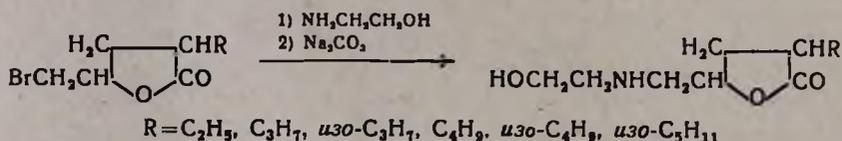
Взаимодействием  $\alpha$ -алкил- $\delta$ -бром- $\gamma$ -валеролактонов с моноэтиламино получены  $\alpha$ -алкил- $\delta$ -[N-( $\beta$ -оксиэтиламино)]- $\gamma$ -валеролактоны, идентифицированные в виде пикратов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами синтезированы  $\alpha$ -алкил- $\delta$ -амино- $\gamma$ -валеролактоны [1] гидролизом соответствующих фталимидных производных [2].

Настоящая работа является продолжением предыдущей и посвящена получению N-( $\beta$ -оксиэтил)производных  $\delta$ -амино- $\gamma$ -валеролактонов.

Для этой цели  $\alpha$ -алкил- $\delta$ -бром- $\gamma$ -валеролактоны подвергали взаимодействию с моноэтиламино с получением  $\alpha$ -алкил- $\delta$ -[N-( $\beta$ -оксиэтиламино)]- $\gamma$ -валеролактонов.



Получены пикраты некоторых  $\alpha$ -алкил- $\delta$ -[N-( $\beta$ -оксиэтиламино)]- $\gamma$ -валеролактонов и проведено их титрование на холоду и при нагревании.

Экспериментальная часть

0,09 моля  $\alpha$ -алкил- $\delta$ -бром- $\gamma$ -валеролактона нагревают до 80° и медленно прибавляют 0,09 моля моноэтиламина. Затем при той же температуре нагревают в течение 1 часа. К полученной вязкой массе прибавляют 0,045 моля соды [3] в 100 мл воды. Перемешивают и оставляют 20 минут при комнатной температуре. Воду выпаривают на водяной бане, остаток растворяют в абсолютном спирте и фильтруют. После выпаривания спирта остаток перегоняют.  $\alpha$ -Алкил- $\delta$ -[N-( $\beta$ -оксиэтиламино)]- $\gamma$ -валеролактоны хорошо растворимы в воде, спирте, не растворимы в эфире, бензоле, толуоле.

Данные о полученных соединениях приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	D <sub>20</sub> <sup>4</sup>	Анализ, %					
				C		H		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	93	140—142/3	1,4670	57,95	57,75	9,00	9,09	7,40	7,48
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	87	140—142/2	1,4675	59,95	59,70	9,61	9,45	6,70	6,96
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	91	143—146/3	1,4665	59,87	59,70	9,84	9,45	6,86	6,96
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	95	142—145/2	1,4660	61,70	61,39	9,60	9,76	6,83	6,51
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	88	143—145/2	1,4655	61,45	61,39	9,55	9,76	6,67	6,51
изо-C <sub>4</sub> H <sub>11</sub>	93	140—141/2	1,4660	62,67	62,88	10,23	10,03	6,08	6,11

Таблица 2

Титрование α-алкил-δ-[N-(β-оксиэтиламино)]-γ-валеролактонов 0,1 н NaOH

R	Молекулярная формула лактона	Титрование (фенол-фталеин) 0,1 н NaOH			Молекулярная формула пикрата	Т. пл., °С	Анализ, %	
		навеска, мг	при нагревании найдено, мл	вычислено, мл			N	
							найдено	вычислено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N	0,0781	4,25	4,17	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	149—153	13,60	13,46
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	0,0522	2,69	2,57	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	138—139	13,21	13,02
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N	0,0703	3,37	3,25	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	151—153	12,43	12,61
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N	0,0814	3,80	3,77	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	150—151	12,78	12,61

α-Ալկիլ-δ-[N-(β-օքսիէթիլամինո)]-γ-վալերոլակտոնների սինթեզ

Ճ. Գ. ԲՈՅՋՅԱՆ, Ս. Վ. ԱՐԱԿԵԼՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Դ. Տ. ԴԱՆԿՅԱՆ

### Ա մ փ ո ւ լ մ

α-Ալկիլ-δ-բրոմ-γ-վալերալակտոնները սեպկցիալի մեջ են մտնում մոնոէթանոլամինի (կոլամին) հետ և բարձր ելքերով առաջացնում α-ալկիլ-δ-[N-(β-օքսիէթիլամինա)]-γ-վալերալակտոններ: Վերջիններս բնութագրվել են պիրատների ձևով:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Ж. Г. Бояджян, Арм. хим. ж., 22, 322 (1969).
2. С. В. Аракелян, Ж. Г. Бояджян, М. С. Крамер, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 810 (1966).
3. Герм. пат. 301499 [Frdl, 13, 202 (1916—21)]; Англ. пат. 106081 [С. А., 11, 3042 (1917)]; Синт. орг. преп., сб. № 1, ИЛ, Москва, 1949, стр. 172.

## СИНТЕЗ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ 4,4-ДИКАРБЭТОКСИБУТАНАЛЕЙ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

О. А. САРКИСЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 V 1970

Конденсацией этиловых эфиров замещенных малоновых кислот с акролеином получены 4-замещенные 4,4-дикарбэтоксипутаналы, окисленные до соответствующих кислот. Последние превращены в диэтиловые эфиры  $\alpha$ -замещенных  $\alpha$ -карбэтоксиглutarовых кислот. Частичным и полным гидролизом 4-замещенных 4,4-дикарбэтоксимастных кислот получены моноэтиловые эфиры  $\alpha$ -замещенных глutarовых кислот и  $\alpha$ -замещенные  $\alpha$ -карбоксиглutarовые кислоты, соответственно. Декарбоксилацией последних получены  $\alpha$ -замещенные глutarовые кислоты.

Табл. 6, библиограф. ссылки 8.

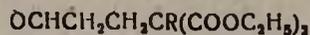
Продукты конденсации акролеина с замещенными малоновыми и циануксусными эфирами являются хорошими исходными веществами в органическом синтезе.

Конденсацией эфиров ацетамидо-, фталимидо-, сукцинилиамидо-, формамидомалоновых и циануксусных кислот с акролеином получены соответствующие 4,4-дикарбэтокси(циан-карбэтокси)бутаналы, которые гидрированием в присутствии никеля Ренея превращены в соответствующие спирты, а последние—в диамиды [1, 2]. Эти реакции конденсации проводятся в присутствии этилата натрия [3, 4] или трибутил-ламина [5]. Образующиеся 4,4-замещенные бутаналы использовались в синтезе замещенных пимелиновых кислот [6], оксализина [7] и лизина [8].

В настоящей работе описывается синтез 4-алкил-4,4-дикарбэтоксипутаналей конденсацией диэтиловых эфиров алкилмалоновых кислот с акролеином и их некоторые превращения. Разработаны оптимальные условия конденсации, обеспечивающие максимальные выходы (60—70%) аддуктов I—VIII: мольные соотношения реагентов акролеин: малоновый эфир 1:1,1, спиртовой раствор, присутствие 0,022 моля этилата натрия и 0,8 г гидрохинона, температура 25—35°.

Окисление 4-алкил-4,4-дикарбэтоксипутаналей 32—35%-ной перекисью водорода в среде муравьиной кислоты приводит к получению соответствующих кислот IX—XVI с 90—96% выходами. В результате частичного и полного гидролиза последних водным раствором едкого натра получены моноэтиловые эфиры  $\alpha$ -алкилглutarовых кислот (XVII—XXIV) и  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -карбоксиглutarовые кислоты (XXV—XXXII) с выходами 70—85 и 90—93%, соответственно. Декарбоксилацией последних получены  $\alpha$ -алкилглutarовые кислоты (XXXIII—XL) с выходами 82,8—96,8%. Этерификацией IX—XVI получены диэтиловые эфиры  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -карбэтоксиглutarовых кислот (XLI—XLVIII):

Таблица 1

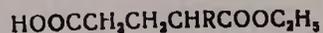


R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Молекулярная формула	Анализ, %				Т. пл., °C 2,4-ДФГ
					найдено	вычислено		С		Н		
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> *	69,9	103—104/1	1,4400	1,0551	60,93	60,93	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	58,86	59,01	8,12	8,19	96—97
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	64,0	110—112/1	1,4430	1,0400	65,74	65,55	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	60,40	60,46	8,40	8,52	112
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	68,5	108—109/1,5	1,4440	1,0456	65,50	65,55	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	60,38	60,46	8,55	8,52	106
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70	139—142/3	1,4450	1,0326	70,11	70,17	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	61,70	61,76	8,80	8,82	101
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70,8	120—121/2	1,4452	1,0322	70,15	70,17	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	61,59	61,76	8,78	8,82	113
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	67,3	126—128/2	1,4450	1,0203	74,60	74,79	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub>	62,84	62,93	8,40	8,39	88
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	64,7	119—120/1	1,4455	1,0200	74,69	74,79	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub>	62,78	62,93	8,28	8,39	96
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	59,2	174—175/2,5	1,5000	1,1060	80,65	80,42	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	66,52	66,66	7,25	7,19	126

\*  $n_D^{20}$  1.4390; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 100—101° [4].



Таблица 3



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Молекулярная формула	Анализ, %				Эквивалент (обратное титрование)	
					найдено	вычислено		С		Н		найдено	вычислено
								найдено	вычислено	найдено	вычислено		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77,5	128—129/1	1,4380	1,0590	46,60	46,95	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	57,30	57,44	8,70	8,51	187,8	188
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	76	137—138/1	1,4410	1,0359	51,49	51,57	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	59,30	59,40	8,80	8,91	201,9	202
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	132—133,1	1,4420	1,0358	51,60	51,57	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	59,34	59,40	8,78	8,91	201,7	202
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	74	160—162/2	1,4435	1,0220	56,08	56,19	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	61,00	61,11	9,10	9,25	202	202
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75,8	142—143/1	1,4438	1,0230	56,06	56,19	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	61,03	61,11	9,00	9,25	201,8	202
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	79,8	152—153/1	1,4440	1,0061	60,72	60,80	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	62,45	62,60	9,40	9,54	229,9	330
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	78	144—145/1	1,4450	1,0084	60,70	60,80	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	62,40	62,60	9,35	9,54	229,8	230
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	87,3	167—168/1	1,5090	1,1100	66,34	66,44	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	60,60	60,72	7,00	7,20	249,8	230

Моноэтиловые эфиры  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -карбэтоксиглутаровых кислот (IX—XVI, табл. 2). К смеси 0,05 моля 4-алкил-4,4-дикарбэтоксиглутаровой кислоты и 70 мл 85%-ной муравьиной кислоты при перемешивании прикапывают 7,6 мл (0,09 моля) 35%-ной перекиси водорода, растворенной в 15 мл муравьиной кислоты. Смесь нагревают 5—6 часов при температуре 50—55°, затем под низким давлением (20—30 мм) отгоняют муравьиную кислоту, а остаток перегоняют в вакууме. Полученные продукты через некоторое время кристаллизуются.

Таблица 4

HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CR(COOH) <sub>2</sub>							
R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
				С		Н	
				найдено	расчислено	найдено	расчислено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92	155	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub>	46,94	47,06	6,00	5,88
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	93	159	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	49,45	49,54	6,35	6,42
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	91,2	165	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	49,40	49,54	6,30	6,42
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	90	160	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	51,60	51,72	7,00	6,9
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	88,6	170	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	51,63	51,72	7,02	6,9
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	92,4	162	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	53,55	53,66	7,40	7,31
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	91	166	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	53,50	53,66	7,38	7,31
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	90,8	195	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	58,56	58,64	5,09	5,28

Моноэтиловые эфиры  $\alpha$ -алкилглутаровых кислот (XVII—XXIV, табл. 3). Смесь 0,1 моля IX—XVI, 8,4 г (0,21 моля) едкого натра и 34 мл воды перемешивают при комнатной температуре в течение 10—12 часов, затем нагревают около 1 часа, после охлаждения экстрагируют эфиром, водный раствор подкисляют соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют и перегоняют в вакууме.

$\alpha$ -Алкил- $\alpha$ -карбэтоксиглутаровые кислоты (XXV—XXXII, табл. 4) и  $\alpha$ -алкилглутаровые кислоты (XXXIII—XL, табл. 5). Смесь 0,1 моля моноэтилового эфира  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -карбэтоксиглутаровой кислоты, 0,35 моля едкого натра и 20 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане 4—5 часов. По охлаждении образующуюся твердую массу растворяют в воде и экстрагируют эфиром. Водный раствор подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой и высушивают сернокислым магнием. После отгонки растворителя остаток кристаллизуется: перекристаллизовывают из петролейного эфира и получают  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -карбэтоксиглутаровые кислоты.

Диэтиловые эфиры  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -карбэтоксиглутаровых кислот (XLI—XLVIII, табл. 6). Смесь 0,17 моля моноэтилового эфира  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -карбэтоксиглутаровой кислоты, 100 мл абсолютного этилового спирта и 1 мл

концентрированной серной кислоты кипятят 8—10 часов, отгоняют большую часть спирта, а остаток по охлаждению вливают в 200 мл воды. Маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают раствором соды и водой, высушивают хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

Таблица 5

НООССН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СНRCООН

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Молекулярная формула	Анализ, %				Т. пл. по лит. данным
						С		Н		
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91,2	163—164/1	59	1,4530	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	52,40	52,50	7,38	7,50	58—60 [9]
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90	171—172/1	70	1,4535	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	55,00	55,17	8,05	8,16	69,5—70,5 [9]
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	86,8	165—166,1	93—94	1,4537	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	55,05	55,17	8,00	8,16	94—95 [10]
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	92,6	188/2	40—41	1,4525	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	57,30	57,44	8,45	8,51	40 [9]
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	93,4	184—185/2	47—48	1,4530	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	57,38	57,44	8,40	8,51	48
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	92,7	180—182/1	35—36	1,4538	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	59,28	59,40	8,78	8,91	—
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	91,4	174—175/1	62—63	1,4540	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	59,25	59,40	8,75	8,91	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> СН <sub>2</sub>	82,8	212—215/1	78—79	—	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	84,75	84,86	6,20	6,35	77—78 [9]

Таблица 6

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>OOCCH<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СR(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Молекулярная формула	Анализ, %			
					найдено	вычислено		С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	93,6	124—125/0,5	1,4370	1,0530	71,65	71,81	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	58,15	58,33	8,19	8,33
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	94,3	133—135/1	1,4380	1,0340	76,41	76,43	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	59,42	59,51	8,50	8,60
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	93,8	123—125/0,5	1,4385	1,0403	76,28	76,43	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	59,38	59,51	8,48	8,60
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	96,2	149—150/1	1,4400	1,0304	80,83	81,05	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	60,58	60,78	8,74	8,88
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	95,7	144—146/1	1,4400	0,0260	81,17	81,05	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	60,60	60,78	8,80	8,88
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	95,7	155—157/1	1,4405	1,0179	85,52	85,66	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	61,95	61,81	9,22	9,09
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	93,9	136—137/0,5	1,4400	1,0160	85,60	85,66	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	61,90	61,81	9,25	9,09
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> СН <sub>2</sub>	92,8	184—186/1	1,4945	1,1200	91,04	91,30	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	65,00	65,14	7,30	7,43

4-ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ 4,4—ԴԻԿԱՐՔԷԹՈՔՍԻՐՈՒՏԱՆԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ  
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Օ. Զ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Տեղակաված մալոնաթթվի էսթերների և ալրոլիինի կոնդենսմամբ ստացված են 4-տեղակաված 4,4-դիկարբէթօքսիբուտանալներ, որոնք օքսիդացված են համապատասխան թթուների, իսկ վերջիններս փոխարկված են  $\alpha$ -տեղակաված  $\alpha$ -կարբէթօքսիզուտարաթթուների էթիլէսթերների: 4-Տեղակաված 4,4-դիկարբէթօքսիկարագաթթուների մասնակի և լրիվ հիդրոլիզով ստացված են  $\alpha$ -տեղակաված գլուտարաթթուների մոնոէսթերներ և  $\alpha$ -տեղակաված  $\alpha$ -կարբօքսիզուտարաթթուներ, իսկ վերջինների ապակարբօքսիլմամբ՝  $\alpha$ -տեղակաված գլուտարաթթուներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. A. Moe, D. T. Warner, J. Am. Chem. Soc., 70, 2773 (1948).
2. Пат. США. 2,523,746 (1950) [С. А. 45, 5719 (1951)].
3. Пат. США. 2,523,743 (1950) [С. А. 45, 5718 (1951)].
4. D. T. Warner, O. A. Moe, J. Am. Chem. Soc., 70, 3470 (1948).
5. Пат. США. 2,540,053 (1951) [С. А. 45, 5720, (1951)].
6. Пат. США. 2,506,050 (1950) [С. А. 44, 8946 (1950)].
7. G. V. Zyl, E. E. Tamelen, G. D. Zuldema, J. Am. Chem. Soc., 73, 1765 (1951).
8. Пат. США. 2,523,745 (1950) [С. А. 45, 5718 (1951)].
9. M. F. Ansell, D. H. Nev, J. Chem. Soc., 1950, 1683.
10. Словарь орг. соединений, ИЛ, Москва, 1949, 2, 454.

ПРОИЗВОДНЫЕ ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ  
 КИСЛОТ

XXXIV. N-МЕТИЛ- $\alpha$ -(*n*-АЛКОКСИФЕНИЛ)СУКЦИНИМИДЫ

С. А. АВETИСЯН и О. Л. МНДЖОЯН

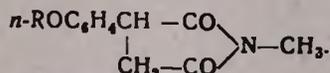
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 26 III 1970

Осуществлен синтез N-метил- $\alpha$ -(*n*-алкоксифенил)сукцинимидов. Обнаружено снижение противосудорожной активности при N-метилировании *n*-алкоксифенилсукцинимидов.

Табл. 5, библиограф. ссылок 8.

В настоящем сообщении описаны результаты синтеза ряда N-метил- $\alpha$ -(*n*-алкоксифенил)сукцинимидов следующего строения:



Работа является продолжением ранее опубликованных исследований [1, 2] и имеет целью изучение влияния N-метилирования на противосудорожную активность *n*-алкоксифенилсукцинимидов, поскольку имеются указания о том, что N-метилирование фенилсукцинимидов [3] и других замещенных сукцинимидов [4] приводит к повышению этой активности.

Синтез этих соединений осуществлен по ранее описанному способу [2]—циклизацией N-метиламидокислот нагреванием, а синтез исходных продуктов—*n*-алкоксифенилантарных кислот—по описанной ранее схеме.

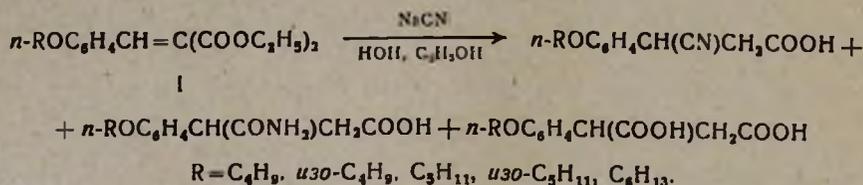
В отличие от предыдущей работы конденсация альдегидов с малоновым эфиром проводилась по методу Копа [5] с азеотропным удалением воды. При перекристаллизации из гексана установлена сравнительно трудная растворимость соединений с нечетным числом углеродных атомов в алкоксильной группе; поэтому их перекристаллизация осуществлялась из смеси бензол—петролейный эфир.

В связи с изменением пара заместителя продолжалось изучение реакции присоединения цианистого водорода к двойной связи *n*-алкоксибензилиденмалонатов и  $\alpha$ -циан- $\beta$ -*n*-алкоксифенилакрилатов.

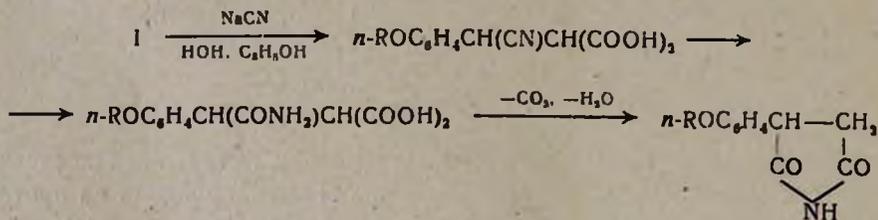
При присоединении цианистого водорода к *n*-алкоксибензилиденмалонатам получалась смесь, содержащая  $\beta$ -циан- $\beta$ -*n*-алкоксифенилпро-

пионовую, *n*-алкоксифенилсукцинамую и *n*-алкоксифенилъянтарную кислоты. В зависимости от длины цепи соотношение этих веществ менялось. Так, например, в случае метокси-, этокси- и пропоксирадикалов преимущественно образовывались соответствующие кристаллические β-циан-β-*n*-алкоксифенилпропионовые кислоты.

С увеличением алкильного радикала количество сопутствующих компонентов увеличивалось, полученные смеси кристаллизовались с трудом. Так как в условиях перекристаллизации происходил переход к амидокислотам, или замещенным янтарным кислотам, затруднялось выделение хроматографически чистых нитрилокислот (см. табл. 2).



Реакция сопровождалась образованием также α-карбоксии-β-циан-β-*n*-алкоксифенилпропионовой, α-карбоксии-β-*n*-алкоксифенилсукцинамовой кислот и *n*-алкоксифенилсукцинимидов.

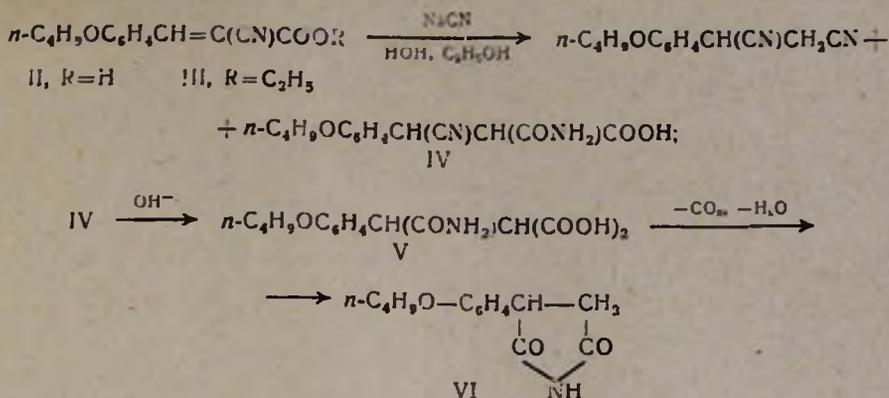


В случае *n*-бутоксипроизводного α-карбоксии-β-*n*-бутоксифенилсукцинамовая кислота образуется в значительном количестве в смеси с *n*-бутоксифенилсукцинимидом и *n*-бутоксифенилакриловой кислотой. После нагревания получается смесь *n*-бутоксифенилсукцинимидов и *n*-бутоксифенилакриловой кислоты.

При присоединении цианистого водорода к этиловому эфиру α-циан-β-*n*-бутоксифенилакриловой кислоты [6], кроме этилового эфира α,β-дициан-β-*n*-бутоксифенилпропионовой кислоты, образуются также продукты вторичных реакций: омыления эфиров, гидролиза циангруппы до амида и кислоты.

При хроматографическом анализе продукт реакции проявляется в четырех точках.

После 6-часового кипячения реакционной смеси основными продуктами выделенными и охарактеризованными являются динитрил *n*-бутоксифенилъянтарной кислоты и α-карбоксии-β-циан-β-*n*-бутоксифенилпропионамид. Эта кислота подвергалась щелочному гидролизу в α-карбоксии-β-*n*-бутоксифенилсукцинамую кислоту, которая при нагревании подвергалась декарбоксилированию и циклизации с образованием *n*-бутоксифенилсукцинимидов.



После 20-минутного нагревания реакционной смеси и последующего гидролиза концентрированной соляной кислотой с 70% выходом образуется *n*-бутоксифенилъянтарная кислота.

Ангидриды замещенных янтарных кислот были получены взаимодействием уксусного ангидрида и соответствующих кислот [2]. С применением смеси хлороформ—петролейный эфир удалось выделить кристаллические ангидриды (см. табл. 3).

Взаимодействие ангидридов с метиламином проводилось в среде этилацетата при комнатной температуре. После перекристаллизации амидокислоты подвергались циклизации нагреванием. В реакционной среде во всех случаях оставалось некоторое количество свободной амидокислоты, обнаруженной при хроматографическом анализе. Для полной очистки сукцинимиды подвергались двукратной перекристаллизации из разбавленного этилового спирта.

Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблицах 1—5\*.

По данным фармакологических испытаний, все полученные *N*-метил- $\alpha$ -(*n*-алкоксифенил)сукцинимиды обладают противосудорожным действием, однако их активность ниже, чем у *n*-алкоксифенилсукцинимидов в случае электрошока и судорог, вызванных коразолом и стрихнином. Следовательно, если *N*-метилирование фенолсукцинимидов приводит к повышению противосудорожной активности, то *N*-метилирование *n*-алкоксисукцинимидов—к ее снижению.

### Экспериментальная часть

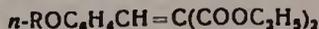
#### Диэтиловые эфиры *n*-алкоксибензилиденмалоновых кислот (I).

Смесь 0,12 моля *n*-алкоксибензальдегида, 0,12 моля диэтилового эфира малоновой кислоты, 0,4 г пиперидина, 1,3 г ледяной уксусной кислоты и 40 мл абсолютного бензола кипятится 6 часов в колбе с водоотделителем. После добавления 50 мл воды продукт реакции экстраги-

\* Элементарный анализ полученных соединений проведен Тонакэя и Какосян.

ровался эфиром, высушивался сульфатом натрия, эфир и бензол отгонялись, остаток перегонялся в вакууме (табл. 1).

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	R <sub>f</sub> *
CH <sub>3</sub>	78	175—176/1	42**	0,50
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87	184—186/1	48	0,39
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	54	171—172/1	38,5	0,41
<i>изо</i> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	84	195—196/2	64	0,40
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80	196—197/1	39,5	0,42
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	88	200—210/1	—	0,44
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	66	200—201/1	—	0,45
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	80	205—206/2	—	0,46

\* По литературным данным [8], т. пл. 38°.

\*\* Окись алюминия, бензол.

*α*-Циан-β-*n*-бутоксифенилакриловая кислота (II). При взаимодействии 96,5 г (0,54 моля) *n*-бутоксифенальдегида и натриевой соли циануксусной кислоты, полученной из 142 г монохлоруксусной кислоты, 74,2 г углекислого натрия, 126 мл воды и 73,5 г цианистого натрия получалось по ранее описанному методу [6] 84,5 г (67%) *α*-циан-β-*n*-бутоксифенилакриловой кислоты с т. пл. 150°. Найдено %: С 68,72; Н 6,23; N 5,58. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено %: С 68,57; Н 6,12; N 5,71.

*Этиловый эфир α-циан-β-*n*-бутоксифенилакриловой кислоты (III).*

Смесь 10 г (0,04 моля) II и 25 мл абсолютного спирта, содержащего 0,8 г сухого хлористого водорода, кипятилась в течение 4,5 часов. При стоянии при комнатной температуре в течение 12 часов из раствора выпадали кристаллы, которые отфильтровывались, промывались спиртом и высушивались. Получилось 9 г (81%) этилового эфира *α*-циан-β-*n*-бутоксифенилакриловой кислоты с т. пл. 64°. При хроматографировании на окиси алюминия активности II в подвижной фазе бензола R<sub>f</sub>=0,5. Найдено %: С 70,51; Н 7,07; N 5,27. C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено %: С 70,32; Н 6,95; N 5,12.

*Присоединение цианистого водорода к двойной связи.*

А) *Диэтиловых эфиров *n*-алкоксибензилиденмалоновых кислот.*

При хроматографировании в тонком слое смешанные пробы реакционных продуктов и тех же продуктов, полученных отдельно, проявляются в одних и тех же точках.

Смесь 0,013 моля I в 10 мл абсолютного спирта и 0,026 моля цианистого натрия в 10 мл воды кипятилась 6 часов. Спирт отгонялся. После добавления 20 мл воды и экстракции эфиром водный раствор очищался активированным углем и подкислялся разбавленной соляной кислотой.

Таблица 2

R, продуктов присоединения HCN к  $\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 

R	$\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CHCOOH}$   $\text{CH}_2\text{COOH}$		$\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CHCONH}_2$   $\text{CH}_2\text{COOH}$		$\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CHCN}$   $\text{CH}_2\text{COOH}$		$\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$		$\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CHCN}$   $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
	$\text{CH}_3$	0,06;	0,04	0,18;	0,27	0,30;	0,40	—	—	0,90;
$\text{C}_2\text{H}_5$	—	—	—	—	0,33;	0,47	—	—	—	—
$\text{C}_3\text{H}_7$	0,12;	0,25	—	—	0,33;	0,51	—	—	—	—
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	0,12;	0,25	0,18;	0,30	0,33;	0,52	—	—	0,95;	0,91
$\text{C}_4\text{H}_9$	0,13;	0,20	0,24;	0,44	0,44;	0,58	—	—	0,62;	0,70
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	0,06;	0,20	0,21;	0,40	0,36;	0,55	0,42;	0,70	—	—
$\text{C}_5\text{H}_{11}$	0,13;	0,19	0,20;	0,21	0,36;	0,63	—	—	—	—
<i>изо</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}$	0,11;	0,25	0,22;	0,19	0,34;	0,70	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_{13}$	0,13;	0,20	0,20;	0,18	0,35;	0,63	—	—	—	—

а) Бутанол : аммиак (35 : 15), проявитель — бромрезолпурпур.

б) Фенол : ксилол: 85%-ная мурав. кислота (12 : 28 : 4), проявитель — бромфеноловый синий.

В случае *n*-метокси-, этокси-, пропоксипроизводных выделившиеся маслообразные вещества при растирании закристаллизовались. Перекристаллизация их осуществлялась в растворе бензол-петроленийый эфир. Выходы от 72 до 85%. Продукты реакции остальных *n*-алкоксисбензилиденмалонатов выделить в кристаллическом виде не удалось (табл. 2).

Таблица 3

$$p\text{-ROC}_6\text{H}_4\text{CH} \begin{array}{l} \text{—CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—CO} \end{array} \text{O}$$

R	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм
CH <sub>3</sub>	91*	190/1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	113	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	98	—
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	61—63	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	91—92	—
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	95	187/0,5
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	65	—
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	60—61	—
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	—	216,0,5
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	—	—
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	213/0,5

\* По литературным данным [7].  
т. пл. 90,5°.

б)  $R_f = 0,91$  (см. табл. 2). Найдено %: С 72,88; Н 7,50; N 12,09. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: С 73,68; Н 7,01; N 12,28.

В маточнике оставался этиловый эфир  $\alpha,\beta$ -дициан- $\beta$ -*n*-бутоксифенилпропионовой кислоты. После подкисления водного слоя соляной кислотой выделялось маслообразное вещество, которое экстрагировалось эфиром, высушивалось сульфатом натрия, эфир отгонялся. Данные хроматографии: после подкисления водного раствора а)  $R_f = 0,17$ ,  $R_{f_2} = 0,48$ ,  $R_{f_3} = 0,32$ , б)  $R_f = 0,27$ ,  $R_{f_2} = 0,35$ .

При комнатной температуре в течение 48 часов вещество закристаллизовалось. После перекристаллизации из бензола получилось 5,2 г вещества (IV) с т. пл. 128°.

$\alpha$ -Карбокси- $\beta$ -*n*-бутоксифенилсукцинамовая кислота (V). Смесь 2 г (0,006 моля) IV в 10 мл 96%-ного этанола и 0,72 г (0,018 моля) едкого натра в 10 мл воды кипятилась 6 часов, спирт отгонялся при уменьшенном давлении, остаток растворялся в воде, отфильтровывался с активированным углем и подкислялся соляной кислотой. Из раствора выпадало 1,7 г вещества с т. пл. 127—130°. Найдено %: С 58,82; Н 6,30; N 3,96. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено %: С 58,44; Н 5,84; N 4,59. Данные хроматографии: а) исходный продукт  $R_f = 0,22$ ; полученное вещество  $R_f = 0,11$ .

Б) Этилового эфира  $\alpha$ -циан- $\beta$ -*n*-бутоксифенилакриловой кислоты. Смесь 12,5 г (0,045 моля) III в 15 мл этанола, 4,41 г (0,09 моля) цианистого натрия в 10 мл воды нагревалась на кипящей водяной бане 2 минуты. После отгонки спирта к остатку приливалось 50 мл воды. Хроматография: продукт присоединения а)  $R_{f_1} = 0,17$ ,  $R_{f_2} = 0,48$ ,  $R_{f_3} = 0,91$ ; б)  $R_{f_1} = 0,27$ ,  $R_{f_2} = 0,35$ ,  $R_{f_3} = 0,91$ .

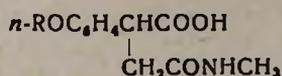
Смесь экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт высушивался сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Вещество перекристаллизовалось из спирта. Получилось 3,5 г (34,8%) вещества с т. пл. 52°, представляющего собой хроматографически чистый динитрил *n*-бутоксифенилантарной кислоты. Данные хроматографии: а)  $R_f = 0,91$ ,

*n*-Бутоксифенилсукцинимид. 1,5 г V нагревалось в течение 20 минут при 210°. Затвердевшая при охлаждении масса перекристаллизовалась из 50%-ного этанола. Получилось 0,7 г *n*-бутоксифенилсукцинимиды VI с т. пл. 102° [2]. Данные хроматографии: а)  $R_f = 0,71$ ; фильтрат  $R_{f_1} = 0,43$ ;  $R_{f_2} = 0,71$ ; амидокислота  $R_f = 0,43$ .

*n*-Бутоксифенил-антарная кислота. Смесь 3,7 г (0,014 моля) III в 20 мл этилового спирта, 1,5 г (0,028 моля) цианистого натрия в 10 мл воды нагревалась при 65—75° в течение 20 минут, затем добавлялось 50 мл концентрированной соляной кислоты и кипятилось в течение 18 часов. После охлаждения выпадало 3 г (70%) кристаллов *n*-бутоксифенил-антарной кислоты с т. пл. 168°, а)  $R_f = 0,13$  [2].

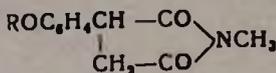
*N*-Метил-*n*-алкоксифенилсукцинамовые кислоты. К 0,024 моля ангидрида *n*-алкоксифенил-антарной кислоты в 50 мл абсолютного этилацетата добавлялся насыщенный метиламином раствор этилацетата до щелочной реакции. Смесь оставлялась при комнатной температуре 2—3 часа. Отделившееся маслообразное вещество (после декантации растворителя) растворялось в воде, очищалось активированным углем и подкислялось соляной кислотой. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывались из смеси бензол—петролейный эфир (табл. 4).

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %						$R_f$	
				С		Н		N		силикатель, а	силикатель, б
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
CH <sub>3</sub>	70	148	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>	60,75	60,63	6,37	6,70	5,90	5,15	0,17	0,50
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75	138	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	62,10	61,90	6,80	7,20	5,57	5,31	0,17	0,50
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	69	141	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	63,37	63,53	7,21	7,66	5,28	5,07	0,22	0,51
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	86	142	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	63,37	63,44	7,21	7,28	5,28	4,91	0,20	0,51
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	82	100	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	64,49	63,98	7,50	8,05	5,01	5,13	0,19	0,52
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70	132	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	64,49	64,59	7,50	7,64	5,01	5,90	0,19	0,52
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	83	97	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	65,56	65,60	7,90	7,58	4,70	4,92	0,22	0,53
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	88	93	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NH <sub>4</sub>	65,56	65,41	7,90	7,51	4,70	5,09	0,22	0,53
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	72	107	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	66,40	66,19	8,10	8,05	4,50	4,04	0,23	0,54
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	74	124	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	67,25	66,67	8,47	8,72	4,35	5,05	0,22	0,54
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	69	113	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub>	68,02	58,51	8,71	8,03	4,17	4,09	0,25	0,54

*N*-Метил-*n*-алкоксифенилсукцинимиды. 0,02 моля *N*-метил-*n*-алкоксифенилсукцинамовой кислоты нагревалось при 200° в течение часа. Полученная стекловидная масса перекристаллизовывалась из 50%-ного этанола (табл. 5).



R,	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R <sub>1</sub> на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> активности II, бензол: хлороформ 4:1
				С		Н		N		
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH <sub>3</sub>	71	118	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	65,71	65,47	5,95	5,54	6,38	6,41	0,14
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74	138	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	66,95	67,04	6,43	6,45	6,0	6,28	0,14
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	114	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	68,01	67,98	6,90	6,57	5,66	5,77	0,14
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	62	45	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	68,01	67,90	6,90	6,80	5,66	5,81	0,17
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60	94	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	68,96	69,40	7,27	7,80	5,36	5,10	0,20
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	95	115	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	68,96	68,56	7,27	7,32	5,36	5,14	0,19
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	79	113	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	69,63	69,76	7,67	7,46	5,08	4,87	0,20
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	60	85	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	69,63	69,80	7,67	7,61	5,08	5,42	0,20
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	69	91	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	70,59	71,01	7,95	7,61	4,80	4,69	0,22
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	66	94	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	71,28	70,95	8,25	8,11	4,62	5,03	0,23
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	90	80	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	71,89	70,92	8,57	7,96	4,41	4,65	0,23

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿՂԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXIV. ՄԻ ՔԱՆԻ N-ՄԵԹԻԼ-α-(պ-ԱԼԿՕՔՍԻՐԵՆԶԻԼ)ՍՈՒԿՑԻՆԻՄԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Հ. Լ. ՄՆԶՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

N-Մեթիլ-պ-ալկոքսիֆենիլսուկցինիմիդներն ստացել ենք համապատասխան N-մեթիլսուկցինամաթթուների ցիկլիզացիայով, ճախչինում նկարագրված համապատասխան երկհիմն թթուների անհիդրիդների և մեթիլամինի փոխազդմամբ:

Ստացված միացությունների ֆարմակոլոգիական հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ α-(պ-ալկոքսիֆենիլ)սուկցինիմիդների N-մեթիլումն իջեցնում է նրանց հակացնցումային ազդեցությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Н. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 722 (1966).
2. С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 23, 354 (1970).
3. R. Vossen, Dtsch. Med. Wochensch., 83, 29, 1227 (1958).
4. T. C. Butler, J. Am. Pharm. Assoc., 44, 367 (1955).

ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-НИТРО-4-ОКСИ- и  
3-НИТРО-4-МЕТОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДОВ

## IV. СИНТЕЗ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Г. Т. ЕСАЯН, А. А. БАБАЯН и Р. М. ХАЧАТРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 28 I 1970

Синтезированы потенциальные гербициды—3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензиловые эфиры некоторых карбоновых кислот конденсацией соли кислоты с хлоридом или этерификацией кислоты соответствующим спиртом. Показано, что, в отличие от 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензиловых спиртов, бензиловый спирт реагирует с  $\alpha,\alpha$ -дихлорпропионовой кислотой с образованием эфира.

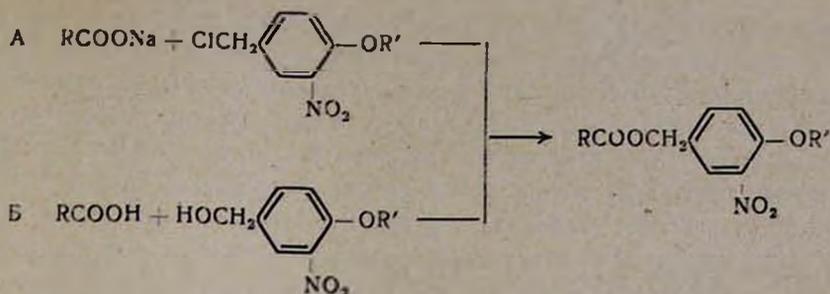
Табл. 2. библиографические ссылки 11.

Как известно, карбоновые кислоты и их производные занимают исключительно важное место в ряду соединений, обладающих гербицидной активностью.

Обнаружены активные соединения и среди бензиловых эфиров карбоновых кислот. Так, указывается на высокую гербицидную активность бензинового эфира трихлоруксусной кислоты [1], 2,3,6-трихлорбензиловых эфиров хлоруксусной [2] и  $\alpha,\alpha$ -дихлорпропионовой кислот [3], 3,5-дихлор-2-оксибензинового эфира  $\alpha,\alpha$ -дихлорпропионовой кислоты [4]. Бензиловый эфир хлоруксусной кислоты, будучи мало токсичным для растений, является ингибитором прорастания клубне- и корнеплодов [5].

Исходя из этих данных, нам казалось интересным синтезировать бензиловые эфиры ряда карбоновых кислот, содержащие нитро- и окси-(метокси)бензиловые группы. Эти соединения, сочетая фрагменты гербицидов различного типа—карбоновых кислот и нитрофенолов, могли бы обладать интересными гербицидными свойствами. Синтез осуществлен исходя из 3-нитро-4-окси-[6] и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов [7] непосредственно путем взаимодействия с солями карбоновых кислот (способ А) или их превращением в карбинолы и дальнейшей этерификацией (способ Б).

Для получения эфиров, кроме муравьиной и уксусной, были взяты кислоты, остатки которых входят в молекулы известных гербицидов и их аналогичные—хлор-, трихлор-, фенокси-, 4-хлорфенокси-, 2,4-дихлорфеноксидуксусные,  $\alpha,\alpha$ -дихлорпропионовая и нитробензойная. Указанные кислоты и их соли, за исключением трихлоруксусной и  $\alpha,\alpha$ -дихлорпропионовой, нормально реагируют с карбинолом и хлоридом, соответственно.



$R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{ClCH}_2, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2,$   
 $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2; R' = \text{H}, \text{CH}_3.$

Способ Б удобен в том случае, когда соль карбоновой кислоты трудно получается в чистом виде, однако в большинстве случаев он дает более низкий выход эфира, чем способ А. В случае взаимодействия 3-нитро-4-оксибензилового спирта с кислотами не исключалась возможность получения эфира и за счет фенольного гидроксила. Идентичность температуры плавления и отсутствие депрессии смешанных проб эфиров, полученных обоими способами, показывает, что эта реакция практически не имеет места.

Конденсация натриевой соли уксусной кислоты с 3-нитро-4-оксибензилхлоридом и конденсация соли хлоруксусной кислоты с обоими хлоридами проведены в условиях, описанных для получения 3-нитро-4-метоксибензилового эфира уксусной кислоты—в среде ледяной уксусной кислоты [8].

Оптимальные условия конденсации натриевых солей ароксуксусных кислот с 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридами были изучены на примере 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Реакция проводилась в среде растворителя (толуола) и без него в присутствии каталитических количеств уротропина, как и при конденсации этой же соли с 1,3-дихлорбутеном-2 [9] и в отсутствие катализатора. Наилучшие результаты получены при проведении реакции в среде небольшого количества толуола с 20—30%-ным избытком соли кислоты при 95—100°. При этерификации карбоновых кислот 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензиловыми спиртами удовлетворительные результаты дало применение серной кислоты в качестве катализатора в среде дихлорэтана с непрерывной отгонкой образующейся воды в виде азеотропной смеси [3].

При применении обоих способов в вышеуказанных и более жестких условиях не удалось получить 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензиловые эфиры трихлоруксусной и  $\alpha,\alpha$ -дихлорпропионовой кислот. Очевидно, что при действии солей упомянутых карбоновых кислот на 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлориды реакция нуклеофильного замещения затрудняется с одной стороны, ослаблением нуклеофильности кислотного остатка под влиянием атома галогена, а с другой—ослаблением электрофильности бензильного радикала под влия-

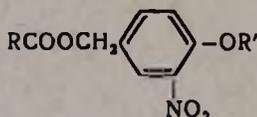
нием пара-окси(метокси)группы. По-видимому, вследствие электроотрицательности кислотного остатка [11] аналогичный случай имеем при действии свободных кислот на 3-нитро-4-метоксибензиловые спирты. Следует полагать, что влияние окси(метокси)группы имеет более решающее значение, поскольку, как показали наши опыты, бензиловый спирт реагирует нормально с  $\alpha, \alpha$ -дихлорпропионовой кислотой, правда при более жестких условиях, чем с остальными изученными кислотами.

Изучение гербицидных свойств синтезированных эфиров проводилось в отделе гербицидов Научно-исследовательского института защиты растений Министерства сельского хозяйства Арм. ССР (Г. А. Дарбинян, В. С. Хачатрян). О результатах испытаний будет сообщено отдельно.

### Экспериментальная часть

3-Нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензиловые эфиры муравьиной, уксусной, хлоруксусной и п-нитробензойной кислот (табл. 1). а) Взаимодействие соли кислоты с хлоридом. Смесь 0,45 моля карбоновой кислоты, 0,3 моля хлорида и 200 мл ледяной уксусной кислоты нагревают на водяной бане при постоянном перемешивании в течение 8 часов. Реакционную массу разбавляют водой и экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над серноокислым магнием. После удаления эфира остаток при стоянии закристаллизовывается.

Таблица 1



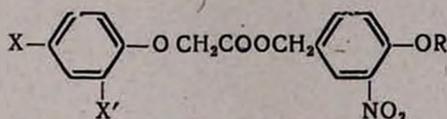
R	R'	Молекулярная формула	Выход, %		Т. пл., °С	Анализ, %			
			способ А	способ Б		N		Cl	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$	—	76,1	65—67	7,38	7,10	—	—
H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$	—	44,5	73—75	6,39	6,63	—	—
$\text{CH}_3$	H	$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$	83,5	90,0	55—56	6,80	6,63	—	—
$\text{ClCH}_2$	H	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{NCl}$	—	90,1	53—54	5,97	5,70	14,52	14,46
$\text{ClCH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NCl}$	47,6	77,1	92—93	5,74	5,39	13,54	13,68
$\text{NO}_2$ 	H	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2$	—	78,2	130—132	9,01	8,80	—	—
$\text{NO}_2$ 	$\text{CH}_3$	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2$	—	55,3	58—60	8,41	8,80	—	—

б) Взаимодействие кислоты с карбинолом. Раствор 0,1 моля спирта, 0,1 моля кислоты и 0,5 г концентрированной серной кислоты в 80—100 мл

дихлорэтана нагревают до кипения в колбе Вюрца с прямым холодильником. Отогнавшийся дихлорэтан после отделения его от воды и сушки над сернокислым магнием возвращается в реакционную колбу. Процесс продолжается до прекращения отгонки воды. Содержимое колбы (после прибавления дихлорэтана до первоначального объема) промывают водным раствором бикарбоната натрия. Органический слой сушат и растворитель отгоняют в вакууме водоструйного насоса. Остаток представляет собой кристаллическое вещество; оно очищается перекристаллизацией из этанола.

*Бензиловый эфир α,α-дихлорпропионовой кислоты.* Смесь 7,15 г (0,05 моля) бензинового спирта и 7,5 г (0,05 моля) α,α-дихлорпропионо-вой кислоты нагревают при 140—160° в течение 4 часов; образовавшуюся воду удаляют через прямой холодильник. Остаток перегоняют в вакууме 131—136°/15 мм. Выход 7,5 г (63,65%);  $n_D^{20}$  1,4836;  $d_4^{20}$  1,2049. Най-дено  $M_{RD}$  55,286.  $C_{10}H_{10}O_2Cl_2F_3$ . Вычислено  $M_{RD}$  56,049. Найдено %: Cl 30,75; 30,40. Вычислено %: Cl 30,47.

Таблица 2



X	X'	R	Молекулярная формула	Выход, %		Т. пл., °С	Анализ, %			
				способ А	способ Б		N		Cl	
							найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	H	H	$C_{15}H_{13}O_6N$	62,1	33,0	—*	4,59	4,62	—	—
H	H	$CH_3$	$C_{16}H_{15}O_6N$	76,4	—	76	4,52	4,41	—	—
Cl	H	H	$C_{15}H_{12}O_6NCl$	64,3	49,3	—*	4,14	4,19	10,48	10,49
Cl	H	$CH_3$	$C_{16}H_{14}O_6NCl$	58,5	47,4	61	4,46	3,98	9,83	10,08
Cl	Cl	H	$C_{15}H_{11}O_6NCl_2$	95,7	80,6	95—97	3,70	3,76	19,16	19,05
Cl	Cl	$CH_3$	$C_{16}O_{13}O_6NCl_2$	53,2	—	79—82	4,00	3,63	18,60	18,38

\* Вязкая масса, очищалась промывкой петролевым эфиром.

*3-Нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензиловые эфиры ароксисукус-ных кислот (табл. 2). а) Взаимодействие соли кислоты с хлоридом.* Смесь 0,4 моля хлорида, 0,48 моля соли кислоты (20% избытка) и 50 мл толуола нагревают на кипящей водяной бане при постоянном переме-шивании в течение 10—12 часов. После охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывают, многократно промывают водой, сушат на воз-духе и перекристаллизовывают из этанола или четыреххлористого угле-рода.

*б) Взаимодействие кислоты с карбинолом.* Проведено в условиях, описанных для эфиров муравьиной и других кислот.

3-ՆԻՏՐՈՒ-4-ՕՔՍԻ- եվ 3-ՆԻՏՐՈՒ-4-ՄԵԹՕՔՍԻՐԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ  
ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

IV. ԿԱՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2. Տ. ԵՍԱՅԱՆ, Ա. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ինչպես հայտնի է, կարբոնաթթուների և նրանց ածանցյալների շարքում կան հերթիցիդային հատկություններով բազմաթիվ միացություններ:

Սույն աշխատանքում նկարագրված է մի շարք կարբոնաթթուների (մրջնաթթվի, քացախաթթվի, քլոր-, ֆենօքսի-, պ-քլորֆենօքսի-, 2,4-դի-քլորֆենօքսիքացախաթթուների և պ-նիտրոբենզոյական թթվի) 3-նիտրո-4-օքսի և 3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլային էսթերների սինթեզը թթվի, ազի և քլորիդի, ինչպես նաև թթվի ու համապատասխան սպիրտի փոխներգործությամբ:

Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն 3-նիտրո-4-օքսի- և 3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլային սպիրտի, բենզիլային սպիրտը նորմալ կերպով ունակ-ցիայի մեջ է մտնում α,α-դիքլորպրոպիոնաթթվի հետ, առաջացնելով համա-պատասխան էսթերներ, որով բացահայտվում է պարաօքսի (մեթօքսի) խմբի բացասական ազդեցությունն ուսումնասիրվող ունակցիաների վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 2518852, [С. А. 48, 3208 (1952)].
2. Пат. США 2861096, [РЖ Хим, 1960, 43976].
3. Пат. США 2815367, [РЖ Хим, 1960, 54677].
4. Пат. США 2809992, [РЖ Хим, 1950, 4674].
5. Пат. США 2807639, [С. А. 52, 4687 (1958)].
6. Г. Т. Есаян, Г. А. Дарбинян, Г. А. Конджикян, Г. А. Папаян, А. А. Бабаян, В. С. Хачатрян, Э. Е. Оганесян, Г. Шекоян, Гос. комитет СМ Арм. ССР по координации научно-последовательских работ; Науч.-тех. сб., Сер. «Химия и хим. технология», 1962, № 2, 9.
7. Г. Т. Есаян, А. А. Мушегян, А. А. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 53 (1966).
8. R. Quillet, Y. Germain, С. г., 202, 1442 (1936).
9. В. В. Довлатян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 125, 201 (1959).
10. Г. Т. Есаян, Г. А. Дарбинян, Р. М. Хачатрян, А. А. Бабаян, В. С. Хачатрян, Авт. свид. СССР № 248657, бюлл. изобр., № 24 (1969).
11. О. А. Реутов, «Теоретические основы органической химии», Изд. МГУ, Москва, 1964, стр. 417.

ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ 4-АЛКОКСИБЕНЗИЛМАЛОНОВЫХ  
 ЭФИРОВ

А. А. АРОЯН и В. В. ДАРБИНЯН

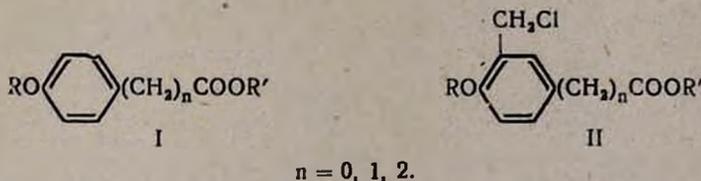
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 26 III 1970

Исследовано хлорметилирование 4-алкоксибензилмалоновых эфиров. Полученные 3-хлорметил-4-алкоксибензилмалоновые эфиры применены в синтезе аминопроизводных, диамидов и дигидразидов.

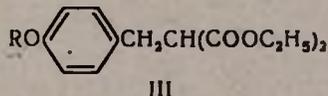
Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

Исследование хлорметилирования эфиров I показало, что наличие карбалкоксильной группы значительно затрудняет замещение ароматического водорода на хлорметильную группу.

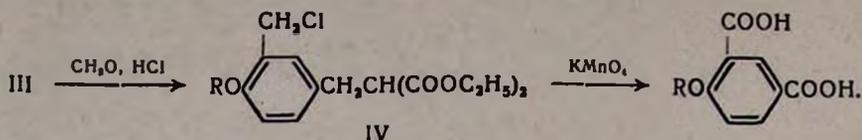


При проведении реакции с эфирами 4-алкоксибензойных кислот (I, n=0) в условиях, описанных для соответствующих алкоксибензолов, хлорметилпроизводные II (n=0) практически не получаются [1]. Было показано также, что с удалением карбалкоксильной группы от ароматического кольца I (n=1,2) такое влияние указанной группы быстро уменьшается, в результате чего в тех же условиях II (n=1,2) получают с выходами 60—65% [2].

В настоящем сообщении приводятся данные хлорметилирования 4-алкоксибензилмалоновых эфиров III, отличающихся от I (n=2) наличием второй карбоксильной группы.



Как и следовало ожидать, введение второй карбоксильной группы еще больше снижает подвижность ароматического водорода и хлорметилирование эфиров III в условиях, описанных для эфира I, n=2 (выход II n=2, 80—83%) приводит к эфиру IV с выходом всего 19—20%.

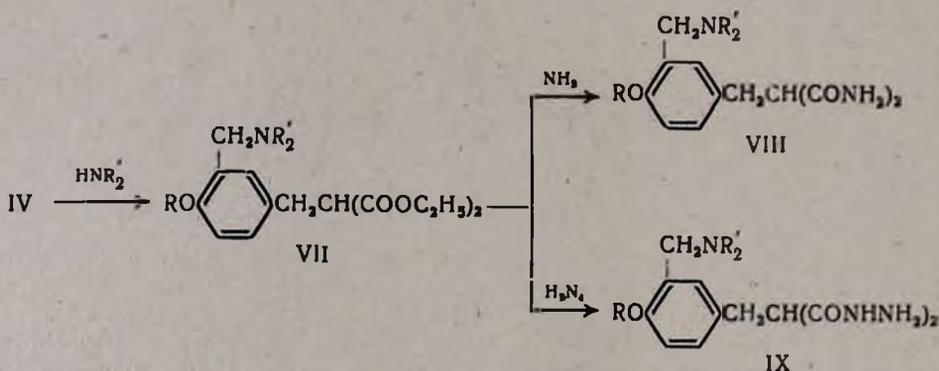


При хлорметилировании тех же эфиров III в условиях применявшихся в случае эфиров 4-алкоксибензойных кислот (хлористый водород, параформальдегид и безводный хлористый цинк в среде хлороформа) продукт реакции осмояется. Некоторые изменения в условиях реакции, которые приведены в экспериментальной части, позволили повысить выход эфиров IV до 75—85%.

Согласно данным Довлатяна [3], при хлорметилировании соединений с активной метиленовой группой, в частности моноалкилацетоуксусных эфиров,  $\alpha$ -водородный атом замещается на  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2$ -группу.

Можно было ожидать, что и при хлорметилировании эфиров III будет происходить замещение  $\alpha$ -водорода.

Однако окисление продукта хлорметилирования эфира III ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ), приводит к 4-метоксиизофталевой кислоте, что подтверждает структуру IV. 3-Хлорметил-4-алкоксибензилмалоновые эфиры IV применены в синтезе аминокпроизводных VII, диамидов VIII и дигидразидов IX, представляющих интерес для биологических испытаний.



### Экспериментальная часть

Диэтиловый эфир 3-хлорметил-4-метоксибензилмалоновой кислоты (III,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ). Смесь 28,0 г (0,1 моля) диэтилового эфира 4-метоксибензилмалоновой кислоты [4], 18—19 мл 40%-ного формалина (7,5 г, 0,25 моля), 9 г безводного хлористого цинка и 70 мл бензола при энергичном перемешивании насыщают хлористым водородом; температура реакционной смеси повышается до 45—50°. После насыщения (20—25 минут) смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2,5—3 часов. Отделяют водный слой от бензольного, последний 2—3 раза промывают ледяной водой, высушивают сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 27,4 г (83,5%);

т. кип. 186—188°/1 мм;  $d_4^{20}$  1,1736;  $n_D^{20}$  1,5038;  $MR_D$  найдено 82,93, вычислено 82,30. Найдено %: С 58,36; Н 6,22; Cl 11,02.  $C_{18}H_{21}ClO_5$ . Вычислено %: С 58,44; Н 6,43; Cl 10,78.

*Диэтиловый эфир 3-хлорметил-4-этоксibenзилмалоновой кислоты (III, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).* Получен аналогичным образом. Выход 76,6%; т. кип. 192—194°/1 мм;  $d_4^{20}$  1,1417;  $n_D^{20}$  1,5041;  $MR_D$  найдено 88,93, вычислено 86,92. Найдено %: С 59,62; Н 6,85; Cl 10,74.  $C_{17}H_{22}ClO_5$ . Вычислено %: С 59,55; Н 6,76; Cl 10,38.

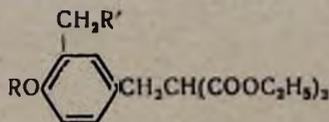
*Окисление диэтилового эфира 3-хлорметил-4-метоксибензилмалоновой кислоты.* Смесь 9,8 г (0,03 моля) диэтилового эфира 3-хлорметил-4-метоксибензилмалоновой кислоты, 4,5 г (0,08 моля) едкого кали и 50 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане 20—30 минут, затем в течение 2 часов вносят 20 г тонкоизмельченного перманганата калия. Нагревание на водяной бане и перемешивание продолжают еще 6 часов, отсасывают осадок двуокиси марганца и фильтрат подкисляют 20%-ной соляной кислотой. Отсасывают полученную 4-метоксиизофталевую кислоту и перекристаллизовывают из 50%-ной уксусной кислоты. Выход 24 г (40,8%); т. пл. 269—271°. По литературным данным, т. пл. 272—273° [5].

*Диэтиловые эфиры 3-диалкиламинометил-4-алкоксибензилмалоновых кислот (VII).* Смесь 0,03 моля диэтилового эфира 3-хлорметил-4-алкоксибензилмалоновой кислоты, 0,07 моля вторичного амина в 60 мл абсолютного бензола оставляют на ночь, затем нагревают на водяной бане 10—12 часов. По охлаждении приливают 20%-ной соляной кислоты до кислой реакции на конго, отделяют бензол, водный слой насыщают поташом, приливают несколько миллилитров 15%-ного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

*Диамиды 3-диалкиламинометил-4-алкоксибензилмалоновых кислот (VIII).* К смеси 0,01 моля диэтилового эфира 3-диалкиламинометил-4-алкоксибензилмалоновой кислоты и 25 мл насыщенного этанольного раствора аммиака приливают раствор метилата натрия, приготовленного из 0,02 г натрия и 10 мл абсолютного метанола. Смесь оставляют при комнатной температуре в течение 110—120 часов. Отсасывают полученные диамиды и перекристаллизовывают из метанола (табл. 2).

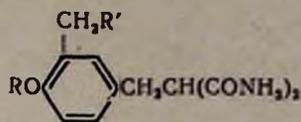
*Дигидразиды 3-диалкиламинометил-4-алкоксибензилмалоновых кислот (IX).* 0,01 моля диэтилового эфира 3-диалкиламинометил-4-алкоксибензилмалоновой кислоты и 0,04 моля гидрата гидразина кипятят в течение 3 часов, отсасывают полученные дигидразиды и перекристаллизовывают из метанола (табл. 3).

Таблица 1



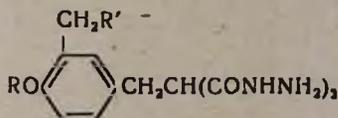
R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		А н а л и з, %					
							найдено	вычислено	С		Н		N	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	66,9	188—190/1	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>5</sub>	1,0665	1,4908	91,59	90,61	64,12	64,07	8,37	8,06	4,52	4,15
CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	75,6	193—195/1	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>5</sub>	1,0637	1,4958	100,33	99,85	65,78	65,73	8,32	8,54	4,13	3,83
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64,0	190 - 193/1	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>5</sub>	1,0458	1,4918	94,10	95,23	64,73	64,93	8,00	8,34	4,21	3,98
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	75,9	201—203/1	C <sub>21</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>5</sub>	1,0461	1,4911	105,08	104,46	66,19	66,46	8,49	8,76	3,99	3,69

Таблица 2



R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64,4	216-217	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	59,93	60,19	7,77	7,57	14,96	15,04
CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	68,4	168-169	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	62,50	62,52	8,13	8,19	13,71	13,67
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64,8	191-192	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	61,17	61,41	7,78	7,90	14,69	14,32
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	62,3	162-163	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	63,85	63,52	8,21	8,46	13,39	13,07

Таблица 3



R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	67,9	175-176	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	54,57	54,35	7,68	7,49	22,49	22,64
CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	65,2	142-143	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	56,69	56,95	7,70	8,06	20,63	20,76
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	71,2	173-174	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	55,79	55,71	7,43	7,79	21,28	21,65
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	65,5	137-138	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	57,87	58,09	8,65	8,31	19,87	19,92

4-ԱԿՕՔՍԻՐԵՆՋԻՄԱԼՈՆԱԹՔՎԱԿԱՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՈՒՄ

2. Ա. ՉԱՐՈՑԱՆ և Կ. Վ. ԴԱՐԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 4-ակօքսիրենդիլմալոնաթթվական էսթերների քլորմեթիլումր: Ստացված 3-քլորմեթիլ-4-ակօքսիրենդիլմալոնաթթվական էսթերներն օգտագործված են ամինաածացյալների, դիամիդների և դիհիդրադիդների սինթեզի համար:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 157 (1962); 16, 373 (1963).
2. А. А. Ароян, В. В. Дарбинян, Арм. хим. ж., 23 (1970).
3. В. В. Довлатян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 47 (1957).
4. А. Л. Мнджоян, В. В. Довлатян, Изв. АН Арм. ССР, сер. физ.-мат., естест. и техн. наук, 8, 37 (1955).
5. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН Арм. ССР, сер. физ.-мат., естест. и техн. наук, 8, 29 (1955).

## ПРОИЗВОДНЫЕ ХИНАЛЬДИНА

### XXI. $\beta$ -[2-МЕТИЛ-4-ОКСИ(ХЛОР)-АМИНО-3-ХИНОЛИЛ]ПРОПИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и Ш. А. САГАТЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 I 1970

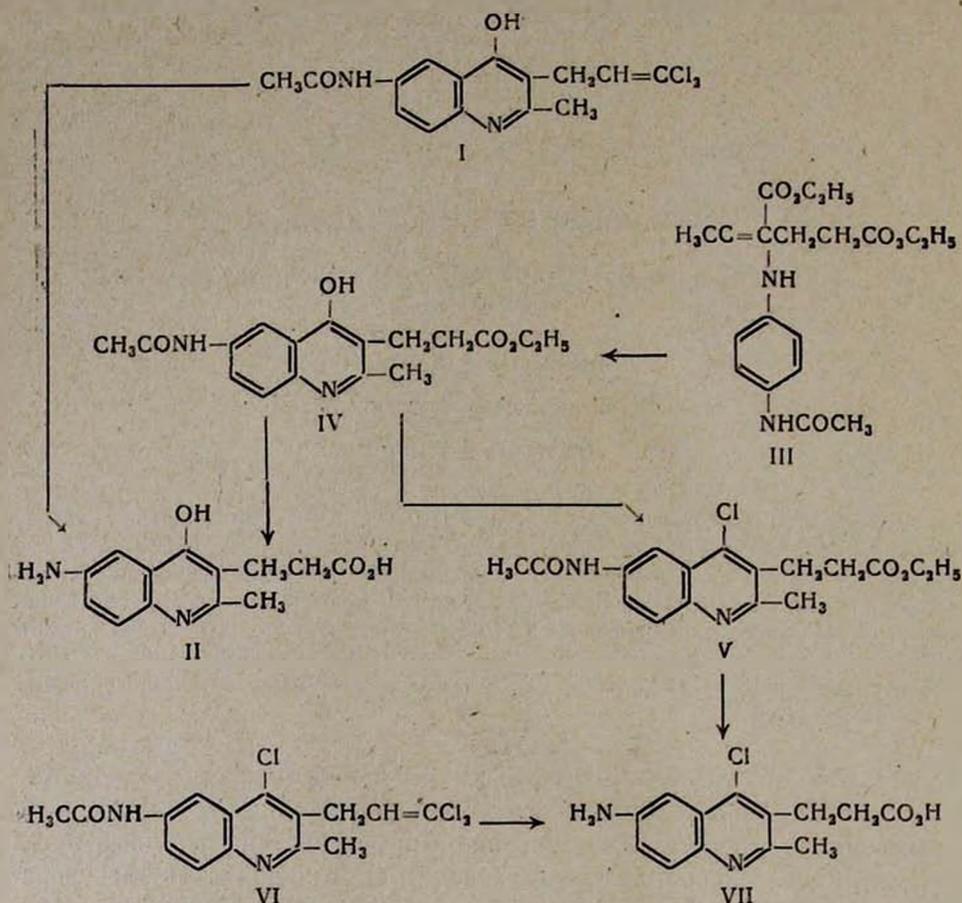
Сернокислотным гидролизом 2-метил-3-( $\gamma,\gamma$ -дихлораллил)-4-окси-6-ацетаминохинолина (I) получена  $\beta$ -(2-метил-4-окси-6-амино-3-хинолил)пропионовая кислота (II). Эта же кислота получена омылением и деацетилированием этилового эфира  $\beta$ -(2-метил-4-окси-6-ацетамин-3-хинолил)пропионовой кислоты (IV), полученного термической циклизацией эфира  $\alpha$ -( $\beta$ -карбэтоксизтил)- $\beta$ -(*n*-ацетаминифениламино)кротоновой кислоты (III). Сернокислотным гидролизом 4-хлораналога I (VI) получен 4-хлораналог II (VII). VII получен также из 4-хлораналога IV (V), полученного взаимодействием IV с  $\text{POCl}_3$ .  
 Библ. ссылок 7.

Известно, что арилуксусные,  $\beta$ -арилпропионовые и  $\gamma$ -арилмасляные кислоты являются стимуляторами роста растений [1—3]. С целью поисков новых подобных соединений нами разработан доступный метод получения  $\beta$ -хинолилпропионовых кислот; до сих пор в литературе не известны более или менее общие методы получения этих кислот.

Суть предложенного метода заключается в сернокислотном гидролизе 1,1-дихлораллильных групп [4]: хинолиновое ядро с  $\gamma,\gamma$ -дихлораллильной группой при сернокислотном гидролизе превращается в  $\beta$ -(3-хинолил)пропионовую кислоту [5, 6].

В данной работе нас заинтересовал синтез 6-аминопроизводных  $\beta$ -[2-метил-4-окси(хлор)-3-хинолил]пропионовых кислот (II, VII). С этой целью мы подвергли сернокислотному гидролизу ранее нами синтезированные 2-метил-3-( $\gamma,\gamma$ -дихлораллил)-4-окси(хлор)-6-ацетаминохинолины (I, VI) [7].

$\beta$ -[2-Метил-4-окси(хлор)-6-амино-3-хинолил]пропионовые кислоты (II, VII) нами получены также омылением и деацетилированием эфиров  $\beta$ -[2-метил-4-окси(хлор)-6-ацетамин-3-хинолил]пропионовых кислот (IV, V), полученных встречным синтезом. Эфир V получен взаимодействием эфира  $\beta$ -[2-метил-4-окси-6-ацетамин-3-хинолил]пропионовой кислоты (IV) с хлорокисью фосфора, а эфир IV получен термической циклизацией эфира  $\alpha$ -( $\beta$ -карбэтоксизтил)- $\beta$ -(*n*-ацетаминифениламино)кротоновой кислоты (III), приготовленного взаимодействием диэтилового эфира  $\alpha$ -ацетилглутаровой кислоты с *n*-аминоацетанилидом.



### Экспериментальная часть

***β*-(2-Метил-4-окси-6-амино-3-хинолил)пропионовая кислота (II).** Смесь 3,25 г (1 ммоль) 2-метил-3-(γ,γ-дихлораллил)-4-окси-6-ацетиминохинолина (I) [7] и 10 мл 85%-ной серной кислоты нагревалась при 75° около 5 часов. Затем реакционная смесь вылита на 100 г толченого льда. Полученный осадок отфильтрован, растворен в 10%-ном растворе NaOH, раствор отфильтрован и нейтрализован разбавленной соляной кислотой до pH=4–5. Осаждается аминокислота II, практически не растворимая в воде, плохо растворяющаяся в спирте. Полученный раствор обладает сине-зеленой флуоресценцией. Выход 2,94 г (85%). Не плавится, начиная с 310° чернеет, а при 340° разлагается. Найдено %: С 63,26; Н 4,17; N 11,32. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 63,41; Н 4,03; N 11,36.

**Этиловый эфир α-(β-карбэтоксизтил)-α-(п-ацетиламинофениламино)-кетоновой кислоты (III).** Смесь 23 г (10 ммоль) диэтилового эфира α-ацетилглутаровой кислоты, 15 г (10 ммоль) п-аминоацетанилида, 80 мл метилового спирта и 2–3 капль соляной кислоты кипятилась на

водяной бане с обратным холодильником в течение 6 часов. После охлаждения образовавшийся осадок отфильтрован. При удалении 2/3 растворителя осаждаются еще некоторое количество вещества. Полученный эфир (III)—белые кристаллы, т. пл. 138° (из метилового спирта). Выход 32,6 г (90%). Найдено %: С 63,18; Н 7,29; N 7,65.  $C_{19}H_{26}N_2O_5$ . Вычислено %: С 62,95; Н 7,18; N 7,71.

*Этиловый эфир β-(2-метил-4-окси-6-ацетиламино-3-хинолил)пропионовой кислоты (IV)*. Кротонат III подвергнут циклизации в вазелиновом масле при 250° по ранее описанному методу [6]. Из 11,16 г (3 ммоль) кротоната получено 8,72 г (92%) этилового эфира β-(2-метил-4-окси-6-ацетиламино-3-хинолил)пропионовой кислоты (IV); белые кристаллы, т. пл. 295° (из спирта). Найдено %: С 64,37; Н 6,47; N 8,96.  $C_{17}H_{20}N_2O_4$ . Вычислено %: С 64,48; Н 6,32; N 8,85.

*Получение β-(2-метил-4-окси-6-амино-3-хинолил)пропионовой кислоты (II). а) Щелочной гидролиз IV*. Смесь 3,16 г (1 ммоль) β-хинолилпропионового эфира (IV) в 80 мл 5%-ного водно-спиртового раствора NaOH нагревалась с обратным холодильником около 6 часов. Затем спирт отогнан, остаток нейтрализован соляной кислотой до pH=4—5. Осаждаются кристаллы зеленого цвета. Спиртовой раствор обладает сине-зеленой флуоресценцией. Выход 2,14 г (87%). Не плавится, начиная с 310° чернеет, а выше 340° разлагается. Найдено %: С 63,34; Н 4,23; N 11,27.  $C_{13}H_{14}N_2O_3$ . Вычислено %: С 63,41; Н 4,03; N 11,36.

*б) Кислотный гидролиз IV*. 3,16 г IV в 50 мл 16%-ной соляной кислоты нагревалось около 6 часов. Раствор нейтрализован аммиаком до pH=4—5. Образовались зеленые кристаллы, спиртовой раствор которых имеет сине-зеленую флуоресценцию. Данные элементарного анализа полученного вещества соответствуют β-(2-метил-4-окси-6-амино-3-хинолил)пропионовой кислоте (II). Найдено %: С 63,29; Н 4,12; N 11,24.  $C_{13}H_{14}N_2O_3$ . Вычислено %: С 63,41; Н 4,03; N 11,36.

*β-(2-Метил-4-хлор-6-амино-3-хинолил)пропионовая кислота (VII)*.

*а) Сернокислотный гидролиз 2-метил-3-(γ,γ-дихлораллил-6-ацетиламино-4-хлорхинолина (VI))*. Смесь 3,43 г (1 ммоль) VI и 12 мл 85%-ной серной кислоты нагревалась на водяной бане около 6 часов, затем выливалась на 100 г льда. Образовавшиеся желтоватые кристаллы отфильтрованы, растворены в 10%-ном NaOH; полученный щелочной раствор нейтрализован соляной кислотой до pH=4—5. Желтые кристаллы, разлагаются, не плавясь при 340°. Выход 2,24 г (85%). Найдено %: С 59,16; Н 5,08; N 11,44.  $C_{13}H_{13}O_2N_2Cl$ . Вычислено %: С 59,09; Н 4,92; N 11,03.

*б) Гидролиз и деацетилирование эфира β-(2-метил-4-хлор-6-ацетиламино-3-хинолил)пропионовой кислоты (V)*. 1,67 г (0,5 ммоль) V нагревалось в 40 мл 16%-ной соляной кислоты около 6 часов. После охлаждения раствор нейтрализован 5%-ным раствором NaOH до pH=4—5. Выпал VII, который при нагревании до 340°, не плавясь, разлагается. Данные элементарного анализа соответствуют веществу VII, полученному сернокислотным гидролизом VI. Найдено %: С 59,23; Н 5,12. N 11,27.  $C_{13}H_{13}O_2N_2Cl$ . Вычислено %: С 59,09; Н 4,92; N 11,03.

Этиловый эфир  $\beta$ -(2-метил-4-хлор-6-ацетамино-3-хинолил)пропио-  
новой кислоты (V). Смесь 3,16 г (1 ммоль) IV и 10 мл хлорокиси фос-  
фора кипятилась с обратным холодильником до растворения IV; нагрее-  
вание продолжалось еще 10 минут. После охлаждения смесь вылита на  
100 г льда. Полученная вязкая масса перекристаллизована из 0,5 л горя-  
чей воды. Выход 3 г (92%); т. пл. 143°. Найдено %: С 60,87; Н 5,83; Cl  
10,43. С<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl. Вычислено %: С 61,08; Н 5,69; Cl 10,62.

### ԻՆՆԱԼԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXI.  $\beta$ -[2-ՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍԻ(ՔԼՈՐ)-6-ԱՄԻՆԱ-3-ԻՆՆՈԼԻԼ]ՊՐՈՊԻՈՆԱԹԻՆԵՐ

1. Վ. ԳՅՈՒՐՈՒԿՈՎՆԱՆ և Շ. Ա. ՍԱՂԱԹԵԿԻՅԱՆ

### Ա մ փ ո ի ն լ մ

Օգտագործելով նախկինում մեր մշակած 3-խինոլիլպրոպիոնաթթուների ստացման եղանակը և նկատի ունենալով, որ խինոլինի շարքի այդ թթուները  $\beta$ -ինդոլիլպրոպիոնաթթվի նմանությամբ կարող են հետաքրքիր լինել նաև իրենց կենսաբանական ակտիվ հատկություններով. նախկինում մեր ստացած 2-մեթիլ-3-( $\gamma$ , $\gamma$ -դիքլորալիլ)-4-օքսի(քլոր)-6-ացետամինախինոլինների (I, VI) ծծմբաթթվական հիդրոլիզով ստացել ենք համապատասխան  $\beta$ -[2-մեթիլ-4-օքսի(քլոր)-6-ամինա-3-խինոլիլ]պրոպիոնաթթուներ (II, VII);

$\beta$ -(2-Մեթիլ-4-օքսի-6-ամինա-3-խինոլիլ)պրոպիոնաթթու (II) ստացել ենք նաև  $\beta$ -(2-մեթիլ-4-օքսի-6-ացետամինա-3-խինոլիլ)պրոպիոնաթթվի էթիլէսթերի (IV) հիդրոլիզով: IV-ը ստացվել է  $\alpha$ -ացետիլգլուտարաթթվի դիէսթերի և պ-ամինաացետանիլիդի փոխներգործությամբ առաջացած  $\alpha$ -( $\beta$ -կարբէթօքսիէթիլ)- $\beta$ -(պ-ացետամինաֆենիլամինա)կրոտոնաթթվի էթիլէսթերը (III) ցրկլացնելով:

$\beta$ -(2-Մեթիլ-4-քլոր-6-ամինա-3-խինոլիլ)պրոպիոնաթթու (VII) ստացվել է 2-մեթիլ-3-( $\gamma$ , $\gamma$ -դիքլորալիլ)-4-քլոր-6-ացետամինախինոլինը (VI) ծծմբաթթվական հիդրոլիզի ենթարկելով:

VI-ը ստացվել է նաև IV և POCl<sub>3</sub> փոխներգործությամբ ստացված  $\beta$ -(2-մեթիլ-4-քլոր-6-ացետամինա-3-խինոլիլ)պրոպիոնաթթվի էթիլէսթերը (V) հիդրոլիզի ենթարկելով:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Kögl, M. Haagen-Smit, V. Erxleben, Z. Phytol. Chem., 214, 241 (1933).
2. Пат. США 2.222.344 (1940); [С. А. 35, 1807 (1941)]; Япон. пат. 161.544 (1944); [С. А. 43, 2236 (1949)].
3. M. Manske, G. Leith, Can. J. Research, 14B, 1 (1936).
4. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. хим., 25, 665 (1956).
5. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 5, 845 (1968).
6. Л. В. Гюльбудагян, К. О. Кирамиджян, В. Г. Дургарян, ХГС 7, 966 (1970).
7. Л. В. Гюльбудагян, Ш. А. Сагателян, Арм. хим. ж., 24, 38 (1971).

УДК 542.91+547.853.3

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XXI. ЗАМЕЩЕННЫЕ 6-(4'-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИНЫ

А. А. АРОЯН и М. С. КРАМЕР

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

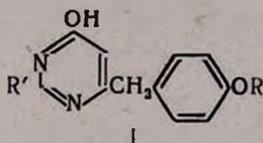
Поступило 8 V 1970

Конденсацией метиловых эфиров 4-алкоксифенилуксусных кислот с этилацетатом синтезированы  $\gamma$ -(4-алкоксифенил)ацетоуксусные эфиры. Циклизацией последних с тиомочевной, гуанидином, ацетамидином и оксиацетамидином получены соответственно 2-меркапто-, amino-, метил- и оксиметил-4-окси-6-(4'-алкоксибензил)пиримидины.

Табл. 2, библиографические ссылки 4.

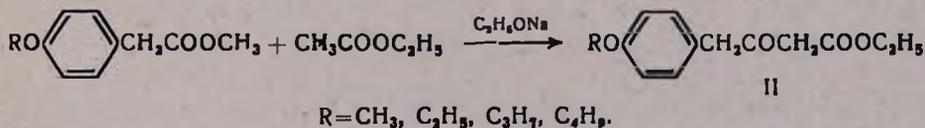
Ранее синтезированы различные производные пиримидина [1], содержащие 4-алкоксибензильные радикалы в 1, 2, 5-ом положениях пиримидинового ядра.

В настоящем сообщении приведен синтез пиримидинов I, в которых 4-алкоксибензильный радикал находится в 6 положении, а 5-ое остается свободным. Биологическое исследование этих соединений даст возможность проследить за изменением их активности.



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; а) R' = SH, б) R' = NH<sub>2</sub>, в) R' = CH<sub>3</sub>, г) R' = CH<sub>2</sub>OH.

В качестве исходных веществ для синтеза соединений I были использованы  $\gamma$ -(4-алкоксифенил)ацетоуксусные эфиры (II), полученные конденсацией метиловых эфиров 4-алкоксифенилуксусных кислот [2] с этилацетатом по Клайзену.



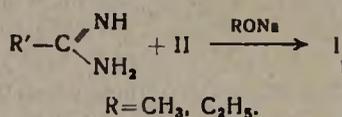
При проведении этой реакции в условиях, описанных для получения  $\gamma,\gamma$ -диметоксиацетоуксусного эфира [3], выходы II составляли всего 10—15%. Применение распыленного натрия, а также постепенное введение в реакцию этилацетата повысило выход до 30—35%. Дальнейшее

повышение выходов за счет изменения мольного соотношения исходных компонентов и увеличения продолжительности нагревания не было достигнуто.

Очевидно, наряду с основной реакцией происходит конденсация двух молекул этилацетата с образованием ацетоуксусного эфира, что действительно имеет место, так как, кроме основного продукта II, при перегонке получается 35—40% ацетоуксусного эфира. Кроме этого, после отгона эфира II остается густой маслянистый остаток, который не перегоняется и, по-видимому, является продуктом конденсации эфиров 4-алкоксифенилуксусных кислот, что нами пока не исследовано.

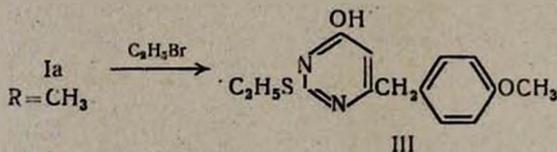
В описанных в литературе других способах получения аналогичных  $\gamma$ -фенилацетоуксусных эфиров (ацетилирование натрияцетоуксусного эфира хлорангидридами кислот с последующим отщеплением первоначальной ацетильной группы) выходы последних не превышают 13—30% [4].

Реакцией циклизации  $\gamma$ -(4-алкоксифенил)ацетоуксусных эфиров с тиомочевинной, гидрохлоридами гуанидина, ацетамидина и оксиацетамидина в присутствии алкоголята натрия получены с 40—60% выходами 2-меркапто-, amino-, метил- и оксиметил-4-окси-6-(4'-алкоксибензил)пиримидины.

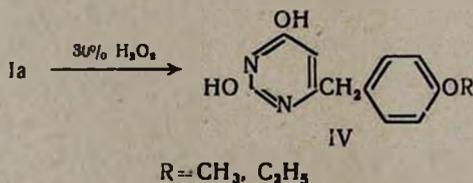


4-Оксипиримидины I—белые или светло-желтые кристаллические вещества, не растворяющиеся в воде и органических растворителях.

Действием бромистого этила в воднощелочной среде на 2-меркапто-4-окси-6-(4'-метоксибензил)пиримидин при комнатной температуре получен 2-этилмеркаптопиримидин III.

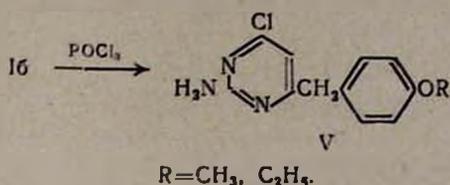


Окисление Ia 30%-ной перекисью водорода приводит к замене меркаптогруппы на оксигруппу.



6-(4'-Алкоксибензил)пурацилы—белые кристаллические продукты с высокими температурами плавления, перекристаллизовываются из этанола.

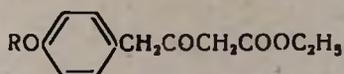
Взаимодействием 2-амино-4-окси-6-(4'-алкоксибензил)пиримидинов с хлорокисью фосфора получены 4-хлорпиримидины.



### Экспериментальная часть

$\gamma$ -(4-Алкоксифенил)ацетоуксусные эфиры (II). К 0,1 моля свежеперегнанного метилового эфира 4-алкоксифенилуксусной кислоты при перемешивании и нагревании на водяной бане прибавляют 1,4 г (0,06 г-ат) распыленного натрия и медленно, по каплям приливают 6 г (0,07 моля) абсолютного этилацетата. Последовательное прибавление этих же количеств натрия и этилацетата продолжают до тех пор, пока не будет добавлено 7 г (0,3 г-ат) первого и 30 г (0,35 моля) второго, причем каждая новая порция прибавляется только после полного растворения прибавленного ранее натрия. Нагревание и перемешивание продолжают до полного растворения натрия, на что требуется 3—4 дня. Затем реакционную смесь выливают на лед и приливают HCl до кислой реакции на конго. Маслянистый слой отделяют от водного, последний экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные вытяжки промывают 2%-ным раствором соды, водой и высушивают над сульфатом натрия. После отгонки эфира вещество перегоняют в вакууме (табл. 1).

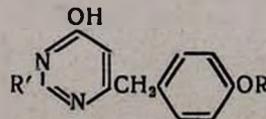
Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ, %			
						найдено	вычислено	С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	30,5	170—172	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	1,1157	1,5148	63,837	61,941	66,28	66,08	7,00	6,82
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	32,3	180—181	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	1,1125	1,5166	68,022	66,559	67,12	67,17	7,14	7,24
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	27,5	186—188	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	1,0513	1,5042	74,475	71,177	68,00	68,16	7,30	7,62
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	22,5	194—196	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	1,0305	1,5008	79,553	75,795	68,80	69,04	8,15	8,39

2-Меркапто-4-окси-6-(4'-алкоксибензил)пириимидины (Ia). Смесь 0,1 моля  $\gamma$ -(4-алкоксифенил)ацетоуксусного эфира, 7,6 г (0,1 моля) тиомочевины и метилата натрия, приготовленного из 6,9 г (0,3 г-ат) натрия и 150 мл метанола, нагревают при перемешивании 6—8 часов. После отгонки растворителя к остатку прибавляют 50 мл горячей воды, водный раствор подкисляют ледяной уксусной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из метанола (табл. 2).

Таблица 2



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %							
					C		H		N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	SH	70,5	173—174	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	—	—	—	—	11,37	11,28	12,62	12,91
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SH	62,5	181—182	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	—	—	—	—	10,35	10,67	12,00	12,22
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	50,5	231—232	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	62,10	62,32	6,00	5,66	18,02	18,17	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	62,4	254—255	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	63,30	63,65	6,40	6,16	17,30	17,13	—	—
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	46,3	168—169	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	67,62	67,80	6,41	6,12	12,32	12,12	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	45,3	176—177	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68,50	68,83	6,80	6,60	11,26	11,46	—	—
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	48,0	177—178	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,08	63,42	5,59	5,73	11,27	11,38	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> OH	50,2	190—191	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65,00	64,60	6,42	6,19	11,00	11,14	—	—

**2-Амино-4-окси-6-(4'-алкоксибензил)пиридин (Iб).** К раствору этилата натрия, приготовленному из 4,6 г (0,2 г-ат) натрия и 150 мл абсолютного этанола, последовательно прибавляют 9,5 г (0,1 моля) гидрохлорида гуанидина и 0,1 моля  $\gamma$ -(4-алкоксифенил) ацетоуксусного эфира. Смесь нагревают при перемешивании 2—3 часа. Растворитель отгоняют, к остатку прибавляют 50 мл горячей воды и подкисляют ледяной уксусной кислотой. Кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из этанола (табл. 2).

**2-Метил-4-окси-6-(4'-алкоксибензил)пиридин (Iв).** К охлажденному раствору метилата натрия, приготовленному из 4,6 г (0,2 г-ат) натрия и 100 мл метанола, прибавляют 9,45 г (0,1 моля) гидрохлорида ацетамидина и 0,1 моля  $\gamma$ -(4-алкоксифенил) ацетоуксусного эфира. Реакционную смесь нагревают при перемешивании 1—2 часа и оставляют на ночь. После отгонки растворителя остаток растворяют в воде и осторожно подкисляют ледяной уксусной кислотой при охлаждении до pH=6—7. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, хорошо промывают холодной водой, высушивают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 2).

**2-Оксиметил-4-окси-6-(4'-алкоксибензил)пиридин (Iг).** Получены аналогичным образом из метилата натрия [3,6 г (0,16 г-ат) натрия и 150 мл метанола], 8,8 г (0,08 моля) гидрохлорида оксиацетамидина и 0,08 моля  $\gamma$ -(4-алкоксибензил) ацетоуксусного эфира (табл. 2).

**2-Этилмеркапто-4-окси-6-(4'-метоксибензил)пиридин (III).** К раствору 1,12 г (0,02 моля) едкого кали в 10 мл воды прибавляют 2,4 г (0,01 моля) Ia ( $R=CH_3$ ) и после растворения последнего 3,2 г (0,03 моля) бромистого этила. Смесь оставляют на ночь. На следующий день раствор подкисляют уксусной кислотой до полного осаждения III. Кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из этанола. Выход 2 г (66,6%); т. пл. 175—176°. Найдено %: N 9,80; S 12,00.  $C_{14}H_{16}N_2O_2S$ . Вычислено %: N 10,13; S 11,60.

**2,4-Диокси-6-(4'-метоксибензил)пиридин (IV).** К раствору 0,33 г едкого натра в 0,2 мл воды прибавляют 0,5 г (0,002 моля) Ia ( $R=CH_3$ ) и медленно, по каплям приливают 0,1 мл 30%-ной  $H_2O_2$  в 0,1 мл воды. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 5—10 минут для удаления избытка перекиси водорода. Охлажденный раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго и оставляют в холодильнике 2—3 часа. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Выход 0,35 г (74,4%); т. пл. 204—205°. Найдено %: C 62,25; H 5,25; N 12,32.  $C_{12}H_{12}N_2O_3$ . Вычислено %: C 62,06; H 5,27; N 12,06.

**2,4-Диокси-6-(4'-этоксibenзил)пиридин.** Получен аналогичным образом из 0,52 г (0,002 моля) 2-меркапто-4-окси-6-(4'-этоксibenзил)пиридина. Выход 0,3 г (62,5%); т. пл. 210—211°. Найдено %: C 63,50; H 6,00; N 11,21.  $C_{13}H_{14}N_2O_3$ . Вычислено %: C 63,40; H 5,73; N 11,37.

**2-Амино-4-хлор-6-(4'-метоксибензил)пиридин (V).** Смесь 1,5 г (6,5 ммоль) Ib ( $R=CH_3$ ) и 10 г (6,5 ммоль) хлорокиси фосфора нагре-

вают при 110—120° 3 часа. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора, остаток выливают на лед, к осадку приливают водный аммиак. Кристаллы фильтруют, промывают теплой водой и высушивают. Выход 1,2 г (75%); т. пл. 155—156°. Найдено %: Cl 14,31. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>3</sub>O. Вычислено %: Cl 14,19.

2-Амино-4-хлор-6-(4'-этоксibenзил)пиримидин. Получен аналогично из 1,5 г (5,7 ммоль) 1б (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) и 8,7 г (5,7 ммоль) хлорокиси фосфора. Выход 1,3 г (81,2%); т. пл. 160—161°. Найдено %: Cl 14,70. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>3</sub>O. Вычислено %: Cl 14,31.

## ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

### XXI. ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 6-(4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԵՐԻ

#### 2. Ա. ՉԱՐՈՑԱՆ Ե Մ. Ս. ԿՐԱՄԵՐ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

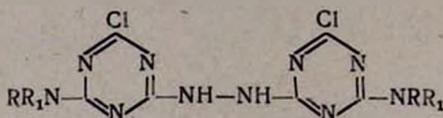
4-Ալկօքսիֆենիլքացախաթթունների մեթիլէսթերները փոշիացրած նստ-  
րիումի ներկայությամբ էթիլացետատի հետ կոնդենսելով սինթեզված են  
γ - (4-ալկօքսիֆենիլ)ացետոքացախաթթվի էսթերներու վերջիններս թիոմի-  
դանյութի, գուանիդինի, ացետամիդինի և օքսիացետամիդինի հետ ցիկլի-  
զացիայի ենթարկելով ստացված են համապատասխան 2-մերկայտո-, ամի-  
նա-, մեթիլ- և օքսիմեթիլ-4-օքսի-6-(4'-ալկօքսիբենզիլ)պիրիմիդիններու

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967); А. А. Ароян, М. С. Крамер, там же, 20, 219 (1967).
2. А. А. Ароян, В. В. Дарбинян, Арм. хим. ж., 23, 158 (1970).
3. С. J. Hong, С. Plantadoshi, L. J. Irvin, J. Med. Chem., 11, 1182 (1968).
4. А. Я. Берлин, Ю. В. Маркова, ЖОХ, 18, 1791 (1948); И. Б. Симон, И. И. Ковтунская, ЖОХ, 21, 760 (1951).

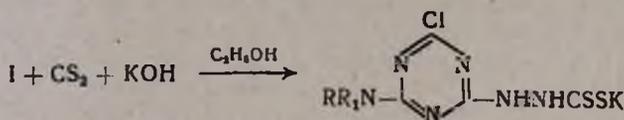


При этом следовало ожидать также образование *симм*{бис-(2-хлор-6-алкил (диалкил) амино-*симм*-триазилил-4)гидразинов:

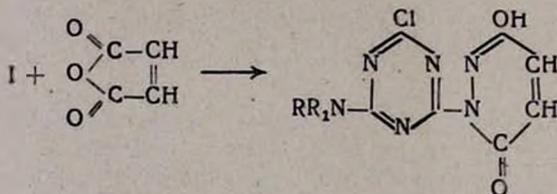


Однако в условиях наших опытов бис-триазилилпроизводное образуется лишь в незначительных количествах (5—10% теории). Наличие первичной аминной группы в полученных продуктах было доказано осуществлением указанных ниже превращений, которые к тому же привели к соединениям потенциально интересным с физиологической точки зрения.

Так, 2-хлор-4-гидразино-6-алкил (диалкил) амино-*симм*-триазины под действием сероуглерода в присутствии спиртового раствора едкого кали превращаются в калиевые соли β-[2-хлор-6-алкил (диалкил) амино-*симм*-триазилил-4]дитиокарбазиновых кислот:



Нами изучалась также конденсация ангидрида малеиновой кислоты с гидразино-*симм*-триазинами. При конденсации образуются N-замещенные производные 3-оксопиримидина-6,

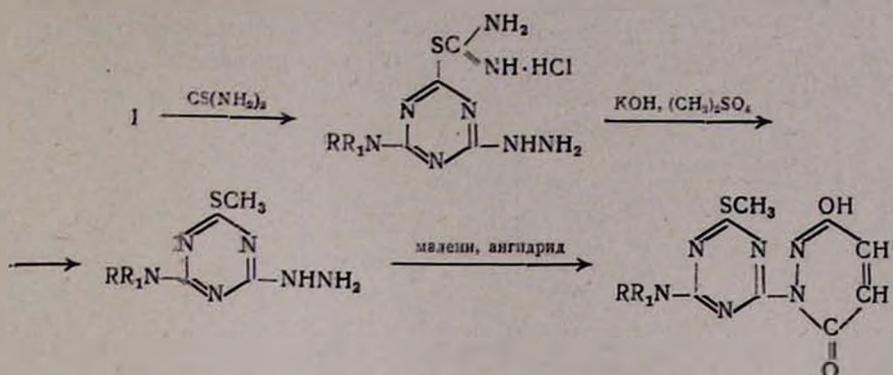


строение которых подтверждено ИК спектроскопически. В ИК спектрах полученных соединений найдены полосы поглощения при частотах, характерных для следующих групп:  $\nu_{\text{C=O}}$  1650,  $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5}$  C—C 1560,  $\nu_{\text{OH}}$

3120—3300  $\text{cm}^{-1}$ .

В ряду гербицидов этого ряда особый интерес представляют соединения, содержащие метилмеркапто группу, наличие которой обеспечивает высокую избирательность гербицидных препаратов. Например, препарат прометрин, имеющий меньшую остаточную токсичность, чем это свойственно другим триазиновым гербицидам, является средством борьбы с сорняками в посевах крупносеменных культур, более чувствительных к симазину—гороха, нута и чяны [8].

С учетом этих данных осуществлением указанной ниже схемы синтезированы 2-метилмеркапто-4-гидразино-6-алкил (диалкил) амино-*симм*-триазины и продукты их конденсации с ангидридом малеиновой кислоты:

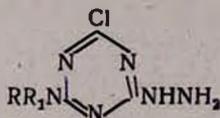


Результаты испытаний гербицидной активности полученных соединений будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

**2-Хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины.** К смеси 1,4 г (0,02 моля) 85%-ного гидразингидрата, 0,01 моля углекислого калия, растворенного в 4 мл воды и 7 мл диоксана, при 0° и перемешивании порциями прибавляют 0,02 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина. Смесь перемешивают при 0° полчаса, при комнатной температуре 3 часа и еще 1 час при 40—42°. Приливают 100 мл воды и выделившийся осадок отсасывают. Сырой продукт очищают кипячением с бензолом (табл. 1).

Таблица 1

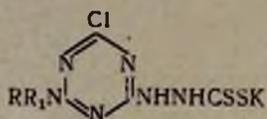


R	R'	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	308—310	83,5	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>6</sub>	48,34	48,13	20,50	20,24
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	291—292	85,5	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>6</sub>	44,35	44,56	18,55	18,83
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	304—305	85,2	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>6</sub>	44,70	44,56	18,60	18,83
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	310—375	82,7	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub>	38,92	38,79	16,61	16,39

**Калиевые соли β-[2-хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-4] дитиокарбазиновых кислот.** К смеси 0,02 моля 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и 0,02 моля едкого кали, растворенного в 20 мл абсолютного этанола, при 0° и перемешивании прикапывают 0,03 моля сероуглерода. Смесь перемешивают при комнатной

температуре 1 час, затем нагревают при 45—47° в течение 4 часов. Выпавший осадок отсасывают и промывают этанолом (табл. 2).

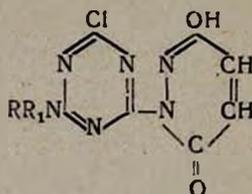
Таблица 2



R	R'	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	280—282	80,5	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>6</sub> S <sub>2</sub> K	28,64	28,42	11,45	11,09
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	270—271	81,2	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>6</sub> S <sub>2</sub> K	27,45	27,76	10,51	10,88
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	295—296	82,5	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>6</sub> S <sub>2</sub> K	22,93	27,76	11,25	10,88
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	192—194	82,2	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>6</sub> S <sub>2</sub> K	25,66	25,41	9,55	9,68

2-Хлор-4-малеингидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. Смесь 0,01 моля 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина, 0,011 моля ангидрида малеиновой кислоты и 10 мл абсолютного бензола при перемешивании нагревают при 50—52° в течение 2 часов. Полученный продукт отсасывают и кипятят с эфиром (табл. 3).

Таблица 3

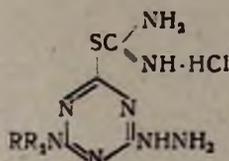


R	R <sub>1</sub>	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
					C		H	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	280—282	90	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	33,09	32,69	13,67	13,94
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	271—272	92	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	31,12	31,28	13,62	13,22
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	145—146	92	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	31,64	31,28	13,57	13,22
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	255—256	90	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	28,60	28,33	11,63	11,97

Хлористые-S-[4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2]тиурунии. 0,01 моля тиомочевины растворяют в 10 мл абсолютного этанола и добавляют 0,01 моля 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина. Смесь нагревают на водяной бане 4—6 часов. От-

гоняют этанол (5—7 мл) и к остатку приливают 100 мл абсолютного эфира. Выделившиеся кристаллы отсасывают и промывают сухим эфиром (табл. 4).

Таблица 4

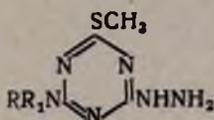


R	R <sub>1</sub>	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					N		Cl		S	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	CH <sub>3</sub>	210—212	94	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>6</sub> S	44,97	44,71	14,14	14,09	13,69	13,31
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	100—102	95	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub> S	42,63	42,34	13,15	13,42	11,70	12,09
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	264—265	94	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub> S	42,60	42,34	13,80	13,42	12,43	12,09
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	109—110	95	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> S	38,01	38,28	12,44	12,13	11,31	10,94

**2-Метилтио-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины.**

Смесь 0,01 моля хлористого-S-[4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2]тиурония и 0,02 моля водного раствора едкого кали при перемешивании нагревают на водяной бане 2 часа, затем охлаждают до комнатной температуры и прикапывают 0,02 моля диметилсульфата. Смесь кипятят 2 часа и по охлаждении приливают 10 мл холодной воды. Образовавшиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 50—80%-ного этанола (табл. 5).

Таблица 5

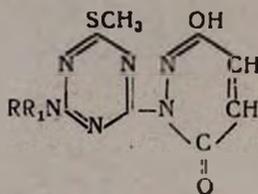


R	R'	Т. разл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
					N		S	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	CH <sub>3</sub>	238—240	82	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> S	45,50	45,16	17,01	17,25
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	234—236	85	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> S	41,64	42,00	15,65	16,00
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	228—230	83	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> S	41,72	42,00	15,60	16,00
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92—93*	85	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> S	36,59	36,84	13,70	14,03

\* Т. пл.

2-Метилтио-4-малеингидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. Получены аналогично 2-хлор-4-малеингидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинам (табл. 6).

Таблица 6



R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		Cl	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	CH <sub>3</sub>	265—266	80	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	31,25	31,57	12,41	12,03
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	660—262	82	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	30,38	30,00	11,68	11,42
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	236—238	80	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	30,40	30,00	11,15	11,42
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	160—162	80	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	27,58	27,27	10,55	10,32

### ՊԵՍԻՑԻԳԵՆՆՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XXIX. 2-ՔԼՈՐ-4-ՀԻԴՐԱԶԻՆԱ-6-ԱԼԿԻԼ(ԵՐԿԱԼԿԻԼ) ԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Ե Ն. Խ. ԽԱԶՍՏՐՅԱՆ

### Ա Մ Փ Ն Փ Ն Ա Մ

Ուսումնասիրված է 2,4-դիքլոր-6-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիա-լիններին պոտաշի ներկայությամբ 2-քլոր-4-հիդրազինա-6-ալկիլ(երկալկիլ) ամինա-սիմ-տրիազինների ստացումը: Ստացված հիդրազինատրիազիններին և ծծմբածխածնի փոխազդմամբ, սպիրտային կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ սինթեզված են β-(2-քլոր-6-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիա-դինիլ-4)դիթիոկարբազինաթթվի կալիումական աղեր: Հիդրազինատրիազինների և մալեինաթթվի անհիդրիդի կոնդենսմամբ ստացված են 2-քլոր-4-մալեինհիդրազինա-6-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ: 2-քլոր-4-հիդրազինա-6-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները վեր են ածվել թիուրոնիումային աղերի, որոնց քայքայումով ու հետագա մեթիլումով ստացված են 2-մեթիլթիուր-4-հիդրազինա-6-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ: Վերջինների և մալեինաթթվի անհիդրիդի փոխազդմամբ սինթեզված են 2-մեթիլթիուր-4-հիդրազինա-6-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников, Хим. пром., № 3, 32 (1958).
2. Англ. пат. 800703. [С. А. 53, 5302 (1959)].
3. Э. Э. Дункель, А. К. Эглитс, Изв. АН Латв. ССР, № 11, 57 (1954).
4. G. F. D'Alello, R. H. Becker, J. Org. Chem., 25, 202 (1960).
5. J. R. Gelgy A., G. Fr., 1,343,927 [С. А., 60, 8047а,с (1964)].
6. G. F. D'Alello, L. X. Mallevarri, Macromol. Chem., 37, 25 (1960) [С. А., 54, 16914с (1960)].
7. Н. Н. Крашенников, Г. В. Никитина, Химия в с. х., № 2, 32 (1968).
8. Н. И. Германцева, Химия в с. х., № 7, 52 (1969).

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

К ВОПРОСУ СИНТЕЗА ТИОКАРБАМОИЛТИПРОИЗВОДНЫХ  
 СИММ-ТРИАЗИНА

В. В. ДОВЛАТЯН и Дж. А. МЕЦБУРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

Поступило 22 II 1970

Взаимодействием хлористого цианура с диалкилдитиокарбаматами натрия синтезированы 2,4,6-трис-диалкилтиокарбамоилтио-симм-триазины. Получены также 2-хлор-4-алкил (диалкил)амино- или 2-хлор-4-метокси-6-диалкилтиокарбамоилтио-симм-триазины, синтез которых осуществлен взаимодействием 2,4-дихлор-6-алкил (диалкил)амино- или 2,4-дихлор-6-метокси-симм-триазинов с диалкилдитиокарбаматами натрия.

Взаимодействием 2-хлор-4,6-бис-алкил (диалкил)амино-симм-триазинов с алкил- (диалкил)дитиокарбаматами натрия синтезированы 2-алкил (диалкил)тиокарбамоилтио-4,6-бис-алкил (диалкил)амино-симм-триазины.

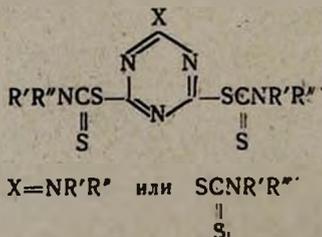
Табл. 3, библиограф. ссылки 5.

Из числа производных симм-триазина в качестве фунгицидов практическое применение нашел препарат «Дирен», получаемый на основе 2,4-дихлор-О-хлорфениламино-симм-триазина [1].

Ввиду наличия диалкилдитиокарбаминовой группировки в молекулах высокоактивных фунгицидов (цинеба, ТМТД) [2] представлял определенный интерес синтез тиокарбамоилтиопроизводных симм-триазина.

С целью синтеза этих соединений в качестве исходных хлоридов применены три типа хлорпроизводных симм-триазина: хлористый цианур, 2,4-дихлоралкиламино-симм-триазины и 2-хлор-бис-алкиламино-симм-триазины.

Взаимодействие хлористого цианура с алкил- или диалкилдитиокарбаматами натрия впервые изучалось Ортнером и другими [3] ими было установлено, что при действии на хлористый цианур солями дитиокарбаминовой кислоты, в зависимости от природы катиона соли и радикала, стоявшего у атома азота, образуются или продукты аномального замещения: 2-диалкиламино-4,6-бис-диалкилтиокарбамоилтио-симм-триазины, или ожидаемые трис-замещенные производные:



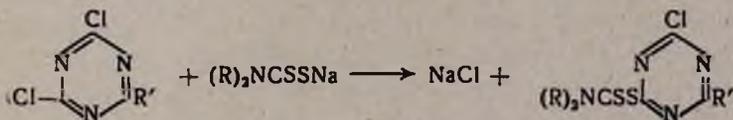
Первое течение реакции авторы объясняют гидролизом дитиокарбамата натрия, который превращается в щелочь, сероуглерод и амин. Под действием этой смеси один атом хлора хлористого цианура замещается на аминогруппу, а остальные два атома реагируют нормально. Если же применяется соль дитиокарбаминовой кислоты, образованная из слабого основания, то преобладает второе течение реакции. Наличие арил-, алкил- или гидроарилрадикалов также способствует образованию продуктов нормального замещения. Авторы указывают, что в ряде случаев эти два типа соединений образуются одновременно.

В дальнейшем Д' Амико и Герман [4] также описали некоторые диалкилдитиокарбамоилтио-*симм*-триазины, полученные в основном по предложенному Ортнером способу. Вместе с тем показали, что если вместо натриевых солей дитиокарбаминовой кислоты применяются калиевые, то образуются *трис*-2,4,6-диалкилдитиокарбамоилтио-*симм*-триазины, выходы которых, однако, составляют 31,4—39,5%.

При взаимодействии солей дитиокарбаминовой кислоты с хлористым циануром следовало ожидать также образования моно- и *бис*-диалкилдитиокарбамоилтиопроизводных.

Располагая этими данными и учитывая склонность хлористого цианура реагировать с дитиокарбаматами в различных направлениях, мы предпочли более детально изучить это взаимодействие, что, возможно, привело бы к получению *трис*-замещенных производных с хорошими выходами.

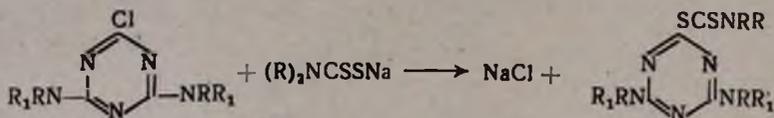
В результате многочисленных опытов было установлено, что если процесс ведется в основном при сравнительно низкой температуре ( $-10^{\circ}$ ) и при осторожном, ступенчатом повышении температуры реакционной смеси, а также с применением избытка соли дитиокарбаминовой кислоты, то основные продукты реакции, вопреки данным литературы, получаются с почти количественными выходами (91—95% теории). Однако, как выяснилось в дальнейшем, в указанных выше условиях 2,4-дихлор-6-алкил (диалкил) амино-*симм*-триазины с диалкилдитиокарбаматами натрия практически не реагируют. Между тем, при продолжительном нагревании их смеси в среде уксусона лишь один атом хлора замещается на диалкилдитиокарбамоилтиогруппу, что привело к получению 2-хлор-4-алкил (диалкил) амино-6-диалкилдитиокарбаматов.



Специальными опытами было показано, что атом хлора, находящийся во втором положении *симм*-триазинового кольца полученных соединений, к действию диалкилдитиокарбаматов натрия довольно стоек; поэтому в указанных условиях практически исключается образование продуктов полного замещения.

2-Хлор-4,6-*бис*-алкиламино (диалкиламино)-*симм*-триазины, в отличие от хлористого цианура и 2,4-дихлор-6-алкиламино (диалкиламино)-*симм*-триазинов, в среде уксусона с алкил (диалкил) дитиокарбаматами натрия практически не реагируют. В связи с этим возникла необходимость более детального изучения влияния среды, температуры, продол-

жительности взаимодействия реагирующих компонентов и их соотношения на скорость реакции, а также на выход целевых продуктов. В результате многочисленных опытов было установлено, что алкил(диалкил)дитиокарбаматы натрия с 2-хлор-4,6-бис-алкиламино(диалкиламино)-симм-триазины реагируют только в среде диметилформаида; оптимальной температурой и продолжительностью реакции, обеспечивающей наиболее высокий выход продуктов реакции, являются 120° и 4—5 часов, соответственно.



Результаты испытаний фунгицидной и гербицидной активности перечисленных соединений будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

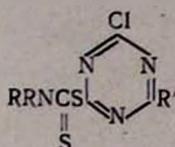
**2,4,6-трис-Диметилтиокарбамоилтио-симм-триазин.** К 62 г (0,33 моля) диметилдитиокарбамата натрия с т. пл. 115° в 200 мл ацетона при—10° и энергичном перемешивании по каплям прибавляют раствор 18,4 г (0,1 моля) хлористого цианура (т. пл. 146—47°) в 100 мл ацетона. Смесь перемешивают в течение часа, затем при комнатной температуре еще час. По истечении указанного времени, смесь кипятят на водяной бане в течение 1 часа, затем охлаждают ледяной водой, выпавший осадок отсасывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 40—42 г (91,3—95%), т. пл. 174°. Найдено %: N 19,07; S 43,45. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>S<sub>6</sub>. Вычислено %: N 19,17; S 43,83.

Аналогичным образом получен 2,4,6-трис-диэтилтиокарбамоилтио-симм-триазин с выходом 90%; т. пл. 135—36°; по литературным данным, 136—37° [4].

**2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино- или 2-хлор-4-метокси-6-диалкилтиокарбамоилтио-симм-триазины.** К смеси 0,2 моля 2,6-дихлор-4-алкил(диалкил)амино- или алкокси-симм-триазина с 50 мл безводного ацетона прибавляют 0,2 моля диалкилдитиокарбамата натрия. Смесь при постоянном перемешивании нагревают на водяной бане в течение 6 часов. Затем охлаждают, отфильтровывают от выпавшего хлористого натрия и после удаления из фильтра ацетона остаток растворяют в эфире. Эфирный экстракт промывают водой и высушивают над сернокислым натрием. Выходы, данные анализа и т. пл. полученных соединений приведены в таблице 1.

**2-Алкил(диалкил)тиокарбамоилтио-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины.** Смесь 0,01 моля 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и 0,012 моля алкил(диалкил)дитиокарбамата натрия, растворенного в 10 мл диметилформаида, при температуре масляной бани 120° перемешивают 5 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 30 мл воды и отсасывают.

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
					S		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	79,8	165—167 (с разл.)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	24,66	24,28	26,88	26,56
.	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	75,8	162—163	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	24,46	23,06	25,55	25,22
.	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83,9	128—129	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	23,44	23,06	23,26	22,91
.	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> *	73,3	—	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	21,12	20,75	21,53	21,17
.	OCH <sub>3</sub>	60,6	134—136	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>4</sub> OS <sub>2</sub>	24,58	24,19	24,12	24,01
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCH <sub>3</sub>	82,7	120—121	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	22,32	21,95	23,05	22,91
.	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	83,3	86—88	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	21,15	20,75	23,20	22,91
.	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82,5	96—98	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	21,13	20,75	21,38	20,98
.	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> **	81,6	—	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	19,57	19,19	19,40	19,14
.	OCH <sub>3</sub> ***	73,3	75—78	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> OS <sub>2</sub>	22,29	21,88		

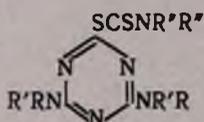
\*  $n_D^{20} = 1,5408$ ,  $d_4^{20} = 1,1243$ \*\*  $n_D^{20} = 1,5530$ ,  $d_4^{20} = 1,1445$ 

\*\*\* Т. пл. 78—79° [5].

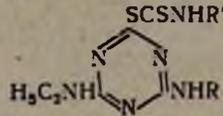
жидкости, разлагающиеся при перегонке в вакууме.

Выходы, данные анализа и т. пл. полученных соединений приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2



R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
						S		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66,8	138—139	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	20,74	20,38	27,08	26,75
H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66,4	190—191	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	22,06	22,37	29,60	29,37
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68,4	120—121	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	20,71	20,38	27,05	26,75
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	62,9	266—268	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	22,78	22,37	29,72	29,37
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	63,1	не пл.	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	25,20	24,85	32,82	32,62



R	R <sub>1</sub>	Выход, %	Т. разл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
					S		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	73,5	261—262	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	23,89	23,52	31,21	30,88
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73,4	268—269	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	22,77	22,37	29,74	29,37
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		92,8	256—258	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	19,55	19,16	25,52	25,14
<i>μ</i> 30-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	75,1	254—255	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	22,00	22,37	29,50	29,37
<i>μ</i> 30-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73,3	161—163	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	21,73	21,33	28,22	28,00
<i>μ</i> 30-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		91,9	246—248	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	18,77	18,39	24,42	24,13

ՊԵՍՏԻՑԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ԹԻՈԿԱՐԱՍՏՈՒԹԻՈԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ և Զ. Զ. ՄԵՇԲՐՈՒՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցիանուրի քլորիդի և նատրիումի դիալկիլդիթիոկարբամատների փոխազդմամբ սինթեզված և բնութագրված են 2,4,6-տրիս-դիալկիլթիոկարբամոնիթիո-սիմ-տրիազիններ:

2,6-Դիքլոր-4-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա- կամ ալկոքսի-սիմ-տրիազինների և նատրիումի դիալկիլդիթիոկարբամատների փոխազդմամբ ստացված են նաև 2-քլոր-4-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա- կամ ալկոքսի-6-դիալկիլթիոկարբամոնիթիո-սիմ-տրիազիններ:

2-Քլոր-4,6-բիս-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների և նատրիումի ալկիլ(երկալկիլ)դիթիոկարբամատների փոխազդմամբ սինթեզված են 2-ալկիլ(երկալկիլ)թիոկարբամոնիթիո-4,6-բիս-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США. 2720480 (1956). [С. А. 13101 (1956)].
2. Н. Г. Берим, Химия защиты растений. Госиздсельхозлит, Ленинград, 1966.
3. А. Карумидзе, Основы хим. защиты растений, Госиздсельхозлит, Москва, 1960, стр. 154
4. L. Orthner, Leverkusen, J. Cs. Werk. M. Bögeman, Пат. США, 2061520 (1936): [С. А. 32, 706 (1937)].
5. J. J. D'Amico, M. W. Harman, J. Am. Chem. Soc., 78, 5345 (1956).
6. Брит. пат. 908352 (1962); [С. А. 59, 11535 (1963)].

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

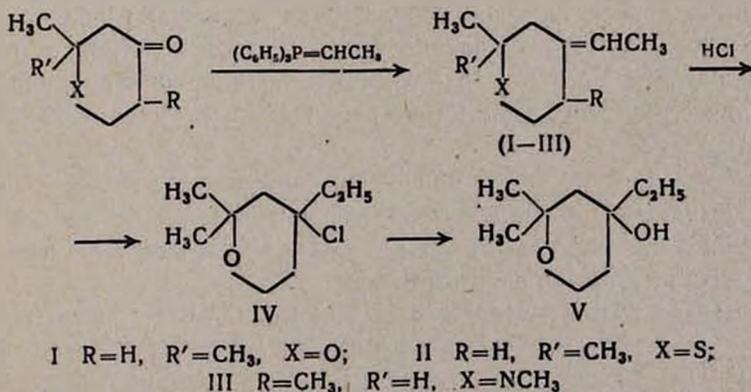
СИНТЕЗ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
 СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРУ, АЗОТ И  
 КИСЛОРОД, С ЭТИЛИДЕНОВОЙ ГРУПОЙ  
 В ПОЛОЖЕНИИ 4

С. А. ВАРТАНЯН и Р. А. КУРОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

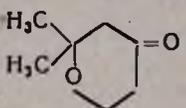
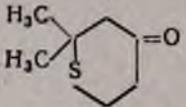
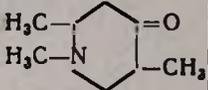
Поступило 26 III 1970

Для синтеза олефинов по реакции Виттига [1] применялись алифатические, алициклические, ароматические и полициклические кетоны, однако до наших исследований для этих целей не были использованы тетрагидропиран-4-оны, 4-пиперидоны и тетрагидротиопиран-4-оны, несмотря на то, что их применение дает возможность синтезировать целый ряд серу-, азот- и кислородсодержащих шестичленных гетероциклических соединений, представляющих большой интерес в качестве исходных соединений для синтеза биологически активных веществ. Исходный илид—этилидентрифенилфосфоран—получен взаимодействием трифенилфосфина [2] и бромистого этила с последующим отщеплением бромистого водорода от трифенилэтилфосфонийбромида [3] с помощью фениллития [4]. Реакция между этилидентрифенилфосфораном и упомянутыми кетонами идет гладко, с хорошими выходами. Структура полученных соединений (I—III) доказана на примере 2,2-диметил-4-этилидентетрагидропирана (I). Присоединение хлористого водорода по двойной связи и последующий гидролиз хлорида приводит к известному тетрагидропиранолу [5]. В ИК спектрах полученных соединений во всех случаях проявляется трехзамещенная двойная связь в области  $1670\text{—}1680\text{ см}^{-1}$ .



## Экспериментальная часть

**1,2,5-Триметил-4-этилиденпиперидин (III).** К 0,2 моля (74,25 г) тщательно высушенного и измельченного трифенилэтилфосфонийбромида в 100 мл абсолютного эфира в атмосфере азота прикапывают заранее приготовленный эфирный раствор фениллития [из 0,2 моля (31,4 г) бромбензола и 0,41 г-ат (2,8 г) лития]. При этом происходит исчезновение соли фосфония и образование окрашенного в красный цвет раствора, свидетельствующее об образовании ильида. Затем к полученному раствору прикапывают 0,2 моля (28,2 г) 1,2,5-триметилпиперидона-4 [6]. При этом температура смеси постепенно поднимается до 35° и немед-

Исходные соединения		Кол-во взятого кетона, г (моли)	Выход, %	Молекулярная формула	Т. кип., °С/мм
Кетон	Ильид				
	$(C_6H_5)_3P=CH-CH_3$	25,6 (0,2)	74,6	$C_9H_{16}O$	161—162/760
	.	21,6 (0,15)	77,8	$C_9H_{15}S$	164—166/7
	.	28,2 (0,2)	73,2	$C_{10}H_{19}N$	164—165/9

ленно образуется белый осадок бетаина фосфония, разложение которого происходит медленно. Реакционную смесь перемешивают 5 суток при комнатной температуре, в атмосфере азота. Затем эфирный раствор отделяют от окиси трифенилфосфина, осадок 2 раза промывают эфиром, эфирные экстракты соединяют, 2 раза промывают водой, сушат сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 22,4 г (73,2%) 1,2,5-триметил-4-этилиденпиперидина (III).

Реакция с другими кетонами проводилась аналогично вышеописанной.

Константы полученных соединений и условия реакции приведены в таблице. Исходные гетероциклические соединения: 2,2-диметилтетрагидропиперан-4-он и 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-он получены известными способами по [7] и [8], соответственно.

**2,2-Диметил-4-этил-4-хлортетрагидропиперан (IV).** К смеси 6 г пирана I и 20 мл сухого эфира в присутствии нескольких кристаллов свеже-расплавленного хлористого цинка при перемешивании подают сухой хлористый водород в течение 8 часов при 30°. Эфирный раствор 2 раза

промывают ледяной водой и сушат сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 6,1 г (81,3%); т. кип. 65—7°/8 мм;  $n_D^{20}$  1,4680;  $d_4^{20}$  0,9670;  $MR_D$  47,80, вычислено 47,87. Найдено %: С 61,50; Н 9,50; Cl 20,18.  $C_6H_7ClO$ . Вычислено %: С 61,18; Н 9,69; Cl 20,06.

*Гидролиз 2,2-диметил-4-этил-4-хлортетрагидропирана (IV)*. Смесь 2,6 г хлорида IV и 20 мл 15%-ного раствора карбоната калия кипятят при 95° 10 часов, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме; выход 1,3 г (57,5%); т. кип. 70—2°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4620, что совпадает с литературными данными [5].

Таблица

$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$		А н а л и з, %									
		найдено	вычислено	С		Н		N		S			
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
1,4705	0,9190	42,60	42,75	76,93	77,08	12,0	11,50						
1,5100	0,9502	48,87	49,00	69,60	69,61	10,03	9,73					20,35	20,65
1,4735	0,8640	49,82	49,65	78,11	78,43	12,09	12,42	8,95	9,15				

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Wittig, G. Geissler, Lieb. Ann., 580, 44 (1953).
2. J. Dodonow, H. Medox, Ber., 61, 907 (1928).
3. G. Wittig, D. Wittenberg, Lieb. Ann., 606, 1 (1957).
4. Бейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, Изд. «Химия», Москва, 1969, стр. 638.
5. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ, 19, 1766 (1949).
6. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 610.
7. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
8. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 118.

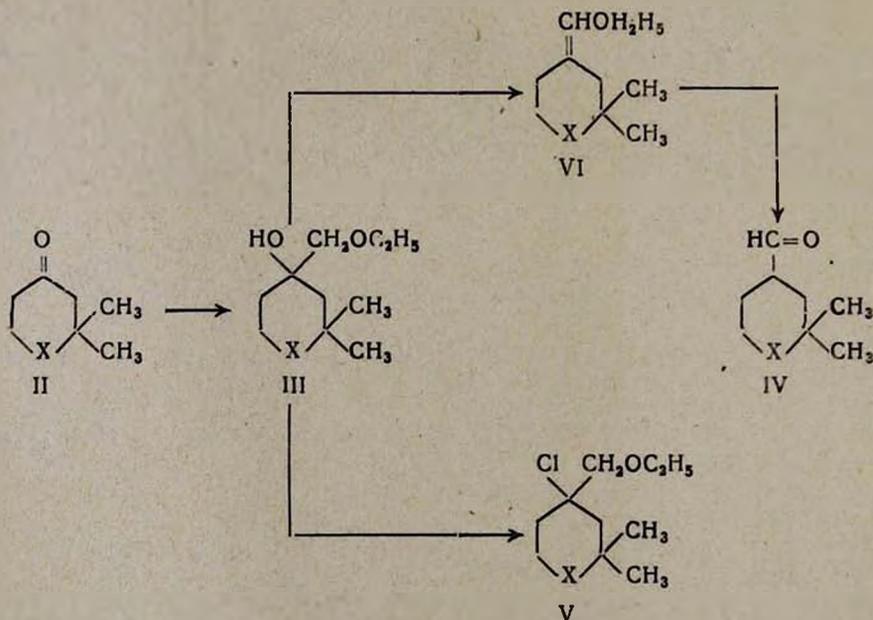
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ШЕСТИЧЛЕННЫХ  
 ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ 4-АЛЬДЕГИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
 СЕРУ, АЗОТ И КИСЛОРОД

Действием этилхлорметилового эфира I на гетероциклические кетоны II [1—3] в присутствии магния в тетрагидрофуране (ТГФ) с хорошими выходами получены спирты III.

Реакция проведена прибавлением по каплям I (0,1 моля) и II (0,1 моля), отдельно растворенных в разных объемах ТГФ, к смеси 0,2 г-ат Mg, 0,05 г HgCl<sub>2</sub>, 4 мл I и 5 мл ТГФ. Температура реакции поддерживалась в пределах 55—60°. Продукт реакции гидролизован насыщенным раствором хлористого аммония.

При нагревании III с муравьиной кислотой с добавлением 0,5 н раствора серной кислоты получены альдегиды IV. В случае 4-пиранона III и IV получены в двух формах.



X = N-CH<sub>3</sub>, O, S.

Экспериментально показано, что IV получают путем дегидратации III с образованием соответствующих виниловых эфиров VI, которые в условиях эксперимента гидролизуются.

Действием хлористого водорода в присутствии  $AlCl_3$  на III ( $X=O$ ) синтезирован 2,2-диметил-4-этоксиметил-4-хлортetraгидропиран (V). Отщеплением хлористого водорода с помощью едкого кали получен 2,2-диметил-4-этоксиметилидентetraгидропиран (VI), который в условиях реакции дегидратации гидролизуеться в IV ( $X=O$ ). Полученный альдегид, по данным ГЖХ и ИК спектра, идентичен с вышеописанным образцом. Т. пл. смешанной пробы 2,4-динитрофенилгидразона и синтезированных разными способами образцов альдегида депрессии не дает.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, С. М. Макин, ЖОХ, 27, 94 (1957); И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мицоян, ЖОХ, 27, 1818 (1957).
2. И. Н. Назаров, Л. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 118; С. А. Вартамян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, ХГС. 1966, 670.
3. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.

С. А. ВАРТАМЯН,  
А. С. НОРАВЯН,  
В. Н. ЖАМАГОРЦЯН

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР (Ереван)

Поступило 12 V 1970

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 546.73:543

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИФЕНИЛГУАНИДИН-РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

М. М. ТАНАНАЙКО, Ф. В. МИРЗОЯН и Л. А. МИРЗОЯН

Киевский ордена Ленина государственный университет им. Т. Г. Шевченко

Высокомолекулярное основание дифенилгуанидин (ДФГ) в кислой среде переходит в ион дифенилгуанидиния и с различными ацидокомплексами образует соли, легко экстрагирующиеся органическими растворителями. Показано, что помимо комплексной соли дифенилгуанидиния с тетраданидом кобальта, образующейся в довольно кислой среде (2—3 н НСl), в нейтральной и слабощелочной среде наблюдается образование комплексного соединения со смешанной координационной сферой состава  $\text{Co}(\text{ДФГ})_2(\text{NCS})_2$  ( $\lambda_{\text{max}} = 605,630 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 1100$ ). Оптимальными концентрационными условиями его образования являются  $[\text{Co}^{2+}] = 6 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$ ,  $[\text{ДФГ}] = [\text{NH}_4\text{NCS}] = 0,02 \text{ моль}$ , рН 7—9.

Уступая тетраданидной комплексной соли по чувствительности реакции, комплекс со смешанной координационной сферой характеризуется лучшими экстракционными свойствами. В пределах содержания кобальта 0,1—1,2 мг в 20 мл хлороформного экстракта окраска экстрактов подчиняется закону Бэра.

В условиях образования комплекса не взаимодействует железо (III). Никель, марганец, хром, висмут не образуют экстрагирующихся соединений. Цинк и частично кадмий извлекаются в виде бесцветных комплексов. Медь (II) взаимодействует с образованием интенсивно окрашенных экстрактов. При незначительных количествах меди образование ее соединения можно устранить введением больших количеств роданистого аммония ( $\sim 1 \text{ моль/л}$ ), что приводит, очевидно, к восстановлению меди до одновалентной, не влияющей на определение кобальта.

Лимонная кислота и ЭДТА препятствуют экстракции кобальта. Винная кислота не оказывает заметного влияния и может быть использована для связывания железа, значительные количества которого мешают определению кобальта вследствие образования продуктов гидролиза.

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения кобальта в стали и металлическом никеле. Показана возможность использования экстракции хлороформом дифенилгуанидин-роданидного комп-

лекса кобальта для определения роданид-ионов и дифенилгуанидина. Чувствительность метода составляет 1,0 мг  $\text{NCS}^-$  или 5,0 мг ДФГ в 10 мл экстракта. Определению роданида не мешают избытки хлорид-, йодид-, бромид-, сульфат- и нитрат-ионов. В условиях определения дифенилгуанидина образуют извлекающиеся окрашенные комплексы с тетрароданидом кобальта триамиламин и трибутиламин. Не взаимодействуют антипирин, диантипирилметан и трибензиламин.

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ  
Регистрационный номер—2390—70 Деп.  
от 15 декабря 1970 г.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 4

Поступило 31 VII 1970

## СИНТЕЗ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГРУППУ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ В ПОЛОЖЕНИИ 2,4.

А. А. ЧЕРКЕЗЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

В ходе работ по реакции циклизации и циклизации-расщепления четвертичных аммониевых соединений нам понадобились N-диметил-(3-хлоргексадиен-2,4-ил)амин (I), N-диэтил(3-хлоргексадиен-2,4-ил)амин (II), (3-хлоргексадиен-2,4)пиперидин (III), N-диметил(гексин-2-ен-4-ил)-амин (IV), N-диэтил(гексин-2-ен-4-ил)амин (V), (гексин-2-ен-4-ил)-пиперидин (VI), N-диметил(3-хлорпентадиен-2,4-ил)амин (VII), N-диэтил(3-хлорпентадиен-2,4-ил)амин (VIII), (3-хлорпентадиен-2,4-ил)-пиперидин (IX), (3-хлорпентадиен-2,4-ил)морфолин (X) и (пентин-2-ен-4-ил)морфолин (XI).

Синтез этих аминов может представить интерес и с точки зрения их физиологической активности. Известно, что аналоги этих аминов обладают гипотензивными и парасимпатомиметическим действием. Синтез аминов I—III осуществлен взаимодействием соответствующих вторичных аминов с 1,3-дихлоргексадиеном-2,4. Амины IV—VI получены дегидрохлорированием аминов I—III. Амины VII—X получены известным способом—гидрохлорированием N-диалкил(пентин-2-ен-ил)аминов. Амин XI получен реакцией Манниха.

Показано, что вопреки литературным данным, при гидрохлорировании N-диалкил(пентин-2-ен-4-ил)аминов, наряду с основным направлением 1,2-присоединения, имеет место также и 1,4-присоединение.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Полный текст статьи депонирован  
 в ВИНТИ  
 Регистрационный номер—2392—70 Деп.  
 от 15 декабря 1970 г.

Поступило 10 VII 1970

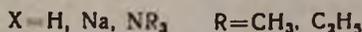
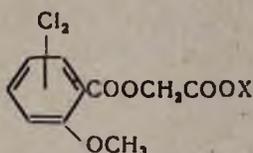
## СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

### О-2-МЕТОКСИ-3,6(ИЛИ 3,5)ДИХЛОРБЕНЗОИЛГЛИКОЛЕВЫЕ КИСЛОТЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

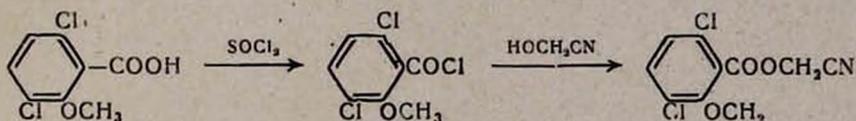
Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

С целью получения новых пестицидов, содержащих липофильную (COOR) и гидрофильную (TOOH) функции, синтезированы О-2-метокси-3,5(или 3,6)-дихлорбензоилгликолевые кислоты с превращением последних в водорастворимые натриевые и триалкиламмониевые соли:

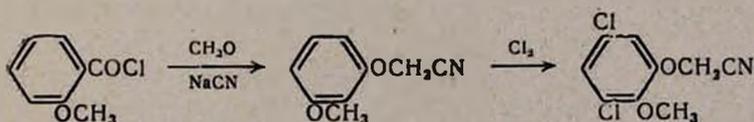


Исходными веществами служили О-2-метокси-3,5(или 3,6)дихлорбензоилгликонитрилы и этиловый эфир О-2-метокси-3,6-дихлорбензоилгликолевой кислоты.

Действием хлорангидрида 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты на гликонитрил получен О-2-метокси-3,6-дихлорбензоилгликонитрил по схеме.

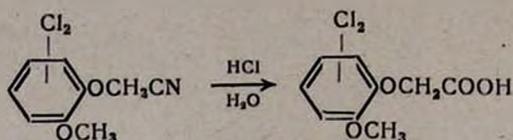


Цианметилированием хлористого 2-метоксибензоила смесью формальдегида и цианистого натрия и последующим хлорированием О-2-метоксибензоилгликонитрила получен О-2-метокси-3,5-дихлорбензоилгликонитрил по схеме

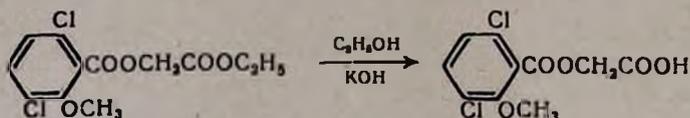


Указанные выше нитрилы под действием соляной кислоты подвергаются гидролизу в основном за счет циангруппы с сохранением слож-

ноэфирной функции, что приводит к получению О-2-метоксидихлорбензонилгликолевых кислот.



О-2-метокси-3,6-дихлорбензоилгликолевая кислота получена также в результате щелочного гидролиза ранее синтезированного нами этилового эфира О-2-метокси-3,6-дихлорбензоилгликолевой кислоты.



Из полученной кислоты приготовлена натриевая соль путем действия на кислоту водного раствора соды.

С целью сравнения гербицидной активности солей кислоты получены ее триметил- и триэтиламмониевые соли.

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ

Регистрационный номер—2391—70 Деп.  
от 15 декабря 1970 г.

Библ. ссылок 5

Поступило 29 V 1970



148—150/2,5, 1,0386, 1,5162;  $C_3H_7$ , 60,9, 143—145/1, 1,0022, 1,5090; *изо*- $C_3H_7$ , 51,7, 126—128/0,5, 0, 9985, 1,5061, 145—147;  $C_4H_9$ , 60,2, 146—148/1, 1,0028, 1,5042; *изо*- $C_4H_9$ , 55,5 145—147/1, 0,9832, 1,5048;  $C_5H_{11}$ , 55,4, 158—160/1, 0,9741, 1,4398, 135—137.

К 0,2 моля алюмогидрида лития в 150 мл абсолютного эфира острожно приливают 0,1 моля II в 30 мл абсолютного эфира. Смесь нагревают в течение 8—10 часов. Прибавляют 30 мл воды, 10 мл 20%-ного едкого натра. Получают III. Приведены R; выход %, т. кип. в °C;  $d_4^{20}$ ;  $n_D^{20}$ ; т. пл. гидрохлоридов в °C:  $CH_3$ , 55,0, 132—135/2, 1,0016, 1,5101, 102—104;  $C_2H_5$ , 65,3, 133—135/1, 0,9979, 1,5103;  $C_3H_7$ , 52,5, 162—165/5, 0,9690, 1,5111; *изо*- $C_3H_7$ , 54,9, 127—130/2, 0,9645, 1,5098;  $C_4H_9$ , 62,5, 141—143/0,5, 0,9756, 1,5108; *изо*- $C_4H_9$ , 55,5, 145—147/1,5, 0,9562, 1,5078, 150—152;  $C_5H_{11}$ , 56,5, 149—150/0,5, 0,9498, 1,5034.

Смесь 0,01 моля III, 0,01 моля сульфата S-метилизотиомочевини и 30 мл 50%-ного этанола нагревают на водяной бане 6 часов, отгоняют этанол, остаток промывают эфиром. Получают IV. Приведены R; выход в %; т. пл. в °C:  $CH_3$ , 73,6, 113—114;  $C_2H_5$ , 76,6, 116—118;  $C_3H_7$ , 76,4, 127—128; *изо*- $C_3H_7$ , 77,0, 148—149;  $C_4H_9$ , 80,9, 129—131; *изо*- $C_4H_9$ , 79,7, 171—173;  $C_5H_{11}$ , 78,8, 136—138.

К 0,01 моля 90%-ной муравьиной кислоты прибавляют 0,02 моля V  $n=2,3$  и 9 мл формалина, нагревают на водяной бане 8 часов, приливают 20 мл 4 н соляной кислоты, отгоняют растворитель, к остатку приливают 15 мл воды, 6 мл 40%-ного раствора едкого натра, экстрагируют эфиром. Получают V. Приведены R;  $n$ ; выход в %; т. кип. в °C;  $d_4^{20}$ ;  $n_D^{20}$ ; т. пл. гидрохлоридов в °C:  $CH_3$ , 2, 65,6, 125—127/1, 0,9439, 1,5068;  $C_2H_5$ , 2, 76,0, 140—142/3, 0,9380, 1,5046;  $C_3H_7$ , 2, 71,6, 135—136/1, 0,9560, 1,5032, 166—168;  $C_4H_9$ , 2, 74,0, 140—142/1, 0,9620, 1,5014; *изо*- $C_4H_9$ , 2, 79,0, 158—160/2, 0,9230, 1,4982;  $CH_3$ , 3, 80,1, 138—140/3, 0,9574, 1,5097, 195—197;  $C_2H_5$ , 3, 82,0, 125—127/0,5, 0,9640, 1,5072, 199—200;  $C_3H_7$ , 3, 75,0, 145—147/1,5, 0,9711, 1,5042, 200—202;  $C_4H_9$ , 3, 84,0, 158—160/4, 0,9341, 1,5011;  $C_5H_{11}$ , 3, 80,0, 130—132/0,5, 0,9450, 1,5038, 203—205; *изо*- $C_5H_{11}$ , 3, 75,2, 140—142/2, 0,9668, 1,5082.

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ  
Регистрационный номер—2389—70 Деп.  
от 15 декабря 1970 г.

Табл. 4, библиограф. ссылок 4

Поступило 8 V 1970

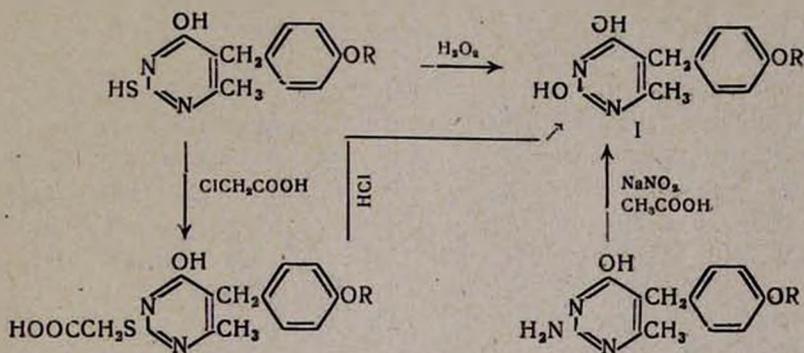
ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XXII. СИНТЕЗ 5-(*п*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-4-МЕТИЛУРАЦИЛОВ И НЕКОТОРЫЕ ИХ РЕАКЦИИ

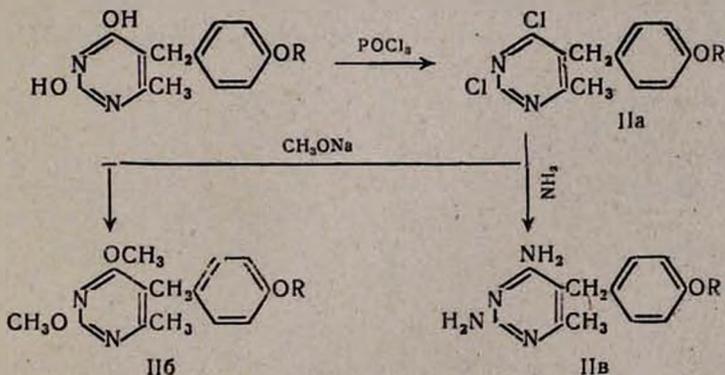
М. С. КРАМЕР, Н. Г. КАРАПЕТЯН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

С целью изыскания соединений, стимулирующих процессы регенерации и обладающих противоопухолевыми свойствами, синтезированы аналоги метацила—5-(*п*-алкоксибензил)-4-метилурацилы по следующей схеме:



Синтез 2,6-дихлор-, диметокси-, диамино-4-метил-5-(*п*-алкоксибензил)пириимидинов осуществлен следующим образом:



А. К смеси 0,02 моля 2-меркаптопириимидина и раствора 3,2 г (0,08 моля) едкого натра в 20 мл воды осторожно прибавляют 10 мл 30%-ной  $H_2O_2$  в 8 мл  $H_2O$  и нагревают на водяной бане 5—10 минут. Охлажден-

ный раствор подкисляют концентрированной  $\text{HCl}$  и фильтруют кристаллы I. Приведены R, выход в %; т. пл. в  $^{\circ}\text{C}$ :  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 95,2, 243—244;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 94,4, 239—240;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 92,8, 248—249; *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ , 92,5, 240—242;  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 93,7, 217—218; *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , 91,9, 213—215.

Б. 0,05 моля меркаптопиримидина и 5 г (0,05 моля) хлоруксусной кислоты кипятят в 75 мл воды и 25 мл уксусной кислоты до полного растворения. Раствор выпаривают в вакууме, а остаток—2-карбоксиметилмеркаптопиримидин кипятят с 40—45 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , охлаждают и фильтруют кристаллы I.

В. К перемешиваемому раствору 0,01 моля 2-аминопиримидина в 25 мл уксусной кислоты добавляет 1,03 г (0,015 моля) нитрита натрия и нагревают 2—3 часа. На следующий день выпадают кристаллы I.

Смесь 0,02 моля I и 0,2 моля хлорокиси фосфора нагревают при 120—130 $^{\circ}$  4—5 часов. После удаления избытка хлорокиси фосфора остаток выливают на лед и экстрагируют эфиром. Эфир удаляют, выпадают кристаллы IIa. Приведены R; выход в %; т. кип. в  $^{\circ}\text{C}/1 \text{ мм}$ ; т. пл. в  $^{\circ}\text{C}$ :  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 74,2,—, 78—80;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 72,8,—, 63—64;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 73,2, 205—207, 58—60; *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ , 74,5, 226—228, 55—56;  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 71,9, 215—216, 43—44; *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , 73,8, 195—197.

К раствору метилата натрия (0,016 г-ат натрия и 30 мл абсолютного метанола) добавляют 0,004 моля IIa и нагревают на водяной бане 3—4 часа. Остаток хлористого натрия отфильтровывают, растворитель отгоняют и остаток экстрагируют эфиром. После удаления эфира IIb перегоняют в вакууме. Приведены R; выход в %; т. кип. в  $^{\circ}\text{C}/1 \text{ мм}$ :  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 76,3, 208—210;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 60,0, 217—220;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 58,5, 228—229; *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ , 53,6, 235—236;  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 62,5, 240—242; *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , 50,8, 250—251.

0,03 моля IIa нагревают с этанольным раствором аммиака в автоклаве при 250 $^{\circ}$  5—6 часов. Отгоняют этанол, остаток растворяют в 30 мл 10%-ного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. После отгона эфира IIв закристаллизовывается. Приведены R; выход в %; т. пл. в  $^{\circ}\text{C}$ :  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 40,0, 102—103;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 47,8, 118—120;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 55,2, 128—130; *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ , 48,5, 56—57;  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 42,3, 54—55; *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , 56,4, 115—116.

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ

Регистрационный номер—2510—71 Деп.

18 января 1971 г.

Поступило 15 VII 1970

УДК 542.944.5:547.314.2:541.127

О ЗАВИСИМОСТИ РЕАКЦИИ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ  
АЦЕТИЛЕНА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ  $H^+$ -,  $NH_4^+$ - и  $Cl^-$ -ИОНОВ  
В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУКЯН, С. С. КАЗАРЯН и И. И. ОГАНЕСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный  
институт полимерных продуктов (Ереван)

Исследована зависимость реакции гидрохлорирования ацетилен в купрокаталитических растворах от аналитических концентраций  $H^+$ -,  $NH_4^+$  и  $Cl^-$ -ионов.

С этой целью в динамических условиях при  $60^\circ$  проведены опыты по определению скорости присоединения  $HCl$  к ацетилену в купрокаталитических растворах, содержащих также хлорную кислоту—соединения с инертным по отношению к данной реакции анионом, а в статических условиях при той же температуре в исследуемых купрокаталитических растворах определена растворимость ацетилен.

На основании экспериментальных данных показано, что скорость гидрохлорирования ацетилен пропорциональна квадрату по концентрации  $H^+$ -ионов. Отрицательное действие  $Cl^-$ -ионов в степени  $\sim 0,5$  заключается только в понижении концентрации растворенного ацетилен в купроацетиленовом комплексе; при постоянной концентрации растворенного ацетилен скорость реакции не зависит от  $Cl^-$ -иона. Впервые показано, что катион  $NH_4^+$ , входящий почти во все купрокаталитические системы, действует отрицательно на скорость гидрохлорирования в одинаковой степени с  $Cl^-$ -ионом; отрицательное действие хлористого аммония складывается из действия как аниона, так и катиона.

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ  
Регистрационный номер—2453—71 Дел.  
от 4 января 1971 г.

Рис. 3, библиографические ссылки 13

Поступило 15 V. 1970

## ИЗУЧЕНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

### 1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТИЛЕНТИОМОЧЕВИНЫ (NA-22) В КАЧЕСТВЕ УСКОРИТЕЛЯ ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ НАИРИТОВ П и ПНК

Э. И. БАГДАСАРЯН, Б. Х. АЗАРЯН и Ю. К. КАБАЛЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (Ереван).

Процессы вулканизации полихлоропрена существенно отличаются от процессов вулканизации натурального каучука и других синтетических каучуков. Особенностью этих процессов является сшивание под влиянием окисей двухвалентных металлов, причем чаще всего применяются окись цинка и окись магния. Обычная, чаще всего применяемая дозировка этих вулканизирующих агентов, для модифицированных и немодифицированных серой полихлоропренов—4 вес. ч. окиси магния и 5 вес. ч. окиси цинка на 100 вес. ч. полихлоропрена.

Для типов полихлоропренов, не модифицированных серой, наряду с окислами металлов, требуется дополнительное применение специальных ускорителей вулканизации.

В статье изложены результаты исследования возможности использования этилентиомочевина в качестве ускорителя вулканизации наиритов П и ПНК в отдельности и в сочетании с другими веществами (сера, тиурам Д, дифенилгуанидин). Использование этилентиомочевина (NA-22) при вулканизации наирита П приводит к резкому росту скорости вулканизации, к достижению оптимума вулканизации, за 20 минут, однако плато вулканизации при этом получается небольшое.

Для расширения плато вулканизации наирита П была использована в качестве ускорителя комбинация этилентиомочевина с серой, тиурамом Д и дифенилгуанидином (ДФГ). При этом происходит значительное расширение плато вулканизации, обусловленное действием NA-22 в начале вулканизации (первые 20 мин.), а затем—ускорительной группы (сера, тиурам Д, ДФГ).

Комбинацию ускорителей N-22 с серой, тиурамом Д и ДФГ можно рекомендовать при вулканизации толстостенных изделий из резины на основе наирита П.

Для наирита ПНК требуется повышенная дозировка ускорителя NA-22. Увеличение количества ускорителя NA-22 при вулканизации наирита ПНК является, по-видимому, результатом наличия в основной макроцепи 2,3-дихлорбутадиена-1,3. Введение в макроцепь второго моно-

мера—(2,3-дихлорбутадиена-1,3)—уменьшает количество 1,2-конфигураций в основной цепи, поэтому для одинаковой степени поперечного сшивания гомополимера хлоропрена и его сополимера с дихлорбутадиеном требуется различное количество ускорителя вулканизации.

Подобраны оптимальные дозировки ускорителя NA-22 в отдельности и в комбинации с серной тиурамом Д и ДФГ, обеспечивающие лучший комплекс физико-механических характеристик для резин на основе наирита ПНК.

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ  
Регистрационный номер—2388—70 Деп.  
от 15 декабря 1970 г.

Рис. 8, табл. 2, библиограф. ссылки 5

Поступило 30 IX 1969

Հնգեանուշ և ֆիզիկական բիմիա

Պ. Վ. Սերգեևի, Վ. Գ. Մանուսայան, Ռ. Գ. Սեյֆուլլա, Մ. Մ. Մուլումանովիկի — Հիդրոկորտիզոնի մասս-սպեկտրաչափական անալիզ . . . . . 99

Ռ. Պ. Մելիքսերյան, Ն. Մ. Բեյլիբյան, Հ. Հ. Չարիկյան — Ջրային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատով ?-պիպերիդինէթանոլի օքսիդացման կինետիկան 108

Յ. Ն. Աղաջանյան, Ռ. Թ. Գրիգորյան — կենսաբանորեն ակտիվ միացությունների մասս-սպեկտրները: III. Դիալկիլամինաօպիրտների էթերների մասս-սպեկտրաչափական ուսումնասիրություն . . . . . 113

Անօրգանական և ածալիաիկ բիմիա

Հ. Գ. Բաբայան, Վ. Գ. Գալստյան, Է. Բ. Հովհաննիսյան, Ա. Ա. Կազիկյան, Ն. Ս. Վլաստով —  $ZnCl_2 - Na_2SiO_3 - H_2O$  սիստեմի ուսումնասիրություն  $20^\circ C$ -ում 117

Վ. Մ. Թառայան, Ն. Ն. Հովսեփյան, Ն. Ս. Բարիսյան — Մոդիֆիկացիայի ազդեցությունը էքստրակցիան տրիմեթիլթրոնինով . . . . . 121

Օրգանական բիմիա

Ժ. Գ. Բոյաջյան, Մ. Վ. Առաքելյան, Ա. Ա. Ավետիսյան, Մ. Տ. Դանդյան —  $\alpha$ -Ալկիլ- $\beta$ -N-( $\beta$ -օքսիէթիլամինա)- $\gamma$ -վալերալակտոնների սինթեզ . . . . . 128

Յ. Հ. Սարգսյան, Մ. Գ. Ջալիկյան, Մ. Տ. Դանդյան — 4-Տեղակալված-4,4-դիկարբէթ-օքսիբուտանալների սինթեզ և նրանց փոխարկումները . . . . . 130

Ա. Ա. Ավետիսյան, Հ. Լ. Մճջոյան — Հետազոտություններ երկհիմն կարբոնաթթուների ածանցյալների բնագավառում: XXXIV. Մի քանի N-մեթիլ-2-(պ-ալիլ-օքսի)սուկցինիլմիդների ստացում . . . . . 137

Հ. Տ. Ստյան, Ա. Հ. Բաբայան, Ռ. Մ. Խաչատրյան — 3-Նիտրո-4-օքսի- և 3-նիտրո-4-մեթիլօքսիբենզիլքլորիդների փոխարկումներ: IV. Կարբոնաթթուների էսթերների սինթեզ . . . . . 146

Հ. Ա. Հարոյան, Վ. Վ. Դարբինյան — 4-Ալկիլօքսիբենզիլամոնաթթվական էսթերների ջրոմեթիլում . . . . . 151

Լ. Վ. Գյուլբուտայան, Ե. Ա. Սաղաթյան — Խինալդինի ածանցյալներ: XXI.  $\beta$ -2-(Մեթիլ-4-օքսի(ջրոք)-6-ամինա-3-թիոլիլ)պրոպիոնաթթուներ . . . . . 157

Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Ս. Կրամեր — Գերիմիդինի ածանցյալներ: XXI. Տեղակալված  $\theta$ -(4'-ալկիլօքսիբենզիլ)պիրիմիդիններ . . . . . 161

Վ. Վ. Դովլաթյան, Ն. Խ. Խաչատրյան — Գեստիցիդների սինթեզ: XXIX. 2-Գլուք-4-հիդրազինա-8-ալկիլ(երկալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների սինթեզ և նրանց մի քանի փոխարկումները . . . . . 167

Վ. Վ. Դովլաթյան, Ջ. Հ. Մեծբուրյան — Գեստիցիդների սինթեզ: սիմ-Տրիազինի թրոկարբամոլիթրոնածանցյալների սինթեզման հարցի շուրջը . . . . . 174

Կարև հաղորդումներ

Ս. Հ. Վարդանյան, Ռ. Ա. Կուրոյան — 4 դիրքում ծծումբ, ազոտ, թթվածին և էթիլիդին խումբ պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ միացությունների սինթեզ . . . . . 179

Նամակներ խմբագրությանը

Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Ս. Նորավյան, Վ. Ն. Ժամազորյան — Ծծումբ, ազոտ և թթվածին պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ 4-ալքիլհիդրների ստացման եղանակ . . . . . 182

ԳՄՅԻՀԻ-ում գեպոնացված հոզվածների ածուցյալներ և ուֆերազներ

Մ. Մ. Տանանայկո, Ֆ. Վ. Միրզոյան, Լ. Ա. Միրզոյան — Կորալտի դիֆենիլզուլանիդին-առդանիդային կոմպլեքսի օդաազոթում անալիզում . . . . . 184

Ա. Ա. Չերքեզյան, Կ. Ց. Բազմազյան, Ա. Թ. Բաբայան — 2,4-Դիրբոլում չհագեցած խմբեր պարունակող երրորդային ամինների սինթեզ . . . . .	186
Վ. Վ. Դովլարյան, Կ. Ա. Էլիազյան — Պետերցիդների սինթեզ: Օ-2 Մեթիլօքսի-3,6-(3,6)-գիբրոբրենդոլի դիկոլաթթուներ . . . . .	187
Ա. Ա. Ազարյան, Զ. Ա. Ավետյան, Հ. Ա. Հարոյան — Դուանդիդի սածանցյալներ: XII. Մի բանի գուանիդինաէթիլ-N-(4-ալիլօքսիբենզիլ)-N-էթիլամինների և քառասանդալալած էթիլեն և պրոպիլենախամինների սինթեզ . . . . .	189
ՈՒ. Ս. Կրամեր, Ա. Գ. Կարապետյան, Հ. Ա. Հարոյան — Պիրիմիդինի սածանցյալներ: XXII. 5-(պ-Ալիլօքսիբենզիլ)-4-մեթիլուրացիլների սինթեզը և նրանց մի քանի սեպիտաները . . . . .	191
Լ. Ա. Դառապարյան, Ց. Կ. Մանուկյան, Ս. Ս. Կազարյան, Հ. Հ. Հովհաննիսյան — Ացետիլենի հիդրոլորման ուսկցիայի կախումը պղինձըրբիդի լուծույթներում H <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> և Cl <sup>-</sup> -իոնների կոնցենտրացիաներից . . . . .	193
Է. Ի. Բաղդասարյան, Գ. Խ. Ազարյան, Ցու. Կ. Կոստյան — Քլորապրենային կառուցուկների վուկիանացման ուսուումնասիրութուն: I. Էթիլենթիոմիզանյուլթը (NA-22) որպես Պ և ՊՆ կ նիտրլանների վուկիանացման արաղաղուցիչ . . . . .	194

## СО ДЕР Ж А Н И Е

Стр.

### Общая и физическая химия

Ս. Վ. Տերգեև, Վ. Գ. Մանսադյան, Ր. Ը. Տեյֆուլլա, Մ. Մ. Մուլտանովսկի — Масс-спектрометрический анализ гидрокортизона . . . . .	99
Ր. Ս. Մելիսեյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Օ. Ա. Շալտյան — Кинетика окисления β-пинперидилэтанола персульфатом калия в водных растворах . . . . .	108
Շ. Է. Ագաճյան, Ր. Դ. Գրիգորյան — Масс-спектры биологически активных соединений. III. Масс-спектрометрическое исследование простых эфиров диалкиламиноспиртов . . . . .	113

### Неорганическая и аналитическая химия

Գ. Գ. Բաբայան, Վ. Ը. Գալստյան, Զ. Բ. Օգանեսյան, Ա. Ա. Կազմյան, Ն. Տ. Վլասովա — Исследование системы ZnCl <sub>2</sub> —Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> O при 20°С . . . . .	117
Վ. Մ. Թարյան, Է. Ն. Օսեյան, Ն. Տ. Կարմյան — Экстракция бромидного ацидокомплекса ртути (II) триметилтионинном . . . . .	121

### Органическая химия

Ջ. Գ. Բոյճյան, Տ. Վ. Արաքելյան, Ա. Ա. Ավետիսյան, Մ. Դ. Ըանյան — Синтез α-алкил-β-[N-(β-оксиэтиламино)]-γ-валеролактонов . . . . .	128
Օ. Ա. Տարկիսյան, Մ. Գ. Յալմյան, Մ. Դ. Ըանյան — Синтез 4-замещенных 4,4-дикарбэтоксипутаналей и их превращения . . . . .	130
Տ. Ա. Ավետիսյան, Օ. Լ. Միճոյան — Производные двухосновных карбоновых кислот. XXXIV. N-Метил-α-(п-алкоксифенил)сукцинимиды . . . . .	137
Գ. Դ. Եսայան, Ա. Ա. Բաբայան, Ր. Մ. Խաչատրյան — Превращения 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов. IV. Синтез эфиров карбоновых кислот	146
Ա. Ա. Արոյան, <b>Վ. Վ. Ըարբինյան</b> — Хлорметилирование 4-алкоксипензилмалонных эфиров . . . . .	151
Լ. Վ. Գյոլբուճյան, Մ. Ա. Տաղատյան — Производные хинальдина. XXI. β-[2-Метил-4-окси(хлор)-6-амино-3-хинолил]пропионовые кислоты . . . . .	157
Ա. Ա. Արոյան, Մ. Տ. Կրամեր — Производные пиримидина. XXI. Замещенные 6-(4'-алкоксипензил)пиримидины . . . . .	161
Վ. Վ. Ըովաթյան, Ն. Խ. Խաչատրյան — Синтез пестицидов. XXIX. Синтез и некоторые превращения 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-сим.м-триазинов . . . . .	167

<i>В. В. Довлатян, Дж. А. Мецбурян</i> — Синтез пестицидов. К вопросу синтеза тиокарбамоилтиопроизводных <i>с.и.м.</i> -триазина . . . . .	174
--	-----

### Краткие сообщения

<i>С. А. Вартамян, Р. А. Куроян</i> — Синтез шестичленных гетероциклических соединений, содержащих серу, азот и кислород с этилендиеновой группой в положении 4 . . . . .	179
---	-----

### Письма в редакцию

<i>С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорян</i> — Способ получения шестичленных гетероциклических 4-альдегидов, содержащих серу, азот и кислород . . . . .	182
---	-----

### Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>М. М. Тананайко, Ф. В. Мирзоян, Л. А. Мирзоян</i> — Использование дифенилгуанидин-роданидного комплекса кобальта для аналитических целей . . . . .	184
<i>А. А. Черкезян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабалян</i> — Синтез третичных аминов, содержащих группу с кратными связями в положении 2,4 . . . . .	186
<i>В. В. Довлатян, К. А. Эмизян</i> — Синтез пестицидов. О-2-Метокси-3,6(3,5)дихлорбензоилгликолевые кислоты . . . . .	187
<i>А. С. Азарян, Ш. А. Аветян, А. А. Ароян</i> — Производные гуанидина. XII. Синтез некоторых гуанидинэтил-N-(4-алкоксибензил)-N-этиламинов и тетразамещенных этилен- и пропилендиаминов . . . . .	189
<i>М. С. Крамер, Н. Г. Карапетян, А. А. Ароян</i> — Производные пиримидина. XXII. Синтез 5-( <i>n</i> -алкоксибензил)-4-метилурацилов и некоторые их реакции . . . . .	191
<i>Л. А. Гаспарян, Т. К. Манукян, С. С. Казаян, И. И. Оганесян</i> — О зависимости реакции гидрохлорирования ацетиленов от концентрации $H^+$ , $NH_4^+$ , $Cl^-$ -ионов в растворах хлористой меди . . . . .	193
<i>Э. И. Багдасарян, Б. Х. Азарян, Ю. К. Кабалян</i> — Изучение вулканизации хлоропреновых каучуков. I. Использование этилентеиомочевины (NA-22) в качестве ускорителя при вулканизации наиритов П и ПНК . . . . .	194

## CONTENTS

### General and Physical Chemistry

<i>R. P. Meliksetian, N. M. Bellerian, H. H. Chaltikian</i> — Kinetics of $\beta$ -Piperidyletanol Oxidation by Potassium Persulphate in Aqueous Solutions . . . . .	99
<i>P. V. Sergeev, V. G. Manussajian, R. D. Selfulla, M. M. Multanovski</i> — Mass-Spectrometric Analysis of Hydrocortizone . . . . .	108
<i>Ts. Ye. Aghajanian, R. T. Grigorian</i> — Mass-Spectra of Biologically Active Compounds. III. Mass-Spectrometric Study of Dialkylaminoethers . . . . .	113

### Inorganic and Analytical Chemistry

<i>H. G. Babayan, V. D. Galstian, E. B. Hovanisstan, A. A. Kazintan, N. S. Vlasova</i> — Study on $ZnCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$ System at 20°C . . . . .	117
<i>V. M. Tarayan, Ye. N. Houseplan, N. S. Karimian</i> — Extraction of Mercury(II) Bromide Acidocomplex by Means of Trimethylthionine . . . . .	121

### Organic Chemistry

<i>Zh. G. Boyajian, S. V. Arakelian, A. A. Avetisstan, M. T. Danghian</i> — Synthesis of $\alpha$ -Alkyl- $\delta$ -[N-( $\beta$ -oxyethylamino)]- $\gamma$ -valerolactones . . . . .	128
---	-----

<i>H. A. Sarkissian, M. G. Zallnjan, M. T. Danghian</i> — Synthesis and Transformations of Substituted 4,4-Dicarbethoxybutanals . . . . .	130
<i>S. A. Avetissian, H. L. Mnjoyan</i> — Derivatives of Dicarboxylic Acids. XXXIV. N-Methyl- $\alpha$ -( <i>p</i> -alkoxyphenyl)succinimides . . . . .	137
<i>H. T. Yessayan, A. A. Babayan, K. M. Khachatryan</i> — Transformations of 3-Nitro-4-oxy- and 3-Nitro-4-methoxybenzyl Chlorides. IV. Ester Synthesis . . . . .	146
<i>H. A. Haroyan, V. V. Darbintan</i> — Chloromethylation of 4-Alkoxybenzylmalonic Esters . . . . .	151
<i>L. A. Gyulbudaghian, Sh. A. Saghatellian</i> — Quinaldine Derivatives. XXI. $\beta$ -(2-Methyl-4-oxy(chloro)-6-amino-3-quinolyl)propionic Acids . . . . .	157
<i>H. A. Haroyan, M. S. Kramer</i> — Pyrimidine Derivatives. XXI. Substituted 6-(4'-Alkoxybenzyl)pyrimidines . . . . .	161
<i>V. V. Dowlatian, N. Kh. Khachatryan</i> — Synthesis of Pesticides. XXIX. Synthesis and Transformations of 2-Chloro-4-hydrazino-6-alkyl(dialkyl)amino-sym-triazines . . . . .	167
<i>V. V. Dowlatian, J. A. Metsburlian</i> — Synthesis of Pesticides. Thiocarbamoylthio Derivatives of sym-Triazine . . . . .	174

#### Short Communications

<i>S. H. Vartanian, R. A. Kuroyan</i> — Synthesis of sixmembered Heterocyclic Compounds Containing Sulphur, Nitrogen, Oxygen and an Ethylden Grouping at 4 Position . . . . .	179
---	-----

#### Letters to the Editor

<i>S. H. Vartanian, A. S. Noravian, V. N. Zhamagortstan</i> — Synthesis of Sixmembered Heterocyclic Aldehydes Containing Sulphur, Nitrogen and Oxygen . . . . .	182
---	-----

#### Abstracts of Articles Filed at the All-Union Institute of Scientific and Technical Information

<i>M. M. Tananaiko, F. V. Mirzoyan, L. A. Mirzoyan</i> — Analytical Application of Cobalt Rodanide-Diphenylguanidine Complex . . . . .	184
<i>A. A. Cherkezian, K. Ts. Tagmazian, A. T. Babayan</i> — Synthesis of Tertiary Amines with a Multiple Bahd Containing Grouping at 2,4 Position . . . . .	186
<i>V. V. Dowlatian, K. A. Ellazian</i> — Synthesis of Pesticides. O-2-Methyl-3,6(3,5)-dichlorobenzoylglycolic Acids . . . . .	187
<i>H. S. Azarian, Sh. A. Avetian, H. A. Haroyan</i> — Guanidine Derivatives. XII. Synthesis of some Guanidinoethyl-N-(4-alkoxybenzyl)-N-ethylamines and Tetrasubstituted Ethylene- and Propylenediamines . . . . .	189
<i>M. S. Kramer, A. G. Karapetian, H. A. Haroyan</i> — Pyrimidine Derivatives. XXII. Synthesis and some Reactions of 5-( <i>p</i> -Alkoxybenzyl)-4-methyluracils . . . . .	191
<i>L. A. Gasparian, T. K. Manukian, S. S. Ghazazian, I. I. Hovantsian</i> — Dependence of Acetylene Hydrochlorination Reaction upon $H^+$ , $NH_4^+$ and $Cl^-$ Ion Concentration in Cuprous Chloride Solutions . . . . .	193
<i>E. I. Baghdassarian, B. Kh. Azarian, Yu. K. Kabalian</i> — Vulcanization of Chloroprene Rubbers. I. Application of Ethylenethiourea as an Vulcanization Accelerator for P and PNK Nairites . . . . .	194