

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Ռաբոյան,
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Ի. Մ. Հակոբյան, Հ. Ի. Հարոյան,
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Անթրոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Գեանիկյան (սպաս. բարոսագար), Ց. Վ. Բրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Азбальян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Акопян,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, Г. О. Григорян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян,
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь),

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19. Барекамутия. 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.211+536.711

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ
 АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

Г. Г. ТОРЧЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

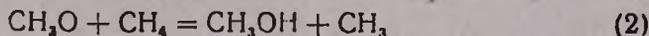
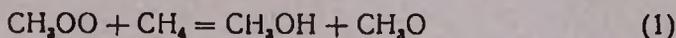
Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VIII 1973

Изучена реакция окисления метана в условиях адиабатического сжатия в интервале 946—1250°К. Показано, что наряду с формальдегидом в значительных количествах образуется метиловый спирт. Рассмотрен механизм его образования.

Рис. 4, библи. ссылок 14.

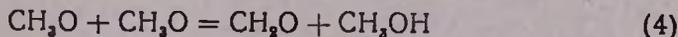
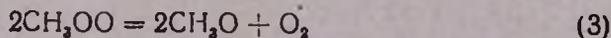
Основным промежуточным продуктом модельной реакции—окисления метана, согласно принятому механизму [1], является формальдегид. Между тем, данные, полученные при высоких давлениях показывают, что в продуктах реакции обнаруживается также метиловый спирт [2]. Выход его возрастает пропорционально давлению и в определенных условиях может превышать выход формальдегида [3]. В связи с этим Иост [4], а позже и Воеводский [5] постулируют следующую схему образования метилового спирта в реакции окисления метана:



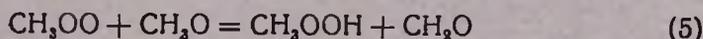
Метиловый спирт в небольших количествах образуется также в иницированной окислами азота реакции окисления метана [6].

Недавно было показано, что метанол возникает и при фотохимическом окислении метана [7].

Исследование этого процесса методом вымораживания радикалов в интервале температур от комнатной до 300°С показало, что образование продуктов реакции, в том числе и метилового спирта, связано с взаимодействием между собой перекисных и возникающих в результате этого алкоксильных радикалов [8]:



и далее



Все эти данные указывают на то, что в механизме термического окисления метана реакции, приводящие к образованию метилового спирта, должны играть не второстепенную роль.

С целью получения сведений о механизме процесса в широком диапазоне изменения давления, температуры и состава реагирующей смеси в настоящей работе окисление метана изучено в условиях адиабатического сжатия.

В первой работе по изучению окисления метана в условиях адиабатического сжатия [9] были установлены оптимальные соотношения метана и кислорода (9%) в исходной смеси, при которых можно было получать наибольший выход формальдегида (2,2%). Смеси, содержащие кислород свыше 15%, воспламенялись.

Сообщалось также [10], что с изменением давления в широких пределах выход формальдегида проходит через два максимума. Однако в этих работах [9, 10] нет данных об образовании метилового спирта.

Методика эксперимента

Опыты проводились на установке адиабатического сжатия конструкции Рябикина [11].

Как было показано в [12], сжатие газов на этой установке подчиняется адиабате Пуассона и в условиях максимального сжатия температура может быть рассчитана графическим интегрированием уравнения

$$T = \int_{T_0}^T \frac{dT}{T_0(\gamma - 1)} \quad \left(\text{с учетом температурной зависимости } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \right).$$

В настоящей работе температура рассчитывалась этим же методом. Значения теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции для различных температур брались из таблиц [13].

Опыты проводились со смесью метан—кислород в соотношении 9:1. Использовался специально очищенный метан. Процесс сжатия осуществлялся с помощью алюминиевого поршня весом 54 г в стволе длиной 36 см и диаметром 26 мм. Температура ствола поддерживалась постоянной (25°C).

Как показали опыты, основными продуктами реакции в интервале максимальных степеней сжатия от $\alpha_m = 237$ до $\alpha_m = 420$ являются CH_2O , CH_3OH , CO , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Формальдегид определялся фотоколориметрически с применением хроматроповой кислоты в конденсате, полученном растворением прореагировавших газов в воде. Остальные продукты анализировались хроматографическим методом. Хроматографы предварительно были прокальброваны с помощью газовых смесей известного состава.

Метиловый и этиловый спирты разделялись на колонке длиной 2,4 м (β, β' -дипропионитриловый эфир на целите), при температуре колонки 40°. Детектор—пламенно-ионизационный.

Разделение H_2 , CO и O_2 осуществлялось на колонке, заполненной молекулярным ситом (5\AA), при 100° . Детектором в этом случае служил катарометр. CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 разделялись на колонке, заполненной силикагелем при 76° . Детектор—пламенно-ионизационный.

Количество реакционной воды вычислялось путем сведения баланса по продуктам реакции. В изученном интервале степеней сжатия двуокись углерода, перекись водорода и гидроперекись метила не были обнаружены. Двуокись углерода в продуктах реакции не была обнаружена также в работе [10].

Результаты опытов и их обсуждение

Образование формальдегида наблюдается при максимальных степенях сжатия $\alpha_m = 237$, т. е. при $T = 946^\circ K$ и выше. С увеличением степени сжатия выход формальдегида растет и при $\alpha_m = 297$ ($T = 991^\circ K$) достигает максимального значения— $0,26\%$ (от общего объема газа). Далее, с повышением степени сжатия концентрация формальдегида падает, стремясь к некоторому пределу при $\alpha_m = 340$.

Другой первичный продукт окисления метана—метилловый спирт—

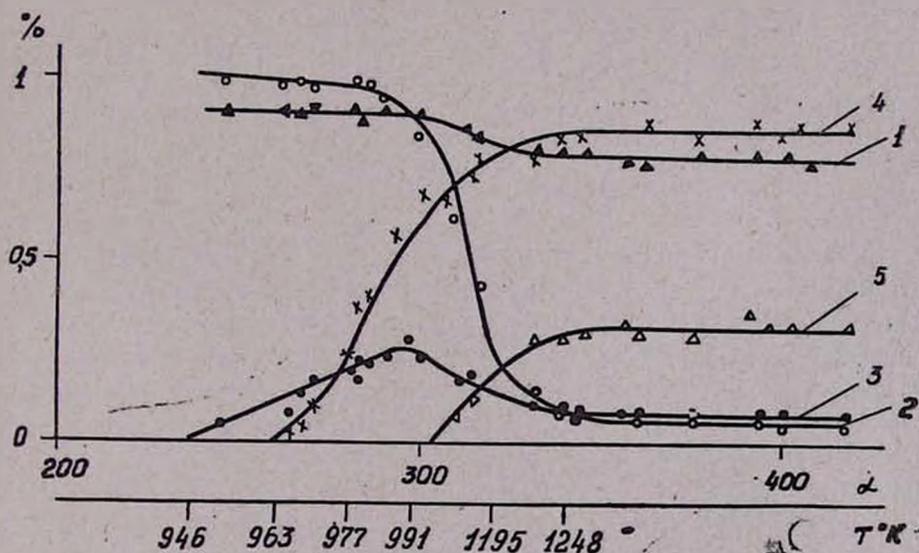


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов реакции и расходования исходных веществ от максимальной степени сжатия: 1 — $CH_4 \times 10^{-2}$; 2 — $O_2 \times 10^{-1}$; 3 — CH_2O ; 4 — CH_3OH ; 5 — $C_2H_5OH \times 10$.

появляется при несколько больших максимальных степенях сжатия и, соответственно, больших температурах ($\alpha_m = 262$ и $T = 963^\circ K$). Повышение степени сжатия в этом случае приводит к более резкому возрастанию выхода, стремящемуся к пределу при $\alpha_m = 340$, $T = 1245^\circ K$ (рис. 1).

Из приведенных данных видно, что максимальный выход метилового спирта в ~ 3 раза превышает максимальный выход формальдегида. Появление H_2 , CO и крекинговых продуктов— C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 наблюдается начиная с $\alpha_m = 297$, т. е. в условиях, когда достигается максимальный выход формальдегида (рис. 2 и 3). В продуктах реакции обнаружен, правда в малых количествах, также этиловый спирт (рис. 1), по-видимому, в результате дальнейшего окисления продуктов крекинга.

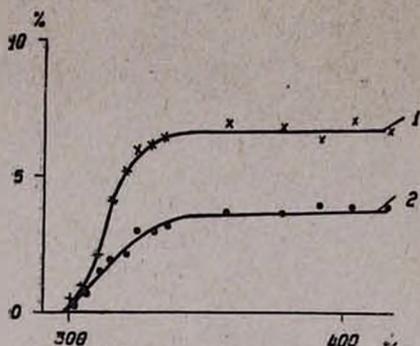


Рис. 2. Зависимость выходов CO (1) и H_2 (2) от максимальной степени сжатия.

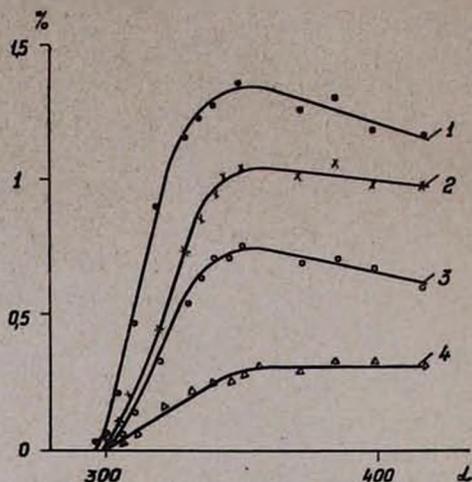
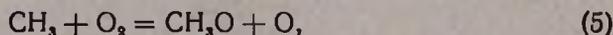


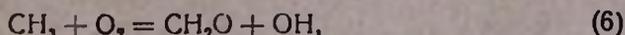
Рис. 3. Зависимость выхода продуктов крекинга от максимальной степени сжатия: 1— C_2H_6 ; 2— $C_2H_4 \times 4$; 3— $C_2H_2 \times 4$; 4— $C_3H_6 \times 10$.

Исходя из результатов, приведенных на рис 3, можно предположить, что при высоких степенях сжатия источником образования формальдегида, помимо метана, могут служить другие углеводороды—продукты окислительного крекинга метана. Опыты, проведенные в широком диапазоне изменения максимальных степеней сжатия, показали, что, начиная с $\alpha_m = 624$ и выше, наблюдается вторая область образования формальдегида. Как отмечалось выше, две температурные области возникновения формальдегида были обнаружены также в [10]. Высокие выходы формальдегида (2,2%) [9], очевидно, связаны с тем, что окисление метана здесь изучалось при высоких степенях сжатия ($\alpha_m = 300 + 300$). Нас интересовали закономерности накопления продуктов реакции окисления метана, но не продуктов его крекинга. Поэтому вторая область возникновения формальдегида в данной работе подробно не изучена.

Основываясь на совокупности полученных экспериментальных результатов, можно обсудить возможные пути образования спирта. Возникновение его при изученных температурах нельзя связать с реакцией



т. к. она должна протекать намного медленнее другого процесса:



который, согласно принятому механизму окисления метана, является единственным источником образования формальдегида. Энергия активации реакции (5) составляет $34,4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [14, 15], и если предположить, что процесс протекает без больших стерических затруднений, то константу ее скорости можно принять равной $K_5 = 10^{-11} \exp \cdot (-34400/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Согласно [1] — $K_5 = 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. При $\alpha_m = 278$ ($T = 974^\circ\text{K}$) отношение скоростей (5) и (6) составит $\frac{W_5}{W_6} = \frac{K_5}{K_6} \approx 2,14 \cdot 10^{-6}$.

Отношение продуктов в оценке изменится, если принять другие значения констант скорости реакций (5) и (6). В связи с этим рассмотрим как в [1] было получено значение K_6 . Согласно Семенову [1], брутто процесс (6) протекает в две стадии. Метильные радикалы вначале превращаются в перекисные



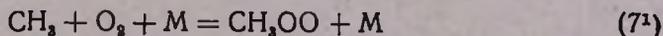
которые затем изомеризируются и распадаются на формальдегид и гидроксильный радикал:



Пользуясь величиной $K_7 = 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и оценивая энергию активации мономолекулярного акта (8) в 20 ккал/моль показано [1], что при температурах выше 400°C в этой последовательности лимитирующей является стадия (7). Исходя из этого сделан вывод, что брутто процесс (6) тоже должен протекать с константой скорости $10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Однако энергия активации реакции (8) оценена по данным фотохимического окисления пропана на основании предположения об образовании продуктов реакции путем изомеризации и распада перекисных радикалов и бимолекулярного взаимодействия их с исходным углеводородом.

Между тем, недавно было показано, что при фотохимическом окислении метана [8] образование продуктов в этих условиях связано с взаимодействием радикалов между собой по схеме (3), (4), а не с реакцией (8). Энергия активации (8), по-видимому, гораздо больше 20 ккал моль .

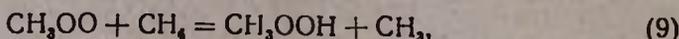
Тем не менее оценка, приведенная выше, показывает, что возникающие в процессе окисления метильные радикалы во всех случаях будут быстрее превращаться в перекисные, чем реагировать по каналу (5). Заметим, что образование перекисных радикалов по тримолекулярному механизму



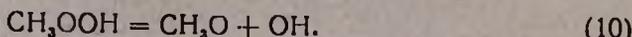
будет протекать столь же быстро, т. к. концентрации третьей частицы в условиях наших экспериментов высокие и достигают $\sim 5 \cdot 10^{21} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$ [константа скорости (7¹) составляет $10^{-31} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$].

Таким образом, возникновение метилового спирта, как и формальдегида, следует связать с реакциями перекисных радикалов.

Предположим, что спирт образуется в результате столкновения перекисных радикалов с метаном; при этом либо по схеме (1) возникают спирт и спиртовый радикал, либо взаимодействие перекисных радикалов с метаном приводит к появлению гидроперекиси метила



которая далее распадается на метоксильный и гидроксильный радикалы:



О константе скорости процесса (1) в литературе нет данных.

Вместе с тем надо полагать, что столь сложный процесс должен протекать труднее реакции (9). Поэтому скорость образования спирта не может быть больше ее скорости. Для константы скорости реакции (9) нет достоверных данных. Известно, что аналогичная реакция радикала HO_2 с H_2 протекает с энергией активации $24 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а предэкспоненциальный множитель константы скорости ее составляет $10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [15]. Если считать, что энергия активации (9) составляет даже $15 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (по данным [8], она должна быть не меньше этой величины), то при $\alpha_m = 278$ ($T = 974^\circ\text{K}$) $K_0 = 4,36 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и концентрация перекисных радикалов оказывается достаточно высокой, чтобы протекала реакция (3).

Действительно, по данным анализа, при $\alpha_m = 278$ концентрации спирта и формальдегида равны друг другу и в газе при атмосферном давлении составляют $5,25 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$. В момент максимального сжатия их концентрации должны быть в 275 раз больше — $1,459 \cdot 10^{-5}$ или $8,76 \cdot 10^{18} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$. Время пребывания газа при высоких температурах не превышает $2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$. Следовательно, скорость накопления спирта и альдегида при $\alpha_m = 278$ составляет $4,38 \cdot 10^{21} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$. Отсюда

$$(\text{CH}_3\text{OO}) = 1,8 \cdot 10^{19} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}.$$

При этих концентрациях реакция (3) может обеспечить экспериментально измеренные скорости образования спирта ($K_3 = 10^{-10} \div + 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$).

Возникновение формальдегида при этом можно связать с реакцией распада метоксильных радикалов



протекающей с энергией активации $\sim 30 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [15]. Наблюдаемая на опыте прямолинейная зависимость отнющений выходов спирта и

формальдегида от концентрации метана может быть результатом конкуренции реакций (2) и (11) (рис. 4).

Образование спирта объяснить реакциями (9) и (10) трудно еще и потому, что в этих условиях процесс окисления метана должен был характеризоваться довольно высокой скоростью вырожденного разветвления и при временах сжатия в $\sim 10^{-3}$ сек исходные вещества выгорели бы полностью. Это можно показать, воспользовавшись уравнением скорости $W = Ne^{E/T}$, которым должен описываться процесс на начальных стадиях превращения. В нашем случае фактор разветвления может быть представлен соотношением

$$\varphi = a_p \nu - a_r,$$

где a_p — кинетический коэффициент скорости вырожденного разветвления, в данном случае K_{10} , a_r — кинетический коэффициент скорости гибели перекиси, т. е. реакции гомогенного и гетерогенного расходования перекиси, не приводящей к образованию свободных радикалов, ν — длина ординарной цепи.

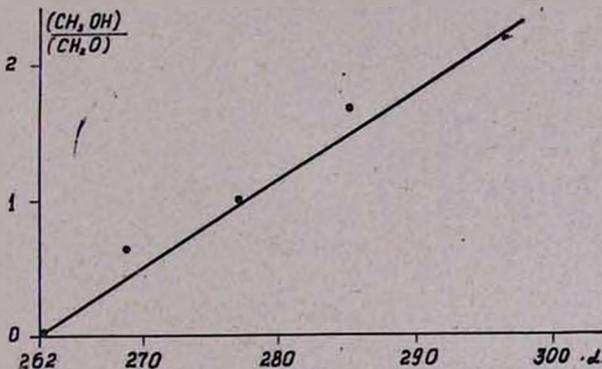


Рис. 4. Зависимость отношения выходов метилового спирта и формальдегида от максимальной степени сжатия.

Принимая, что $\nu \approx 100$ [1], а распад перекиси протекает с энергией активации не менее $35 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (как это принято считать), пренебрегая a_r по сравнению с $a_p \nu$ при $\alpha_m = 278$, т. е. $T = 974^\circ \text{K}$, получим

$$\varphi = \nu K_{10} \approx 1,6 \cdot 10^7.$$

Это означает, что изменение скорости процесса в „e“ раз должно было наблюдаться уже при $t \approx 10^{-7}$ сек, а при временах $\sim 10^{-3}$ сек, процесс закончился бы. Между тем, судя по данным рис. 1, при $\alpha_m = 278$ израсходовано всего лишь $\sim 0,3\%$ исходного вещества.

ՄԵԹԱՆԻ ՕԳՄԻԴԱՑՈՒՄ ԱԴԻԱԲԱՏԻԿ ՍԵՂՄՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Հ. Գ. ԹՈՐՉՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացման ուսկցիան ադիաբատիկ սեղմման պայմաններում, 946—1250°K շերմաստիճանային միջակայքում:

Ցույց է տրված, որ ֆորմալդեհիդի հետ միասին առաջանում է մեթանոլ, որի առավելագույն ելքը գերազանցում է ֆորմալդեհիդի ելքին:

Ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացման կրեկինգի արգասիքների կուտակումը: Առավելագույն սեղմման աստիճանի մեծացման հետ կրեկինգի արգասիքները ներգործում են օքսիդացման պրոցեսի վրա:

Քննարկված են ադիաբատիկ սեղմման պայմաններում մեթանոլի առաջացման հնարավոր ուղիները:

OXIDATION OF METHAN UNDER ADIABATIC
COMPRESSION CONDITIONS

H. G. TORCHIAN, A. H. MANTASHIAN and A. B. NALBANDIAN

Oxidation of methan has been studied under adiabatic compression conditions at 946—1250° K.

It has been shown, that together with formaldehyde methyl alcohol is also formed in higher fields than that of formaldehyde.

Accumulation of the products of cracking has been studied, as a function of maximal degree of the compression.

The possible ways of formation of methyl alcohol under adiabatic compression conditions has been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. D. M. Newitt, A. E. Haffner, Proc. Roy. Soc., A 134, 591 (1932).
3. D. M. Newitt, P. Szego, Proc. Roy. Soc., A154, 329 (1936).
4. W. Jost, Z. Elektrochem., 41, 232 (1935).
5. В. В. Воеводский, Докт. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1954.
6. Л. В. Кармилова, Н. С. Епиколопян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 30, 798 (1959).
7. М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 821 (1966).
8. А. А. Манташян, М. А. Бейбутян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 120 (1972).
9. А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Ю. Н. Рябинин, ЖФХ, 32, 2242 (1958).
10. М. С. Фурман, Д. С. Циклис, ДАН СССР, 91, 597 (1953).
11. Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, 23, 461 (1952), Ю. Н. Рябинин, Газы при больших плотностях и высоких температурах, Физматгиз, М., 1959.
12. А. М. Маркевич, В. В. Азатян, Н. С. Соколова, Кня. и кат., 3, 431 (1962).
13. JANAF, Thermochemical Data, Compiled and Calculated by the Dow Chemical Company Thermal Laboratory, Midland, Michigan.
14. В. В. Воеводский, Р. И. Солоухин, ДАН СССР, 161, 1118 (1965).
15. В. Н. Кондратьев, Спр. «Константы скорости газофазных реакций», Изд. «Наука», М., 1971.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.257.5+543.211/215+546.77

БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

В. М. ТАРАЯН, Г. С. АЧАРЯН и Г. Н. ШАПОШНИКОВА

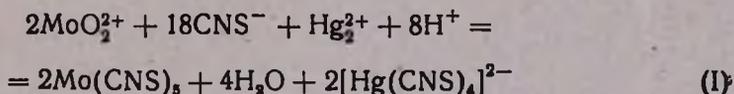
Ереванский государственный университет

Поступило 13 VI 1973

Разработан метод биамперометрического титрования молибдена (VI) ртутьперхлоратом. Биамперометрическое титрование проводится в 1—2 н H_2SO_4 с напряжением на электродах, равным 0,4 в. Пропорциональность диффузионного тока концентрация наблюдается при титровании $2 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-6} М растворов молибдена (VI).

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 2.

Амперометрическое определение молибдена можно проводить, используя реакции осаждения и восстановления. К числу реактивов—осадителей относятся соли свинца, таллия, ферроцианид калия, тиооксин и др. В качестве восстановителей применяются амальгама цинка, а также растворы хрома (II) и ванадия (III) [1], с практической стороны не представляющие интереса из-за легкой окисляемости, вследствие чего титрование следует проводить в атмосфере CO_2 , а титр рабочих растворов требует частой проверки. Между тем, ртуть-ион также является восстановителем для ряда систем, обладает постоянным титром и очень удобен в работе. Известно [2], что молибден (VI) в присутствии роданид-иона, изменяющего потенциал системы Hg^{2+}/Hg_2^{2+} , количественно реагирует с ртуть-ионом согласно уравнению



Предложен потенциометрический метод определения молибдена [2] ртуть-ионом, который, однако, дает возможность определять довольно высокие количества молибдена. Для определения микроколичеств молибдена была испробована возможность амперометрического и биамперометрического титрования молибдена ртуть-ионом.

Экспериментальная часть

Раствор ртутьперхлората готовили растворением окиси ртути в перхлорной кислоте. Титр устанавливали по йодату калия. Раствор мо-

либдена (VI) готовили из молибдата аммония с последующим потенциометрическим титрованием. Вольт-амперные кривые реагирующих компонентов снимали на полярографе LP-55A с использованием платинового вращающегося микроэлектрода. Электрод сравнения ртуть-йодидный.

Биамперометрическое титрование молибдена (VI) перхлоратом ртути проводили на собранной схеме с двумя платиновыми электродами, площадь каждого из них равнялась 1 см^2 . Для протекания химической реакции между молибденом (VI) и меркуроперхлоратом оптимальными являются $1-2 \text{ н}$ серная кислота и 2% KСNS. Для амперометрического титрования необходимо прежде всего снять вольтамперные кривые реагирующих компонентов и выбрать соответствующий потенциал. С этой целью были сняты вольтамперные кривые фона— 1 н H_2SO_4 , молибдена (VI), меркуро-иона и роданида.

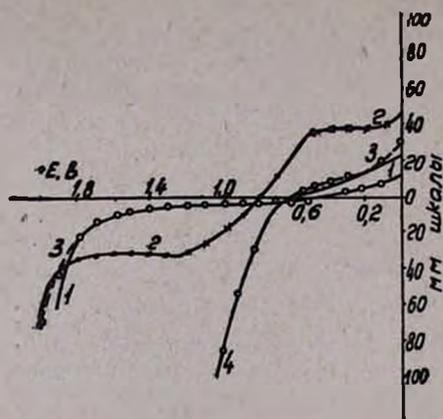


Рис. 1. Вольтамперные кривые: 1— 1 н H_2SO_4 ; 2— 1 н H_2SO_4 и $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$; 3— 1 н H_2SO_4 и $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ $\text{Mo}(\text{VI})$; 4— 1 н H_2SO_4 , $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ и 2% KСNS.

Как видно из рис. 1 (кр. 3), молибден (VI) на платиновом электроде на фоне 1 н H_2SO_4 электродной реакции не дает; следовательно, титрование по току молибдена невозможно. Меркуро-ион способен как окисляться, так и восстанавливаться на платиновом электроде (рис. 1, кр. 2). Однако в присутствии роданида, необходимого для протекания химической реакции, волна восстановления меркуро-иона снижается в результате образования роданидного комплекса, а волна окисления меркуро-иона покрывается волной окисления роданида (рис. 1, кр. 4). Следовательно, амперометрическое титрование по току реагента также неосуществимо. Исходя из более широких возможностей биоамперометрии, титрование молибдена (VI) меркуроперхлоратом было осуществлено с двумя индикаторными электродами при различных значениях напряжения, наложенного на электроды в интервале $0,1-1,0 \text{ в}$. Титрование возможно при $0,3-0,6 \text{ в}$. Кривая титрования молибдена меркуро-ионом, полученная при $0,4 \text{ в}$, представлена на рис. 2.

Как видно из рисунка, сила тока в начале титрования незначительна и приближается к нулю. Это легко объяснить, если учесть, что до точки эквивалентности в растворе нет ионов, обеспечивающих одновременно катодный и анодный процессы при данном потенциале. После эк-

вивалентной точки, точно соответствующей реакции I, сила тока в цепи возрастает, т. к. в процессе химической реакции в растворе накапливаются ртути-ионы, которые с избыточным количеством ртути-иона образуют обратимую пару Hg^{2+}/Hg^0 . В результате этого обеспечиваются анодный и катодный процессы, что вызывает увеличение силы тока. Возможно титрование $2 \cdot 10^{-3} - 10^{-6}$ М растворов молибдена. Изучено влияние некоторых ионов, сопутствующих молибдену. Не мешают рений, вольфрам, марганец, титан, никель, цирконий. Мешают медь и железо, участвующие в химической реакции с ртути-ионом, а хром и ванадий дают электродную реакцию.

Полученные данные обработаны методом математической статистики и представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения молибдена(VI) и их математическая обработка ($n=5$, $\alpha=0,95$)

Mo(VI), мг		$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\bar{X} = \frac{t_{\alpha} S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $W = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$
взято	найдено			
4,200	4,3313	$1,034 \cdot 10^{-1}$	$4,2000 \pm 1,28 \cdot 10^{-1}$	2,3
3,6750	3,6578	$1,114 \cdot 10^{-2}$	$3,6750 \pm 1,33 \cdot 10^{-2}$	0,3
2,6250	2,6136	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$2,6250 \pm 2,03 \cdot 10^{-2}$	0,62
1,5750	1,5575	$3,08 \cdot 10^{-2}$	$1,5750 \pm 3,8 \cdot 10^{-2}$	1,9
1,0500	1,0414	$9,57 \cdot 10^{-3}$	$1,0500 \pm 1,19 \cdot 10^{-2}$	0,91
0,6300	0,6224	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$0,6300 \pm 1,66 \cdot 10^{-2}$	2,15
0,4200	0,4236	$6,36 \cdot 10^{-3}$	$0,4200 \pm 7,8 \cdot 10^{-3}$	1,5
0,2100	0,21400	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$0,2100 \pm 1,51 \cdot 10^{-3}$	0,74
0,0525	0,05258	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,05258 \pm 1,24 \cdot 10^{-4}$	0,19
0,0105	0,01056	$8,66 \cdot 10^{-5}$	$0,0105 \pm 1,07 \cdot 10^{-4}$	0,82
0,00525	0,00522	$8,54 \cdot 10^{-5}$	$0,00525 \pm 1,06 \cdot 10^{-4}$	1,63

Таблица 2

Результаты определения молибдена в молибдените меркуроперхлоратом*

Найдено методом биамперометрического титрования	Найдено методом добавок
2,60	2,58
1,50	1,50
1,31	1,29
0,65	0,66
0,50	0,51
0,13	0,13

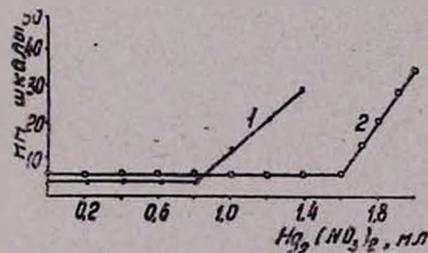


Рис. 2. Биамперометрическое титрование молибдена (VI) меркуроперхлоратом: 1—0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М Мо(VI); 2—1,0 мл $1,1 \cdot 10^{-3}$ М Мо(VI).

* Данные представляют среднее из 5 определений.

Вышеуказанный метод применен для определения молибдена в молибденитах согласно следующей прописи: навеску молибденита разлагают царской водкой, проводят денитрацию серной кислотой. Если в пробе присутствуют железо и хром, то их осаждают добавлением NH_4OH с последующим переосаждением. Для осаждения меди применяют NaOH . После фильтрования и промывания осадка раствор переносят в мерную колбу и аликвотную часть титруют в оптимальных условиях. Результаты определения молибдена в молибдените приведены в табл. 2.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԲԻԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ

Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՃԱՐՅԱՆ և Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ

Մշակված է մերկուրոպերքլորատով մոլիբդենի տիտրման բիամպերաչափական որոշում, Բիամպերաչափական տիտրումը կատարվում է 1—2% H_2SO_4 -ում, Տիտրման ժամանակ էլեկտրոդների վրա դրվում է 0,4 վ լարվածութունը, Հնարավոր է տիտրել մոլիբդենի $2 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-6} Մ լուծույթներ, Եղանակը կիրառված է մոլիբդենիտներում մոլիբդենի որոշման համար:

BIAMPEROMETRIC TITRATION OF MOLYBDENUM

V. M. TARAYAN, G. S. HAJARIAN and G. N. SHAPOSHNICOVA

A biampereometric method has been worked out to determine milligram quantities of molybdenum (VI) by mercurio perchlorate. The determination may be realized in the $1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-6}$ M solutions of molybdenum. This method was used for determination of molybdenum in minerals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Сонгина, Амперометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 262.
2. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия, Изд. ЕГУ, Ереван, 1958.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.33+547.32

ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОЛОС
ПОГЛОЩЕНИЯ ИК СПЕКТРОВ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ
В АЛКИНИЛ- И АЛКЕНИНИЛГАЛОГЕНИДАХ

Ф. С. ҚИНОЯН, Г. Р. МХИТАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 VI 1973

Введение галогена в α -положение функционально замещенных ацетиленов приводит к изменению интенсивности и частот валентных колебаний тройных связей. Установлено, что это изменение связано с электронными эффектами заместителей (H, Br, Cr), т. е. в конечном счете с изменением отношения долей ковалентного и ионного характера связи.

Табл. 2, библиографических ссылок 15.

В связи с проблемой установления строения и идентификации алкинов в последние годы в литературе появилось много работ по спектральному исследованию ацетилена и его производных. Было твердо установлено, что с изменением полярности и формы электронного облака тройной связи в колебательных спектрах ацетиленов наблюдается смещение полос и изменение интенсивности поглощения.

Так, замена в монозамещенных ацетиленах алкильных групп у ацетиленового углерода на триалкилстильную и триалкилсилильную [1] приводит к смещению полос поглощения в сторону длинных волн с одновременным увеличением интенсивности поглощения [2]. Аналогичное явление наблюдается также в дизамещенных ацетиленах при замене α -атома углерода относительно тройной связи на атомы кремния, олова и германия, объясняемое концепцией $d-\pi$ -сопряжения [3].

В литературе имеются и другие данные относительно интерпретации ИК спектров тройной связи в ряде функционально замещенных ацетиленов, в частности в ацетиленовых галогенидах и спиртах [4—6], пропаргильных галогенидах, кислотных [7—9], а также в алкинилгалогенидах [10], где вследствие электроноакцепторной природы заместителей также наблюдается сильное увеличение интенсивности поглощения тройной связи.

Среди многочисленных функционально замещенных ацетиленовых соединений в последнее время большой интерес для синтетической органической химии приобретают алкинилгалогениды, во многих реакциях которых реакционный центр находится непосредственно у атома углерода, связанного тройной связью [11]. На их основе разрабатываются методы получения природных ацетиленовых соединений и их синтетических аналогов, имеющих важное народнохозяйственное значение [12]. Для успешного применения алкинилгалогенидов в органическом синтезе зачастую необходимо выявление связи между строением и их реакционной способностью. В этом аспекте полезную ин-

формацию дают ИК спектры мольного поглощения тройных связей, интенсивность которых сильно зависит от характера заместителей [13, 14]. С этой целью в настоящей работе изучено влияние галогена на частоту и интенсивность ацетилена в алкинил- и алкенинилгалогенидах.

Экспериментальная часть

Спектры алкинил- и алкенинилгалогенидов $RR'CCONC\equiv CX$ и $CH_2=CRC\equiv CX$ сняты на двухлучевом спектрофотометре УР-10 и ИК-14А. Интенсивность поглощения кратных связей определена по максимуму и минимуму полос пропускания, с помощью которых найдены коэффициенты мольного погашения отдельных группировок.

Обсуждение результатов

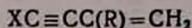
Измерение ИК спектров функционально замещенных алкинилгалогенидов показало, что в зависимости от заместителей наблюдается отчетливое изменение как интенсивности, так и частот валентных колебаний тройных связей. Так, в сравнении с ацетиленовыми соединениями, содержащими активный ацетиленовый водород, в алкинилгалогенидах (табл. 1) имеет место повышение интенсивности поглощения ацетиленовой группировки в 3—4 раза. Кроме того, частоты валентных колебаний тройных связей, в зависимости от природы заместителей, меняются в интервале от 2120 для монозамещенных ацетиленов до 2206—2260 $см^{-1}$ для галогензамещенных ацетиленов. В случае винилалкинилгалогенидов частоты валентных поглощений ацетилена колеблются в пределах 2200—2274 $см^{-1}$ (табл. 2). В отличие от алкинилгалогенидов в указанных системах в областях поглощения ацетилена наблюдаются также боковые полосы, характерные для двухзамещенных ацетиленов.

Таблица 1

RR'CONC≡CX					
№ соединения	R	R'	X	$\nu_{C\equiv C}$, $см^{-1}$	ϵ , л/моль·см
I	H	H	H	2120	19
II	H	H	Br	2224	52
III	H	H	Cl	2260	98
IV	CH ₃	CH ₃	H	2123	30
V	CH ₃	CH ₃	Br	2224	57
VI	CH ₃	CH ₃	Cl	2216 2244	34 92
VII	CH ₃	C ₂ H ₅	H	2120	36
VIII	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	2206	49
IX	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	2240	67
X	пентаметилен		H	2120	3
XI	.	.	Br	2212	42
XII	.	.	Cl	2227	72

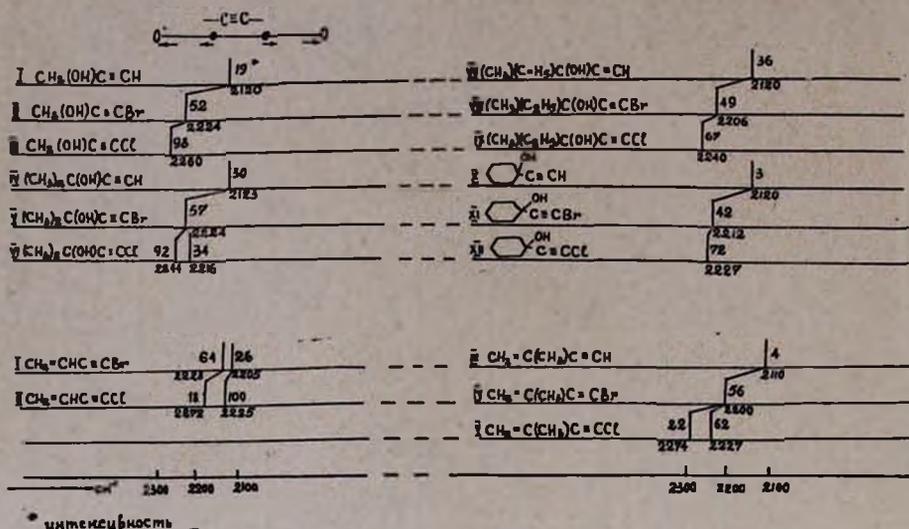
Таким образом, для обеих систем можно вывести следующую последовательность изменений частот и интенсивностей поглощения $C \equiv C$ -связи: $Cl > Br > H$.

Таблица 2



№ соединения	X	R	$\nu_{C-H}, CH_2=CR,$		$\delta_{C-H}, CH_2=CR-$		$\nu_{C=C}$		$\nu_{C=C}$			
			$с.м^{-1}$	$\epsilon, \mu/моль \cdot с.м$	$с.м^{-1}$	$\epsilon, \mu/моль \cdot с.м$	$с.м^{-1}$	$\epsilon, \mu/моль \cdot с.м$	$с.м^{-1}$	$\epsilon, \mu/моль \cdot с.м$		
I	Br	H	3110	10	942	73	978	66	1610	30	2228	64
			3050	3							2205	26
			3020	17								
II	Cl	H	3110	10	940	74	980	62	1610	18	2272	18
			3022	18							2225	100
			3055	2,5								
III	H	CH ₃	3112	14	920	70			1622	42	2110	4
IV	Br	CH ₃	3110	11	922	74			1620	43	2200	56
V	Cl	CH ₃	3105	10	920	54			1620	33	2224	62

Наблюдаемые явления можно объяснить, исходя из электронных эффектов заместителей (H, CH₃, Br, Cl), то есть от изменения отношения долей ковалентного и ионного характера связи. В изучаемых системах вследствие более выраженного отрицательного индуктивного эффекта хлора ожидалось повышение частот и интенсивности тройной связи, что и наблюдалось в действительности. Но было бы неправильно наблюдаемое такое большое изменение значения частот и интенсивности объяснить исходя только из электронных эффектов. Как отмечено в литературе [15], такая интерпретация будет далеко неполной без учета изменения силовых постоянных связей ацетиленовый углерод—водород (галоген), последовательность которых совпадает с последовательностью изменений частот валентных поглощений, наблюдаемых нами в алкинил- и алкенилгалогенидах (схема). Изменение силовой постоянной связи C—X, сопровождающееся изменениями распределения электронной плотности во всей системе, почти всегда приводит к изменению силовой постоянной связи C≡C. Таким образом, изменение частот и интенсивности валентного колебания C≡C при переходе от монозамещенных ацетиленовых спиртов и винилацетилена к алкинил- и алкенилгалогенидам является, в основном, следствием различного характера валентных колебаний C≡C в этих молекулах.



ԱԼԿԻՆԻԼ ԵՎ ԱԼԿԵՆԻՆԻԼԶԱԼՈԳԵՆԻԳՆԵՐՈՒՄ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԿԱՊԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԱԿԱՆ ՄԱՐՁՉԵՐԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ, Գ. Ր. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ Լ Շ. Օ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ստացված են մի քանի ալկինիլ և ալկենիլհալոգենիդների կրկնակի և եռակի կապերի մոլային մարման գործակիցների փորձնական արժեքները:

Ցույց է տրված, որ եռակի կապի ինտենսիվության փոփոխվելը կապված է տեղակալիչների (H, CH₃, Br, Cl) էլեկտրոնային էֆեկտներից՝ կապի կո-վալենտական-իոնական հարաբերության բնույթից:

ON THE INTENSITY CHARACTERISTICS OF ABSORPTION UR-SPECTRUM OF MULTIPLE BONDS IN THE ALKYNYL AND ALKENYNYL HALIDES

F. S. KINOYAN, G. R. MCHITARIAN and Sh. O. BADANIAN

The experimental values of the molar extinction coefficients of double and triple bonds of some alkynyl- and alkenynyl halogenides have been obtained. It has been shown, that the change of the intensity of the triple bond is due to the influence of substituents (H, CH₃, Br, Cl)—i. e. leading to a change of covalent and ionic contributions of the bonds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. П. Егоров, Г. Г. Кирей, ЖОХ, 34, 3615 (1964).
2. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Н. И. Голованова, Н. В. Комаров, Э. И. Бродская, В. К. Мисюнас, ЖОХ, 35, 1768 (1965). Л. А. Акишин, В. М. Татевский, ДАН, 89, 287 (1952).

3. Л. К. Лулева, Усп. хим., 36, 1140 (1967).
4. J. Bus, A. A. Memelink, Rec. trav. chim., 91, 229 (1972).
5. J. J. Mannion, T. S. Wang, Spectr. Acta, 17, 990 (1961).
6. J. W. Wotiz, F. A. Miller, J. Am. Chem. Soc., 71, 3441 (1949).
7. J. C. Evans, R. A. Nyquist, Spect. Acta, 19, 1153 (1963).
8. R. D. Mchachlom, Spectr. Acta, 23A, 1793 (1967).
9. J. Bus, A. A. Memelink, Rec. trav. chim., 91, 394 (1972).
10. R. A. Nyquist, A. L. Johnson, J. S. Lo, Spec. Acta, 21, 77 (1965).
11. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Усп. хим., 36, 1563 (1967).
12. F. Bohlmann, H. Bornowski, Chr. Arndt. Fortschr. Chem. Forsch., 4, 138 (1972).
13. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 25, 3 (1973).
14. А. В. Мушегян, Ш. О. Баданян, Ф. С. Киноян, Н. О. Зулумян, Арм. хим. ж., 24, 939 (1971).
15. А. Белами, Новые данные по ИК спектрам сложных молекул, Изд. «Мир», М., 1971, стр. 77.

УДК 541.124+661.731.7+66.062.41.3-13+547.316.4

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

VII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЭФИРОВ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ТРИХЛОРБРОММЕТАНА К СОПРЯЖЕННЫМ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Ш. О. БАДАНЯН и А. Н. СТЕПАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

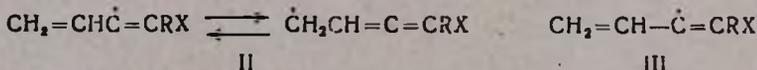
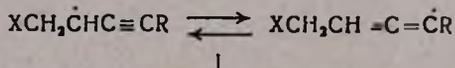
Поступило 22 VI 1972

Эфиры трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметан присоединяются к функционально замещенным винилацетиленовым соединениям, образуя аддукты 1,4-присоединения—алленовые эфиры и галогениды, соответственно.

Табл. 2, библиографических ссылок 5.

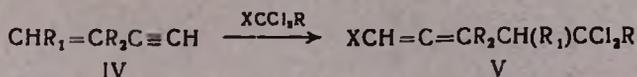
Реакции гетеролитического присоединения к сопряженным винилацетиленовым системам с целью изыскания путей их практического применения к настоящему времени достаточно хорошо изучены [1—3], реакции же гомолитического присоединения до сих пор недостаточно изучены и имеется много неясных, зачастую не поддающихся интерпретации результатов.

В связи с нашими исследованиями реакций радикального присоединения эфиров трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметана к сопряженным диенам [4,5] представляло определенный интерес установление порядка и направления присоединения упомянутых реагентов к сопряженным винил- и дивинилацетиленовым системам. Очевидно, что на первой ступени реакции радикального присоединения, в зависимости от места атаки реагента, могут образоваться различные промежуточные радикалы: амбидентные пропаргильный I, алкенилаллиловый II, а также α-винилвиниловый III.



В действительности, в зависимости от природы атакующего агента и генерируемых промежуточных радикалов получается менее сложная смесь или один из ожидаемых аддуктов. Оказалось, что эфиры трихлоруксусной кислоты в присутствии солей одновалентной меди в протонных (метанол, этанол) или апротонных (ацетонитрил)-растворителях присоеди-

няются к винил-, изопропенил- и циклогексенилацетиленам с образованием производных 1-замещенных 4-галоген-2,3-алленов:

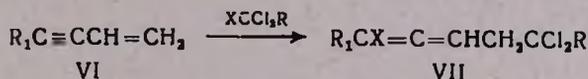


R = Cl, COOCH₃, COOC₂H₅; R₁ = H, CH₃; R₂ = H, CH₃;

R₁ и R₂ = тетраметилен; X = Cl, Br.

Строение аддуктов подтверждено ИК спектрами, в которых обнаружены частоты при 952—958, 1561—1605, 1937—1952, 1724—1750, 3065—3075 см⁻¹, характерные для аллена, эфирного карбонила и =СНХ-группы, соответственно. Это свидетельствует о протекании реакции через промежуточные амбидентные радикалы типа I и II. Отсутствие характерных частот поглощения для тройной связи, сопряженных двойных связей, винильных группировок, активного ацетиленового водорода и реакционноспособного аллильного галогена дает основание приписать продуктам присоединения строение V.

Аналогично протекает присоединение эфиров трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметана к функционально замещенным винилацетиленовым соединениям VI, в частности к винилацетиленовым карбинолам, эфирам и галогенидам. Интересно, что в случае последних наблюдается также одновременный сольволиз (алкоголиз или ацетоллиз) пропаргильного хлора, приводящий к продуктам присоединения винилацетиленовых эфиров:



R = Cl, COOCH₃, COOC₂H₅; R₁ = (CH₃)₂C(OH), (CH₃)₂C(OCH₃), C₂H₅C(CH₃)(OH), C₄H₉C(CH₃)(OH), (CH₃)₂C(Cl), (CH₃)₂C(OCOCH₃); X = Cl, Br.

В ИК спектрах соединений VII частота алленовой группировки лежит в области 1952—1970, эфирного карбонила—1739—1750, а гидроксила—3390—3550 см⁻¹. В них отсутствовали частоты, характерные для ацетилена и замещенного винила.

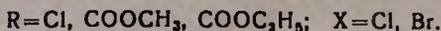
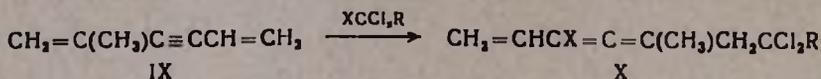
Следует отметить, что при замене протонных растворителей на апротонные (ацетонитрил) образующиеся алленовые галогениды VII с активным атомом галогена невозможно выделить в свободном виде, вследствие их полной изомеризации в производные сопряженных диенов VIII по схеме:



R = COOCH₃, Cl; R₁ = CH₃; R₂ = CH₃, C₂H₅; X = Cl, Br.

Частоты 1615—1625, 1728—1740 см⁻¹, обнаруженные в ИК спектрах соединений VIII, и отсутствие в них характеристических частот аллена свидетельствуют о правильности приписываемого им строения.

В свете приведенных данных представлялось интересным получить информацию также относительно реакции гомолитического присоединения к различным замещенным винилацетиленовым углеводородам, где имеется возможность протекания реакции по двум различным схемам. С этой целью в реакцию с эфирами трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметаном введен винилизопропенилацетилен IX. Оказалось, что и в этом случае можно с хорошими выходами выделить моноаддукты—винилалленовые соединения X.



В ИК спектрах соединений X присутствуют полосы поглощения при 930, 990, 3090—3100, 1600—1620, 1952 cm^{-1} , полностью подтверждающие приписываемое им строение.

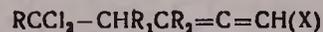
Экспериментальная часть

Чистота полученных продуктов контролировалась методом ТСХ на окиси алюминия (II степени активности) в смеси с пентатом, диэтиловым эфиром и хлороформом (10:0,5:1). Значение R_f 0,3—0,7.

Присоединение эфиров трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметана к винилацетиленовым соединениям (VI, IX). Смесь 0,1 моля алкилового эфира трихлоруксусной кислоты (трихлорбромметана), 0,1 моля енина и 1 г закиси меди в 50 мл метанола (ацетонитрила) нагревалась при 60—70° 10 час. После удаления основной части растворителя смесь разбавлялась 40 мл воды, экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт промывался 10% раствором поташа, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выход и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 1 и 2.

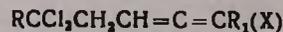
Метиловый эфир 2,2,5,6-тетрахлор-7-метил-4,6-октадиеновой кислоты (VIII, R=COOCH₃, R₁=R₂=CH₃, X=Cl). Смесь 17,75 г (0,1 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты и 1 г закиси меди в 25 мл ацетонитрила нагревалась до 65°, после чего прикапывалось 12,8 г (0,1 моля) диметилвинилэтинилхлорметана. Смесь нагревалась 18 час. После удаления основной части ацетонитрила смесь разбавлялась 25 мл воды, экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт промывался 10% раствором поташа, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выход метилового эфира 2,2,5,6-тетрахлор-7-метил-4,6-октадиеновой кислоты 19,2 г (62,7%); т. кип. 135/2 мм; n_D^{20} 1,5320; d_4^{20} 1,3291; M_{RD} найдено 71,34, вычислено 68,56. Найдено %: С 39,44; Н 3,80; Cl 46,62. $C_{10}H_{12}O_2Cl_4$. Вычислено %: С 39,27; Н 3,99; Cl 46,40.

Таблица 1



R	R ₁	R ₂	X	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	Анализ, %					
									С		Н		Cl, Br	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
COOCH ₃	H	H	Cl	36,3	100/3	1,5100	1,3485	C ₇ H ₇ O ₂ Cl ₃	36,40	36,60	3,40	3,04	46,47	46,47
COOC ₂ H ₅	H	H	Cl	28,7	92/2	1,5080	1,3291	C ₈ H ₉ O ₂ Cl ₃	40,05	39,42	3,84	3,69	43,54	43,73
Cl	H	H	Br	43,8	66-67/2	1,5360	1,5020	C ₅ H ₄ Cl ₃ Br	24,40	23,95	1,63	1,59	73,56	74,44
COOCH ₃	H	CH ₃	Cl	73,9	94/1	1,5130	1,3178	C ₈ H ₉ O ₂ Cl ₃	39,88	39,42	3,70	3,69	43,34	43,73
COOC ₂ H ₅	H	CH ₃	Cl	64,0	96/1	1,5050	1,2771	C ₉ H ₁₁ O ₂ Cl ₃	41,28	41,94	4,43	4,27	41,50	41,35
Cl	H	CH ₃	Br	73,6	73/2	1,5440	1,5280	C ₈ H ₈ Cl ₃ Br	27,00	27,20	2,59	2,26	70,10	70,50
COOCH ₃	тетраметилен		Cl	70,6	126/3	1,5290	1,2521	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ Cl ₃	—	—	—	—	37,40	37,56
COOC ₂ H ₅	тетраметилен		Cl	60,5	129/2	1,5262	1,2453	C ₁₃ H ₁₅ O ₂ Cl ₃	48,29	48,40	5,31	5,04	35,40	35,79

Таблица 2



R	R ₁	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
								С		Н		Cl, Br	
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
COOCH ₃	(CH ₃) ₂ C(OH)—	Cl	78,8	128—130/2	1,5040	1,3128	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ Cl ₂	41,43	41,73	4,66	4,51	36,81	37,00
COOC ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ C(OH)—	Cl	73,5	119—120/2	1,5060	1,3086	C ₁₁ H ₁₅ O ₂ Cl ₂	43,90	43,78	4,82	4,80	35,80	35,30
Cl	(CH ₃) ₂ C(OH)—	Br	70,0	126/2	1,5490	1,4915	C ₈ H ₁₀ OCl ₂ Br	31,18	31,11	3,35	3,24	60,40	60,45
COCCH ₃	C ₂ H ₅ (CH ₃)C(OH)—	Cl	84,0	153/3	1,5080	1,2795	C ₁₁ H ₁₅ O ₂ Cl ₂	42,70	43,44	4,66	4,90	35,30	35,32
Cl	C ₂ H ₅ (CH ₃)C(OH)—	Br	84,6	150/3	1,5400	1,4382	C ₉ H ₁₂ OCl ₂ Br	33,32	33,49	3,72	3,90	57,25	57,72
COOCH ₃	C ₄ H ₉ (CH ₃)C(OH)—	Cl	40,6	173/3	1,4990	1,2661	C ₁₃ H ₁₈ O ₂ Cl ₂	47,50	47,34	5,80	5,80	32,65	32,41
COOCH ₃	(CH ₃) ₂ C(OCH ₃)—	Cl	77,0 69,6*	124/2	1,5060	1,2678	C ₁₁ H ₁₅ O ₃ Cl ₂	43,95	43,78	4,76	4,80	35,24	35,32
COOC ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ C(OCH ₃)—	Cl	73,5 65,8*	129/2	1,5095	1,2710	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ Cl ₂	45,50	45,64	5,22	5,38	33,42	33,76
COOCH ₃	C ₂ H ₅ (CH ₃)C(OCH ₃)—	Cl	70,0*	120/1	1,5045	1,2518	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ Cl ₂	45,55	45,64	5,70	5,38	33,28	33,76
Cl	(CH ₃) ₂ C(OCH ₃)—	Br	82,2	113/2	1,5320	1,4295	C ₉ H ₁₂ OCl ₂ Br	33,42	33,51	3,75	3,72	58,10	57,82
COOCH ₃	(CH ₃) ₂ C(OCOCH ₃)—	Cl	43,6	133/2	1,5020	1,2895	C ₁₂ H ₁₅ O ₄ Cl ₂	43,66	43,70	4,70	4,55	32,60	32,32
Cl	(CH ₃) ₂ C(OCOCH ₃)—	Br	80,5	134—135/2	1,5260	1,4533	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ Cl ₂ Br	34,33	34,23	3,15	3,42	53,00	53,20

* Исходными соединениями являлись винилацетиленовые хлориды.

1,1,1,5-Тетрахлор-4-бром-6-метилгептадиен-3,5 (VIII, R=Br, R₁=R₂=CH₃, X=Cl). Аналогично из 9,9 г (0,05 моля) трихлорбромметана, 6,4 г (0,05 моля) диметилвинилэтинилхлорметана, 0,5 г закиси меди в 20 мл ацетонитрила получено 11,9 г (73%) 1,1,1,5-тетрахлор-4-бром-6-метилгептадиена-3,5. Т. кип. 126—127°/3 мм; n_D²⁰ 1,5560; d₄²⁰ 1,5015; MR_D найдено 6,74, вычислено 66,43. Найдено %: С 28,89; Н 2,67; Cl, Br 67,62. C₉H₉Cl₄Br. Вычислено %: С 29,30; Н 2,80; Cl, Br 67,80.

Метиловый эфир 2,2,5-трихлор-4-метил-4,5,7-октатриеновой кислоты (X, X=Cl, R=COOCH₃). Смесь 8,86 г (0,05 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты и 0,5 г закиси меди в 50 мл абс. метилового спирта нагревалась до кипения, после чего прикапывалось 4,69 г (0,05 моля) винилизопропенилацетилен в 20 мл метилового спирта. Смесь перемешивалась при кипении 4 часа. После удаления основной части метанола продукт разбавлялся 15 мл воды, экстрагировался эфиром, эфирный экстракт промывался 10% раствором поташа, высушивался над сульфатом магния и после отгонки эфира разгонялся в вакууме. Получалось 5,5 г (41%) метилового эфира 2,2,5-трихлор-4-метил-4,5,7-октатриеновой кислоты; т. кип. 106°/1 мм; n_D²⁰ 1,5150; d₄²⁰ 1,2272; MR_D найдено 66,22, вычислено 63,23. Найдено %: С 44,65; Н 4,29; Cl 39,33. C₁₀H₁₁O₂Cl₂. Вычислено %: С 44,52; Н 4,08; Cl 39,50.

Этиловый эфир 2,2,5-трихлор-4-метил-4,5,7-октатриеновой кислоты (X, R=COOC₂H₅, X=Cl). Аналогично из 9,6 г (0,05 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты, 4,6 г (0,05 моля) винилизопропенилацетилен и 0,5 г закиси меди в 70 мл метилового спирта получено 4,6 г (32%) этилового эфира 2,2,5-трихлор-4-метил-4,5,7-октатриеновой кислоты; т. кип. 115—116°/1 мм; n_D²⁰ 1,5190; d₄²⁰ 1,2332; MR_D найдено 69,54, вычислено 63,23. Найдено %: С 44,65; Н 4,29; Cl 39,33. C₁₀H₁₁O₂Cl₃. Вычислено %: С 46,56; Н 4,56; Cl 37,56.

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

VII. ՏՐԻԷԼՈՐԲՈՒՄԱԿԱՆՔԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ՏՐԻԷԼՈՐԲՈՒՄԵԹԱՆԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ԼՆՈՐԻՎԱԾ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻՆ

Շ. 2. ԲԱԳԱՆՑԱՆ Լ Ա. Ն. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ տրիէլորբացախաթթվի էսթերները, ինչպես նաև տրիէլորբոմմեթանը միանում են ֆունկցիոնալ տեղակալված վինիլացետիլենային միացություններին, առաջացնելով 1,4-միացման արգասիքներ՝ համապատասխանաբար այննայի թթուների էսթերներ հալոգենիդներ: Հաստատված է, որ վինիլացետիլենային հալոգենիդների դեպքում սպասվելիք այննային հալոգենիդները փորձի պայմաններում փոխարկվում են դիենային հալոգենիդների: Պրոտոնային լուծիչներ օգտագործելիս նկատվում է պրոպարգիլային հալոգենի սուլվոլիզ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

VII. THE ADDITION OF ALKYL TRICHLOROACETATES AND TRICHLOROBROMOMETHANE TO CONJUGATED VINYLACETYLENIC COMPOUNDS

Sh. O. BADANIAN and A. N. STEPANIAN

It has been shown that alkyl trichloroacetates and trichlorobromomethane add to conjugated functional substituted vinylacetylenic compounds and lead to the formation of 1,4-addition allenic compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Петров, Усп. хим., 29, 1049 (1960).
2. С. А. Вартамян, Химия винилацетилена и его производных, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1966.
3. J. H. Woltz, in "Chemistry of Acetylenes", E-d. by H. G. Wiche, "Marcel Dekker", N.-Y., 404 (1969).
4. Ш. О. Баданян, А. Н. Степанян, А. А. Геворгян, Арм. хим. ж., 24, 498 (1971).
5. Ш. О. Баданян, А. Н. Степанян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 25, 820 (1972).

УДК 542.91 + 547.372 + 542.934 + 541.124 + 547.314.2

СИНТЕЗ И ГИДРАТАЦИЯ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ЭТИНИЛИРОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ЭФИРОВ ОКСИАЦЕТОНА

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН и В. Ф. КУЧЕРОВ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1973

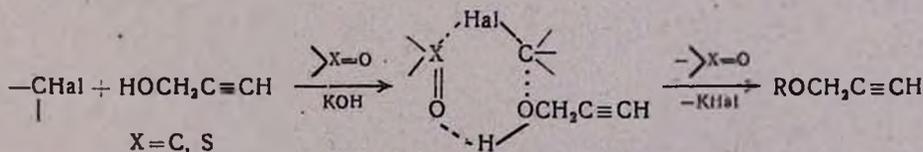
На основе синтеза и гидратации пропаргиловых эфиров предложен удобный метод получения разнообразных эфиров оксиацетона. Этинилизацией последних получены разнообразные ацетиленовые и винилацетиленовые карбинолы с эфирной группировкой в α -положении.

Табл. 4, библиограф. ссылок 9.

Алкоксиацетоны являются малодоступными продуктами. Наиболее простым методом их синтеза является гидратация простых эфиров пропаргилового спирта, но ввиду определенной трудности получения последних их применение в органическом синтезе довольно ограничено. Пропаргиловый спирт поддается прямому алкилированию лишь при применении диметил-, диэтил-, и дибутилсульфатов [3] в качестве алкилирующих агентов. Остальные методы получения пропаргиловых эфиров являются непрямыми [2,4,5,6].

Цель настоящей работы — разработка простого и удобного метода синтеза пропаргиловых эфиров, получение на их основе соответствующих эфиров оксиацетона и изучение их в реакции этинилирования.

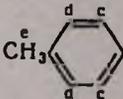
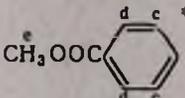
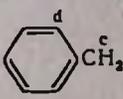
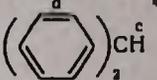
Для алкилирования пропаргилового спирта алкилгалогенидами в присутствии щелочных агентов наиболее пригодным оказалось порошкообразное едкое кали в среде диметилсульфоксида или циклогексанона. Получен также ряд разнообразных арилпропаргиловых эфиров, а также аллил-, бензил-, бензгидрил-, β -цианэтил-, ацетилпропаргиловые и дипропаргиловые эфиры. Было замечено, что с разветвлением алкильного радикала выход продукта падает, очевидно из-за стерических затруднений, что можно объяснить представляемой схемой протекания реакции.



Для всех пропаргиловых эфиров характерны следующие частоты поглощения в их ИК спектрах: 2120 ($\text{—C}\equiv\text{C—}$), 3300 см^{-1} ($\equiv\text{C—H}$). Данные ЯМР спектров сведены в табл. 1. Спектры сняты в стандартных ус-

ловиях с применением в качестве растворителя CCl_4 или CDCl_3 , а в качестве внешнего стандарта—ТМС.

Таблица 1

R	$\text{ROCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$				
	Х и м. с д в и г, м. д.				
	a**	b**	c	d	e
CH_3^c	2,40	4,00	3,30 c***	—	—
$\text{CH}_2^d\text{CH}_3^c$	2,40	4,12	3,53 c	1,2 тр	—
$(\text{CH}_2)^d\text{CH}^c$	2,40	4,07	3,86 септ	1,07 или 1,17 с	1,17 или 1,07 с
$\text{CH}_2^e\text{CH}_2^d\text{CH}_3^c$	2,53	4,07	3,43 тр	1,65 кв	0,93 тр
$\text{CH}_2^d\text{CH}_2\text{CH}_2^c\text{CH}_3$	2,40	4,01	3,47 тр	0,90 тр	—
	2,40	4,50	6,90 м	—	—
	2,23	4,50	6,83 м	6,70 м	2,19 с
	2,62	4,78	7,10 м	8,10 м	3,97 с
	2,22	3,93	4,40 с	7,18 с	—
	2,30	4,05	5,62 с	7,22 м	—
$\text{H}_2\text{C}^e=\text{CH}^d\text{CH}_2^c$	2,40	4,00 или 4,07	4,07 или 4,00 д	5,35 м	5,60 м
CH_2^cCO	2,45	4,60	2,08 с	—	—
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2^d\text{CH}_3^c$ *	2,55	4,20	2,61 тр	3,73 тр	—
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2^b$	2,53	4,23	—	—	—

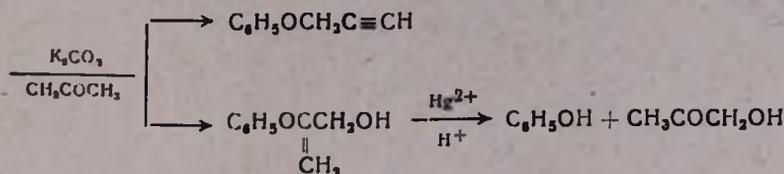
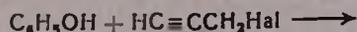
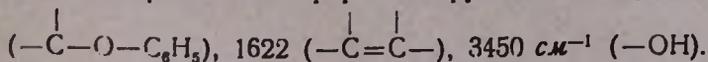
* Спектры сняты в CDCl_3 , остальные спектры в CCl_4 .

** Сигналы всех протонов *a* наблюдается в виде триплета, *b*—в виде дуплета.

*** с—Синглет, д—дуплет тр—триplet, к—квартет, септ—септет, м—мультиплет.

При получении арилпропаргильовых эфиров по методу Клайзена [7,8] наряду с образованием пропаргильового эфира образуется также некоторое количество фенолвинилового эфира, гидролизующегося при нагре-

вании в кислой среде с образованием фенола (или крезола). В ИК спектре этого эфира обнаружены следующие частоты: 1250



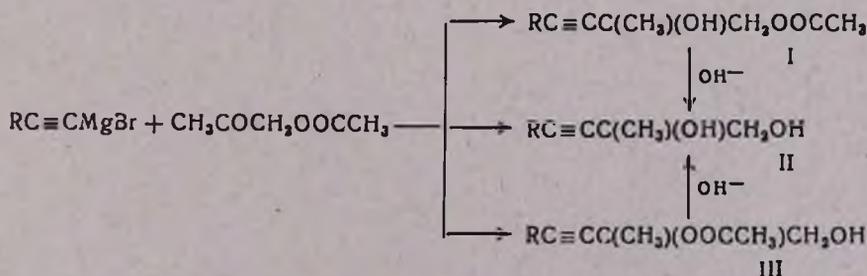
В литературе описана гидратация только метилпропаргилового [1] и некоторых арилпропаргиловых эфиров [8]. Нами разработан быстрый и удобный метод гидратации пропаргиловых эфиров в соответствующие эфиры оксиацетона.

Показано, что полученные кетоны, кроме арилоксиацетонов и ацетооксиацетона, гладко вступают в реакцию этилирования по Фаворскому. Применяя в качестве ацетиленовой компоненты ацетилен, винилциклогексенил- и изопропенилацетилены, мы получили соответствующие карбинолы, для которых характерны следующие частоты поглощения в

их ИК спектрах: 2240 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1620 ($-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$), 3450 см^{-1} ($\text{HO}-$), а для карбинолов, полученных из ацетилена, 2120 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 3300 см^{-1} ($\text{H}-\text{C}\equiv$).

Поскольку выход арилоксиацетонов был очень мал, а ацетоксиацетон полностью осмолялся, для получения соответствующих карбинолов была применена реакция Иошича. Этим методом при конденсации ацетиленовой компоненты с ацетоксиацетоном, наряду с образованием основного продукта—ацетата I, образуется небольшое количество (20—25%) продуктов II и III.

Строение ацетата I и гликоля III доказано методами ИК и ЯМР спектроскопии. Изомерному же продукту II приписано такое строение на основании того факта, что щелочной гидролиз смеси полученных трех продуктов приводит к образованию единственного продукта—гликоля III.



Чистота и индивидуальность полученных продуктов проверена методом ГЖХ с применением стальных набивных колонок длиной 85 см.

В качестве твердых носителей и жидких фаз были использованы хроматон N-AW, 6% силикона ХЕ-60, хромосорб W, 10% лукопрена Г 1000.

Экспериментальная часть

Алкилпропаргиловые эфиры. К суспензии одного моля едкого калии и 200 мл диметилсульфоксида или циклогексанона медленно, по каплям, добавляют один моль пропаргилового спирта так, чтобы температура смеси не поднималась выше 35—40°. Смесь выдерживают 1,5—2 часа до установления комнатной температуры и медленно, при том же температурном режиме добавляют соответствующий алкилгалогенид. Смесь оставляют на ночь. Затем ее нагревают 5—6 час. при температуре на 10—15° ниже температуры кипения соответствующего эфира, охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают и продукт реакции перегоняют при атмосферном давлении. Дистиллят расслаивается на два слоя. Верхний слой отделяют, сушат над сульфатом магния и вновь перегоняют. Получают соответствующие алкилпропаргиловые эфиры.

Аллилпропаргиловый и дипропаргиловый эфиры получены аналогично. Константы и выходы полученных продуктов приведены в табл. 2.

Таблица 2

R	Выход, %	Т. кип., °С/ мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	Анализ, %			
						найдено		вычислено	
						С	Н	С	Н
CH ₃	75	52—54/680	1,4016	0,8306	C ₄ H ₈ O	68,23	8,24	68,54	8,63
C ₂ H ₅	83	76—78/680	1,4042	0,8324	C ₅ H ₈ O	71,15	9,40	71,39	9,59
изо-C ₃ H ₇	45	87—89/680	1,4070	0,8470	C ₆ H ₁₀ O	73,01	10,50	73,43	10,27
C ₃ H ₇	81	95—96/680	1,4074	0,8565	C ₆ H ₁₀ O	73,25	10,18	73,43	10,27
C ₄ H ₉	85	115—116/680	1,4122	0,8706	C ₇ H ₁₂ O	74,60	10,53	74,95	10,78
C ₆ H ₅	53	81—82/1,5	1,5318	1,0442	C ₉ H ₈ O	81,28	5,79	81,79	6,11
n-CH ₃ C ₆ H ₅	58	85—86/1,5	1,5309	1,0214	C ₁₀ H ₁₀ O	82,02	6,68	82,16	6,89
n-CH ₃ OCOC ₆ H ₅	46	Т. пл. 67—69	—	—	C ₁₁ H ₁₀ O ₂	68,50	5,03	69,46	5,29
C ₆ H ₅ CH ₃	84	70—71/2	1,532	1,0279	C ₁₀ H ₁₀ O	82,88	7,07	82,16	6,89
(C ₆ H ₅) ₂ CH	67	157—159/4	1,5740	1,0570	C ₁₀ H ₁₄ O	86,13	6,50	86,45	6,35
H ₂ C=CHCH ₂	59	102—103/680	1,4292	0,8847	C ₆ H ₈ O	74,60	8,18	74,97	8,39
CH ₃ CO	91	41/16	1,4104	0,9988	C ₅ H ₈ O ₂	61,64	6,70	61,22	6,16
N≡CCH ₂ CH ₂	83	86—87/3	1,4460	0,9921	C ₆ H ₇ O	66,45	6,10	66,04	6,37
HC≡CCH ₂	72	114—115/680	1,4442	0,9183	C ₆ H ₈ O	76,10	6,05	76,36	6,21

Бензгидрилпропаргиловый эфир. К смеси трех молей пропаргилового спирта и одного моля бензгидрола при интенсивном перемешивании быстро добавляют 15 мл 50% серной кислоты. Смесь нагревают 5—6 час. на кипящей водяной бане. После охлаждения реакционную

смесь экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы и выход продукта приведены в табл. 2.

Ацетилпропаргиловый эфир. К эквимольной смеси свежеперегнанных уксусного ангидрида и пропаргилового спирта при охлаждении осторожно добавляют 1—2 капли конц. серной кислоты. После протекания бурной реакции добавляют еще 1 мл серной кислоты, смесь нагревают при перемешивании на кипящей водяной бане 2 часа, реакционную смесь охлаждают и выливают в 300 мл ледяной воды. Органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

β-Цианэтилпропаргиловый эфир. Получен по известной методике [1], такой же выход продукта (83%) был получен при применении в качестве катализатора тритона Б.

Гидратация пропаргиловых эфиров. К смеси 80 мл 7% серной кислоты и 2 г сернокислой ртути при температуре на 5—10° ниже температуры кипения для легкокипящих эфиров, а для остальных на кипящей водяной бане медленно прикапывают 1 моль пропаргилового эфира и периодически добавляют по 1 г сернокислой ртути так, чтобы к окончанию добавления пропаргилового эфира было внесено 9 г сернокислой ртути. Смесь перемешивают до полного прояснения реакционной массы, после чего добавляют 0,5 г сернокислой ртути и перемешивание продолжают еще 1 час. Реакционную смесь охлаждают, многократно экстрагируют эфиром, остаток высаливают карбонатом калия. Органические вытяжки сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы и выходы продуктов приведены в табл. 3.

Ацетоксиацетон. К смеси 320 мл уксусной кислоты, 80 мл воды и 8 г ацетата двухвалентной ртути при интенсивном перемешивании добавляют 98 г (1 моль) ацетилпропаргилового эфира, после чего продолжают проведение реакции описанным способом. Реакционную смесь охлаждают, сливают с осевшей металлической ртути, а уксусную кислоту отгоняют в небольшом вакууме. Остаток нейтрализуют насыщенным раствором карбоната натрия, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над сульфатом магния. Константы и выход продукта приведены в табл. 3.

Этинилирование эфиров оксиацетона по Фаворскому. К суспензии, полученной из 1,25 моля порошкообразного едкого кали в 350 мл абс. эфира и 1,25 моля ацетиленовой компоненты (в случае ацетилена—при непрерывном его пропускании), при —10—15° и интенсивном перемешивании по каплям добавляют 1 моль соответствующего кетона в равном объеме абс. эфира. На следующий день реакционную смесь гидролизуют 8—10% раствором соляной кислоты, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Константы и выходы полученных продуктов приведены в табл. 4.

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
CH ₃	71	110/680	1,3948	0,9600
C ₂ H ₅	48	123/680	1,3953	0,8226
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	45	132/680	1,4020	0,8976
C ₄ H ₉	46	130/20	1,5262	1,0852
<i>n</i> -CH ₃ C ₈ H ₄	50	132/20	1,5240	1,0560
<i>n</i> -CH ₃ OCOC ₇ H ₄	42	Т. пл. = 74—75		
C ₈ H ₅ CH ₂	75	130/20	1,5128	1,0513
H ₂ C=CHCH ₂	55	70—72/35	1,4248	0,9517
N≡C—CH ₂ CH ₂	80	116/1,5	1,4382	1,0541
CH ₃ CO	65	71—72/15	1,4038	1,0675

* По лит. данным, 96° [9].

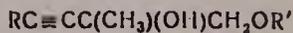
** По лит. данным, 176° [8].

Таблица 3

ROCH₂COCH₃

Молекулярная формула	Анализ, %				Семпкарбазон		
	найдено		вычислено		т. пл., °С	N, %	
	С	H	С	H		найдено	вычислено
C ₄ H ₈ O ₂	55,01	9,56	54,53	9,16	113—114	27,68	27,19
C ₃ H ₁₀ O ₂	62,12	10,02	62,01	10,41	81—82*	26,07	26,39
C ₈ H ₁₁ O ₂	64,37	10,30	64,58	10,84	265—266	24,12	24,26
C ₈ H ₁₀ O ₂	71,48	7,10	71,98	6,71	162—163**	20,73	20,23
C ₁₀ H ₁₂ O ₂	72,46	7,70	73,14	7,37	173—174	19,31	18,99
C ₁₀ H ₁₆ O ₄	57,95	4,16	58,44	4,86	176—177	15,28	15,84
C ₁₀ H ₁₂ O ₂	73,66	7,60	73,14	7,37	104—105	19,11	18,99
C ₈ H ₁₀ O ₂	62,95	8,84	63,13	8,79	121—122	25,01	24,54
C ₈ H ₈ O ₂	56,84	7,02	56,04	7,14	130—131	30,11	30,42
C ₈ H ₈ O ₂	51,72	7,13	52,04	6,95	141—142	28,75	28,95

Таблица 4



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	Анализ, %			
							найдено		вычислено	
							C	H	C	H
H ₂ C=C(CH ₃)	C ₂ H ₅	65	112—113/5	1,4656	0,9031	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	71,79	10,00	71,38	9,58
H ₂ C=C(CH ₃)	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	52	78—79/2	1,4608	0,9252	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	73,01	10,10	72,48	9,95
H ₂ C=C(CH ₃)	C ₆ H ₅	49	135—137/2	1,5362	1,0310	C ₁₄ H ₁₆ O ₂	77,30	7,65	77,75	7,46
H ₂ C=C(CH ₃)	<i>n</i> -CH ₂ C ₆ H ₄	45	139—139/1,5	1,5335	1,0150	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	78,85	7,63	78,23	7,88
H ₂ C=C(CH ₃)	C ₆ H ₅ CH ₂	53	145—146/1,5	1,5320	1,0054	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	78,70	8,40	78,23	7,88
H ₂ C=C(CH ₃)	H ₂ C=CHCH ₃	57	130—132/7	1,4770	0,9935	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	73,96	8,85	73,29	8,95
H ₂ C=CH	C ₆ H ₅ CH ₂	65	145—146/2,5	1,5362	1,0336	C ₁₄ H ₁₆ O ₂	77,63	7,18	77,75	7,46
H ₂ C=CH	H ₂ C=CHCH ₂	57	112—113/2	1,4748	0,9503	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	72,26	9,01	72,86	8,49
H	C ₆ H ₅ CH ₂	48	147—149/4	1,5142	1,0458	C ₁₃ H ₁₄ O ₂	75,26	7,50	75,76	7,42
H	H ₂ C=CHCH ₂	50	68—70/2	1,4512	0,9491	C ₈ H ₁₂ O ₂	67,90	9,10	68,54	8,63
(CH ₂)C(OH)CH ₂	H ₂ C=CHCH ₂	27	165/2	1,4882	1,0531	C ₁₄ H ₂₂ O ₄	65,46	9,10	66,12	8,72
H ₂ C=CH—CH ₂	—									
H ₂ C=CH	CH ₃ CO	35	85/2	1,4892	1,0295	C ₉ H ₁₂ O ₂	64,72	7,31	64,17	7,19
H ₂ C=CH	H	80	94/2	1,5088	1,0133	C ₇ H ₁₀ O ₂	67,21	8,27	66,64	7,98
циклогексенил-1	C ₂ H ₅	53	110—112/1,5	1,4615	1,0310	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	74,18	10,05	73,99	9,68
циклогексенил-1	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	49	127—128/1,5	1,4580	0,8899	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	75,28	9,48	75,67	9,97
H ₂ C=CH	CH ₂ CH ₂ C≡N	23	150°/3	1,4870	1,0288	C ₈ H ₁₁ O ₂ N	63,11	7,18	63,49	6,88

Этилирование ацетоксиацетона по Иоцичу. К раствору винилэтилмагнийбромида, полученному из 6 г магния, 30 г бромистого этила и 20 г винилацетилену в 100 мл эфира при $-5-10^\circ$ по каплям добавляют 20 г ацетоксиацетона в равном объеме эфира, реакцию смесь оставляют на ночь. На следующий день гидролизуют при $-5-10^\circ$ 8—10% раствором соляной кислоты, продукты экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя получают 19,7 г продуктов с т. кип. $85-86^\circ/2$ мм. Метилацетоксиметилвинилэтилкарбинол отделяют повторной разгонкой продуктов с отбором первых 1—2 г вещества. В ИК спектре, кроме характерных частот, приведенных выше для всех полученных карбинолов, присутствует частота поглощения— COO —при 1755 см^{-1} . ЯМР спектр: трехпротонный мультиплет в области 5,6 м. д. ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$); двухпротонный синглет 4,03 м. д. ($-\text{CH}_2-\text{O}$); однопротонный синглет 3,47 м. д. (OH); трехпротонные синглеты 2,07 м. д. (CH_3) и 1,42 м. д. (CH_3).

Этилирование всех остальных кетонов по Иоцичу проводилось аналогично. Константы синтезированных карбинолов приведены в табл. 4.

Гидролиз продуктов этилирования ацетоксиацетона. 20 г смеси карбинолов I и III и гликоля II прикапывают при 0° к раствору 90 мл метанола, 10 г едкого кали в 10 мл воды и выдерживают при этой температуре 2 часа, после чего кипятят с обратным холодильником 2,5 часа. Метанол отгоняют в слабом вакууме, добавляют 80 мл насыщенного раствора карбоната натрия, экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. В ЯМР спектре обнаружены: трехпротонный мультиплет в области 5,6 м. д. ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), однопротонный синглет 4,6 или 4,4 м. д. ($-\text{OH}$) первичный, однопротонный синглет 4,41 или 4,6 м. д. ($-\text{OH}$) третичный, однопротонные синглеты 3,6 м. д. ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) и 1,5 м. д. (CH_3).

ՊՐՈՊԱՐԳԻԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԻԴՐՈՍՈՅՈՒՄ, ՍՍԱՑՎԱՍ
ՕՔՍԻԱՑԵՏՈՆԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԷԹԻԼՆԻԱՎՈՐՈՒՄ

Բ. Ս. ՎԱՐԴՄԱՆՅԱՆ, Ժ. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Վ. Յ. ԿՈՒՉԵՐՈՎ

Սինթեզված են մի շարք պրոպարգիլային եթերներ, իրականացված է ներանց հիդրատացիան: Ստացված օքսիացետոնի շարքի զանազան կետոեթերները, ըստ Ֆավորսկու և Խոցիչի, ացետիլենի, վինիլ-, իզոպրոպենիլ-, ցիկլոհեքսենիլացետիլենների հետ կոնդենսելով ստացված են համապատասխան ացետիլենային կարբինոլներ:

Առաջարկված է պրոպարգիլային եթերների ստացման հարմար մեթոդ դիմեթիլսուլֆօքսիդի կամ ցիկլոհեքսանոնի միջավայրում փոշիացած կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ ալկիլհալոգենիդներով պրոպարգիլալկոհոլի անմիջական ալկիլավորում:

SYNTHESIS AND HYDRATION OF PROPARGYLIC ETHERS AND
ETHYNYLATION OF THE OBTAINED KETO ETHERS

R. S. VARTANIAN, Zh. V. KHAZARIAN and V. F. KUCHEROV

Several propargylic ethers have been synthesised the corresponding acetylenic carbinols have been obtained by condensation with acetylene, vinylacetylene, isopropenylacetylene and cyclohexenyl acetylene according to Favorski and Iotsich reactions. A convenient method for the preparation of propargylic ethers has been proposed by the direct alkylation of propargylic alcohol with alkyl halogens in the presence of powdered potassium hydroxide in dimethyl sulphoxide or cyclohexanone.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Reppe *et al.*, Lieb. Ann., 596, 1-5 (1955).
2. I. Marszak, M. Dlament, J. P. Guermont, Mém. services chim. état, 35, 67 (1950). [C. A., 46, 7045f (1952)].
3. P. P. Montijn, H. M. Schmidt, J. H. van Boom, J. J. T. Bos, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 84, 271 (1965).
4. I. M. Hellbron, E. R. H. Hones, R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1946, 27.
5. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Н. Косточка, Арм. хим. ж., 21, 397 (1968).
6. R. Epzstein, Bull. soc. chim. Fr., 1956, 158.
7. L. Claisen, Lieb. Ann., 418, 97 (1919).
8. J. Colonge, R. Gelln, Bull. soc. chim. Fr., 1954, 981.
9. R. Fittig, A. Erlenbach, Lieb. Ann., 269, 22 (1892).

УДК 542.952.53+547.333+547.538.141+547.315.2

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β , γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ
XVIII. АЛКИЛИРОВАНИЕ КЕТИМИНОВ СТИРОЛОМ И ИЗОПРЕНОМ

Э. А. ГРИГОРЯН, А. Ц. КАЗАРЯН, К. С. ЛУСАРАРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 6 IV 1973

Изучено алкилирование N-алкилиминов ацетона, метилэтилкетона, ацетофенона, циклопентанона и циклогексанона стиролом и изопреном в присутствии натрия. Показано, что в зависимости от мольного соотношения ими́на к ненасыщенному соединению во всех случаях, кроме ими́на ацетофенона, получаются продукты различной степени алкилирования. Строение алкилированных кетонов доказано данными ЯМР и масс-спектроскопии.

Табл. 5, библиограф. ссылок 4.

Недавно нами было показано, что катализируемое натрием алкилирование альдиминов стиролом [1] и изопреном [2] протекает гладко, без побочных реакций.

В продолжение этих исследований нами изучено алкилирование кетиминов стиролом и изопреном на примере ими́нов ацетона, метилэтилкетона, ацетофенона, циклопентанона и циклогексанона.

В отличие от альдегидов, в молекуле которых имелось до трех атомов водорода в α -положении к карбонильной группе, изученные нами кетоны содержали их вплоть до шести. Наличие большого числа атомов водорода в молекуле, с одной стороны, является благоприятным для получения большого ряда кетонов с различной степенью алкилирования; с другой стороны, их нахождение у двух соседних с карбонильной группой атомов углерода создает возможность образования пестрой смеси изомерных продуктов алкилирования, что может помешать выделению того или иного индивидуального продукта.

Оказалось, что при взаимодействии кетиминов со стиролом и изопреном происходит гладкое алкилирование с образованием алкилированных кетиминов (табл. 1—5).

Как видно из данных табл. 1, с изменением соотношения ими́на и стирола, а также времени взаимодействия соответственно изменяется степень алкилирования. Исключение составляет лишь ими́н ацетофенона, алкилирование которого протекает сравнительно трудно—получается лишь продукт моноалкилирования.

Таблица 1

Алкилирование кетиминов стиролом

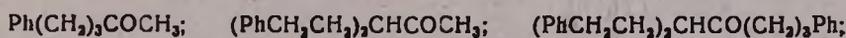
Исходный кетимин $RR'C=NR''$			Соотношение кетимина и стирола, моли	Время взаимодействия, час	Продукты алкилирования имина, %		
R	R'	R''			моноалкилированный	диалкилированный	триалкилированный
CH ₃ *	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH	2:1	2	46,4	22,2	—
CH ₃ *	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH	1:1	2	42,1	32,5	—
CH ₃ *	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH	1:2	2	—	36,5	34,7
CH ₃ *	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH	1:2	4	—	37,9	37,8
CH ₃ *	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH	1:2	8	—	31,5	48,2
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	1:1	4	68,6	12,4	—
CH ₃ *	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ CH	1:1	2	59,3	—	—
CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ CH	1:2	4	31,1	49,7	—
CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ CH	1:2	8	23,0	58,2	—
CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ CH	1:3	4	26,6	48,3	—
CH ₃ *	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	1:3	5	—	20,4	62,6
(CH ₂) ₄	—	C ₃ H ₇	1:1	3	62,2	7,5	—
(CH ₂) ₄	—	C ₃ H ₇	1:2	3	17,4	73,3	—
(CH ₂) ₄ **	—	C ₃ H ₇	1:3	3	—	2,9	39,6
(CH ₂) ₄	—	C ₄ H ₉	1:1	3	63,3	—	—
(CH ₂) ₅	—	C ₃ H ₇	1:3	5	33,7	11,5	—
(CH ₂) ₅	—	C ₃ H ₇	1:3	15	9,8	50,0	1,3
(CH ₂) ₅ *	—	C ₃ H ₇	1:1,2	6	51,0	28,4	—
(CH ₂) ₅ *	—	C ₃ H ₇	1:2	2	41,8	16,4	—
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₃ H ₇	1:3	4	42,0	—	—
C ₆ H ₅ *	CH ₃	C ₃ H ₇	1:1	4	30,0	—	—
C ₆ H ₅ *	CH ₃	C ₃ H ₇	1:3	4	42,2	—	—

* Приводятся выходы соответствующих кетонов.

** Получен также продукт тетраалкилирования с выходом 30%.

При помощи ГЖХ и ТСХ установлено, что продукты алкилирования являются индивидуальными соединениями. Таким образом, в процессе имеет место избирательное алкилирование кетиминов.

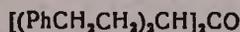
Строение полученных кетонов доказано на основании данных ЯМР и масс-спектроскопии. В ЯМР спектрах продуктов моно- и диалкилирования ацетона имеется синглет метильных протонов в области 2 м. д., который исчезает в продуктах три- и тетраалкилирования. Исходя из этого, указанным продуктам приписано строение I—IV:



I

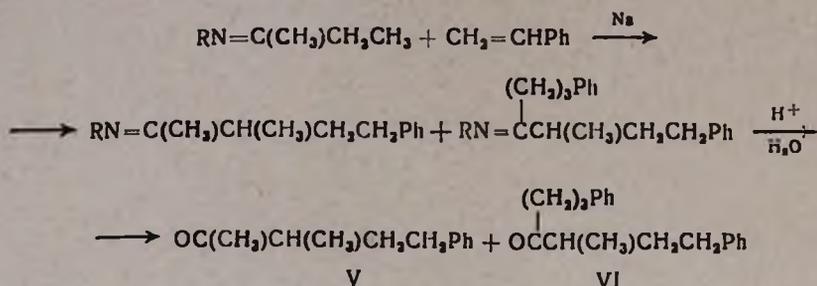
II

III

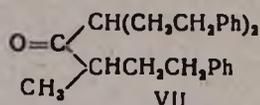


IV

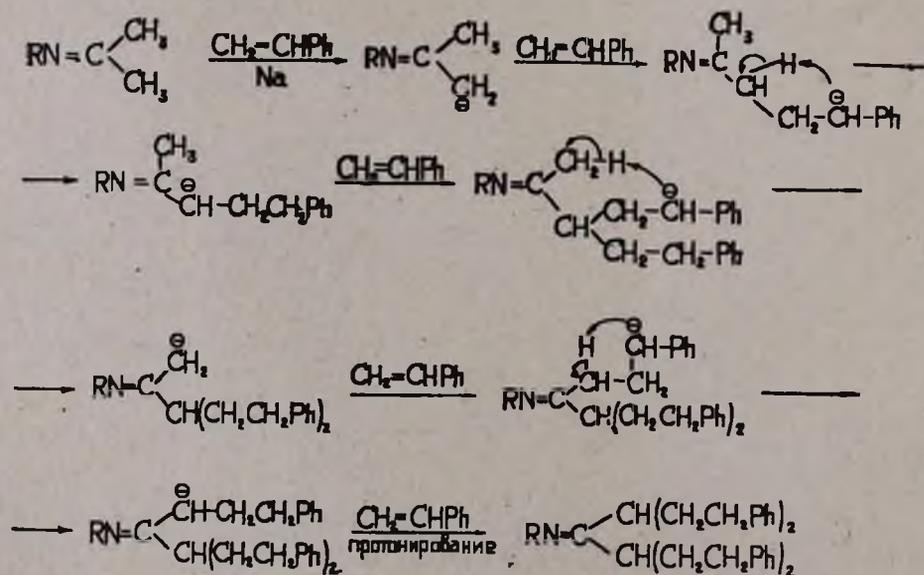
Интересно, что синглет метильных протонов в области 2 м. д. имеется и в спектре продукта моноалкилирования метилэтилкетона. При переходе к продукту диалкилирования этот синглет исчезает. Эти данные свидетельствуют о том, что алкилирование сначала происходит за счет метиленового и затем уже за счет метильного водорода.



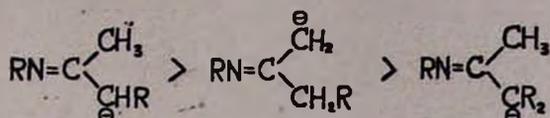
Надо полагать, что по аналогии с ацетоном продукт триалкилирования метилэтилкетона имеет строение VII.



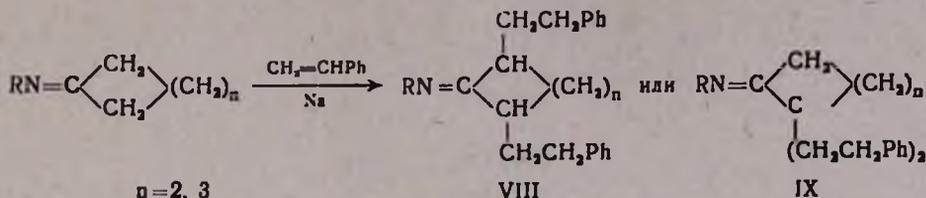
На основании полученных данных, а также исходя из химизма алкилирования альдиминов, можно полагать, что образование указанных продуктов происходит по схемам, включающим внутримолекулярное протонирование по четырехчленному (ди- и тетраалкилирование ацетона и триалкилирование метилэтилкетона) и шестичленному циклу (триалкилирование ацетона и диалкилирование метилэтилкетона):



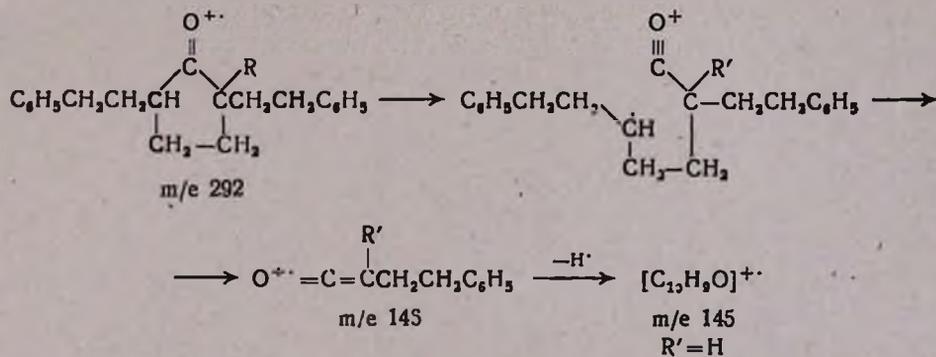
Сопоставление результатов алкилирования ацетона и метилэтилкетона показывает, что вторичный карбанион алкилируется легче первичного, а первичный—легче третичного:



В случае циклических кетонов нужно было доказать строение только продуктов диалкилирования:



На основании данных по алкилированию ацетона и метилэтилкетона стиролом, а также цианэтилированию енаминов циклических кетонов [3] можно предположить, что в процессе получают кетоны симметричного строения VIII. Данные, подтверждающие это предположение, получены нами при снятии масс-спектров продукта диалкилирования циклопентанона стиролом. В масс-спектре присутствуют пики ионов с m/e 146 и 145 и отсутствуют с m/e 146+104, что свидетельствует о симметричном строении дизамещенного циклического кетона:



Алкилирование кетиминов изопреном изучалось на примере N-пропилиминов метилэтилкетона и циклопентанона. При этом было показано, что в первом случае при соотношении имина к изопрену 1:1 получают продукты моно- и диалкилирования с выходами 70 и 8%, соответственно, а при соотношении 1:2 получают продукты моно-, ди- и триалкилирования с выходами 20, 47 и 16%. В аналогичных условиях имин циклопентанона приводит к продуктам моно- и диалкилирования с выходами 21 и 67%, соответственно.

Алкилированные стиролом кетимины $RN=C \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$

Таблица 2

R	R'	R''	Т. кип., °С/мм	Молеку- лярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	А н а л и з, %						Т. пл. 2,4-ДНФг, °С
							найдено			вычислено			
							С	Н	N	С	Н	N	
C ₃ H ₇	CH ₃	CH[(CH ₂) ₂ Ph] ₂	189—192/2	C ₂₂ H ₂₉ N	0,9828	1,5451	87,51	7,61	4,32	87,70	7,64	4,65	—
C ₃ H ₇	(CH ₂) ₃ Ph	CH[(CH ₂) ₂ Ph] ₂	242—244/2	C ₃₀ H ₃₇ N	0,9871	1,5572	87,50	9,05	3,98	87,59	9,00	3,41	—
C ₃ H ₇	CH[(CH ₂) ₂ Ph] ₂	CH[(CH ₂) ₂ Ph] ₂	280—281/2	C ₃₈ H ₄₅ N	1,0235	1,5669	88,32	8,82	2,97	88,54	8,73	2,72	—
C ₃ H ₇	CH ₃	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ Ph	94—95/1	C ₁₅ H ₂₃ N	0,9179	1,5025	82,75	10,38	6,31	82,95	10,59	6,45	74
C ₃ H ₇	(CH ₂) ₃ Ph	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ Ph	176—178/1	C ₂₃ H ₃₁ N	0,9722	1,5382	86,07	9,52	4,49	85,98	9,66	4,36	—
C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ Ph	138—140/1	C ₁₈ H ₂₇ N	0,9549	1,5161	84,26	10,32	5,62	84,05	10,50	5,44	—
C ₆ H ₁₁	(CH ₂) ₃ Ph	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ Ph	190—193/1	C ₂₆ H ₃₅ N	0,9916	1,5395	86,17	9,78	4,00	86,42	9,69	3,88	—
C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ Ph	200—202/4	C ₁₈ H ₂₃ N	0,9959	1,5553	85,61	8,60	5,80	86,03	8,67	5,28	140
C ₃ H ₇	(CH ₂) ₃ CH(CH ₂) ₂ Ph	—	120—123/1	C ₁₈ H ₂₃ N	0,9533	1,5207	83,61	10,12	6,58	83,84	10,03	6,13	—
C ₄ H ₉	(CH ₂) ₃ CH(CH ₂) ₂ Ph	—	150—153/3	C ₁₇ H ₂₅ N	0,9467	1,5156	83,72	10,37	5,56	83,95	10,28	5,76	—
C ₃ H ₇	CH(CH ₂) ₂ Ph (CH ₂) ₃ CH(CH ₂) ₂ Ph	—	183—186/1	C ₂₄ H ₃₁ N	0,9981	1,5439	86,67	9,29	4,10	86,48	9,31	4,20	—
C ₃ H ₇	—	CH(CH ₂) ₂ Ph (CH ₂) ₃ C[(CH ₂) ₂ Ph] ₂	211—213/1	C ₃₂ H ₃₉ N	1,0004	1,5506	87,53	9,12	3,41	87,87	8,92	3,20	—
C ₃ H ₇	C[(CH ₂) ₂ Ph] ₂ (CH ₂) ₃ C[(CH ₂) ₂ Ph] ₂	—	259—260/1	C ₄₀ H ₄₇ N	1,0402	1,5662	89,00	8,55	2,76	88,73	8,68	2,58	—
C ₃ H ₇	(CH ₂) ₄ CH(CH ₂) ₂ Ph	—	159—162/2	C ₁₇ H ₂₅ N	0,9677	1,5228	83,17	9,84	6,08	83,90	10,34	5,75	99
C ₃ H ₇	CH(CH ₂) ₂ Ph (CH ₂) ₃ CH(CH ₂) ₂ Ph	—	209—211/1	C ₂₅ H ₃₃ N	0,9815	1,5465	86,10	10,05	4,78	86,40	9,44	4,04	—

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Анализ, %				R _f
							найденно		вычислено		
							C	H	C	H	
CH ₃	(CH ₂) ₃ Ph	46,4	93—94/1	C ₁₁ H ₁₄ O	0,9701	1,5091	81,87	8,41	81,48	8,64	0,87
CH ₃	CH[(CH ₂) ₂ Ph] ₂	74,2	198—200/4	C ₁₉ H ₂₂ O	1,0199	1,5459	85,57	8,15	85,73	8,27	0,86
(CH ₂) ₂ Ph	CH[(CH ₂) ₂ Ph] ₂	86,5	253—254/2	C ₂₇ H ₃₀ O	1,0229	1,5645	86,70	8,81	87,56	8,18	0,89
CH[(CH ₂) ₂ Ph] ₂	CH[(CH ₂) ₂ Ph] ₂	94,0	34*	C ₃₅ H ₃₈ O	—	—	88,48	8,17	88,61	8,02	—
CH ₃	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ Ph	85,2	78—79/1	C ₁₂ H ₁₆ O	0,9630	1,5048	81,67	9,21	81,81	9,09	0,69
(CH ₂) ₂ Ph	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ Ph	83,2	171—173/1	C ₂₀ H ₂₄ O	1,0157	1,5431	85,96	8,35	85,73	8,57	0,84
(CH ₂) ₃ Ph	C ₆ H ₅	75,3	44*	C ₁₆ H ₁₈ O	—	—	85,78	7,90	85,71	7,14	—
—	(CH ₂) ₂ CH(CH ₂) ₂ Ph	83,6	110—111/1	C ₁₃ H ₁₈ O	1,0020	1,5248	83,54	7,67	83,87	7,62	0,65
—	CH(CH ₂) ₂ Ph	77,3	175—179/1	C ₂₁ H ₂₄ O	1,0036	1,5611	86,12	8,15	86,30	8,22	0,76
—	(CH ₂) ₂										
—	CH(CH ₂) ₂ Ph	90,0	198—199/1	C ₂₉ H ₃₂ O	1,0273	1,5609	87,68	8,19	87,87	8,08	0,80
—	C[(CH ₂) ₂ Ph] ₂										
—	C[(CH ₂) ₂ Ph] ₂	85,1	250—255/1	C ₃₇ H ₄₀ O	1,0635	1,5698	88,56	7,87	88,80	8,00	0,86
—	C[(CH ₂) ₂ Ph] ₂	67,4	148—151/4	C ₁₄ H ₁₈ O	1,0054	1,5295	83,70	9,41	83,16	8,91	0,84
(CH ₂) ₄ CH(CH ₂) ₂ Ph	—										
—	CH(CH ₂) ₂ Ph	92,0	209—211/2	C ₂₂ H ₂₈ O	1,0409	1,5571	86,41	8,67	86,20	8,49	—
(CH ₂) ₃	—										
—	CH(CH ₂) ₂ Ph										

* Температура плавления,

Таблица 4

Алкилированные изопреном кетимины $RN=CR'R''$

R	R'	R''	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	А н а л и з, %					
							най д е н о			в ы ч и с л е н о		
							С	Н	N	С	Н	N
C_9H_{17}	CH_3	$CH(CH_3)CH_2CH=C(CH_3)_2$	69—71/5	$C_{12}H_{23}N$	0,8289	1,4538	79,21	12,45	8,05	79,55	12,72	7,73
C_9H_{17}	$(CH_3)_2CH=C(CH_3)_2$	$CH(CH_3)CH_2CH=C(CH_3)_2$	90—92/1	$C_{17}H_{31}N$	0,8602	1,4748	81,36	12,79	5,76	81,92	12,45	5,62
C_9H_{17}	$CH[CH_2CH=C(CH_3)_2]_2$	$CH(CH_3)CH_2CH=C(CH_3)_2$	127—130/1	$C_{22}H_{39}N$	0,8718	1,4839	83,47	12,56	5,00	83,28	12,30	4,41
C_9H_{17}	$(CH_3)_2CHCH_2CH=C(CH_3)_2$	—	96—98/2	$C_{13}H_{23}N$	0,8847	1,4791	80,68	11,94	7,12	80,83	11,91	7,25
C_9H_{17}	$CHCH_2CH=C(CH_3)_2$ > $(CH_3)_2$ $CHCH_2CH=C(CH_3)_2$	—	124—125/2	$C_{18}H_{31}N$	0,8935	1,4896	82,61	12,00	5,24	82,75	11,87	5,36

Таблица 5

Алкилированные изопреном кетоны RCOR'

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %				R_f
							найдено		вычислено		
							C	H	C	H	
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	72,1	57—58/5	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	0,8512	1,4419	77,36	11,28	77,14	11,42	0,71
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	83,1	86—88/1	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$	0,8725	1,4666	81,13	11,74	80,76	11,53	0,84
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$	47,6	125—126/1	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}$	0,8735	1,4754	82,51	12,08	82,60	11,59	0,87
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—	78,2	53—54/2	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0,9471	1,4876	78,76	10,91	78,94	10,52	0,67
$\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\diagup(\text{CH}_3)_2$ $\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—	82,2	88—90/2	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	0,9802	1,5008	81,95	10,83	81,81	10,9	0,81

Экспериментальная часть

Общее описание алкилирования кетиминов стиролом или изопреном. Смесь 0,1 моля N-алкилкетимина, 0,05—0,3 моля стирола или изопрена, 0,1 г мелконарезанного натрия и 40—50 мл абс. бензола при перемешивании кипятилась 2—15 час. После отгонки растворителя продукты реакции перегонялись в вакууме (табл. 2,4). Кислотным гидролизом алкилированных кетиминов 10% серной кислотой получены соответствующие алкилированные кетоны—жидкости с приятным запахом. Данные приведены в табл. 3, 5. В отдельных случаях алкилированные кетимины гидролизовались без выделения. Индивидуальность полученных продуктов показана при помощи ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия (D/X)_x (проявитель—йод, растворитель—эфир—бензол, 1:12) и ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, твердая фаза ПДЭГС 10% и аптиезон—L 7% на хроматоне-Н, длина колонки 2—3 м, температура 180—270°).

Наличие метильной группы в продуктах моно- и диалкилирования ацетона и моноалкилирования метилэтилкетона качественно определено йодоформной реакцией [4].

ЯМР спектры сняты на приборе Varian T-60, с рабочей частотой 60 мгц. Все спектры сняты в стандартных условиях 7% CCl_4 . В качестве внешнего эталона использован тетраметилсилан (ТМС). Масс-спектр снят на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца при ионизирующем напряжении 50 эв.

Յ,Կ-ՁԱԳԵՑԱՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆՔԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XVIII. ԿԵՏԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱՎԿԻԼՈՒՄ ՍՏԻՐՈԼՈՎ ԵՎ ԻԶՈՊՐԵՆՈՎ

Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԼՈՒՍԱՐԱՐՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մետաղական նատրիումի ներկայությամբ ստիրոլով և իզոպրենով ացետոնի, մեթիլէթիլկետոնի, ացետոֆենոնի, ցիկլոպենտանոնի և ցիկլոհեքսանոնի N-ալկիլիմինների ալկիլումը:

Ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում, բացառությամբ ացետոֆենոնի, ըստացվում են տարբեր աստիճանի ալկիլված արգասիքներ՝ կախված իմինի և շհագեցած միացության մոլային հարաբերությունից:

Ալկիլված կետոնների կառուցվածքն ապացուցված է ՄՄՌ-ի և մասնապեկտրոսկոպիկ մեթոդներով:

THE SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF
 β,γ -UNSATURATED AMINES

XVIII. THE ALKYLATION OF KETAMINES BY STYRENE AND ISOPRENE

E. A. GRIGORIAN, A. C. KHAZARIAN,
K. S. LUSARARIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The alkylation of N-alkylamines of acetone, methylethylketone, acetophenone, cyclopentanone with styrene and isoprene in the presence of metallic sodium has been studied. It has been shown that various products of alkylation have been obtained in all cases except for acetophenone, depending upon the molar ratio of the imine and the unsaturated compound. The structures of the alkylated ketons have been determined by NMR and mass- spectrophotometry.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 25, 861 (1972).
2. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Арм. хим. ж., 26, 569 (1973).
3. А. А. Brizzolara, J. Am. Chem. Soc., 85, 207 (1963).
4. Общий практикум по орг. химии, Изд «Мир», М., 1965, стр. 357.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВXIX. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,2,3,4-ТЕТРАХЛОРБУТАНОВ
СО ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Ж. Г. ГЕГЕЛЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 13 IV 1973

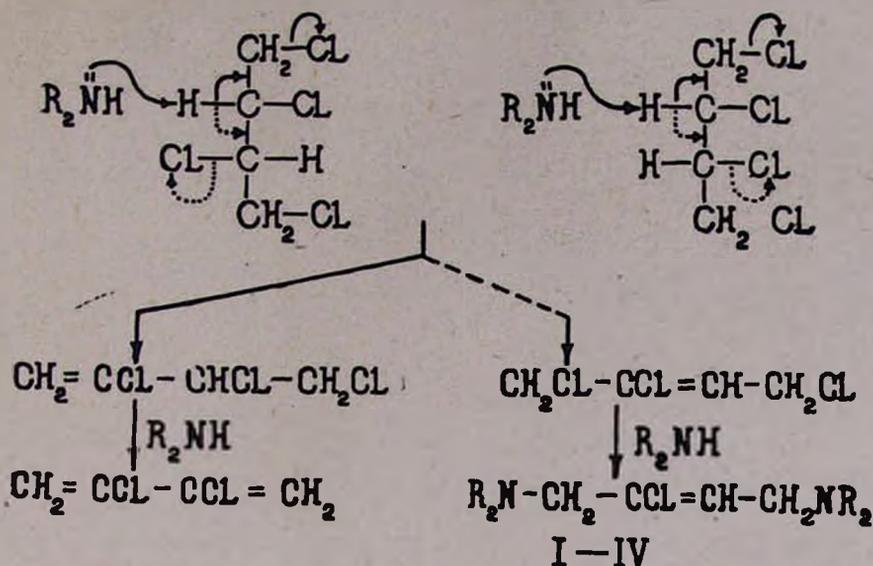
Изучено взаимодействие мезо- и *dl*-1,2,3,4-тетрахлорбутанов со вторичными аминами (диметил-, диэтил-, дибутиламины, пиперидин). Показано, что в зависимости от строения 1,2,3,4-тетрахлорбутана и температуры взаимодействия в качестве основного продукта реакции получают 2,3-дихлорбутадиеи или соответствующий 1,4-дитретичный диамин.

Табл. 2, библиографические ссылки 11.

Имеется ряд патентов по дегидрохлорированию многотоннажного отхода производства хлоропрена из бутадиена—1,2,3,4-тетрахлорбутана в 2,3-дихлорбутадиеи [1—6] под действием спиртовых растворов щелочей, растворов аммиака и аминов в полярных растворителях, с выходом 5—50%.

Нас заинтересовали патенты по дегидрохлорированию 1,2,3,4-тетрахлорбутана вторичными аминами [2,6], в которых указывается лишь, что с выходом 8,0 [2] и 50,0% [6] получается 2,3-дихлорбутадиеи.

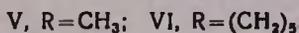
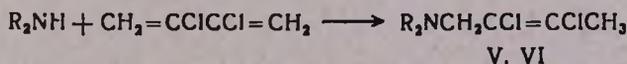
При взаимодействии вторичных аминов с 1,2,3,4-тетрахлорбутаном следовало ожидать промежуточное образование 1,2,4-трихлорбутена-2, дальнейшее превращение которого привело бы к 1,4-диаминам, которые, по всей вероятности, не были обнаружены авторами. Причем, образования диаминов в большей степени следовало ожидать из мезо-1,2,3,4-тетрахлорбутана (жидкий изомер), благодаря трансoidalному расположению атомов водорода и хлора в положениях 2,3, в котором становится более вероятным образование 1,2,4-трихлорбутена-2. Из *dl*-формы (кристаллический изомер) по тем же соображениям следовало ожидать образования 1,2,3-трихлорбутена-3, который далее мог легко дегидрохлорироваться в 2,3-дихлорбутадиеи:



Эксперимент полностью оправдал наши предположения. Так, при взаимодействии мезо-1,2,3,4-тетрахлорбутана со вторичными аминами (диметил-, диэтил-, дибутиламины, пиперидин) при 90° и при соотношении 1:5 с выходами 45—60% выделены ожидаемые амины (табл. 1). В случае диэтиламина выделен также полимер 2,3-дихлорбутадиена с выходом 16,2%. В случае dl-1,2,3,4-тетрахлорбутана в этих условиях выходы диаминов ниже—26—45%. В соответствии с этим выход полимера 2,3-дихлорбутадиена увеличивается, максимальный—в случае диэтиламина. С целью выделения мономерного 2,3-дихлорбутадиена реакция осуществлена и при комнатной температуре. При этом наибольший выход 2,3-дихлорбутадиена (74%) получается при взаимодействии dl-тетрахлорбутана с диэтиламином (табл. 2).

Таким образом, полученные данные дают нам право считать, что в случае мезо-формы отщепление первой молекулы хлористого водорода происходит преимущественно, за счет водорода и хлора из положений 2 и 3, а в случае dl-формы—из положений 1 и 2 или 3 и 4.

При взаимодействии аминов с 1,2,3,4-тетрахлорбутаном наряду с диаминами в некоторых случаях выделены небольшие количества (10%) более низкокипящих аминов, как нами было установлено, являющихся продуктами присоединения аминов к образовавшемуся в условиях реакции 2,3-дихлорбутадиену [7,8].



Экспериментальная часть

1,2,3,4-Тетрахлорбутан получен хлорированием бутадиена. Многократным вымораживанием и фильтрованием кристаллическая форма отделена от жидкой. Т. пл. кристаллов 73° [9]. Фильтрат фракционирован, собрана фракция $110-111^{\circ}/40$ мм [9]. По данным ГЖХ, dl-форма является индивидуальной, а мезо-форма содержит 10—15% dl-формы.

ГЖХ анализ хлоридов и полученных аминов проводился на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор-катарометр, стальные колонки с ПДЭГС-10% по весу хроматона-Н, газ-носитель—гелий, длина колонки 2 м, давление 3 ат).

Взаимодействие мезо- и dl-1,2,3,4-тетрахлорбутанов с аминами. К 0,1 моля 1,2,3,4-тетрахлорбутана при перемешивании по каплям прибавлено 0,5 моля амина. Смесь перемешана и нагрета на кипящей водяной бане 6 час. К смеси добавлено немного воды и она подкислена соляной кислотой. Полимер 2,3-дихлорбутадиена отфильтрован, высушен. Из солянокислого слоя подщелачиванием, экстрагированием эфиром и перегонкой выделены аминные продукты реакции (табл. 1).

Таблица 1
Результаты взаимодействия мезо- и dl-1,2,3,4-тетрахлорбутанов с аминами (при нагревании)

Исходный амин	1,2,3,4-Тетрахлорбутан	Продукты реакции	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Т. пл. пикратов, °С	Выход полимера 2,3-дихлорбутадиена, %
$(CH_3)_2NH$	мезо	I	53,0	78—80 (10)	1,4665	198—199	—
		V	9,0	52—53 (10)	1,4740		
	dl	I	45,8	78—80 (10)	1,4665	198—199	17,0
		V	10,0	52—53 (10)	1,4740		
$(C_2H_5)_2NH$	мезо	II	52,5	120—121 (10)	1,4680	—	16,2
	dl	II	10,0	120—121 (10)	1,4680		76,5
$(C_4H_9)_2NH$	мезо	III	45,3	164—165 (4)	1,4660	152	—
	dl	III	26,0	164—165 (4)	1,4660	152	10,0
$(CH_3)_3NH$	мезо	IV	60,0	135—136 (2)	1,5095	175	—
		IV	35,5	135—136 (2)	1,5095	175	
	dl	VI	7,2	100—101 (10)	1,5030	—	38,2

С диметил- и диэтиламиноом реакция проводилась в ампуле; с первым амином при комнатной температуре, со вторым—при 6-часовом нагревании на кипящей водяной бане.

Для идентификации полученных моно- и диаминов осуществлен их синтез известным способом [7,8,10]. Идентичность аминов показана при помощи ГЖХ и отсутствием депрессии температуры плавления смеси пикратов заведомо синтезированных образцов с пикратами, полученными из 1,2,3,4-тетрахлорбутана.

Взаимодействие мезо- и *dl*-1,2,3,4-тетрахлорбутанов с диэтиламином и пиперидином. 0,1 моля 1,2,3,4-тетрахлорбутана и 0,5 г неозона «Д» растворено в 0,5 молях амина (при добавлении пиперидина к тетрачлорбутану необходимо охлаждение). Смесь выдержана при комнатной температуре 2 суток. От реакционной смеси в вакууме отогнаны избыток амина и 2,3-дихлорбутадиеи. В отгоне добавлением воды 2,3-дихлорбутадиеи отделен от амина, промыт водой высушен над CaCl_2 и подвергнут фракционированию. Собрана фракция с т. кип. 40—41°/80 мм, n_D^{20} 1,4880 [11]. Остаток в реакционной колбе растворен в воде, подкислен соляной кислотой, непрореагировавший 1,2,3,4-тетрахлорбутан экстрагирован эфиром. Из солянокислого слоя подщелачиванием и экстрагированием эфиром выделены аминные продукты реакции:

Таблица 2

Результаты взаимодействия мезо- и *dl*-1,2,3,4-тетрахлорбутанов с аминами (при комнатной температуре)

Исходный амин	1,2,3,4-Тетрахлорбутан	Выход в % на израсходованный тетрачлорбутан	
		2,3-дихлорбутадиеина	диамина
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	<i>dl</i>	23,5	46,0
	мезо	74,0	18,0
$(\text{CH}_2)_3\text{NH}$	<i>dl</i>	20,5	43,0
	мезо	30,0	27,0

β,γ -ՉՁԱԳԵՑԱՄ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XIX. 1,2,3,4—ՏԵՏՐԱՔԼՈՐՐՈՒՏԱՆԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՑ

Ժ. Գ. ԴԵԳԵԼԻԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱԿԻԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրվել է մեզո- և *dl*-1,2,3,4-տետրաքլորբուտանների փոխազդումը երկրորդային ամինների հետ (դիմեթիլ-, դիէթիլ-, դիբուտիլամիններ և պիպերին)։

Ցույց է տրված, որ նայած 1,2,3,4-տետրաքլորբուտանի կառուցվածքին և ռեակցիայի ջերմաստիճանին, որպես հիմնական արգասիք ստացվում է 2,3-դիքլորբուտադիեն կամ 1,4-բիս (դիալկիլամինա-)2-քլորբուտեն-2։

THE SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF β,γ -UNSATURATED AMINES

XIX. THE REACTION OF 1,2,3,4-TETRACHLOROBUTANES WITH SECONDARY AMINES

I. G. GEGELIAN, S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

The reactions of meso- and *dl*-1,2,3,4-tetrachlorobutanes with secondary amines (diethyl-dimethyl-, dibutylamines and piperidine) have been

studied. It has been shown that depending upon the structure of 1,2,3,4-tetrachlorobutane and reaction temperature 2,3-dichlorobutadiene or 1,4-bis-(dialkylamine)-2-chlorobutenes-2 are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США, 2626964 (1953); [С. А. 48, 1407 (1954)].
2. Пат. ФР., 1,349647 (1964); [С. А. 60, 11895 (1964)].
3. Пат. Анг., 985070 (1965); [С. А. 62, 16406 (1965)].
4. Пат. Фр., 1389791 (1965); [С. А. 63, 493 (1965)].
5. Пат. Анг., 1084742 (1967); [С. А. 67, 108184 (1967)].
6. Пат. ЧССР, 137453 (1970); РЖХ, 15Н 26П, 1972.
7. В. О. Бабалян, О. А. Мартиросян, ЖОрХ, 111, 1188 (1967).
8. В. О. Бабалян, Ю. А. Кругляк, Л. Г. Григорян, Ф. А. Мартиросян, Сб. науч. тр. Арм. гос. пед. инс-та им Х. Абовяна, Химия, 1, Ереван 1970.
9. J. E. Muskat, H. E. Northrup, J. Chem. Soc., 52, 4043 (1930).
10. В. О. Бабалян, ЖОХ, 34, 3197 (1964).
11. А. Л. Клебанский, А. П. Беленькая, К. К. Чевычалова, ЖОХ, 19, 200 (1946).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXIII. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРОВ
 ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ

Т. Р. АКОПЯН, Р. М. ХАЧАТРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мвджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 IV 1973

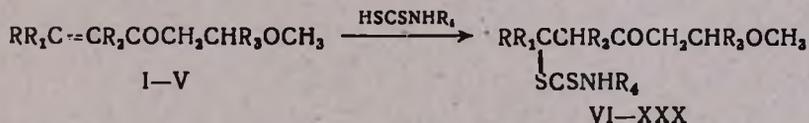
Взаимодействием β-метоксиэтилвинилкетонов (I—V) с дитиокарбаминовой и N-замещенными дитиокарбаминовыми кислотами получены эфиры дитиокарбаминовых кислот VI—XXX. Последние при R=H в присутствии 60% серной кислоты подвергаются циклизации с образованием соответствующих 2-тиогексагидротиазинов (XXXIII—XXXVII).

Табл. 2, библиографические ссылки 5.

Недавно нами было показано, что дитиокарбаминовые кислоты присоединяются к β,β-диалкилдвинилкетонам, образуя эфиры дитиокарбаминовых кислот [1].

Настоящее сообщение посвящено изучению реакции присоединения незамещенной и N-замещенных дитиокарбаминовых кислот к β-метоксиэтилвинилкетонам (I—V).

Установлено, что присоединение происходит по винильной группе метоксиэтилвинилкетона с образованием соответствующих эфиров дитиокарбаминовых кислот VI—XXX.



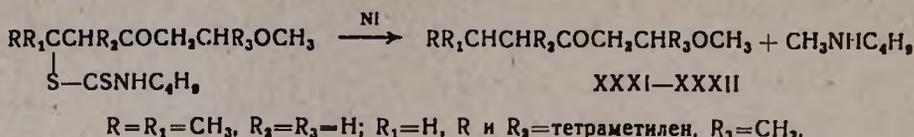
- I, VI—X, R=R₁=H, R₂=R₃=CH₃; II, XI—XV, R=R₁=CH₃, R₂=R₃=H;
 III, XVI—XX, R=CH₃, R₁=C₂H₅, R₂=R₃=H, IV, XXI—XXV, R и R₁=пентаметилен,
 R₂=R₃=H, V, XXVI—XXX, R и R₂=тетраметилен, R₁=H, R₃=CH₃.
 Везде R₄=H, CH₃, C₄H₉, C₆H₁₁, C₇H₇.

Образующиеся продукты представляют собой устойчивые при хранении вязкие маслообразные вещества, разлагающиеся при перегонке. Их очистка осуществлялась методом вымораживания сухим льдом из смеси эфир-петролейный эфир, а чистота определялась на тонком слое адсорбента окиси алюминия, а также ГЖХ на приборе «Хром-2».

Строение синтезированных эфиров VI—XXX установлено с помощью ИК и ЯМР спектроскопии.

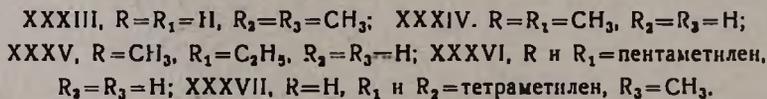
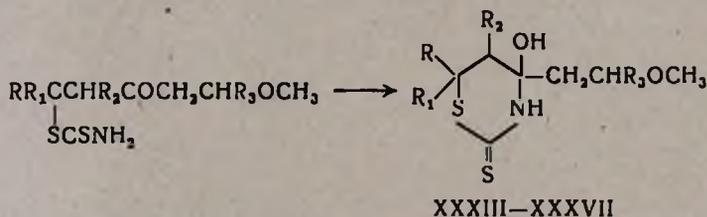
Все соединения обладают ациклической структурой оксоалкиловых эфиров дитиокарбаминовых кислот, о чем свидетельствует интенсивная полоса поглощения в области $1700\text{--}1710\text{ см}^{-1}$, соответствующая $\text{C}=\text{O}$ -группе, а в ЯМР спектрах обнаружены сигналы, характерные для CH_3O -группы в области $3,2\text{--}3,25$ и $7,2\text{--}7,25$ м. д. для NH -группы. В ИК спектре отсутствуют полосы поглощения в области $1650\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ сопряженной двойной связи.

Установлено, что соединения XIII и XXVIII, аналогично [2], под действием никеля Ренея подвергаются десульфурации с образованием насыщенных метоксикетонов XXXI—XXXII и метилбутиламина. Константы XXXII совпадают с литературными данными [3].



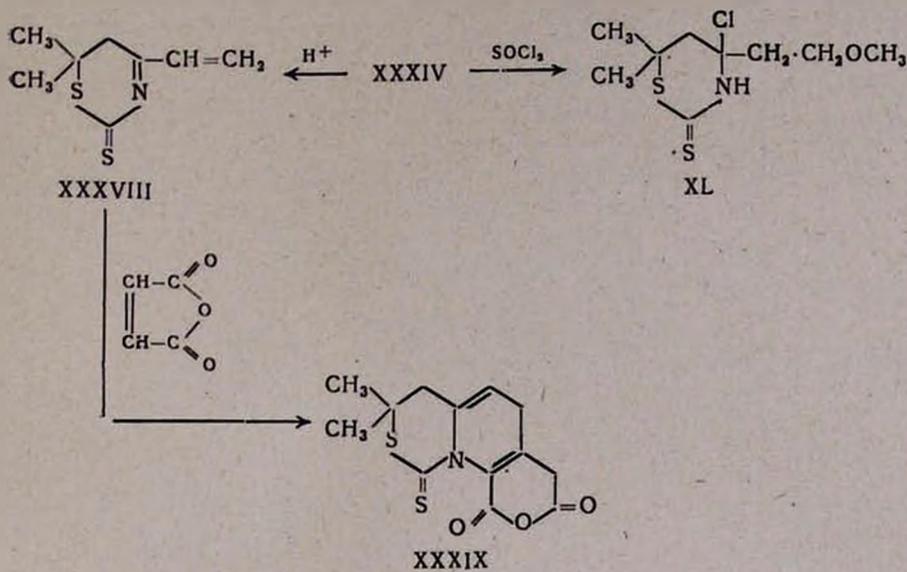
Интересно было также изучить возможность циклизации эфиров VI—XXX, содержащих различные аминные функции и активную карбонильную группу и могущих образовать различные N-замещенные тиазинтионы-2, образование которых, по литературным данным [5], связано с миграцией протона при атоме азота к карбонилу в соответствии с пространственным сближением карбонильной и аминной групп.

Установлено, что из эфиров дитиокарбаминовых кислот VI—XXX подвергаются циклизации (60% серной кислотой при комнатной температуре) только производные $\text{R}_4=\text{H}$ с образованием 6,6,5-замещенных-4-окси-4-(2-замещенных-2-метоксиэтил)гексагидротиазинтионов-2 (XXXIII—XXXVII).



Строение соединений XXXIII—XXXVII доказано спектральным анализом и химическим путем. В ИК спектрах соединений обнаружены полосы поглощения амидной (1560 см^{-1}), эфирной ($1050\text{--}1150\text{ см}^{-1}$) и гидроксильной групп ($3360\text{--}3450\text{ см}^{-1}$). Полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям меркапто- и карбонильной групп, во всех полученных соединениях XXXIII—XXXVII отсутствуют.

На примере соединения XXXIII отщеплением гидроксильной группы и метанола в присутствии 60% серной кислоты при 60° или *n*-толуолсульфокислоты при 120°/2 мм получено тетрагидропроизводное XXXVIII, взаимодействием которого с ангидридом малеиновой кислоты получен аддукт XXXIX. Хлорированием соединения XXXIV хлористым тионилем в абс. бензоле получено соответствующее хлорпроизводное XL.



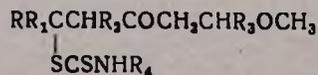
Экспериментальная часть

1,1,2,5-Тетразамещенные 1-(*N*-*R*₄-тиокарбамоилтио)-5-метоксипентан-3-оны (VI—XXX). К охлажденной до —5—0° смеси эквимольных количеств кетона и 40% водного раствора дитиокарбамата медленно, по каплям, добавляют рассчитанное количество конц. HCl. Затем температуру реакционной смеси доводят до комнатной и перемешивают 5—6 час. Смесь экстрагируют эфиром, несколько раз промывают водой и высушивают над сернокислым натрием. После отгонки эфира полученные маслообразные вещества очищают методом вымораживания из смеси эфир-петролейный эфир (2:1). Некоторые константы синтезированных эфиров VI—XXX приведены в табл. 1.

Десульфирование. 0,01 моля эфира дитиокарбаминовой кислоты в 80 мл абс. этанола и 35 г никеля Ренея перемешивают при 75° 6 час. После отфильтрования и отгонки спирта остаток перегоняют в вакууме; получают: 54,2% XXXI, т. кип. 67—70°/14 мм, n_D^{20} 1,4235, d_4^{20} 0,9148 [3]; 74,0% XXXII, т. кип. 88—90°/3 мм; n_D^{20} 1,4592, d_4^{20} 0,9446. Гидрохлорид метилбутиламина плавился при 166—170° [4].

6,6,5-Замещенные 4-окси-4-(2*R*₃-2-метоксиэтил)гексагидротиазинтионы-2 (XXXIII—XXXVII). Смесь 0,1 моля эфира дитиокарбаминовой

Таблица 1



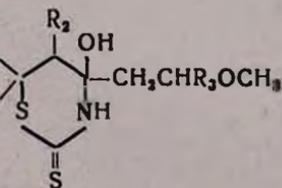
№ соединения	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %								R _f
								най д е н о				в ы ч и с л е н о				
								C	H	N	S	C	H	N	S	
VI	H	H	CH ₃	CH ₃	H	96,5	C ₉ H ₁₇ NO ₂ S ₂	45,84	7,46	6,07	27,45	45,95	7,28	5,95	27,68	0,45*
VII	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	73,2	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ S ₂	47,68	8,24	5,87	25,36	47,96	8,05	5,59	25,61	0,49*
VIII	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	89,2	C ₁₃ H ₂₅ NO ₂ S ₂	53,42	8,51	4,57	22,16	53,58	8,64	4,81	22,00	0,62*
IX	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₁	84,6	C ₁₅ H ₂₇ NO ₂ S ₂	56,48	8,29	4,22	20,31	56,74	8,57	4,41	20,19	0,70**
X	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ H ₇	78,0	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂ S ₂	58,79	7,01	4,07	19,43	59,04	7,12	4,30	19,70	0,72***
XI	CH ₃	CH ₃	H	H	H	98,0	C ₉ H ₁₇ NO ₂ S ₂	46,22	7,39	6,00	27,48	45,95	7,28	5,95	27,68	—
XII	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	75,4	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ S ₂	47,72	7,84	5,25	25,83	47,96	8,05	5,59	25,61	—
XIII	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₄ H ₉	89,0	C ₁₃ H ₂₅ NO ₂ S ₂	53,35	8,43	4,90	21,78	53,58	8,64	4,81	22,00	—
XIV	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₁	60,0	C ₁₅ H ₂₇ NO ₂ S ₂	56,53	8,40	4,36	20,27	56,74	8,57	4,41	20,19	—
XV	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₇ H ₇	91,3	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂ S ₂	58,76	6,94	4,06	19,91	59,04	7,12	4,30	19,70	—
XVI	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	93,8	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ S ₂	48,30	7,47	5,27	25,93	47,96	8,05	5,59	25,61	—
XVII	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	69,8	C ₁₁ H ₂₁ NO ₂ S ₂	49,88	7,81	5,49	24,63	50,15	8,03	5,35	24,38	—
XVIII	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	C ₄ H ₉	85,5	C ₁₄ H ₂₇ NO ₂ S ₂	54,82	8,64	4,81	20,76	55,04	8,90	4,58	20,99	—
XIX	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	C ₆ H ₁₁	64,3	C ₁₆ H ₂₉ NO ₂ S ₂	57,82	8,75	4,10	19,20	57,97	8,81	4,22	19,34	—
XX	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	C ₇ H ₇	76,5	C ₁₇ H ₂₅ NO ₂ S ₂	59,84	7,13	4,04	18,62	60,12	7,42	4,12	18,88	—
XXI	пентаметилен	H	H	H	H	91,2	C ₁₂ H ₂₁ NO ₂ S ₂	52,53	7,39	4,86	23,54	52,33	7,68	5,08	23,28	0,57*
XXII	пентаметилен	H	H	H	CH ₃	74,6	C ₁₃ H ₂₃ NO ₂ S ₂	53,72	7,86	4,56	22,39	53,95	8,01	4,84	22,16	0,61**
XXIII	пентаэтилен	H	H	H	C ₄ H ₉	84,3	C ₁₆ H ₂₉ NO ₂ S ₂	57,72	8,55	4,03	19,43	57,97	8,81	4,22	19,34	—
XXIV	пентаметилен	H	H	H	C ₆ H ₁₁	68,7	C ₁₈ H ₃₁ NO ₂ S ₂	59,28	8,91	4,15	18,32	59,33	8,99	4,03	18,45	—
XXV	пентаметилен	H	H	H	C ₇ H ₇	87,3	C ₁₉ H ₃₃ NO ₂ S ₂	62,11	7,25	4,07	17,33	62,43	7,44	3,83	17,54	—
XXVI	H	тетраметилен	CH ₃	CH ₃	H	95,4	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ S ₂	52,55	7,81	4,69	22,93	52,33	7,68	5,08	23,28	—
XXVII	H	тетраметилен	CH ₃	CH ₃	CH ₃	70,7	C ₁₃ H ₂₃ NO ₂ S ₂	53,66	8,19	4,61	21,83	53,95	8,01	4,84	22,16	—
XXVIII	H	тетраметилен	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	88,6	C ₁₆ H ₂₉ NO ₂ S ₂	57,68	8,64	4,45	19,08	57,97	8,81	4,22	19,34	—
XXIX	H	тетраметилен	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₁	71,1	C ₁₈ H ₃₁ NO ₂ S ₂	59,18	8,83	4,09	18,56	59,33	8,99	4,03	18,45	—
XXX	H	тетраметилен	CH ₃	CH ₃	C ₇ H ₇	73,6	C ₁₉ H ₃₃ NO ₂ S ₂	62,23	7,18	3,61	17,75	62,43	7,44	3,83	17,54	—

* Растворители: бензол — эфир-гексан (3:1:1); ** бензол — эфир (4:1); *** гексан — ацетон (5:1); проявитель — йод.

R
R₁

R	R'	R ₂	R ₃	Выход, %	Т. пл., °C
H	H	CH ₃	CH ₃	97,3	62—63
CH ₃	CH ₃	H	H	98,0	85—86
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	97,6	78—80
пентаметилен		H	H	82,7	64—65
H	тетра-метилен		CH ₃	98,4	90—92

Таблица 2



Молекулярная формула	А н а л и з, %							
	н а й д е н о				в ы ч и с л е н о			
	С	Н	Н	С	С	Н	Н	С
$C_9H_{17}NO_2S_2$	45,69	6,92	6,14	27,45	45,95	7,28	5,95	27,68
$C_9H_{17}NO_2S_2$	46,22	7,37	6,00	27,48	45,95	7,28	5,95	27,68
$C_{10}H_{19}NO_2S_2$	48,36	7,83	5,27	25,42	48,19	7,68	5,62	25,68
$C_{13}H_{21}NO_2S_2$	52,61	7,34	4,75	23,46	52,33	7,68	5,08	23,28
$C_{13}H_{21}NO_2S_2$	52,02	7,96	4,99	23,62	52,33	7,68	5,08	23,28

кислоты (VI—XXX, $R_4=H$) и 2,4 г (0,2 моля) 60% серной кислоты перемешивают при комнатной температуре 30 мин. Затем смесь, перемешивая, медленно выливают в стакан с ледяной водой. Выпавшие кристаллы фильтруют и многократно промывают водой и сушат в вакуум-эксикаторе. Константы соединений XXXIII—XXXVII приведены в табл. 2.

6,6-Диметил-4-винил-2Н-5,6-дигидрогтазинтион-2 (XXXVIII). А. Смесь 2,4 г (0,01 моля) 6,6-диметил-4-окси-4-метоксиэтилгексагидрогтазинтиона-2 и 3,5 мл 60% серной кислоты перемешивают при 60° 2 часа. После охлаждения реакционную смесь медленно выливают в стакан с ледяной водой. Выпавшие светло-желтые кристаллы промывают водой и высушивают в эксикаторе. Выход 1,81 г (95,7%), т. пл. 85—86°. Найдено %: С 51,58; Н 5,89; N 7,65; S 34,48. $C_8H_{11}NS_2$. Вычислено %: С 51,84; Н 5,98; N 7,55; S 34,60.

Б. 2,4 г (0,01 моля) XXXII нагревают в присутствии 0,1 г *n*-толуолсульфоокислоты при 120°/2 мм 2 часа. После охлаждения смесь экстрагируют бензолом и высушивают над серноокислым натрием. После выпаривания растворителя добавляют петролейный эфир. Выпавшие светло-желтые кристаллы идентичны продукту, полученному методом А. Выход 1,77 г (93,5%). Смешанная проба этих соединений плавилась без депрессии.

Диеновый синтез. Смесь 1,8 г (0,01 моля) XXXVI, 1,1 г (0,01 моля) малеинового ангидрида и 100 мл абс. бензола нагревают при 75° 6 час. После концентрирования реакционной смеси остаток обрабатывают петролейным эфиром. Выпавшие кристаллы представляют собой аддукт XXXIX. Выход 1,93 г (68,4%), т. пл. 68—69° (разл.). Найдено %: С 53,55; Н 4,05; N 4,52; S 21,61. $C_{12}H_{13}NO_3S_2$. Вычислено %: С 53,25; Н 3,78; N 4,77; S 21,82.

6,6-Диметил-4-хлор-4-метоксиэтилгексагидрогтазинтион-2. На смесь 2,4 г (0,01 моля) XXXIV в абс. бензоле при перемешивании медленно прикапывают 1,8 г (0,015 моля) бензольного раствора хлористого тионила. Выпадают светло-желтые кристаллы. Перемешивают еще 2 часа. Затем фильтруют, осадок промывают на фильтре несколько раз абс. бензолом, высушивают в вакуум-эксикаторе. Выход 2,34 г (93,6%), т. разлож. 68—69°. Найдено %: Cl 14,07. $C_9H_{16}NOS_2Cl$. Вычислено %: Cl 13,97.

ՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXXIII. ԴԻԹԻՈԿԱՐՐԱՄԻՆԱԹԲՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆԵՑ ԵՎ ՄԻ
ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Տ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ռ. Մ. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

β -Մեթօքսիէթիլվինիլկետոնների (I—V) և դիթիոկարբամինաթթուների փոխազդմամբ սինթեզվել են 1,1,2,5-տեղակալված-1-(N— R_4 -թիոկարբամինիլթիո)-5-մեթօքսիպենտան-4-ոններ (VI—XXX); Ցույց է տրված, որ (VI—XXX) դիթիոկարբամինաթթվի էսթերներից միմիայն $R_1=H$ ածանցյալներն

են, որ 60% ծծմբական թթվի ներկայությամբ, սենյակային ջերմաստիճանում հեղտությամբ ենթարկվում են օդակազոյացման, առաջացնելով 6,6,5-տեղակալված-4-օքսի-4- (2-մեթօքսիէթիլ)հեքսահիդրոթիազին-2-ներ (XXXI—XXXV), 6,6-դիմեթիլ-4-օքսի-4-մեթօքսիէթիլ հեքսահիդրոթիազին-թիոն-3-ի օրինակի վրա կատարված են մի քանի փոխարկումներ:

THE CHEMISTRY OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXIII. SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF DITHIOCARBAMINO ACID ESTERS

T. R. HAKOPIAN, R. M. KHACHATRIAN and T. H. VARTANIAN

1,1,2,5-Substituted-1- (N-R₄-thiocarbamoylthio)-5-methoxypentane -4-ones (VI—XXX) have been obtained by the interaction of β-methoxyethylvinylketones (I—V) with dithiocarbamino acids. It has been shown that among the esters only those with R₄ = H readily undergo cyclisation at room temperature and in the presence of 60% sulphuric acid forming 6,6,5-substituted-4-hydroxy-4-(2-methoxyethyl) hexahydrothiazine-2-thiones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Акопян, Р. М. Хачатрян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 25, 975 (1972).
2. Tatsuо Takeshima, Toshio Hayashi, Motomi Muraoka, Takahiro Tatsuoka, J. Org. Chem., 32, 980 (1967).
3. Н. Н. Назаров, Избр. тр., Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 197.
4. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т II, стр. 635.
5. Б. В. Унковский, Л. А. Игнатова, М. М. Донская, Л. В. Андреев, ХГС, 1968, стр. 991.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОСПИРТОВ
 И АМИДОВ 2-МЕТИЛ-2-АЛКИЛТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. С. НОРАВЯН, А. П. МКРТЧЯН, Н. Е. АКОПЯН и
 С. А. ВАРТАНЯН

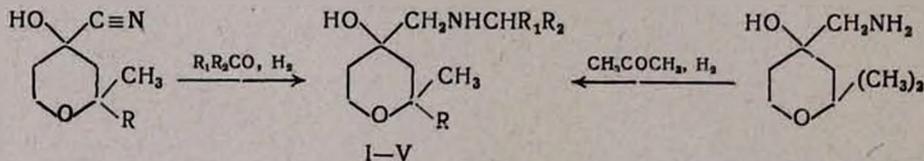
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 VII 1972

Взаимодействием 2-метил-2-алкил-4-циантетрагидропиран-4-олов с альдегидами, кетонами и спиртами синтезированы некоторые 4-замещенные аминоспирты и амиды с целью исследования их фармакологических свойств.

Табл. 1, библиографических ссылок 3.

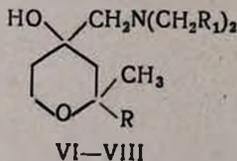
При взаимодействии 2-метил-2-алкил-4-циантетрагидропиран-4-олов с кетонами в присутствии никелевого катализатора Ренея под давлением водорода 60—80 атм и при нагревании до 50° получаются соответствующие вторичные аминоспирты I—V. Встречным синтезом показано, что 2,2-диметил-4-аминометилтетрагидропиран-4-ол, реагируя с ацетоном, дает ожидаемый кетимин, при гидрировании которого получается соответствующий аминоспирт I.



- I, R=R₁=R₂=CH₃; II, R=R₁=CH₃; R₂=C₂H₅; III, R=R₁=CH₃; R₂=*изо*-C₄H₉;
 IV, R=C₂H₅, R₁=R₂=CH₃; V, R=R₂=C₂H₅, R₁=CH₃.

В ИК спектрах I—V присутствуют полосы поглощения в области 3310 (NH-связь) и 3350—3600 см⁻¹ (OH-связь).

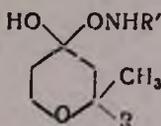
В упомянутых условиях реакции циангидриды реагируют также с альдегидами и дают ожидаемые третичные аминоспирты VI—VIII.



- VI, R=R₁=CH₃; VII, R=C₂H₅, R₁=H; VIII, R=C₂H₅, R₁=CH₃

У аминокспиртов VI—VIII наблюдается широкая полоса поглощения OH в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. По данным ГЖХ, аминокспирты IV, V, VII, VIII состоят из смеси *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 3:17 [1]. Колонка $80 \times 0,6\text{ см}$ с 4% ПЭГ на рессорбе, обработанной 1% KOH.

Показано, что оксидитрилы взаимодействуют со спиртами в присутствии хлористого аммония в автоклаве при $170\text{--}180^\circ$ с образованием амидов IX, X:



IX, R=CH₃, R'=C₂H₅; X, R=R'=CH₃.

Строение IX, X подтверждено ИК спектрами, имеющими четкое поглощение в области 1670 см^{-1} (CONH-связь). Наблюдающиеся широкие полосы поглощения в области 3400 см^{-1} надо приписать группе OH, горбик 2110 см^{-1} — группе NH.

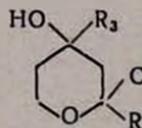
Синтезированные вещества испытаны в отделе фармакологии ИТОХ. Исследована их противосудорожная активность. Вещества в дозе $100\text{--}200\text{ мг/кг}$ веса животного (на белых мышах) вводились внутривенно за 15 мин. до введения судорожных агентов и до нанесения электрического раздражения. Все соединения не оказали влияния на судороги, вызванные ареколином (не обладают центральным Н-холинолитическим действием), коразолом и электрическим током. Препараты I, II в дозе 100 мг/кг ослабляют интенсивность судорожного припадка, вызванного никотином. Остальные препараты оказывают слабое действие. Таким образом, все изученные соединения обладают выраженным центральным Н-холинолитическим действием.

Экспериментальная часть

2-Метил-2-алкил-4-диалкилметиламинометилтетрагидропиран-4-ол (I—V). Все опыты проведены в 250 мл автоклаве. Смесь 0,06 моля 2-метил-2-алкил-4-циантетрагидропиран-4-олов [2], 0,18 моля кетона, 1 г никелевого катализатора Ренея, 50 мл спирта под давлением водорода $60\text{--}80\text{ атм}$ нагревают до 50° 2—6 час. Реакционную смесь фильтруют, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции и отгоняют растворитель. Далее экстрагируют эфиром, водную часть нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром и сушат над серноокислым магнием. Остаток после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Константы синтезированных соединений приведены в таблице.

2,2-Диметил-4-изопропиламинометилтетрагидропиран-4-ол (I). а) 2 г (0,012 моля) 2,2-диметил-4-аминометилтетрагидропиран-4-ола [3], 20 мл сухого ацетона, 1 г никелевого катализатора Ренея при $50\text{--}60\text{ атм}$ нагревают при 60° 2,5 часа, обрабатывают аналогично. Получают 0,8 г (32,2%) вещества с т. кип. $90\text{--}92^\circ/8\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4575. Йодметилат плавится при $165\text{--}166^\circ$. Смешанные пробы с I не дают депрессии.

б) Смесь 2 г (0,012 моля) 2,2-диметил-4-аминометилтетрагидропиран-4-ола, 20 мл ацетона гидрируют в присутствии никелевого катализа-



№ соединения	R	R ₃	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
I	CH ₃	<i>нзо</i> -CH ₂ NHC ₃ H ₇	50,0	90—92/8	1,4575	0,9745
II	CH ₃	CH ₂ NHCH(CH ₃)C ₃ H ₅	40,1	95—96/6	1,4590	0,9657
III	CH ₃	<i>нзо</i> -CH ₂ NHCH(CH ₃)C ₄ H ₉	41,1	96—98/5	1,4630	0,9696
IV	C ₂ H ₅	<i>нзо</i> -CH ₂ NHC ₃ H ₇	42,2	100—102/8	1,4500	0,9771
V	C ₂ H ₅	CH ₂ NHCH(CH ₃)C ₃ H ₅	42,1	107—108/8	1,4560	0,9790
VI	CH ₃	CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	42,3	80—83/3	1,4580	0,9850
VII	C ₂ H ₅	CH ₂ N(CH ₃) ₂	34,3	76—78/6	1,4570	0,9771
VIII	C ₂ H ₅	CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	31,9	89—90/2	1,4580	0,9856
IX	CH ₃	CONHC ₃ H ₅	36,5	74—77/5	1,4650	1,0154
X	C ₂ H ₅	CONHCH ₃	44,90	70—73/6	1,4538	0,9918

• Кристаллические производные крайне гигроскопичны.

Таблица

H₃

Молекулярная формула	А н а л и з, %						Т. пл. цитрата, °С	N, %	
	С		Н		N			найдено	вычислено
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
$C_{11}H_{23}NO_2$	66,22	65,69	11,65	11,51	6,60	6,95	165—166 (CH ₃ J)	4,07	4,04
$C_{12}H_{25}NO_2$	66,46	66,88	11,57	11,61	6,01	6,49	69—70	3,35	3,43
$C_{14}H_{29}NO_2$	69,47	69,02	11,12	11,09	5,50	5,79	152—153 (тарترات)	3,66	3,56
$C_{12}H_{25}NO_2$	66,93	66,88	10,93	11,61	6,00	6,49	91—93	4,00	3,43
$C_{13}H_{27}NO_2$	68,27	68,07	11,27	11,86	5,90	6,10	95—96	3,04	3,32
$C_{13}H_{25}NO_2$	66,92	66,88	11,28	11,61	6,50	6,49	99—100	3,82	3,43
$C_{11}H_{23}NO_2$	65,67	65,69	10,53	11,51	6,90	6,95	*	—	—
$C_{13}H_{27}NO_2$	67,36	68,07	10,98	11,86	5,81	6,10	96—98	3,20	3,32
$C_{10}H_{19}NO_2$	60,00	59,67	10,01	9,51	7,04	6,94	—	—	—
$C_{10}H_{19}NO_2$	59,40	59,67	9,07	9,51	7,36	6,94	—	—	—

тора Ренея (по Адамсу), Получают 0,3 г (11,53%) I, кипящего при 90—92°/8 мм, n_D^{20} 1,4575. Т. пл. йодметилата 165—166°. Смешанные пробы не дают депрессии.

2-Метил-2-алкил-4-диалкиламинометилтетрагидропиран-4-олы (VI—VIII). Аналогично из смеси 5 г (0,3 моля) 2-метил-2-алкил-4-циантетрагидропиран-4-ола, 10 мл формалина, 1 г никелевого катализатора Ренея получают соответствующие 2-метил-2-алкил-4-диалкиламинометилтетрагидропиран-4-олы (VI—VIII).

Алкиламиды 2-метил-2-алкил-4-окситетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (IX, X). Смесь 6 г (0,03 моля) 2-метил-2-алкил-4-циантетрагидропиран-4-ола, 30 мл спирта и 3 г хлористого аммония в автоклаве нагревают до 170—175° 3 часа. Смесь фильтруют и после отгонки спирта подвергают перегонке в вакууме. Получают алкиламиды 2-метил-2-этил-4-окситетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (IX, X).

2-ՄԵԹԻԼ-2-ԱԼԿԻԼՈՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ
4-ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎԻԱՆ, Զ. Գ. ՄԿՐՏՉԻԱՆ, Ն. Ե. ՀԱԿՈՒՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

Ռեներյի նիկել կատալիզատորի ներկայությամբ 2-մեթիլ-2-ալկիլ-4-ցիանտետրահիդրոպիրան-4-ոլերի կետոնների և ալդեհիդների փոխազդմամբ 60—80 մր ճնշման տակ 50° տաքացնելով սինթեզված են մի քանի 2-մեթիլ-2-ալկիլ-4-դիալկիլ- և 2-մեթիլ-2-ալկիլ-4-ալկիլամինամեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոլեր (I—VIII):

2-Մեթիլ-2-ալկիլ-4-ցիանտետրահիդրոպիրան-4-ոլերը ամոնիումի քլորիդի ներկայությամբ սպիրտների հետ 170—180° տաքացնելով ստացվում են համապատասխան ամիդները (IX, X): Ուսումնասիրված է ստացված միացությունների կենսաբանական ակտիվությունը: Ցույց է տրված, որ I—VIII նյութերը 100—200 մգ/կգ դոզայի դեպքում ունեն ինտոքսիկոսիկ ազդեցություն:

PREPARATION OF SOME 4-SUBSTITUTED AMINO-ALCOHOLS
AND AMIDES OF 2-METHYL-2-ALKYL-TETRAHYDROPHYRANES

A. S. NORAVIAN, H. P. MKRTCHIAN, N. Ye. HAKOPIAN and S. H. VARTANIAN

For the purposes of pharmacological studies some 4-substituted amino-alcohols and amides have been synthesized by the interaction of 2-methyl-2-alkyl-4-cyano-tetrahydropyran-4-ols with aldehydes, ketones and alcohols.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Арм. хим. ж., 21, 33 (1968)
D. H. R. Barton, *Experientia*, 6, 316 (1950). *J. Chem. Soc.*, 1958, 1027.
2. И. Н. Назаров, Б. В. Унковский, ЖОХ, 28, 3181 (1956).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, П. Р. Багдасарян, В. И. Манақян, Э. В. Власенко,
А. С. Азливян, Арм. хим. ж. (в печати).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XLVI. АЗЕПИНО(4,5-Ь)ИНДОЛЫ

Л. С. ГАЛСТЯН и Г. Л. ПАПАЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

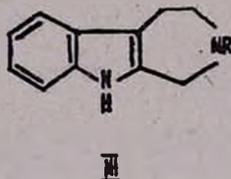
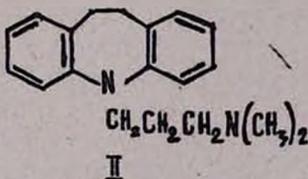
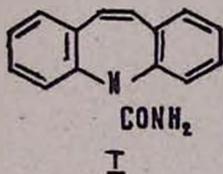
Поступило I VI 1973

Циклизацией 1-бензилтриптамов α -галоидфенилалкилкарбоновых и хлоруксусной кислот получены замещенные в азепиновом и индольном циклах производные азепиноиндолов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Конденсированные с ароматическим ядром азепиновые соединения представляют биологический интерес.

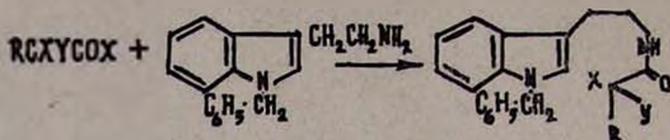
Некоторые соединения этого ряда, например, производные диабензазепина—5-карбамоил-5Н-дибенз-[b,*l*]-азепингеретол [1], применяются как противосудорожное средство, а тофранил [2]—как противолучевое и психоаналептическое. Фармакологической активностью обладает также ряд азепиновых производных индола, среди которых имеются соединения с противокашлевым [3] и угнетающим ЦНС [4] свойствами.



Нами синтезированы азепиноиндолы по методу [5] с некоторыми изменениями. Цель работы—синтез замещенных в азепиновом и индольном циклах азепиноиндолов циклизацией α -галоидацильных производных замещенного триптамина и изучение влияния заместителей на способность триптамов циклизоваться в трициклическую систему и на фармакологические свойства образующихся соединений.

Аминным компонентом в синтезе был выбран 1-бензилтриптамин, являющийся антисеротониновым препаратом [6], а ацилирующим аминоэтильную группу агентом—галоидангидриды α -галоидфенилалкилкарбоновых кислот и кислот жирного ряда.

Синтез проведен по схеме

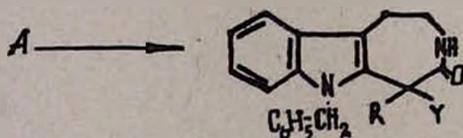


- I, $R=\text{C}_6\text{H}_5$, $Y=\text{H}$, $X=\text{Br}$; II, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, H , Br ; III, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2$, H , Br ;
IV, $R=Y=\text{C}_6\text{H}_5$, $X=\text{Cl}$; V, $R=Y=\text{H}$, $X=\text{Cl}$.

Необходимые бромангидриды α -бромфенилалкилкарбоновых кислот получены по методу Гелля-Фольгарда-Зелинского [7], а хлорангидрид α -хлордифенилуксусной кислоты—хлорированием бензиловой кислоты хлористым тионилом.

Применение хлорангидрида монохлоруксусной кислоты и получение из него соответствующего триптамида имело целью определить роль ароматического ядра в циклизации триптамида в азепиновое производное, т.к. незамещенные в азепиновом цикле азепиноиндолы получаютсся бекмановской перегруппировкой соответствующих оксимов и другими путями [3,4].

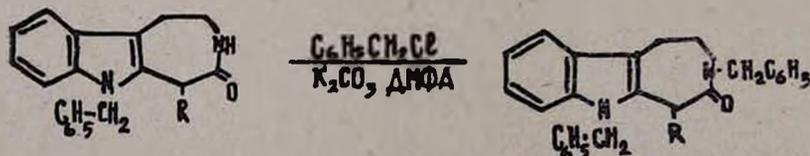
Триптамиды, полученные с 51—96% выходом—кристаллические вещества с четкой температурой плавления, чистота и индивидуальность определены ТСХ на окиси алюминия II степени активности и анализом. Циклизация триптамидов проведена ортофосфорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты. С увеличением молекулярного веса кислотного остатка в соединениях VI—IX выход оксоазепиноиндолов падает с 78,5 до 58%. Самый низкий выход у соединения с $R=Y=\text{H}$ (41%).



- VI, $R=\text{C}_6\text{H}_5$, $Y=\text{H}$; VII, $R=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $Y=\text{H}$; VIII, $R=\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2$, $Y=\text{H}$;
IX, $R=Y=\text{C}_6\text{H}_5$; X, $R=Y=\text{H}$.

Чистота и индивидуальность полученных оксоазепиноиндолов определены ТСХ и анализом. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения для NH - и CO - групп (1650 и 3230 см^{-1}).

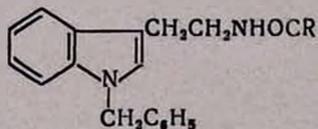
Полученные по способу [6] соединения бензилированы по лактамному азоту и получены 3,6-дибензил-5-замещенные азепиноиндолы с выходом 57—71%.



- XI, $R=\text{C}_6\text{H}_5$; XII, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; XIII, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2$; XIV, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; XV, H .

№ соединения	R	Выход, %	Т. пл., °С
I	C_6H_5CHBr	72,0	152—154
II	$C_6H_5CH_2CHBr$	96,5	108—109
III	$C_6H_5COCH_2CHBr$	68,0	167—168
IV	$(C_6H_5)_2CCl$	56,5	133—135
V	CH_2Cl	63,0	98—101

Таблица 1



Молекулярная формула	А н а л и з, %							
	С		Н		N		Hal	
	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OBr}$	67,44	67,11	5,41	5,14	6,12	6,26	18,14	17,89
$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OBr}$	68,12	67,68	5,80	5,42	5,60	6,07	17,51	17,35
$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$	65,85	66,26	5,01	5,11	5,49	5,73	16,10	16,35
$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{OCl}$	78,08	77,74	6,08	5,64	5,40	5,85	7,20	7,42
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OCl}$	70,20	69,83	5,80	5,82	8,65	8,57	11,01	10,87

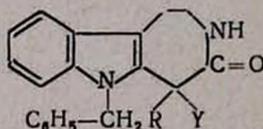
Таким образом, наличие заместителя у пиррольного азота в триптаmine в смысле пространственного фактора или утяжеления молекулы заметно не препятствовало циклизации триптамов в азепиноиндолы. Возможность алкилирования лактамного азота позволяет получить азепиноиндолы с одинаковыми или разными группами в положениях 3 и 6.

Экспериментальная часть

1-Бензилтриптамид α -бромалкилфенилкарбоновых кислот (I—V). К 0,01 моля бензольного раствора 1-бензилтриптамина при перемешивании в токе азота прибавляли 0,01 моля бензольного раствора галоидангидридов α -галоидалкилфенилкарбоновых кислот. Смесь нагревали 2 часа при 75—80° и медленно добавляли 1,5 г порошка окиси кальция. После охлаждения смесь отфильтровывали, к фильтрату добавляли петролейный эфир, осадок отфильтровывали, триптамы очищали растворением в бензоле и осаждением петролейным эфиром (табл. 1).

*5-Замещенные 1,2,3,4,5,6-гексагидро-4-оксазепино [4,5-*b*]-6-бензилиндолы (VI—X).* К 0,01 моля 1-бензилтриптамида α -галоидалкилфенилкарбоновой кислоты, растворенного в 45 мл ледяной уксусной кислоты, в течение 10—15 мин. прикапывали 22,3 мл 2*n* ортофосфорной кислоты. Смесь нагревали 1 час при 120°. После охлаждения смесь экстрагировали бензолом, экстракт промывали водой и высушивали над безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток перекристаллизовывали петролейным эфиром (табл. 2).

Таблица 2

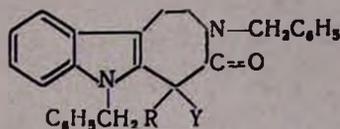


№ соединения	R	Y	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
						С		Н		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
VI	C ₆ H ₅	H	78,5	193—194	C ₂₅ H ₂₂ N ₂ O	81,42	81,97	6,49	6,00	7,21	7,65
VII	C ₆ H ₅ CH ₂	H	70,3	87—88	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O	81,64	82,10	6,34	6,31	7,43	7,37
VIII	C ₆ H ₅ COCH ₂	H	62,0	134—136	C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O ₂	79,90	79,41	6,34	5,88	6,51	6,86
IX	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	58,0	100—102	C ₃₁ H ₂₆ N ₂ O	83,50	84,16	6,60	5,88	6,91	6,33
X	H	H	41,0	128—130	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O	78,38	78,62	5,95	6,21	5,24	9,65

*5-Замещенные 1,2,3,4,5,6-гексагидро-3-бензил, 4-оксазепино-[4,5-*b*]-6-бензилиндолы (XI—XV).* Смесь 0,01 моля VI—X, 1,25 мл хлористого бензила, 1,4 г сухого поташа и 10 мл диметилформаида нагревали при энергичном перемешивании 6—8 час. После охлаждения добавляли

ледяную воду, экстрагировали бензолом. Экстракт промывали водой. После высушивания и отгонки растворителя вещество перекристаллизовывали петролевым эфиром (табл. 3).

Таблица 3



№ соединения	R	Y	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %					
						C		H		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
XI	C ₆ H ₅	H	62,0	109—111	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ O	84,21	84,20	6,27	6,14	5,94	6,14
XII	C ₆ H ₅ CH ₂	H	54,1	96—97	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O	85,04	84,25	6,82	6,38	6,14	5,96
XIII	C ₆ H ₅ COCH ₂	H	74,0	131—132	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₂	82,31	81,93	6,40	6,00	5,34	5,62
XIV	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	58,5	102—103	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ O	85,14	85,71	6,64	6,00	5,61	5,26
XV	H	H	56,8	75—76	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O	81,95	82,10	6,19	6,31	7,82	7,37

ԻՆՏՐՈՒ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XLVI. ԱՋԵՊԻՆԱ-[4,5-b]-ԻՆՏՐՈՒՆԵՐ

Լ. Ս. ԳԱԼՏՅԱՆ և Հ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ

1-Բենզիլտրիպտամինի և α-հալոգենաֆենիլալկիլկարբոնաթթուների հալոգենանհիդրիդների մոնոքլորքացախաթթվի քլորանհիդրիդի փոխազդմամբ ստացվել են համապատասխան տրիպտամիններ (I—V), որոնք օրթոֆոսֆորական թթվի ներդրմամբ ենթարկվել են ներմոլեկուլյին ցիկլացման, 5-տեղակալած 1,2,3,4,5,6-հեքսահիդրո-4-օքսոազեպինալ[4,5-b]-6-բենզիլինդոլների (VI—X) գոյացումով: Վերջիններս դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում պոտաշի ներկայությամբ բենզիլքլորիդի հետ փոխազդելով լակտամային ազոտի հաշվին առաջացրել են համապատասխան բենզիլածանցյալներ (XI—XV):

INDOLE DERIVATIVES

XLVI. AZEPINO [4,5-b] INDOLES

L. S. GALSTIAN and H. L. PAPAYAN

By the interaction of 1-benzyltryptamine with α-halophenylalkyl-carboxylic acids and monochloroacetic acid chloride, the corresponding

tryptamides have been obtained. It has been shown that cyclization of tryptamides by means of orthophosphoric acid produces 1,2,3,4,5,6-hexahydro-4-oxy-5-substituted azepino [4,5-b]-6-benzylindoles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. Boeduelle, G. Lormeu*, Therapie 31, 1123 (1966), *M. Lorge*, Schweiz. med. Wschr., 93, 1042 (1963); *А. И. Полежаев, М. Д. Машковский*, Фарм. токсикол., 32, 270 (1969).
2. *G. Schneider* (Cecile Oskar Vogt-Inst. Hirnforsch., Neustadt/Schwarzwald, Ger.); [С. А., 68, 43217X (1968)].
3. Фр. пат., 1,524,830 (1968); [С. А., 72, 21675a (1970)].
4. *J. B. Hester, A. H. Tang, H. H. Keasling, W. Veldkamp*, J. Med. Chem., 11, 101 (1968); *J. B. Hester, A. D. Rudzik, H. H. Keasling, W. Veldkamp*, J. Med. Chem., 13, 1 (1970).
5. *K. Freter*, Lieb. Ann., 721, 101 (1969).
6. *A. Kallr, S. Szara*, J. Med. Chem., 9, 793 (1966).
7. *C. Hell*, Ber., 14, 891 (1881); *J. Volhard*, Lieb. Ann., 242, 141 (1887); *Н. Д. Зелинский*, Ber., 20, 2026 (1887).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

IV. 4(5)-АРИЛ- и 1-ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛ-4-АРИЛИМИДАЗОЛЫ

М. А. ИРАДЯН, А. Г. ТОРОСЯН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мянжояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 IV 1973

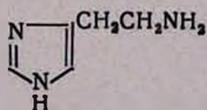
Исследовано взаимодействие натриевых солей 4(5)-арилимидазолов с диалкиламиноэтилхлоридами. Результатом реакции являются 1-диалкиламиноэтил-4-арилимидазолы. Образование 1,4-изомера показано и на синтезе 1-бензил-4-фенилимидазола.

Табл. 2, библиограф. ссылки 13.

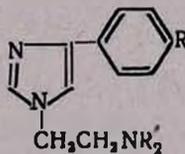
Производные имидазола встречаются в природе и имеют важное биологическое значение.

Ядро имидазола входит в структуру гистамина (I), аминокислоты гистидина, дипептида карнозина и др. Сравнительная безвредность ядра имидазола для человеческого организма дает возможность использовать его в качестве носителя физиологически активных групп. Известно, что введение диалкиламиноэтильной цепи в ароматические вторичные амины приводит к тетразамещенным этилендиаминам, обладающим антигистаминной активностью [1].

В целях испытания антигистаминных свойств синтезированы имидазолы II, близкие по структуре к гистамину, содержащие в ядре алкилированные аминоэтильные и арильные заместители.



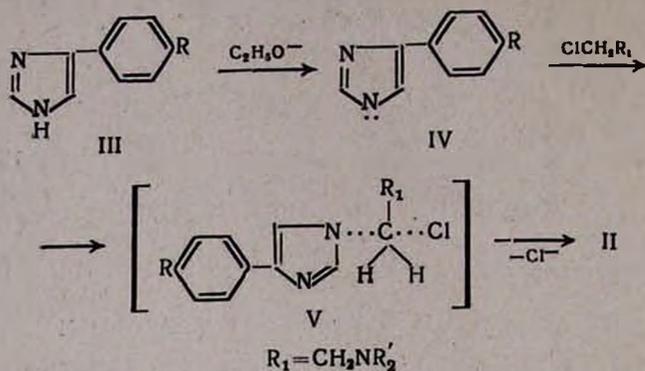
I



II

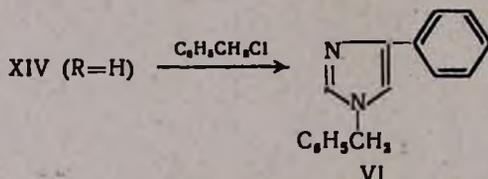
R = H, CH₃O...-изо-C₄H₉O; R' = CH₃, C₂H₅.

Имидазолы II получены взаимодействием натриевых солей соответствующих арилимидазолов с диалкиламиноэтилхлоридами в среде диметилформамида. По всей вероятности, реакция протекает по S_N₂-механизму.

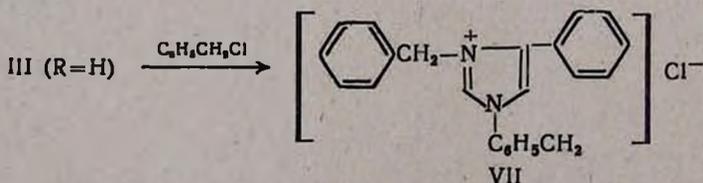


Несмотря на возможность образования двух 4- и 5-изомерных имидазолов, результатом реакции оказались основания II. Образование 1,4-замещенного имидазола можно объяснить появлением избыточного заряда на более удаленном от фенильного радикала атоме азота в результате электроотрицательности фенильного заместителя и одинаковой направленности действующих индуктивного и мезомерного эффектов. Вероятно, при этом определенную роль играют пространственные затруднения, создаваемые арильным заместителем, находящимся в *орто*-положении к атому азота. Аналогичные примеры встречаются и в литературе [2,3,4].

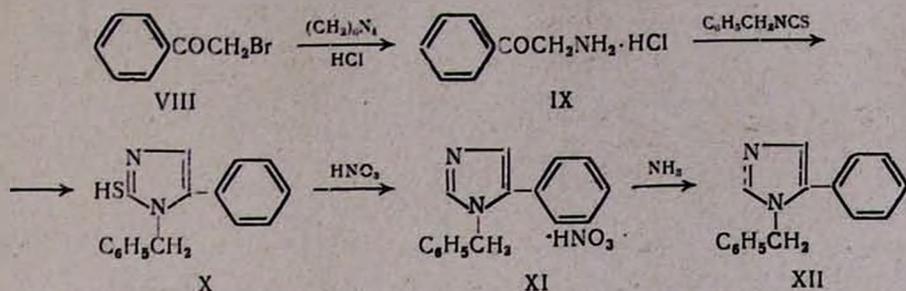
Это проверено нами экспериментально также на примере синтеза изомерных 1-бензил-4-фенил- и 1-бензил-5-фенилимидазолов. При взаимодействии фенилимидазола с бензилхлоридом получается вещество с т. пл. 102—103°, что соответствует литературным данным для 1-бензил-4-фенилимидазола (VI), синтезированного другим способом [5].



Первоначально 5-замещенный изомер XII пытались получить в условиях, описанных Першиным и сотр., синтезировавшим метронидазол кипячением 2-метил-4(5)-нитроимидазола в большом избытке этиленхлоргидриана [3]. Однако этим путем получить 1-бензил-5-фенилимидазол (XII) нам не удалось. В результате реакции выделена с 60% выходом четвертичная соль VII.



Поэтому синтез XII нами проведен по схеме:



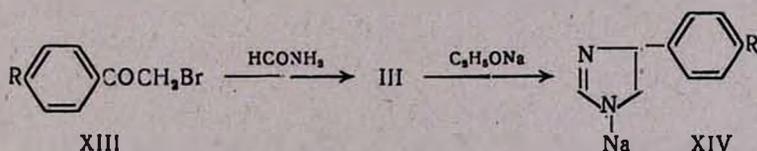
При взаимодействии фенолбромида с уротропином и последующим гидролизом соли газообразным хлористым водородом получен гидрохлорид IX. Циклизация его с бензилизоотиоцианатом [6] приводит к 2-меркаптоимидазолу X. После окисления меркаптогруппы X азотной кислотой соль XI переведена в основание водным аммиаком. 1-Бензил-5-фенилимидазол имеет т. пл. 114—115°.

Данные ТСХ на окиси алюминия показывают, что имидазолы II дают одно пятно со значением R_f в пределах 0,50—0,60 ($R' = \text{C}_6\text{H}_5$) и 0,67—0,76 ($R' = \text{C}_2\text{H}_5$). В то же время 4- и 5-изомерные имидазолы VI и XII значительно отличны по величине R_f : 0,52 для 1-бензил-4-фенил- и 0,36 для 1-бензил-5-фенилимидазола (на силуфол, петролейный эфир—абс. ацетон, 1:1).

Изменяется ли изомерный состав II при введении электродонорной алкоксильной группы в фенильный радикал III? Для выяснения этого XIV ($R = \text{CH}_3\text{O}$) алкилирована бензилхлоридом в условиях, аналогичных VI. В результате реакции с 62% выходом выделено хроматографически индивидуальное основание 1-бензил-4-(4-метоксифенил)имидазол с т. пл. 95—96°.

На основе приведенных экспериментальных и литературных данных можно утверждать, что введение фенильного или 4-алкоксифенильного радикала в 4(5)-положении имидазола ориентирует алкилирование натриевых солей на образование 1,4-замещенных имидазолов.

Исходные 4(5)-арилимидазолы получены взаимодействием замещенных фенолбромидов с формамидом [7].



Натриевые соли XIV синтезированы действием на III алкоголята натрия. Аналогично получены и ведут себя в реакциях калиевые соли 4(5)-арилимидазолов.

Для доказательства структур использованы также и масс-спектры*.

* Масс-спектры сняты Р. Г. Мирзояном на приборе МХ-1303.

Предварительные фармакологические испытания дигидрохлоридов II показали, что соединения по антигистаминной активности уступают тетразамещенным этилендиамнам, содержащим 2-алкокси-5-хлорбензильные и фенильные радикалы [8]. Результаты фармакологических исследований будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

4-Алкоксифенацилбромиды (XIII). К смеси 0,25 моля 4-алкоксиацетофенона [9], 50 мл абс. эфира и 0,3 г безводного треххлористого алюминия при перемешивании и охлаждении льдом прикапывают 11 мл (0,24 моля) брома со скоростью 1 мл/мин. Затем добавляют 100 мл эфира, эфирный слой промывают ледяной водой и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

4-Пропоксифенацилбромид. Выход 42 г (65,2%), т. кип. 163—170°/1 мм; d_4^{20} 1,4164; n_D^{20} 1,5358; MR_D найдено 56,61, вычислено 58,82. Найдено %: Br 31,21. $C_{11}H_{15}BrO_2$. Вычислено %: Br 31,07.

4-Бутоксифенацилбромид. Выход 48,2 г (71,2%). т. кип. 178—180°/1 мм; d_4^{20} 1,4088; n_D^{20} 1,5737; MR_D найдено 63,48, вычислено 63,43. Найдено %: Br 28,84. $C_{13}H_{19}BrO_2$. Вычислено %: Br 29,45.

4-изо-Бутоксифенацилбромид. Выход 51,5 г (76%), т. кип. 173—175°/1 мм; d_4^{20} 1,3625; n_D^{20} 1,5639; MR_D найдено 64,72, вычислено 63,43. Найдено %: Br 29,71. $C_{13}H_{19}BrO_2$. Вычислено %: Br 29,45.

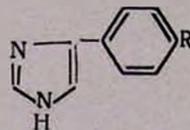
Фенацилбромид, 4-метокси- и 4-этоксифенацилбромиды синтезируются аналогично. Т. пл. последних совпадают с литературными данными [10—12].

4(5)-(4-Алкоксифенил)имидазолы (III). Смесь 0,2 моля XIII и 250 мл формамида кипятят 2 часа. Затем добавляют 400 мл 3 н соляной кислоты, 3—5 г активированного угля и кипятят 5—10 мин. Горячий раствор фильтруют. После охлаждения основание осаждают водным раствором аммиака и оставляют на ночь в холодильнике. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат в вакуум-эксикаторе. Перекристаллизацию проводят из смеси абс. бензола и петролейного эфира (табл. 1). Имидазолы III можно перегонять в вакууме.

Натриевые соли 4(5)-(4-алкоксифенил)имидазолов (XIV). К алкоголяту, полученному из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия и 100 мл абс. этанола, при перемешивании добавляют 0,1 моля III. Этанол отгоняют, осадок размельчают в 150 мл абс. эфира и отфильтровывают. Выходы устойчивых на воздухе XIV составляют 88—92%.

1-Диалкиламиноэтил-4-(4-алкоксифенил)имидазолы (II). Смесь 0,05 моля XIV, 50 мл диметилформамида и 0,06 моля диалкиламиноэтилхлорида кипятят 8—10 час. Осадок хлористого натрия отфильтровывают, отгоняют большую часть растворителя и к остатку добавляют воду. Маслообразный слой экстрагируют эфиром, сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Кристаллические II перекристаллизовывают из *n*-гексана

Таблица 1

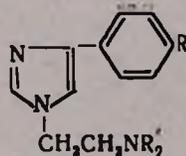


R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Т. пл. гидро- хлорида, °C	R _f **
					C		H		N			
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		
H*	66,5	182—184	128—129	C ₉ H ₈ N ₂	74,67	74,97	5,60	5,59	19,19	19,43	175—176	0,57
CH ₃ O	57,4	220—222	135—136	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O	68,64	68,95	5,53	5,78	15,89	16,08	253—254	0,54
C ₂ H ₅ O	55,2	222—224	137—138	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O	70,29	70,19	6,63	6,43	15,08	14,88	199—200	0,60
C ₃ H ₇ O	43,3	225—227	122—123	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O	71,57	71,26	7,15	6,97	13,45	13,85	194—195	0,64
C ₄ H ₉ O	46,0	229—231	116—117	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O	71,91	72,19	7,28	7,45	12,65	12,95	174—175	0,70
изо-C ₄ H ₉ O	42,4	226—228	147—148	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O	71,96	72,19	7,61	7,45	13,27	12,95	214—215	0,69

* По данным [7], т. пл. 128°.

** Окись алюминия II степени активности, система абс. эфир—абс. этанол, 19:1.

Таблица 2



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	А н а л и з, %						Т. пл. дигидро- хлорида, °C*	R _f **
								С		Н		N			
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		
H	CH ₃	57,7	185—167	—	C ₁₃ H ₁₇ N ₃	1,0589	1,5778	72,80	72,52	8,25	7,96	19,62	19,58	242—243	0,50
OCH ₃	CH ₃	52,3	202—204	—	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O	1,1404	1,5888	68,85	68,54	7,88	7,81	16,90	17,13	246—247	0,49
OC ₂ H ₅	CH ₃	58,0	207—209	77—78	C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O	—	—	69,80	69,46	7,87	8,16	15,95	16,20	248—249	0,52
OC ₃ H ₇	CH ₃	60,7	211—213	64—65	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O	—	—	70,25	70,29	8,28	8,48	15,39	15,37	250—251	0,57
OC ₄ H ₉	CH ₃	56,6	217—219	69—70	C ₁₇ H ₂₅ N ₃ O	—	—	70,84	71,04	9,10	8,77	14,50	14,62	240—241	0,60
изо-OC ₄ H ₉	CH ₃	61,4	215—217	85—86	C ₁₇ H ₂₅ N ₃ O	—	—	70,78	71,04	8,92	8,77	14,44	14,62	230—231	0,55
H	C ₂ H ₅	56,8	196—198	—	C ₁₅ H ₂₁ N ₃	1,0231	1,5658	73,84	74,03	8,97	8,69	17,54	17,27	254—255	0,70
OCH ₃	C ₂ H ₅	60,0	211—213	—	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O	1,0828	1,5712	70,50	70,29	8,63	8,48	15,57	15,37	214—215	0,67
OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	56,2	214—216	61—62	C ₁₇ H ₂₅ N ₃ O	—	—	70,97	71,04	8,97	8,77	14,48	14,62	233—234	0,70
OC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	50,6	216—218	45—46	C ₁₈ H ₂₇ N ₃ O	—	—	72,02	71,72	8,82	9,03	14,10	13,94	232—233	0,72
OC ₄ H ₉	C ₂ H ₅	54,5	220—222	41—42	C ₁₉ H ₂₉ N ₃ O	—	—	72,00	72,34	9,14	9,26	12,98	13,32	210—211	0,76
изо-OC ₄ H ₉	C ₂ H ₅	53,2	219—221	—	C ₁₉ H ₂₉ N ₃ O	1,0221	1,5408	72,02	72,34	9,19	9,26	13,10	13,32	228—229	0,73

* С разложением.

** Окись алюминия II степени активности, система абс. ацетон-петролейный эфир, 1:1.

(табл. 2). Масс-спектр* II ($R=H$, $R'=CH_3$): $M^+—215$; m/e 170, 158, 157, 144, 130, 117, 103, 102, 89, 58.

1-Бензил-4-фенилимидазол (VI). Смесь 7 г (0,042 моля) XIV ($R=H$), 50 мл диметилформамида и 5,6 г (0,045 моля) бензилхлорида кипятят 8—10 час. Отгоняют растворитель, остаток подкисляют 10% соляной кислотой до кислой реакции на конго и дважды экстрагируют эфиром. Водный слой нейтрализуют карбонатом натрия. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 5 г (52,5%), т. пл. 102—103° (из *n*-гексана). Найдено %: С 82,15; Н 5,87; N 11,73. $C_{16}H_{14}N_2$. Вычислено %: С 82,02; Н 6,02; N 11,95.

1-Бензил-4-(4-метоксифенил)имидазол. Смесь 3,1 г (0,016 моля) XIV ($R=CH_3O$), 30 мл диметилформамида и 2,1 г (0,017 моля) хлористого бензила кипятят 8—10 час. Отгоняют растворитель, остаток подкисляют 10% соляной кислотой до кислой реакции на конго и дважды экстрагируют эфиром. Водный слой нейтрализуют карбонатом натрия. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 2,6 г (61,9%), т. пл. 95—96° (из *n*-гексана), R_f 0,46 (на силуфол, петролейный эфир—абс. ацетон, 1:1). Найдено %: С 72,85; Н 5,90; N 9,62. $C_{17}H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 72,65; Н 5,80; N 9,82.

2-Меркапто-1-бензил-5-фенилимидазол (X). Смесь 260 мл абс. пиридина, 9,7 г (0,057 моля) IX [13] и 84,9 г (0,57 моля) бензилизотиоцианата при перемешивании нагревают при 110—115° 2 часа. Затем реакционную смесь охлаждают до 30°, приливают к 5 л воды и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из метанола. Выход 7 г (45,6%), т. пл. 194—195°. Найдено %: N 10,20; S 11,85. $C_{16}H_{14}N_2S$. Вычислено %: N 10,51; S 12,03.

Азотнокислая соль 1-бензил-5-фенилимидазола (XI). Смесь 1 г (3,6 ммоль) X и 48 мл 10% азотной кислоты кипятят 20—30 мин. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают. Выход 1 г (88,8%), т. пл. 159—160° (с разложением). Найдено %: С 65,02; Н 5,11; N 14,01. $C_{16}H_{15}N_3O_3$. Вычислено %: С 64,63; Н 5,08; N 14,13.

1-Бензил-5-фенилимидазол (XII). Растворяют в воде при нагревании 0,5 г (1,7 ммоль) азотнокислой соли XI и добавляют водный аммиак до нейтральной реакции. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0,35 г (87,5%), т. пл. 114—115° (из *n*-гексана). Найдено %: С 82,30; Н 6,40; N 12,24. $C_{16}H_{14}N_2$. Вычислено %: С 82,02; Н 6,02; N 11,95. Масс-спектр XII: $M^+—234$; m/e 233, 103, 102, 91, 65.

Хлористый 1,3-добензил-4(5)-фенилимидазол (VII). Смесь 2 г (0,014 моля) III ($R=H$) и 17,6 г (0,14 моля) хлористого бензила кипятят 20 час., избыток хлористого бензила отгоняют в вакууме и добавляют воду. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают бензолом и перекристаллизовывают из абс. ацетона. Выход 3 г (60%), т. пл. 138—139° (с разложением); R_f 0,73 (петролейный эфир—абс. ацетон, 2:1). Най-

* Приведены молекулярный ион и наиболее интенсивные пики спектра.

дено %: С 76,25; Н 5,84; N 7,54; Cl 9,49. $C_{23}H_{21}N_2Cl$. Вычислено %: С 76,54; Н 5,86; N 7,76; Cl 9,88.

Масс-спектр VII: m/e 234, 126 (128), 91, 65.

ԻՄԻԴԱԶՈՒԼԻ ԱՄԱԼՑԱԼՆԵՐ

IV. 4(5)-ԱՐԻԼ- ԵՎ 1-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼ -4-ԱՐԻԼԻՄԻԴԱԶՈՒՆԵՐ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ա. Գ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4(5)-արիլիմիդազոլների նատրիումական աղերի ռեակցիան դիալկիլամինաէթիլքլորիդների հետ: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արդյունք են հանդիսանում 1-դիալկիլամինաէթիլ-4-արիլիմիդազոլները: Այս պայմաններում 1,4-իզոմերի առաջացումը ցույց է տրված 1-բենզիլ-4-ֆենիլիմիդազոլի սինթեզով:

IMIDAZOLE DERIVATIVES

IV. 4(5)-ARYL- AND 1-DIALKYLAMINOETHYL-4-ARYLIMIDAZOLES

M. A. IRADIAN, A. G. TOROSSIAN and H. A. HAROYAN

The interaction of the sodium salts of 4(5)-arylimidazole and dialkylaminoethylchlorides has been studied and the formation of 1-dialkylaminoethyl 4-arylimidazoles proved. It has been shown, that under the experimental conditions on the basis of 1-benzyl-4-phenylimidazole 1,4-isomers are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. Idson, Chem. Rev., 43, 307 (1950).
2. A. Grimson, J. H. Ridd, B. V. Smith, J. Chem. Soc., 1960, 1352.
3. Գ. Կ. Սերսիս, Ս. Մ. Կոչերյան, Ա. Մ. Ընդամյան, Կ. Ա. Նովիցկայ, Լ. Ս. Բլինովա, Վ. Ս. Շլիխուովա, Мед. пром. СССР, 10, 12 (1964).
4. G. P. Ellis, C. Epstein, C. Fitzmaurice, L. Golberg, G. H. Lord, J. Pharm. Pharmacol., 16, 400 (1964).
5. H. Schubert, W. Berg, H. Andre, Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle Wittenberg. Nath-Nat. Reihe, 11 (5), 603 (1962); [C. A., 60, 14495a (1964)].
6. Ա. Ա. Արոյան, Կ. Ս. Օվսեպյան, Ս. Ս. Այսեպյան, Արմ. քիմ. թ., 22, 493 (1969).
7. H. Bredertick, G. Teilig, Ber., 86, 88 (1953).
8. Մ. Ա. Իրադյան, Լ. Վ. Շախբազյան, Ս. Կ. Ասրաթյան, Ա. Ա. Արոյան, Արմ. քիմ. թ., 23, 808 (1970).
9. Օ. Լ. Մնջոյան, Կ. Կ. Մորոզովա, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 15, 554 (1962).
10. Կ. Կոլբեր, Լ. Դեյվիսոն, Синт. орг. препаратов, т. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 116.
11. V. Grignard, H. Perrichon, Ann. chim., 5, 5 (1926); [C. A., 20, 1783^a (1926)].
12. J. Houben, W. Fisher, Ber., 60B, 1759 (1927).
13. C. Mannich, F. L. Hahn, Ber., 44, 1542 (1911).

АЛКОКСИДИЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ШЕСТИЧЛЕННЫХ
 ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
 С ГЕТЕРОАТОМАМИ O, S, N

Р. А. КУРОЯН, Н. А. КУРОЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VI 1973

При нуклеофильном замещении атома хлора трифенилфосфином в изомерных алкоксиаллилхлоридах атом фосфора всегда атакует первичный атом углерода. Эта закономерность наблюдается в реакциях всех использованных примеров. Полученные фосфониевые соли при взаимодействии с фениллитием приводят к илидам, образующим с шестичленными гетероциклическими кетонами алкоксидиеновые производные.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Ранее нами было показано, что замещенные аллильные хлориды, содержащие в γ -положении хлор, с трифенилфосфином образуют фосфониевые соли. На их основе были получены илиды, взаимодействием с шестичленными гетероциклическими кетонами образовавшие соответствующие хлордиеновые производные [1]. В настоящей работе использовались четыре пары алкоксиаллильных галогенидов в изомерных формах и полученные присоединением α -галоидозфиров к диеновым углеводородам.

Изомерные алкоксиаллилхлориды при нагревании в бензольном растворе трифенилфосфина образуют фосфониевые соли. Изучение ИК спектров показало их идентичность и отсутствие свободной винильной группы. В обоих случаях температура плавления фосфониевых солей и их смешанной пробы одинакова. Отсюда вытекает, что атом фосфора в трифенилфосфине всегда атакует первичный атом углерода в использованных аллилгалогенидах.

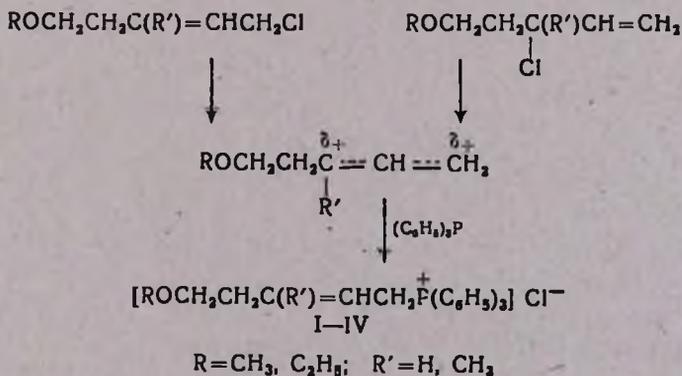
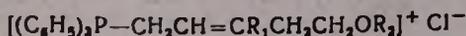


Таблица 1



R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %							
				С		Н		Cl		Р	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
H	CH ₃	78,3	140—141*	73,08	72,67	7,09	6,63	9,08	8,96	7,60	7,78
H	C ₂ H ₅	75,3	162—164*	73,63	73,09	6,85	6,87	8,20	8,53	7,42	7,52
CH ₃	CH ₃	74,8	184—186*	72,85	73,09	6,56	6,86	8,54	8,63	7,73	7,52
CH ₃	C ₂ H ₅	78,2	189—190*	73,22	73,49	7,50	7,11	7,91	8,34	7,06	7,27

* Выходы и т. пл. фосфониевых солей, полученных из изомерных алкоксил-лилхлоридов, идентичны приведенным.

Конденсация фосфониевых илидов с кетонами. К 0,025 моля высушенной и тщательно измельченной фосфониевой соли в 80 мл абс. эфира при перемешивании в атмосфере сухого азота прикапывают при комнатной температуре эквивалентное количество заранее приготовленного эфирного раствора фениллития. Появляется красная окраска и наблюдается слабый тепловой эффект. Через 15 минут после добавления фениллития к образовавшемуся илиду прикапывают 0,025 моля соответствующего кетона в 20 мл эфира. Постепенно красный осадок обесцвечивается и выпадает осадок бетаина. После 12 час. нагревания при 30—35° эфирный раствор отделяют от осадка фильтрованием и осадок промывают эфиром. Фильтрат промывают водой, высушивают над сульфатом магния, удаляют эфир и остаток перегоняют в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы изомерных смесей соединений приведены в табл. 2.

**Օ, Տ, Ն ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՅԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ
ՄԻԱՑՈՒՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԼԿՕՔՍԻԴԻՆՆԱՅԻՆ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ
ՄԻՆԹԵԶ**

Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՑԱՆ, Ն. Հ. ԿՈՒՌՈՑԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

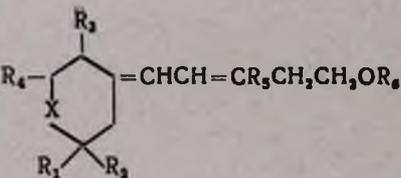
Իզոմեր ալկօքսիալիլքլորիդներում քլորի ատոմը տրիֆենիլֆոսֆինով տեղակալելիս ֆոսֆորի ատոմը միշտ միանում է առաջնային ածխածնի ատոմին: Այս օրինաչափությունը պահպանվում է նաև օգտագործված շորս-զույգ իզոմեր ալկօքսիալիլքլորիդների ռեակցիաներում: Ստացված ֆոսֆոնիումային աղերը ֆենիլլիթիումի հետ փոխազդելիս առաջանում են իլիդներ, որոնք իրենց հերթին վեցանդամանի հետերոցիկլիկ կետոնների հետ ռեակցիայի մեջ մտնելիս առաջացնում են օգտագործված հետերոցիկլերի ալկօքսիդիենային ածանցյալներ:

Ստացված միացությունները ներկայացված են աղյուսակներում:

X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Выход, %
C	H	H	H	H	H	CH ₃	54,5
O	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	58,4
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	63,6
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	51,6
S	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	56,0
C	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	76,5
O	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	57,1
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	60,3
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	51,4
S	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	73,2
C	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	57,1
O	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	44,4
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	50,1
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	46,7
S	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	50,0
C	H	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	50,1
O	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	42,4
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	60,4
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	48,2
S	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	60,2

* Анализ серы.

Таблица 2



Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	А н а л и з, %						Пикрат, т. пл.	N	
		C		H		N			найдено	вычислено
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
96—98/3	1,5000	79,91	79,94	11,40	11,74	—	—			
100—102/2	1,5050	74,05	74,24	10,02	10,43	—	—			
122—124/2	1,5110	76,00	75,28	11,60	11,28	6,67	6,27	125—127	12,71	12,38
124—125/3	1,5185	75,24	75,53	11,07	11,50	6,35	5,90	115—116	12,08	12,01
132—135/3	1,5370	69,00	68,97	9,78	9,79	14,01	14,16*			
104—106/3	1,5030	80,02	80,41	11,98	11,51					
121—122/3	1,4990	74,87	74,95	10,40	10,78					
125—127/2	1,5060	76,21	75,94	11,20	11,46	6,00	5,90	107—108	11,90	12,01
131—133 ^{1,5}	1,5110	77,01	76,43	12,00	11,62	6,00	5,57			
140—144/2	1,5350	70,40	69,94	10,31	10,06	13,50	13,33*			
160—163/3	1,5168	80,52	80,35	11,34	11,46					
113—115/2	1,5040	75,00	74,95	10,60	10,77					
122—123/3	1,5100	76,04	76,32	10,55	11,05	5,88	5,90	115—117	12,21	12,01
130—133/2	1,5115	76,20	76,43	11,60	11,62	5,46	5,57			
132—134/2	1,5356	69,83	65,94	9,85	10,06	12,74	13,33*			
99—101/2	1,5115	80,63	80,71	11,54	11,61					
109—111/2	1,5005	75,04	75,58	11,08	11,41					
120—122/2,5	1,5098	66,85	66,43	11,90	11,62	5,94	5,57	117—118	12,24	11,60
135—137/2	1,5105	77,00	76,92	11,78	11,39	6,00	5,97			
138—141/2	1,5292	69,43	70,00	9,85	10,30	12,74	12,60*			

SYNTHESIS OF ALKOXYDIENE DERIVATIVES OF SIX-MEMBERED HETEROCYCLIC COMPOUNDS CONTAINING O, S, N

R. H. KUROYAN, N. H. KUROYAN and S. H. VARTANIAN

It has been shown that as a result of nucleophilic replacement of chlorine by triphenylphosphine in the isomeric alkoxyallyl chlorides the phosphorous always attacks the primary carbon atom leading to the formation of phosphonium salts with phenyl lithium produce yields. The latter interact with six-membered heterocyclic ketones containing O, S, N forming alkoxydiene derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Н. А. Куроян, Р. А. Куроян, Арм. хим. ж. (в печати).
2. F. Bohlmann, H. J. Mannhardt, Chem. Ber., 89, 1307 (1965).
3. H. H. Inhoffen, K. Bruckner, C. F. Domagk, H. M. Erdmann, Chem. Ber. 88, 1415 (1955).
4. F. Straus, W. Thiel, Lieb. Ann., 525, 151 (1936).
5. А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, С. Х. Айгистова, ЖОХ, 19, 279 (1949).
6. А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ 26, 1635 (1956).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.257.5+546.59

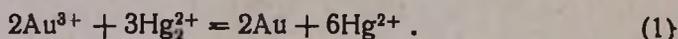
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ЗОЛОТА (III)
МЕРКУРО-ИОНОМ С ОДНИМ И ДВУМЯ
ПОЛЯРИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

В. М. ТАРАЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и Г. С. АЧАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 13 VI 1973

Для редуктометрического определения некоторых элементов в высшей степени валентности могут быть использованы растворы меркуро-солей, отличающиеся высокой устойчивостью. Особый интерес представляет меркуроредуктометрическое определение золота (III). Реакция протекает с достаточной скоростью согласно уравнению



Вышеописанная реакция положена в основу потенциометрического [1] и амперометрического [2] методов определения золота (III) меркуро-ионом. В последней работе титрование проводили на графитовом электроде по току восстановления золота (III). Однако известно, что титрование предпочтительнее проводить по анодному току (исключается мешающее влияние многих ионов, дающих электродные реакции при данном потенциале, уменьшается величина остаточного тока, более четким становится перегиб на кривой титрования). Вместе с тем меркуро-ион на платиновом электроде дает ярко выраженную волну окисления.

Целью данной работы является выявление возможности амперометрического титрования золота (III) по анодному току реагента—меркуро-иона, а также титрования золота (III) с двумя поляризованными электродами («биамперометрическое» титрование).

Экспериментальная часть

Раствор золота (III) готовили растворением золотохлористоводородной кислоты. Титр устанавливали меркуроредуктометрически с потенциометрической индикацией к. т. т. В качестве рабочего раствора применяли нитрат или перхлорат ртути (I), титр которых устанавливали по йодату калия [1]. Опыты проводили на обычной амперометрической

установке (индикаторный электрод—платиновый вращающийся микро-электрод, электрод сравнения—меркурийдодидный). При титровании с двумя поляризованными электродами использованы платиновые пластинки с площадью 1 см^2 .

Были сняты вольтамперные кривые фона, золота (III) и меркуро-иона (рис. 1, кр. 1,2,3). Как видно из рис. 1, титрование по току окисления реагента возможно проводить при $+1,4 \text{ в}$. Кривая титрования имеет форму «б», перегиб очень четкий, эквивалентная точка фиксировалась при мольном отношении $\text{Au (III)} : \text{Hg}_2^{2+} = 2:3$ в соответствии с реакцией (1).

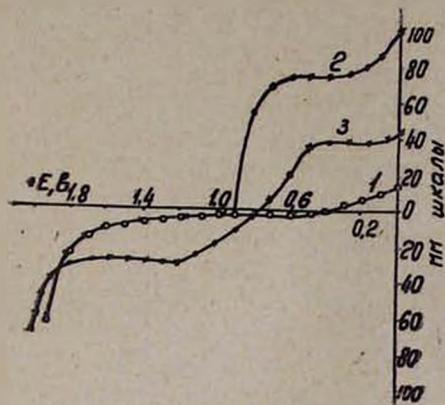


Рис. 1. Вольтамперные кривые: 1— 1 м H_2SO_4 ; 2— 1 м H_2SO_4 и $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ золота(III); 3— 1 м H_2SO_4 и $9,37 \cdot 10^{-8} \text{ М}$ меркуро-иона.

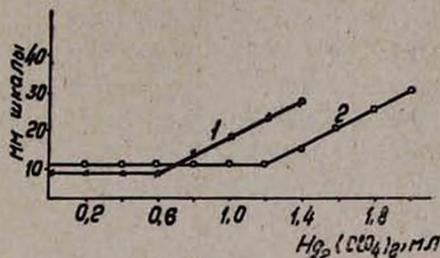


Рис. 2. Биамперметрическое титрование золота (III) меркуронитратом: 1— $1,0 \text{ мл}$ $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ Au(III) ; 2— $2,0 \text{ мл}$ $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ Au(III) .

Пропорциональность диффузионного тока концентрации наблюдается при титровании $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ растворов золота (III). Изучено влияние кислотности на титрование золота (III) меркуро-ионом. Титрование возможно в $0,1$ — 2 м растворах серной и азотной кислот. Титрование золота (III) меркуронитратом с двумя электродами проводили в 1 м серной кислоте. Для выбора величины налагаемого на электроды напряжения были использованы вольтамперные кривые (рис. 1). Как видим, меркуро-ион способен как окисляться, так и восстанавливаться на платиновом электроде; при этом образуется хорошо обратимая система. Следовательно, налагаемое на электроды напряжение может быть минимальным в пределах $0,1 \text{ в}$.

Результаты титрования при $0,1 \text{ в}$ представлены на рис. 2.

До достижения эквивалентной точки в растворе нет ионов, обеспечивающих катодный и анодный процессы; по этой причине сила тока близка к нулю. После эквивалентной точки появляется ток за счет окисления и восстановления избыточного количества меркуро-иона. Возможно титрование $1 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-6} М растворов золота (III).

Результаты титрования золота (III) меркуро-ионом и их математическая обработка представлены в таблице.

Таблица

Результаты определения золота(III) и их математическая обработка ($n=5$), $\alpha=0,95$

Au(III), мг		$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $W = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$	Примечание
взято	найдено				
4,925	4,785	$\pm 1,634 \cdot 10^{-2}$	$4,78 \pm 1,87 \cdot 10^{-2}$	0,34	Амперометр. и бипер. титрование
3,940	3,750	$\pm 4,31 \cdot 10^{-2}$	$3,75 \pm 4,9 \cdot 10^{-2}$	1,1	.
1,970	1,980	$\pm 2,96 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \pm 3,3 \cdot 10^{-2}$	1,49	.
0,985	0,981	$\pm 1,31 \cdot 10^{-2}$	$0,981 \pm 5 \cdot 10^{-2}$	1,33	.
0,1970	0,1962	$\pm 3,25 \cdot 10^{-3}$	$0,196 \pm 3,73 \cdot 10^{-3}$	1,7	.
0,0985	0,0979	$\pm 3,31 \cdot 10^{-4}$	$0,0979 \pm 3,8 \cdot 10^{-4}$	0,34	.
0,00985	0,00981	$\pm 5,83 \cdot 10^{-5}$	$0,0098 \pm 6,7 \cdot 10^{-5}$	0,59	.
0,004925	0,00488	$\pm 3,5 \cdot 10^{-5}$	$0,00488 \pm 4,1 \cdot 10^{-5}$	0,7	.
0,002462	0,002451	$\pm 1,5 \cdot 10^{-5}$	$0,00245 \pm 1,7 \cdot 10^{-5}$	0,61	Амперометр. титрование

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, «Меркуроредуктометрия», Изд. ЕГУ, Ереван, 1958.
2. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Зав. лаб., 34, № 5, 1968.

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

УДК 678.744.72+678.744.422

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ, СВЯЗАННЫЕ
 С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ
 СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВОГО
 СПИРТА И ВИНИЛАЦЕТАТА

Нами установлены некоторые закономерности, связанные с поверхностно-активными свойствами (ПАС) сополимеров винилового спирта (ВС) и винилацетата (ВА), полученных путем неполного омыления поливинилацетата (ПВА) и широко используемых в процессах синтеза дисперсий различных полимеров.

Получены результаты, устанавливающие зависимость ПАС сополимеров различного происхождения от количественного содержания в них ацетатных групп соответствующему ряду $A > B > B > \Gamma > D > E$. Ряд длин последовательностей ВА-звеньев в сополимере (n) [1] и ПАС их находятся в прямом соответствии (они симбатны).

Различные сополимеры (по методу их омыления в присутствии NaOH) обозначены: А—в среде ацетон-вода, Б—метанол-бензин, В—метанол-метиалацетат, Г—метанол-вода, Д—метанол, Е—реацетилованный из Д (А—соответствует наиболее длинным, Е—наименее коротким последовательностям ВА-звеньев).

Для оценки ПАС проводили эмульсионную полимеризацию винилацетата в 6% водных растворах сополимеров. Об эмульгирующих свойствах судили по среднему радиусу образующихся частиц дисперсии (\bar{R})*. Как видно из рисунка (кр. 1—6), существуют определенные зависимости ПАС от вида сополимера. Наиболее «тонкие» дисперсии можно получить при использовании сополимера А, макромолекулы которого обладают наиболее выраженным гидрофильно-гидрофобным балансом. Из сравнения кривых 1—4 и 1¹—4¹ видно, что области, соответствующие минимальным значениям \bar{R} , находятся в полном соответствии с областями, где растворимость сополимеров ВС и ВА максимальна. Этими областями определяется наиболее благоприятный количественный состав сополимеров, обуславливающий хорошо известное улучшение растворимости поливинилового спирта (ПВС) с повышением содержания

* Радиус частиц дисперсии определялся на микроскопе марки МПР-3 при увеличении в 380 раз. Оптическая плотность измерялась на ФЭК-56П при длине волны 490 нм на слое 10 мкм.

в нем недоомыленных ацетатных групп (ацетатные группы препятствуют образованию в ПВС надмолекулярных структур); содержание ВА-звеньев в рассматриваемых областях еще не приводит к ухудшению растворимости вследствие повышения гидрофобности сополимеров.

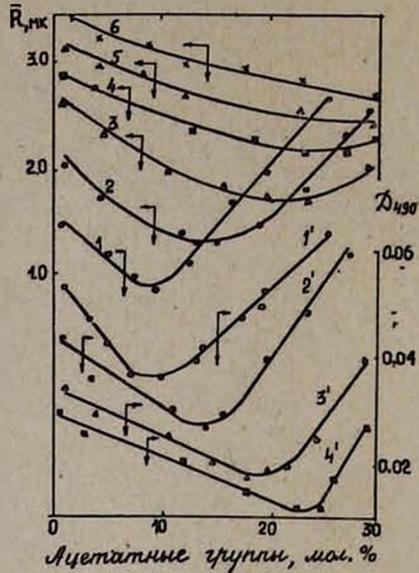


Рис. 1. Зависимость среднего радиуса частиц \bar{R} (1—сополимер А, 2—Б; 3—Г, 4—В, 5—Д, 6—Е) и оптической плотности D (1'—А, 2'—Б, 3'—В, 4'—Г) от содержания ацетатных групп.

Для сополимеров с лучшими ПАС наблюдается и более раннее понижение растворимости в воде с увеличением содержания ВА-звеньев.

Использование установленных зависимостей может иметь большое значение для обоснованного выбора оптимальных концентраций сополимерного стабилизатора в производствах эмульсионных (бисерных) полимеров (поливинилацетата, полистирола, поливинилацетата, поливинилхлорида).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Мнацаканов, А. Я. Сорокин, Л. Л. Еженкова, В. М. Копылов, М. Э. Розенберг, С. Я. Френкель, Высокомолекул. соед., А4, 851 (1972).

В. Т. ШИРИНЯН,
С. С. МНАЦАКАНОВ,
В. В. ГРОМОВ,
С. С. ИВАНЧЕВ

Научно-производственное объединение
„Пластполимер“, Ленинград

Поступило 29 VIII 1973

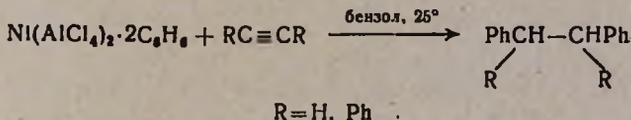
ПРЕВРАЩЕНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД
 ВЛИЯНИЕМ КАТИОННЫХ бис-АРЕНОВЫХ
 КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

Ранее было показано, что катионные бис-ареновые комплексы кобальта являются активными катализаторами превращений ацетиленовых соединений [1,2].

В настоящем сообщении приводятся данные об активности катионных бис-ареновых комплексов никеля.

Ацетилен и толан под влиянием гомогенного бис-аренового комплекса никеля типа $Ni(AlCl_4)_2 \cdot 2Ar$ в бензоле избирательно арилируются, образуя соответственно симметричные дифенилэтан (т. пл. 50° [3]) и тетрафенилэтан (т. пл. 198° [4]). Смесь 0,26 г б/в $NiCl_2$, 1,9 г $AlCl_3$ (возогн.) в 50 мл бензола кипятилась в атмосфере инертного газа в течение 2 час. Желто-коричневый раствор образовавшегося аренового комплекса никеля $Ni(AlCl_4)_2 \cdot 2C_6H_6$ (концентрация никеля 0,008—0,009 г/мл) фильтровался в сосуд Шленка.

В 30 мл гомогенного раствора комплекса при 25° пропускался ацетилен со скоростью 6 л/час (или добавлялся 1 г толана). Реакция прерывалась через 2 часа добавлением 10% HCl в изопропиловом спирте. Кристаллические продукты арирования выделялись из органического слоя.



Выход дифенилэтана составляет 56, а тетрафенилэтана 60%. Процесс протекает селективно, других продуктов превращения ацетилена и толана не обнаружено.

Описанный метод каталитического синтеза диарил- (тетраарил)этанов прямым арированием ацетиленов представляет определенный интерес для синтетической органической химии.

При сопряжении тройной связи с одной или двумя винильными или изопропенильными группами направление реакции меняется; вместо арирования происходит быстрая полимеризация. Под влиянием катионного аренового комплекса никеля винилацетилен превращается в нерастворимый полимер—порошок желтого цвета, согласно ИК спектрам, содержащий систему линейных полисопряженных связей, включающую

отдельные блоки циклотримеров винилацетилена. Изопропилацетилен образует нерастворимый полимер светло-коричневого цвета [5].

Определенный интерес представляет полимеризация дивинилацетилена (ДВА) в гомогенном растворе $Ni(AlCl_3)_2 \cdot 2Ag$. Как и в случае кобальт-арена [1], ДВА при 25° легко превращается в желтый полимер с ошитой структурой с выходом 90%, неплавящийся, невзрывающийся и труднорастворимый в органических растворителях.

Винилизопропилацетилен (ВИПА) образует низкомолекулярный полимер, растворимый в бензоле, хлорированных углеводородах, физико-химическими свойствами аналогичный растворимому полимеру ВИПА, описанному в [6].

Фенилацетилен полимеризуется в присутствии никель-арена в бензоле и хлорбензоле. Полученный полимер—порошок желтого цвета, растворим в органических растворителях ($M=650$), по физическим и химическим свойствам сходен с полимером, описанным в [7].

Диацетилен с бис-ареновым комплексом никеля дает нерастворимый полимер темно-коричневого цвета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Чухаджян, Ж. А. Абрамян, В. Г. Григорян, *Высокомол. соед.*, 1Б, 10 (1973).
2. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, *ЖОрХ*, 3, 632 (1973).
3. J. S. Reichert, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 3090 (1923).
4. *Словарь орг. соед.*, 3, ИЛ, Москва, 1949, стр. 736.
5. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, И. М. Ростомян, *Высокомол. соед.*, 4, 263 (1973).
6. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихан, *Высокомол. соед.*, 7А, 1558 (1969).
7. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, *Высокомол. соед.*, 6, 1773 (1964).

Г. А. ЧУХАДЖЯН,
Г. А. ГЕВОРКЯН,
Ж. И. АБРАМЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов,
Ереван

Поступило 24 VIII 1973

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Թոռյան Է. Գ., Մանրայան Ա. Է., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Մեթանի օքսիդացում աղիարատիկ սեղմման պայմաններում* 271

Ֆնորգամակում և ամալիթիկ բիմիա

Թառայան Վ. Մ., Հանարյան Գ. Ս., Շապուշնիկովա Գ. Ն. — *Մոլիբդենի բեմապե-րաչափական որոշում* 270

Օրգանակում բիմիա

Բինոյան Ֆ. Ս., Մխիթարյան Գ. Ռ., Բաղանյան Շ. Է. — *Ալկինիլ- և ալկենիլ-հալոգենիդներում չհազեցած կապերի իկ սպեկտրների կլամման ընուծա-զրակառ մարզերի ինտենսիվություն մասին* 283

Բաղանյան Շ. Է., Ստեփանյան Ա. Ն. — *Չհազեցած միացութունների ռեակցիա-ներ, VII. Տրեբլորքացաթաթթվի էթերների և արեբլորբոմմեթանի միա-ցում լծորդված վինիլացետիլենային միացութուններին* 288

Վարդանյան Ռ. Ս., Ղազարյան Ժ. Վ., Կուչերով Վ. Ֆ. — *Պրոպաղիլային եթեր-ների սինթեզ և հիդրատացում, ստացված օքսիացետոնի եթերների էթի-նիլավորում* 297

Գրիգորյան Է. Ա., Ղազարյան Է. Յ., Լուսարյան Կ. Ս., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *Յ,Դ-Չհազեցած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ, XVIII. Կետիմինների ալկիլում ստերոլով և իզոպրենով* 304

Գեղեկյան Ժ. Գ., Միրաքյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *Յ,Դ-Չհազեցած ամին-ների սինթեզ և փոխարկումներ, XIX. 1,2,3,4-Տետրաբրոբրուտանի փոխ-ազդումը երրորդային ամինների հետ* 314

Հակոբյան Տ. Ռ., Խաչատրյան Ռ. Մ., Վարդանյան Ս. Է. — *Չհազեցած միացու-թունները ջրմիա, XXXIII. Դիթիոկարբամինաթթուների էթերների սին-թեզ և մի քանի փոխարկումներ* 319

Նորավյան Ա. Ս., Մկրտչյան Է. Գ., Հակոբյան Ն. Ս., Վարդանյան Ս. Է. — *Ձ-Մե-թիլ-2-ալկիլտետրահիդրոպիրանների մի քանի 4-տեղակալված ամինա-սպիրտների և ամինների ստացում* 326

Գալստյան Լ. Ս., Պապյան Է. Լ. — *Ինդոլի ածանցյալներ, XLVI. Ազեպինա-[4,5-b]-ինդոլներ* 331

Իրադյան Մ. Ա., Թորոսյան Ա. Գ., Հարոյան Է. Ա. — *Իմիդազոլի ածանցյալներ, IV. 4(5)-Արիլ- և 1-դիալկիլամինաէթիլ-4-արեթիլմիզազոլներ* 337

Կուստյան Ռ. Է., Կուստյան Ն. Է., Վարդանյան Ս. Է. — *Օ, Տ, Ն-պարունահող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ միացութունների ալկոքսիդինային ածանց-յալների սինթեզ* 345

Կարճ հաղորդումներ

Թառայան Վ. Մ., Շապուշնիկովա Գ. Ն., Հանարյան Գ. Ս. — *Ոսկու ամպերաչա-փական որոշում մեթիլալո-թիոնով մեկ և երկու բեռնացված էլեկտրոդներով* 350

Նամակներ խմբագրությանը

Շիրինյան Վ. Տ., Մնացականով Ս. Ս., Գրումով Վ. Վ., Իվանչե Ս. Ս. — *Մի քանի օքսինաչափութուններ, կապված վինիլալկոհոլի և վինիլացետաթի համա-տեղ արիլմեթիլների մակերեսա-ազդով համակութունների հետ* 353

Չուխաջյան Գ. Ա., Գևորգյան Գ. Ա., Աբրամյան Ժ. Ի. — *Արեթիլենային միացու-թունների փոխարկութունները բիս-արենային կոմպլեքսների ազդեցու-թյան տակ* 355

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Торчян Г. Г., Манташян А. А., Налбандян А. Б.</i> — Окисление метана в условиях адиабатического сжатия	271
---	-----

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Тараян В. М., Ачарян Г. С., Шапошникова Г. Н.</i> — Биамперометрическое определение молибдена	279
--	-----

Органическая химия

<i>Киноян Ф. С., Мхитарян Г. Р., Баданян Ш. О.</i> — Об интенсивности характеристических полос поглощения ИК спектров кратных связей в алкинил- и -алкенилгалогенидах	283
<i>Баданян Ш. О., Степанян А. Н.</i> — Реакции непредельных соединений. VII. Присоединение эфиров трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметана к сопряженным винилацетиленовым соединениям	288
<i>Вартамян Р. С., Казарян Ж. В., Кучеров В. Ф.</i> — Синтез и гидратация пропаргильных эфиров и этилирование полученных эфиров оксиацетона	297
<i>Григорян Э. А., Казарян А. Ц., Лусарарян К. С., Мартиросян Г. Т.</i> — Синтез и превращения β,γ -непредельных аминов. XVIII. Алкилирование кетиминов стиролом и изопреном	304
<i>Гегелян Ж. Г., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Синтез и превращения β,γ -непредельных аминов. XIX. Взаимодействие 1,2,3,4-тетрахлорбутанов со вторичными аминами	314
<i>Акопян Т. Р., Хачатрян Р. М., Вартамян С. А.</i> — Химия непредельных соединений. XXXIII. Синтез и некоторые превращения эфиров дитиокарбаминовых кислот	319
<i>Нораян А. С., Мкртчян А. П., Акопян Н. Е., Вартамян С. А.</i> — Получение некоторых 4-замещенных аминоспиртов и амидов 2-метил-2-алкилтетрагидропиранов	326
<i>Галстян Л. С., Папаян Г. А.</i> — Производные индола. XLVI. Азепино(4,5-b)-индолы	331
<i>Ирадян М. А., Торосян А. Г., Ароян А. А.</i> — Производные имидазола. IV. 4(5)-Арил- и 1-диалкиламиноэтил-4-арилимидазолы	337
<i>Куроян Р. А., Куроян Н. А., Вартамян С. А.</i> — Алдоксидиеновые производные шестичленных гетероциклических соединений с гетероаминами O,S,N	345

Краткие сообщения

<i>Тараян В. М., Шапошникова Г. Н., Ачарян Г. С.</i> — Амперометрическое титрование золота (III) меркуро-ноном с одним и двумя поляризованными электродами	350
--	-----

Письмо в редакцию

<i>Ширинян В. Т., Мнацаканов С. С., Гролов В. В., Иванчев С. С.</i> — Некоторые закономерности, связанные с поверхностно-активными свойствами сополимеров винилового спирта и винилацетата	353
<i>Чухаджян Г. А., Геворкян Г. А., Абрамян Ж. И.</i> — Превращение ацетиленовых соединений под влиянием катионных бис-ареновых комплексов никеля	355

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Torchyan H. G., Mantashian A. H., Nalbandian A. B.* — Oxidation of Methan Under Adiabatic Compression Conditions 271

Inorganic and Analytical Chemistry

- Tarayan V. M., Hajarlan G. S., Shaposhnicova G. N.* — Biamperometric Titration of Molybdenum 279

Organic Chemistry

- Kinoyan F. S., Mchitarian G. R., Badanian Sh. H.* — On the Intensity Characteristics of Absorption UR spectrum of Multiple Bends in the Alkynyl and Alkenynyl Halides 283
- Badanian Sh. H., Stepanian A. N.* — Reactions of Unsaturated Compounds. VII. The Addition of Alkyl Trichloroacetates and Trichlorobromomethane to Conjugated Vinyl-acetylenic Compounds 288
- Vartanian R. S., Khazarian Zh. V., Kucherov V. F.* — Synthesis and Hydration of Propargylic Ethers and Ethynylation of the Obtained Keto Ethers 297
- Grlgorian E. A., Khazarian H. C., Lusarlan K. S., Martirosian G. T.* — The Synthesis and Transformation of β,γ -Unsaturated Amines. XVIII. The Alkylation of Ketamines by Styrene and Isoprene 304
- Gegellan J. G., Mirakian S. M., Martirosian G. T.* — The synthesis and Conversions of β,γ -Unsaturated Amines. XIX. The Reaction of 1,2,3,4-Tetrachlorobutanes with Secondary Amines 314
- Hakopian T. R., Khachatrian R. M., Vartanian S. H.* — The Chemistry of Unsaturated Compounds. XXXIII. Synthesis and Some Transformations of Dithiocarbamino Acid Esters 319
- Noravian A. S., Mkrtchian H. P., Hakopian N. Ye., Vartanian S. H.* — Preparation of Some 4-Substituted Amino-Alcohols and Amides of 2-Methyl-2-Alkyl-Tetrahydropyranes 326
- Galstian L. S., Papayan H. L.* — Indole Derivatives. XLVI. Azepino[4,5-b]indoles 331
- Iradian M. A., Torossian A. G., Haroyan H. A.* — Imidazole Derivatives. IV. 4(5)-Aryl- and 1-Dialkylaminoethyl-4-Arylimidazoles 337
- Kuroyan R. H., Kuroyan N. H., Vartanian S. H.* — Synthesis of Alkoxydiene Derivatives of Six-membered Heterocyclic Compounds Containing O, S, N 345

Short Communications

- Tarayan V. M., Shaposhnikova G. N., Hajarlan G. S.* — Amperometric and Biamperometric Determination of Gold (III) with Mercurio-Ions 350

Letters to the Editor

- Shirinian V. M., Mnatsakanov S. S., Gromov V. V., Ivanchev S. S.* — Some Regularities Related to the Surface Activity of Vinyl Alcohol and Vinyl Acetate Copolymers 353
- Tchoukhajian G. A., Gevorkian G. A., Abramian Ch. I.* — Transformations of Acetylen Compounds Influenced by Cationic *bis*-Arenic Complex Compounds of Nickel 355