

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿՆԵ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառսյան, Մ. Հ. ԻճԵԻԿՅԱՆ (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելիքյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Չուխաճյան, Ո. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Ռանգիլյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бадалян (зам. главного редактора),
С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Ицџижикян (глав. редактор),
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян,
Г. Т. Мартиросян, Л. Г. Мелконян, В. А. Мнацаканян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Диниелян (ответ. секретарь), Г. А. Чухаճյան

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943.7+547.281.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
ФОРМАЛЬДЕГИДА МЕТОДОМ РАЗДЕЛЬНОГО
КАЛОРИМЕТРИРОВАНИЯ

Л. А. НЕРСЕСЯН и Л. Я. МАРГОЛИС

Институт химической физики АН СССР, Москва

А. Н. КОГАН и Р. М. ФЛИД

Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, Москва

Поступило 16 I 1974

Изучено каталитическое окисление формальдегида на силикагеле марки КСК, окиси алюминия и серебряном катализаторе в интервале температур 350—610°. Показано, что на окиси алюминия и серебряном катализаторе формальдегид окисляется в основном на поверхности катализаторов, а на силикагеле—главным образом, в объеме реакционного сосуда. Проведен теоретический расчет максимального разогрева объема реактора и поверхности катализаторов в случае полного окисления формальдегида; установлены соотношения скоростей реакций, протекающих на поверхности и в объеме.

Рис. 6, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Основной проблемой каталитического окисления метанола и метана в формальдегид является управление селективностью этих процессов. Эти реакции протекают при высоких температурах (500—700°) и формальдегид может легко окисляться и разлагаться.

В литературе опубликованы результаты исследования гетерогенно-гомогенных процессов окисления углеводов и альдегидов на окисных катализаторах [1,2]; сведений о поведении формальдегида на различных катализаторах практически не имеется. Изучено гомогенное окисление формальдегида [3,4,8] и показано влияние природы поверхности на этот процесс.

Установить, в какой мере реакция превращения формальдегида на различных катализаторах протекает на поверхности или в объеме—цель настоящей работы.

Экспериментальная часть

Методика работы и установка для раздельного калориметрирования в потоке описаны в [5]. Формальдегид получался термическим разложением α -полиоксиметилена при 100°; концентрация его поддерживалась постоянной в течение опыта. В качестве катализаторов использовались силикагель марки КСК (уд. поверхность 300 м²/г), окись алюминия (уд.

поверхности 300 и 13 м²/г), серебряный катализатор (40% серебра на пемзе, уд. поверхность 2 м²/г).

Анализ продуктов реакции осуществлялся хроматографически, а концентрация формальдегида определялась гидроксиламиновым методом.

Результаты и обсуждение

Окисление метана в формальдегид на силикагеле и окиси алюминия протекает при 600°, окисление метанола в формальдегид на серебряном катализаторе—при 400—500° и выше. Поэтому изучено поведение формальдегида в тех же условиях.

На окиси алюминия и силикагеле при этих температурах в присутствии кислорода наблюдается практически полное превращение формальдегида в продукты глубокого окисления (табл.). Соотношение углекислого газа и окиси углерода зависит от природы поверхности. Так, на силикагеле образуется больше СО, чем на окиси алюминия. По-видимому, на силикагеле скорость окислительного крекинга формальдегида больше, чем его окисления, т. к. известно, что формальдегид разлагается с выделением СО, а окись углерода не превращается в углекислый газ на этом катализаторе.

Таблица

Окисление СН₂О на различных катализаторах при концентрации его в исходной смеси 2 %

Катализатор	Температура опыта, °С	5 об. % О ₂ в исх. смеси			Δt эксп., °С	Доля гом. р-ин, %	20 об. % О ₂ в исх. смеси			Δt эксп., °С	Доля гом. р-ин, %
		состав продукта, об. %		конверсия СН ₂ О, %			состав продукта, об. %		конверсия СН ₂ О, %		
		СО	СО ₂				СО	СО ₂			
SiO ₂	610	1,4	0,4	92	+3,4	85	1,3	0,6	95	+3,6	90
Al ₂ O ₃ (300 м ² /г)	550	0,9	0,9	91	-1	35	0,4	1,4	95	-2,2	30
Ag на пемзе	450	—	1,2	60	-5,5	15	—	1,5	75	-10	7

На рис. 1 приведена зависимость величины разогрева дифференциальной термодомы (Δt) от концентрации формальдегида в смеси при окислении его на силикагеле. По оси ординат отложена величина разогрева, а по оси абсцисс—время, в течение которого записывались показания дифференциальной термодомы. Уменьшение абсолютной величины отрицательного значения Δt указывает на возрастание доли гомогенного окисления (отчет производится по отношению спая термодомы, помещенного в центре сосуда). Увеличение содержания формальдегида в смеси приводит к уменьшению доли гетерогенной реакции. Интересно отметить, что реакция начинается на поверхности и катализатор разогре-

зается; при большей концентрации формальдегида более медленно, а при меньшей быстрее наступает стационарное состояние процесса. Из рис. 2 видно, что при окислении формальдегида на силикагеле не обнаружено заметного влияния концентрации кислорода на разогрев. На рис. 3 приведены результаты влияния температуры процесса на Δt . При 450° реакция протекает на поверхности и наблюдается медленное установление стационарного состояния, при котором возможно частичное протекание гомогенных реакций. Увеличение температуры до 500° существенно изменяет соотношение гетерогенных и гомогенных стадий, но сокращает период установления стационарности. Повышение температуры до 600° переводит реакцию почти полностью в объем.

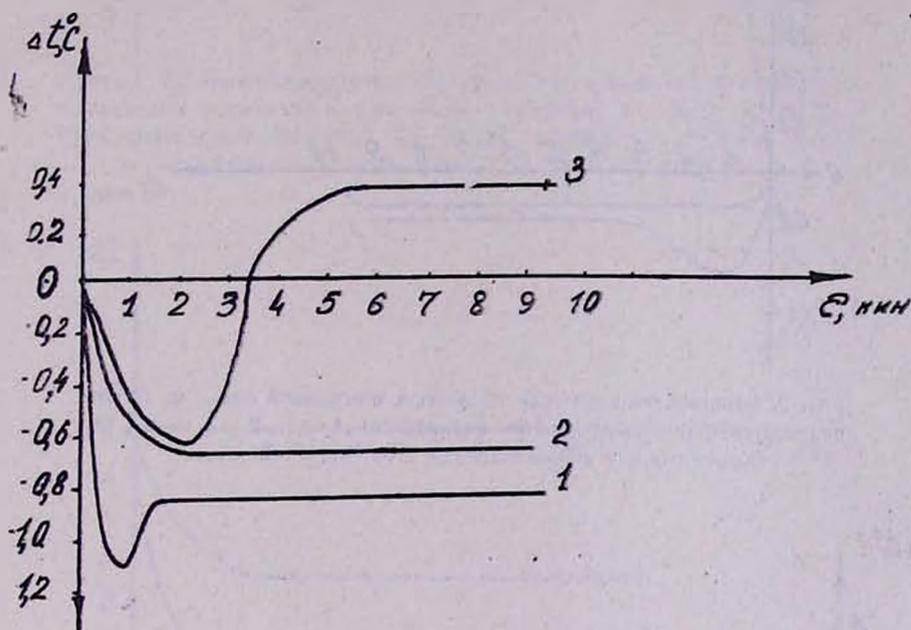


Рис. 1. Влияние концентрации формальдегида в исходной смеси на разогрев дифференциальной термодуэты (Δt) при окислении формальдегида на силикагеле. 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4 об. % CH_2O . Концентрация кислорода 20 об. %, t опыта 500° .

При окислении формальдегида на окиси алюминия наблюдаются другие закономерности, чем на силикагеле (рис. 4). Реакция протекает, главным образом, на поверхности даже при 550° . При увеличении концентрации кислорода в 4 раза Δt изменяется на 1° , что указывает на возрастающую долю гетерогенной составляющей реакции. Уменьшение почти в 20 раз величины удельной поверхности окиси алюминия приводит к еще большему увеличению гетерогенной составляющей. Эти данные позволяют предположить, что влияние пористости катализатора на скорость достижения стационарного состояния (сравнение характера кр. 1 и 3 на рис. 4) связано с продолжением реакции в объеме узких пор, из которых затруднена диффузия формальдегида (в особенности при ламинарном потоке газа). Реакция окисления формальдегида на сере-

брюном катализаторе протекает на поверхности, и чем больше кислорода в газовой смеси, тем больше разогревается поверхность (рис. 5). Вероятно, это связано с возрастанием скорости реакции (характер кинетического уравнения окисления формальдегида на серебре не исследовался). При увеличении температуры с 350 до 510° реакция окисления формальдегида остается гетерогенной (рис. 6).

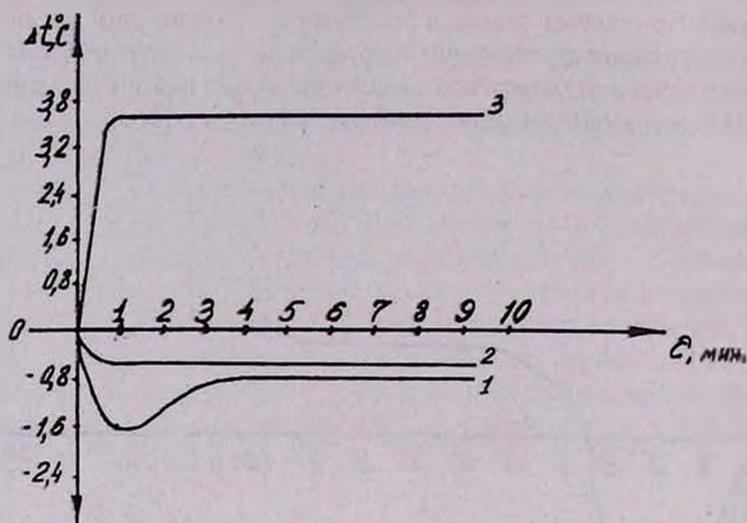


Рис. 2. Влияние концентрации кислорода в исходной смеси на Δt при окислении формальдегида на силикагеле: 1—2, 2—5 об. % O_2 . Концентрация формальдегида 2 об. %, t опыта 610°.

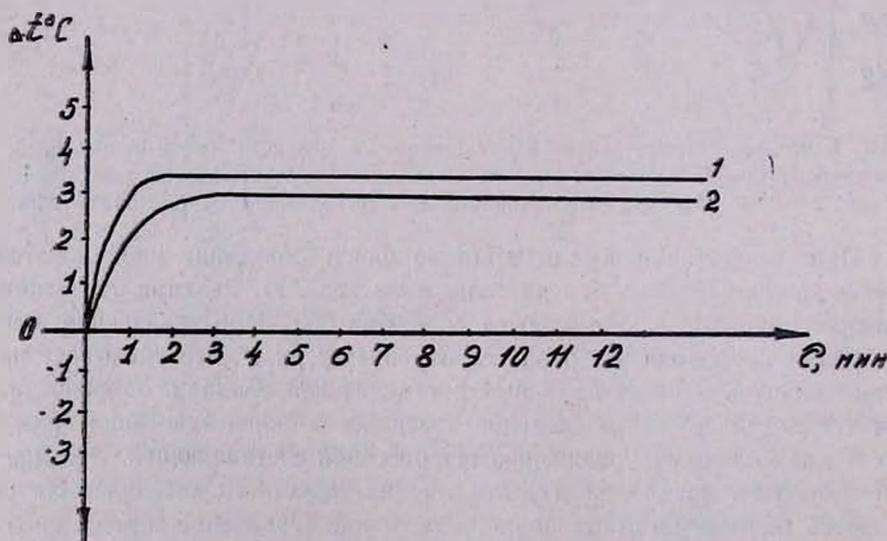


Рис. 3. Влияние температуры опыта на Δt при окислении формальдегида на силикагеле: 1—450, 2—500, 3—600. Концентрация формальдегида 2 об. %, кислорода — 20 об. %.

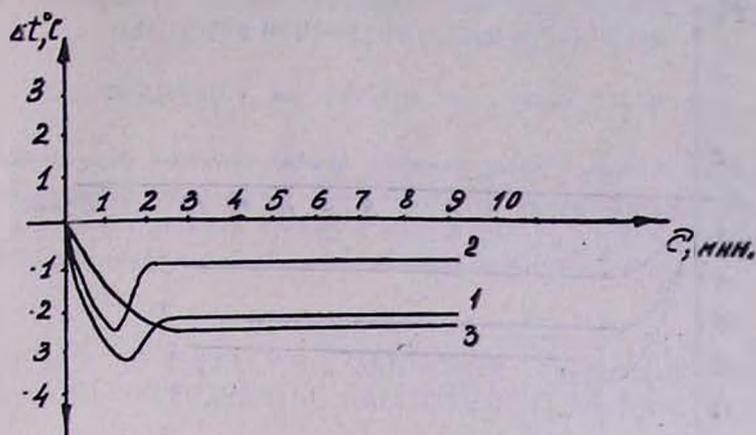


Рис. 4. Влияние концентрации кислорода в исходной смеси на Δt при окислении формальдегида на окиси алюминия: 1—20, 2—5 об. % (уд. поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$), 3—20 (уд. поверхность $13 \text{ м}^2/\text{г}$). Концентрация формальдегида 2 об. %, t опыта 550° .

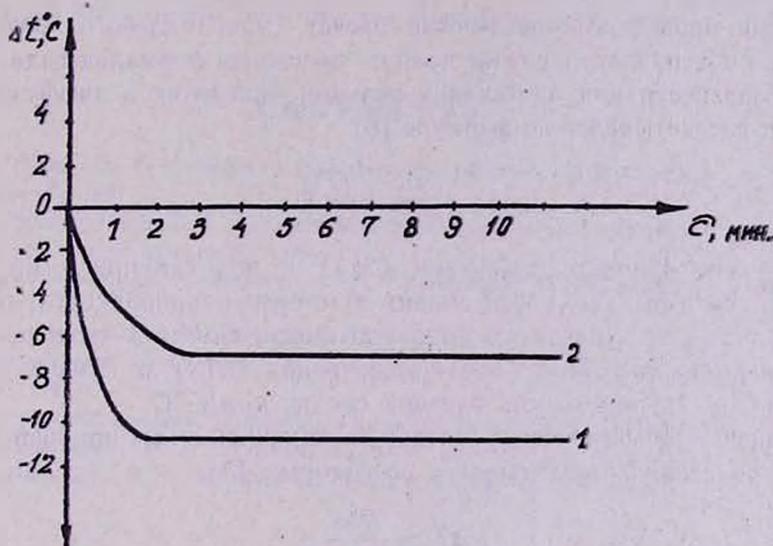


Рис. 5. Влияние концентрации кислорода в исходной смеси на Δt при окислении формальдегида на серебряном катализаторе: 1—20, 2—5 об. %. Концентрация формальдегида 3 об. %, t опыта 450° .

Анализ результатов окисления формальдегида на различных катализаторах (табл.) показал, что на окиси алюминия и серебряном катализаторе формальдегид окисляется, главным образом, на поверхности, и скорость его превращения зависит от концентрации кислорода в реакционной смеси. На силикагеле эта реакция протекает, главным образом, в объеме реакционного сосуда и концентрация кислорода не влияет на скорость окисления, что согласуется с данными [8].

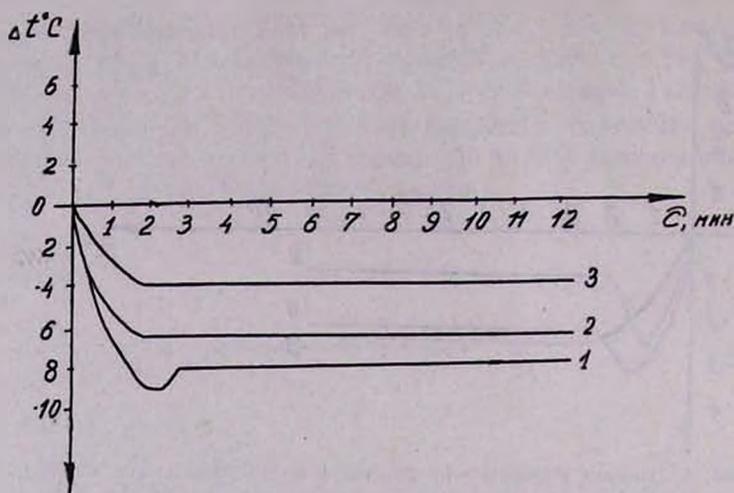


Рис. 6. Влияние температуры опыта на Δt при окислении формальдегида на серебряном катализаторе: 1 — 355, 2 — 450, 3 — 510. Концентрация формальдегида 2 об. %, t опыта 450°.

Нами проведен теоретический расчет максимального разогрева объема и поверхности в случае полного окисления формальдегида. Разогрев поверхности при протекании реакции окисления в диффузионной области рассчитывался по формуле [6]

$$\Delta T = \frac{QC}{c\gamma} \left(\frac{D}{a} \right)^{\frac{2}{3}},$$

где D — коэффициент диффузии CH_2O в воздухе при температуре реакции, $\text{см}^2/\text{сек}$; a — коэффициент температуропроводности, $\text{см}^2/\text{сек}$, γ — удельный вес (плотность) газовой смеси, $\text{г}/\text{см}^3$; Q — тепловой эффект реакции, $\text{кал}/\text{моль}$; C — концентрация CH_2O в газовой смеси, $\text{моль}/\text{см}^3$; c — теплоемкость газовой среды, $\text{кал}/\text{г} \cdot ^\circ\text{C}$.

Максимальный разогрев газовой реакционной смеси при чисто гомогенном окислении рассчитывался по формуле [7]

$$\Delta T = \frac{R^2 \omega}{4\lambda},$$

где R — радиус реакционного сосуда, см ; λ — теплопроводность газовой смеси при температуре проведения процесса, $\text{кал}/\text{см} \cdot \text{сек} \cdot ^\circ\text{C}$; ω — скорость тепловыделения, $\text{кал}/\text{см}^3 \cdot \text{сек}$.

В таблице показана доля гомогенной составляющей реакции при окислении формальдегида на различных твердых телах.

Таким образом, природа поверхности катализатора оказывает существенное влияние на окисление и разложение формальдегида. Поэтому для окисления метана на различных катализаторах, а также метанола на серебре необходимо регулировать природу катализатора или носителя для стабилизации альдегида.

ԴԻՖԵՐԵՆՑԻԱԼ ԿԱԼՈՐԻՄԵՏՐԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ ՖՈՐՄԱԼԴԵԶԻԴԻ
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Լ. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Լ. Գա. ՄԱՐԳՈԼԻՍ, Ա. Ն. ԿՈԳԱՆ և Ռ. Մ. ՖԼԻԴ

Դիֆերենցիալ կալորիմետրիայի մեթոդով ցույց է տրված, որ ֆորմալդեհիդի կատալիտիկ օքսիդացումն $350-610^\circ$ շերմաստիճանային տիրույթում տեղի է ունենում ալյումինի օքսիդի և արծաթային կատալիզատորների մակերևույթի վրա, իսկ սիլիկազելի դեպքում՝ ունակցիոն անոթի ծավալում:

STUDY OF CATALYTIC OXIDATION FORMALDEHYDE
BY DIFFERENTIAL CALORIMETRIC METHOD

L. A. NERSESSIAN, L. Ya. MARGOLIS, A. N. KOGAN and R. M. FLID

By means of differential calorimetric method the catalytic oxidation of formaldehyde has been studied. It has been shown, that on aluminium oxide or silver are used the reaction takes place on the catalyst surface while it proceeds in the bulk in case silicagel is employed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Я. Марголис, Гетерогенное каталитическое окисление углеводов, Изд. «Химия», Л., 1967.
2. Я. Б. Гороховатский, Т. П. Корниенко, В. В. Шаля, Гетерогенно-гомогенные реакции, Изд. «Наукова думка», К., 1972.
3. I. A. Vardanian, G. A. Sachian, A. B. Nalbandian, Comb. and Flame, 17, 3, 315 (1971).
4. А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова, ЖФХ, 31, 2649 (1957).
5. Н. А. Болдырева, В. А. Робітер, Н. А. Стукановская, Г. В. Пилко, Кян. и кат., 13, 1475 (1972).
6. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия в химической кинетике, Изд. «Наука», М., 1967.
7. Н. С. Ениколопян, И. М. Бельговский, ЖФХ, 34, вып. 7, 1571 (1960).
8. А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова, ЖФХ, т. 33, № 10, 2250 (1959).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ КУПРИ-ИОНА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

С. К. ГРИГОРЯН, Р. П. МХИТАРЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 III 1974

Установлено каталитическое действие купри-иона на скорость радикально-цепной реакции ГПК-ТЭА в водном растворе в интервале 50—80°.

Скорость реакции выражается уравнением $W = K [Cu^{2+}]^{0,3} [ГПК] \cdot [ТЭА]$, а температурная зависимость константы скорости каталитической реакции —

$$K_{\text{кат}} = 8,45 \cdot 10^9 e^{-\frac{14300}{RT}} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 16.

Известно [1—8], что ионы металлов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и др.) в водных растворах реагируют с гидроперекисями с образованием свободных радикалов. Однако в литературе отсутствуют данные по разложению гидроперекисей ионами металлов в присутствии аминов. Между тем, исследование водных растворов системы гидроперекись кумола (ГПК)—триэтаноламин (ТЭА)—купри-ион может представить как теоретический, так и практический интерес (с точки зрения применения в качестве инициатора полимеризации). Настоящая статья посвящена изучению кинетики распада ГПК в указанной системе.

Экспериментальная часть

ГПК и ТЭА очищались по [9]. В качестве катализатора использовался сульфат меди. Опыты проводились в бидистилляте, в интервале 50—80° в атмосфере воздуха. За ходом реакции следили по расходу ГПК и ТЭА. Методика исследования описана в [9].

Влияние начальных концентраций реагентов на скорость реакции

Для определения порядка реакции по ГПК ее концентрация варьировалась в пределах 0,03—0,06 моль/л. Опыты проводились при 60° и

постоянных концентрациях ТЭА и купри-иона (0,02 и 0,001 моль/л, соответственно). Из полученных кинетических кривых были определены начальные скорости, а также порядок реакции по ГПК, который оказался равным единице.

Порядок реакции по ТЭА определялся варьированием концентрации ТЭА в пределах 0,3—0,6 моль/л при 50° и постоянных концентрациях ГПК (0,05 моль/л) и купри-иона (0,001 моль/л).

Влияние концентрации катализатора определялось варьированием концентрации купри-иона в пределах 10^{-8} — 10^{-6} г-ион/л при постоянных начальных концентрациях ГПК и ТЭА (табл. 1).

Таблица 1

$$[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,05 \text{ моль/л, } t = 60^\circ$$

Продолжительность реакции, минуты	Расход ГПК в моль/л при концентрациях купри-иона				
	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	0
40	0,0150	0,0090	0,0055	0,0040	0,0030
80	0,0255	0,0165	0,0105	0,0075	0,0060
120	0,0345	0,0225	0,0150	0,0110	0,0080
160	0,0425	0,0275	0,0190	0,0140	0,0105
200	0,0500	0,0330	0,0225	0,0170	0,0125
240	0	0,0375	0,0260	0,0190	0,0140

По данным табл. 1, от общего расхода ГПК вычтен расход, обусловленный присутствием только ТЭА, построен график зависимости X от t и определены начальные скорости реакции для соответствующих концентраций катализатора. Порядок по купри-иону составил 0,30 (рис. 1).

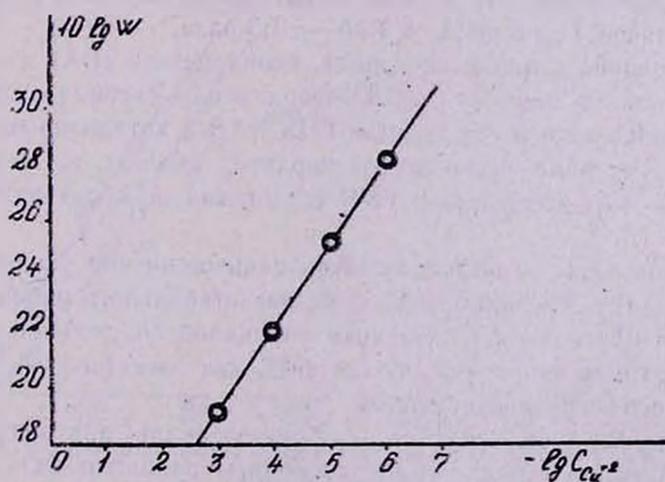


Рис. 1. Определение порядка реакции по купри-иону.

Температурная зависимость реакции

Опыты были проведены в интервале 50—80°. Полученные данные приведены в табл. 2, где K_0 —константа скорости реакции ГПК с ТЭА [9]; $K_{эф}$ —константа скорости суммарной реакции ГПК с ТЭА в присутствии купри-иона; $K_{кат}$ —константа скорости реакции, катализированной купри-ионом.

Таблица 2

$[ГПК]_0 = [ТЭА]_0 = 0,05$ моль/л, $[Cu^{2+}] = 10^{-3}$ г-ион/л

$10^4 \cdot \frac{1}{T}$	$K_{эф} \cdot л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}$	$K_0 \cdot л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}$	$K_{кат} = K_{эф} - K_0 \cdot л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}$
30,96	0,098	0,021	0,077
30,03	0,225	0,041	0,184
29,15	0,375	0,082	0,293
28,33	0,833	0,163	0,670

Данные табл. 2 хорошо согласуются с уравнением Аррениуса. Температурная зависимость константы скорости реакции выражается уравнением

$$k_{кат} = 8,45 \cdot 10^9 e^{-\frac{14300}{RT}} л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}.$$

Обсуждение результатов

Известно [9], что в водном растворе до 80° ГПК термически не разлагается, в то время как в присутствии ТЭА она разлагается как каталитически, так и в непосредственной реакции с аминоспиртом [10—15].

Как видно из рис. 2, в присутствии купри-иона скорость распада ГПК увеличивается в 3 раза, а ТЭА— в 1,5 раза.

Исследование влияния кислорода, винилацетата (ВА) и стабильного иминоксильного радикала, 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксида ($RNO\cdot$) показывает, что реакция ГПК с ТЭА, катализированная купри-ионом, имеет радикально-цепной характер (рис. 3), в то время как известно [9—13], что реакция ГПК с аминами не носит радикального характера.

Кислород воздуха оказывает менее сильное ингибирующее влияние, чем $RNO\cdot$ и ВА. Ингибирующее действие стабильного радикала $RNO\cdot$ обусловлено образованием аминных радикалов со свободными электронами у атомов углерода, для которых, как известно [16], $RNO\cdot$ является специфическим ингибитором.

Действие ВА показывает, что в бруттореакции при развитии процесса немаловажную роль играют свободные радикалы $RO\cdot$, $A\cdot$ и др. причем ингибирование наступает не сразу, а через некоторое время после накопления достаточного количества радикалов.

Очевидно, что каталитическое действие купри-иона протекает через образование комплекса между купри-ионом и молекулами триэтанол-амина, т. к. в отсутствие ТЭА (при его низкой концентрации до 10^{-3} моль/л) распада ГПК не наблюдается.

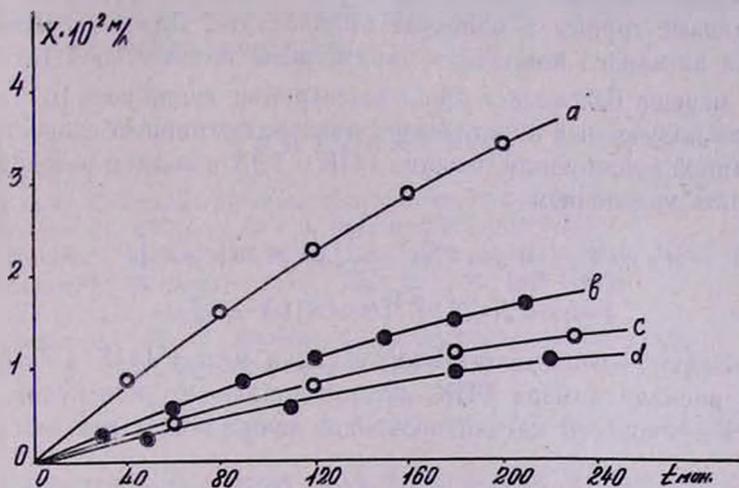


Рис. 2. Сравнение скоростей катализируемой и некатализируемой реакций.

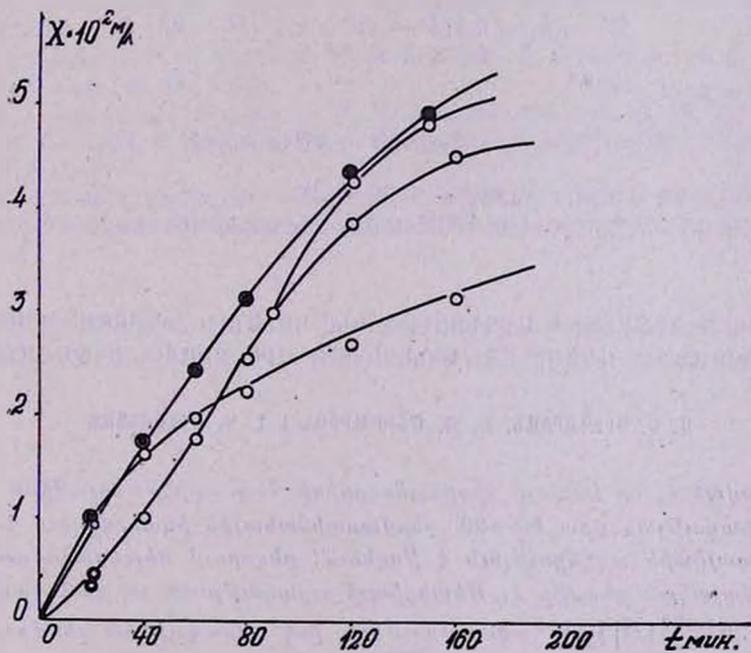


Рис. 3. Влияние кислорода, винилацетата и стабильного иминоксильного радикала.

По данным опытов, на скорость реакции ГПК с триэтиламинном (ТЭТА) купри-ион вообще не влияет. В этом случае идет лишь одна непосредственная реакция между ГПК и ТЭТА, при условиях: $[ГПК]_0 = [ТЭТА]_0 = 0,05$ моль/л, $t = 60^\circ$, $[CuSO_4]_0 = 10^{-3}$ моль/л. Поэтому при комплексобразовании купри-иона с ТЭА определяющую роль играют гидроксильные группы в молекуле аминспирта. Для образования кинетически активного комплекса минимальное количество ТЭА должно быть не меньше 0,02 моль/л при концентрации купри-иона 10^{-6} г-ион/л. На основе полученных кинетических данных суммарную скорость катализированной купри-ионом реакции ГПК с ТЭА в водном растворе можно выразить уравнением

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = k_1 [P - x] [A - \alpha x] + k_2 [P - x]^2 + k_3 [Cu^{2+}]^{0,3} [P - x] [A - x],$$

где W_1 —скорость непосредственной реакции между ГПК и ТЭА; W_2 —скорость распада димера ГПК, катализированного молекулой аминспирта; W_3 —скорость катализированной купри-ионом реакции ГПК с ТЭА.

При $[ГПК]_0 = [ТЭА]_0$, а $\alpha = 1,12$ [13] можно принять, что

$$k_1 (P - x) (A - \alpha x) = k_1 (P - x)^2,$$

тогда

$$W = (k_1 + k_2) (P - x)^2 + k_{кат} (P - x)^2,$$

где $k_{кат} = k_3 (Cu^{2+})^{0,3}$,

$$W = (k_1 + k_2 + k_{кат}) (P - x)^2 = k_{эф} (P - x)^2,$$

где $k_1 + k_2 = k_0$ и $k_{эф} - k_0 = k_{кат}$ (табл. 2).

После 45—50% расхода ГПК наблюдается самоускорение реакции.

ԿՈՒՊՐԻ-ԻՈՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿՈՒՄՈՒԼԻ ՇԻՐՐՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՇԵՏ ՏՐԻԷՏԱՆՈՒԱՄԻՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ռ. Պ. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ Լ Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Պարզված է, որ կումուլի հիդրուպերօքսիդի հետ տրիէթանոլամինի ռեակցիայի արագութեան վրա 50—80° ջերմաստիճանային ինտերվալում կուպրի-իոնը կատալիտիկ ազդեցություն է թողնում, ընդ որում ռեակցիան ռադիկալային-շղթայական բնույթի է: Ռեակցիայի արագությունը արտահայտվում է $W = k [Cu^{2+}]^{0,3} [P] [A]$ հավասարումով, իսկ արագության ջերմաստիճանային կախումը՝ $k = 8,45 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{14300}{RT}}$ Լ·մոլ⁻¹·րոպե⁻¹ հավասարումով:

CUPRIC-ION CATALYZED REACTION OF CUMOL HYDROPEROXIDE WITH TRIETHANOLAMINE IN AQUEOUS SOLUTIONS

S. K. GRIGORIAN, R. P. MKHITARIAN and L. G. MELKONIAN

It has been shown that the reaction of cumol hydroperoxide with triethanolamine in aqueous solution catalyzed by cupric ion at 50–80°C follows a radical-chain mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Уоллинг, Свободные радикалы в растворах, Нью-Йорк, 1957, стр. 427.
2. J. Fordham, H. Williams, Can. J. Research, 28B, 551 (1950).
3. W. Reynolds, J. Kollhoff, J. Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 1969.
4. J. Fordham, H. Williams, J. Am. Chem. Soc., 73, 1635 (1951).
5. J. Kollhoff, A. Medalla, J. Am. Chem. Soc., 71, 3777 (1949).
6. M. Karash, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 15, 748 (1950).
7. W. Wise, G. Twiss, J. Chem. Soc., 1953, 2168, 2172.
8. Heinrich, K. Heinz, J. pract. Chem., 1962, 16, 113.
9. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 225 (1964).
10. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 245 (1964).
11. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 604 (1964).
12. О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 133 (1965).
13. С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Т. Ш. Севоян, Е. Я. Варданян, Кин. и кат., 13, 784 (1972).
14. С. К. Григорян, Э. З. Меликсетян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 20, 333 (1967).
15. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Э. З. Меликсетян, Арм. хим. ж., 21, 8 (1968).
16. Э. Г. Розанцев, Свободные иминокислые радикалы, Изд. «Химия», М., 1970; А. Н. Плюснин, Автореферат канд. дисс., М., 1967.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.55

1. О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО
 СЕРЕБРА В КИСЛЫЙ РАСТВОР ТИОКАРБАМИДА
 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

Г. С. ЧТЯН, С. А. ВАРДАНЯНЦ, О. А. АДЖЕМЯН,
 Д. Р. АНДРЕАСЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 VI 1973

Показана возможность извлечения металлического серебра в кислый раствор тиокарбамида (ТК) под действием озона. Выявлены оптимальные условия процесса. Установлено, что скорость извлечения подчиняется эмпирическому уравнению

$$V = 38,9 \cdot 10^{-17} \frac{C_{\text{ТК}}^{5,84} \cdot C_{\text{к}}^{0,58}}{C_{\text{оз}}^{0,40}} \text{ моль} \cdot \text{сек} \cdot \text{л.}$$

Табл. 2, библиограф. ссылки 8.

Для извлечения серебра и золота из рудных концентратов в практике широкое применение получил метод цианирования [1]. Однако цианиды, а также другие растворители серебра и золота обладают токсичными свойствами. В связи с этим возникает необходимость изыскания новых высокоэффективных растворителей серебра и золота. Сопоставление экспериментальных данных показало, что таким растворителем может оказаться кислый раствор ТК [2], обладающий склонностью к образованию стабильных комплексных соединений с солями серебра и золота [3,4].

И. Н. Плаксин и М. А. Кожухова [5,9] установили возможность извлечения металлического серебра и золота в кислый раствор ТК под действием различных окислителей. Однако ни один из предлагаемых авторами окислителей не может найти практического применения ввиду их нестабильности, дороговизны или неэффективности.

Настоящая работа посвящена применению озono-кислородной смеси для извлечения металлического серебра и золота в кислый раствор ТК.

Экспериментальная часть

Процесс растворения проводился в реакторе барботажного типа, снабженном водяной рубашкой. В нижней части реактора помещался

фильтр № 2, обеспечивающий барботирование смеси кислород—озон. Расход газовой смеси контролировался градуированным реометром. Концентрации озона и ТК определялись иодометрически [6,7], а серебра—роданометрически [8]. Серебро (99,98% чистоты) подавалось в реактор в мелкодисперсном состоянии (соответствующем сити 100).

Было изучено влияние концентраций ТК, серной кислоты, озона и температуры на скорость перехода металлического серебра в раствор.

Таблица 1

Влияние внешних факторов на процесс комплексобразования металлического серебра под действием кислого раствора ТК и озона (исходное количество металлического серебра 0,0092 г-атом/л, емкость раствора 400 мл, расход газа 30 л/час)

№ опыта	Исходные данные				Данные опыта				
	температура опыта, °С	концентрация ТК, моль/л	концентрация озона, моль/л	концентрация серной кислоты, моль/л	количество ТК		концентрация растворенного серебра, атом/л	процент извлечения серебра в раствор	время максимального извлечения, мин.
				в растворе, моль/л	парасходо-валного, %				
1	25	0,245	0,00127	0,102	0,188	23,2	$0,59 \cdot 10^{-3}$	6,4	60
2	25	0,511	0,00127	0,102	0,425	16,8	$3,58 \cdot 10^{-3}$	38,5	150
3	25	0,734	0,00127	0,102	0,698	4,9	$9,07 \cdot 10^{-3}$	97,9	90
4	25	0,860	0,00127	0,102	0,773	11,0	$9,10 \cdot 10^{-3}$	97,8	90
5	25	1,184	0,00127	0,102	1,097	8,3	$9,16 \cdot 10^{-3}$	99,0	60
6	25	0,734	0,00127	0,153	0,658	10,4	$8,40 \cdot 10^{-3}$	90,3	60
7	25	0,734	0,00127	0,219	0,572	22,0	$7,00 \cdot 10^{-3}$	75,3	120
8	25	0,734	0,00074	0,102	0,570	22,4	$8,50 \cdot 10^{-3}$	91,4	270
9	25	0,734	0,00171	0,102	0,456	37,9	$8,30 \cdot 10^{-3}$	90,0	120
10	40	0,734	0,00127	0,102	0,713	2,8	$9,10 \cdot 10^{-3}$	97,9	75
11	55	0,734	0,00127	0,102	0,732	0,3	$8,41 \cdot 10^{-3}$	90,5	60
12	70	0,734	0,00127	0,102	0,732	0,3	$8,41 \cdot 10^{-3}$	90,5	90

В табл. 1 приведены данные извлечения серебра в раствор, откуда видно, что с увеличением концентрации ТК количество серебра в растворе растет до концентрации ТК 1,1841 моль/л. Более четкая зависимость была зафиксирована между временем максимального извлечения и начальной концентрацией ТК. Учитывая, что параллельно с комплексобразованием идет окисление ТК, скорость которого пропорциональна его концентрации, в дальнейших опытах за оптимальную выбрана концентрация 0,734 моль/л.

Процесс окисления ТК под действием озона был изучен отдельно в соответствующих условиях. Результаты приведены в табл. 2. Из сравнения данных (табл. 1, опыт 1 и табл. 2, опыт 4) видно, что в отсутствие комплексобразователя—серебра, расход ТК увеличивается приблизительно в три раза.

Таблица 2

Динамика окисления ТК под действием озона при 25°. Начальная концентрация ТК 0,260 моль/л, серной кислоты 0,102 моль/л, озона 0,00127 моль/л. Расход озон-кислородной смеси 30 л/час, емкость раствора 400 мл

№ опыта	Время, мин	Количество израсходованного ТК	
		моль/л	%
1	0,00	0,26000	
2	20,00	0,24700	5,0
3	30,00	0,23500	9,6
4	60,00	0,20875	19,7
5	120,00	0,15750	39,4
6	210,00	0,12000	55,0
7	300,00	0,09625	63,0

Так как серная кислота входит в состав тиокарбамидного комплекса, ее начальная концентрация должна иметь принципиальное влияние на кинетику процесса. Была поставлена серия опытов (табл. 1, опыты 3,6,7), показавших, что с увеличением концентрации серной кислоты степень извлечения серебра в раствор уменьшается. Анализ данных показывает, что на степень извлечения больше влияет концентрация кислоты, чем ТК.

Обсуждение результатов

Наличие двух параллельно идущих реакций комплексообразования и окисления ТК в карбамид, а также их гетерогенный характер сильно осложняют интерпретацию экспериментальных данных. Тем не менее, на основании полученных кинетических данных было установлено, что скорость комплексообразования подчиняется эмпирическому уравнению:

$$V = 38,9 \cdot 10^{-17} \frac{C_{\text{ТК}}^{5,84} \cdot C_{\text{K}}^{0,58}}{C_{\text{O}_3}^{0,40}} \text{ моль/сек} \cdot \text{л.}$$

Сопоставление данных табл. 1 и 2 показывает (опыты 1 и 4), что в присутствии серебра, вследствие дополнительного расхода ТК, скорость его окисления резко уменьшается. Процесс комплексообразования, по-видимому, включает в себя окисление серебра в ион, взаимодействующий затем с лигандом (ТК). Специально поставленным опытом доказано, что и в отсутствие ТК имеет место частичный переход металлического серебра в кислый раствор. При исходной концентрации серной кислоты 0,219 моль/л, озона 0,00171 моль/л, 25°, продолжительности опыта 180 мин. извлечение металла в раствор составляет приблизительно 35%. Частичный переход серебра в раствор в отсутствие ТК, по-видимому, обусловлен взаимодействием окислительной кислоты. Присутствие ТК, очевидно, резко смещает равновесие в сторону образования иона-комплексообразователя.

Ощутимое уменьшение извлечения металла в раствор с увеличением концентрации серной кислоты (табл. 1, опыты 3,6,7) связано с увеличением скорости процесса окисления ТК.

ՄԵՏԱԳԱԿԱՆ ԱՐՄԱԹԻ ԿՈՐՉՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹԻՈԿԱՐԲԱՄԻԴԻ ԹԹՎԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹ ՕԶՈՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ: I

Գ. Ս. ՉԲՅԱՆ, Ս. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆՑ, Օ. Յ. ԱՃԵՄՅԱՆ, Զ. Ռ. ԱՆԴՐԵԱՍՅԱՆ և Զ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հաստատված է մետաղական արծաթի կորզման հնարավորությունը թիոկարբամիդի թթվային լուծույթ օզոնի ազդեցության տակ: Դուրս է բերված լուծույթ մետաղի կորզման օպտիմալ պայմանները: Պարզվել է, որ արծաթի կորզման արագությունը ենթարկվում է հետևյալ էմպիրիկ հավասարմանը՝

$$V = 38,9 \cdot 10^{-17} \frac{C_{\text{TM}}^{5,84} \cdot C_{\text{K}}^{0,58}}{C_{\text{O}_3}^{0,40}} :$$

Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի ազդեցությունը արծաթի լուծման պրոցեսի վրա: Հաստատված է թիոկարբամիդ-օզոն դուզահեռ ընթացող փոխազդեցության առկայությունը:

THE POSSIBILITY OF EXTRACTION OF SILVER IN ACIDIC THIOCARBAMIDE SOLUTIONS INFLUENCED BY OZONE. I

G. S. CHTIAN, S. A. VARDANIAN, O. A. AJEMIAN, D. R. ANDREASSIAN
and H. G. BABAYAN

The possibility of extraction of silver in acidic thiocarbamide solutions influenced by ozone is demonstrated. The optimal conditions have been determined. At the same time the influence of temperature on the reaction and the oxydation of carbamide have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. А. Форгард, Дж. Халперн, ЖПХ, 30, 3 (1957).
2. Н. С. Курнаков, ЖРФ.—ХО, 559, 1891.
3. J. E. Reynolds, Am. Chem. Pharm., 150, 235, 1869.
4. А. И. Шумская, Ю. И. Усатенко, Научные труды Днепропетровского химико-технологического института им. Дзержинского, Вып. XII, т. II, 173, 1961.
5. И. Н. Плаксин, М. А. Кожухова, Доклады АН СССР, 31, 7, 1941.
6. И. М. Кольтгоф и др., Объемный анализ, том. 3, Госхимиздат, 467, 1961.
7. М. С. Быковская и др., Методы определения вредных веществ в воздухе и других средах, ч. 1, Медгиз, 1963.
8. А. П. Крешков, Основы аналитической химии, Изд. «Химия», 1970, стр. 232.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 25 И 40°C

С. С. КАРАХАНИЯН И С. А. САГАРУНИЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 X 1973

Изучена растворимость в системе $\text{NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$ при 25 и 40°. Установлено, что в системе кристаллизуются твердые фазы NaF и Na_2SiF_6 .

Состав твердых фаз подтвержден термографическими и рентгенографическими исследованиями.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 7.

При сернокислотной переработке фосфоритов на фторные удобрения и фосфорную кислоту во всех технологических стадиях в газовую фазу выделяются фтористые соединения в виде SiF_4 и HF [1, 2], соотношение и количество которых меняются с изменением концентрации жидкой фазы [3].

Совместное присутствие в отходящих газах при абсорбции и переработке абсорбционной жидкости, содержащей ионы натрия, SiF_4 и HF , приводит к образованию NaF и Na_2SiF_6 .

Целью настоящей работы является исследование растворимости в системе $\text{NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$ для разработки условий отделения Na_2SiF_6 от NaF .

Экспериментальная часть

Исследование растворимости в системе $\text{NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$ проводилось при 25 и 40° методом достижения равновесия в термостате.

Исходными веществами были фтористый и кремнефтористый натрий марки «х.ч.». Время установления равновесия, определенное путем систематического аналитического контроля жидкой фазы, составило 12 дней.

Осадок и фильтрат подвергались анализу на NaF и Na_2SiF_6 . NaF определялся ацидометрическим методом [4], Na_2SiF_6 —объемным [5].

Состав осадка устанавливался методом остатков Шрейнемакерса. На основании полученных данных построена диаграмма растворимости в системе $\text{NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 1,2), из которой видно, что двойные соли и твердые растворы не образуются. Диаграмма проста и состоит из двух полей кристаллизации: поля фтористого натрия с содержанием NaF 4,15—4,2 мас. % при 25° и кремнефтористого натрия, 0,77—0,0575

мас. %. В эвтектической точке NaF 4,15, Na_2SiF_6 0,0575 мас. %. При 40° содержание NaF 4,298—4,35 мас. %, Na_2SiF_6 1,03—0,089 мас. %. В эвтектической точке NaF 4,298, Na_2SiF_6 0,089 мас. %.

С целью подтверждения составов твердых фаз были сняты термограммы и рентгенограммы из образцов соответствующих полей кристаллизации.

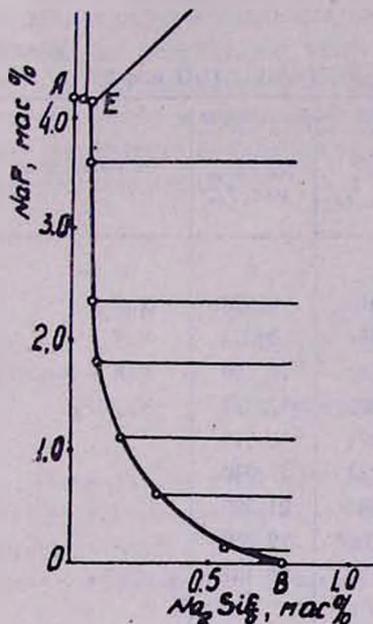


Рис. 1. Изотерма растворимости в системе $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ при 25° .

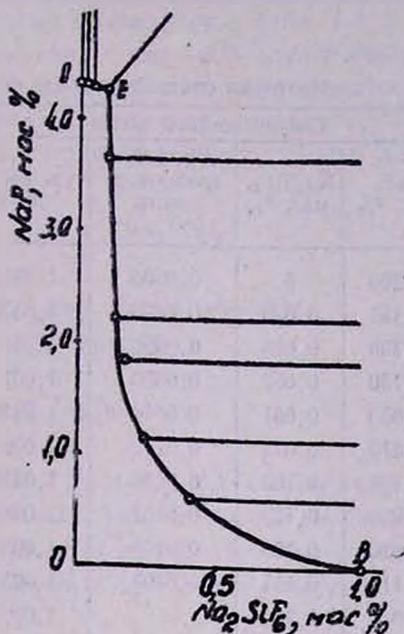


Рис. 2. Изотерма растворимости в системе $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ при 40° .

Термограмма образца из области кристаллизации фтористого натрия имеет один основной эндотермический эффект при 995° (рис. 3), который соответствует температуре плавления фтористого натрия.

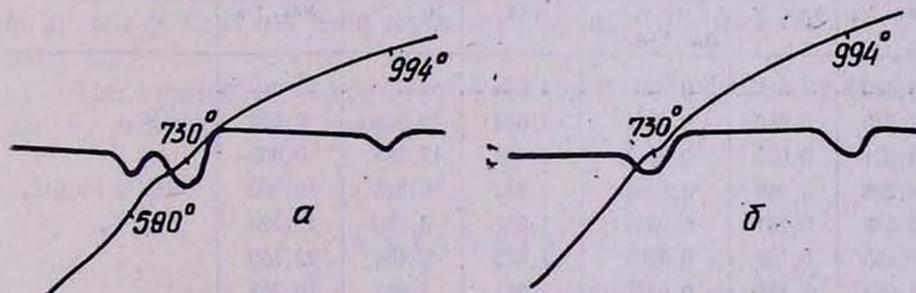


Рис. 3. Термограммы кремнефтористого (а) и фтористого (б) натрия, полученные из соответствующих полей кристаллизации.

Термограмма образца из области кристаллизации кремнефтористого натрия имеет три эндотермических эффекта при 590 , 730 и 995° .

Эндо-эффект при температуре 590° соответствует термической диссоциации Na_2SiF_6 по реакции $\text{Na}_2\text{SiF}_6 \rightarrow 2\text{NaF} + \text{SiF}_4$. Эта реакция хорошо изучена. Показано, что именно при указанной температуре происходит разложение [6].

Эндотермический эффект при температуре 730° объясняется полиморфным превращением образовавшегося NaF. Эффект при 995° объясняется плавлением фтористого натрия.

Таблица 1
Изотерма растворимости в системе $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ при 25°

Состав жидкой фазы				Состав твердой фазы		Донная фаза
NaF, мас. %	Na_2SiF_6 , мас. %	Уд. электр. проводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	уд. вес., г/см^3	NaF, мас. %	Na_2SiF_6 , мас. %	
4,200	0	0,0320	1,037	0	0	—
4,181	0,023	0,0320	1,037	7,010	0,023	NaF
4,160	0,039	0,0320	1,037	9,981	0,033	NaF
4,150	0,057	0,0320	1,037	11,580	10,150	NaF + Na_2SiF_6
3,630	0,061	0,0310	1,031	3,629	17,015	Na_2SiF_6
2,470	0,078	0,0242	1,024	2,471	15,010	.
1,780	0,100	0,0196	1,017	1,784	17,200	.
1,230	0,195	0,0161	1,006	1,230	21,596	.
0,620	0,320	0,0120	1,005	0,600	22,250	.
0,119	0,551	0,0100	1,003	0,120	20,131	.
0	0,770	—	1,002	0	0	—

Таблица 2
Изотерма растворимости в системе $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ при 40°

Состав жидкой фазы				Состав твердой фазы		Донная фаза
NaF, мас. %	Na_2SiF_6 , мас. %	уд. электр. проводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	уд. вес., г/см^3	NaF, мас. %	Na_2SiF_6 , мас. %	
4,350	0	0,0360	1,034	0	0	—
4,340	0,050	0,0360	1,034	15,340	0,020	NaF
4,321	0,060	0,0360	1,034	17,335	0,060	.
4,298	0,089	0,0360	1,034	16,565	10,990	NaF + Na_2SiF_6
3,683	0,101	0,0348	1,031	3,680	17,323	Na_2SiF_6
2,455	0,127	0,0300	1,022	2,454	22,156	.
1,852	0,182	0,0242	1,011	1,851	19,263	.
1,241	0,228	0,0212	1,007	1,240	16,324	.
0,608	0,406	0,0157	1,005	0,607	15,690	.
0	1,030	0,0108	1,003	0	0	.

Рентгенографическое исследование твердых фаз, полученных из соответствующих полей кристаллизации NaF и Na_2SiF_6 при температурах 25 и 40°, показало, что характерные линии межплоскостных расстояний образцов соответственно составляют 5,16, 4,24, 2,751, 2,312 и 3,311, 2,542, 2,312, 1,801, 1,664 Å. что хорошо совпадает с данными для NaF и Na_2SiF_6 , указанными в [7].

Для характеристики жидкой фазы были определены удельные электропроводности и удельные веса, которые приводятся в табл. 1 и 2. Из полученных результатов видно, что величины удельной электропроводности и удельного веса фильтратов системы при 25 и 40° постоянно растут и приобретают максимальное значение в эвтонической точке, что указывает на отсутствие явления образования промежуточных и других комплексных соединений.

$\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ 25 ԵՎ 40°-ՈՒՄ
ԼՈՒՄՆԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

Ս. Ա. ԿԱՐԱԿԽԱՆԻԱՆ և Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆԻԱՆ

Հետազոտված է 25 և 40°-ում $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ համակարգում լուծելիությունը: Հաստատված է, որ նրանում կան հետևյալ բյուրեղացման դաշտերը՝ NaF և Na_2SiF_6 : Պինդ ֆազերի բաղադրությունը հաստատված է թերմոգրաֆիկական և ակնուպենոգրաֆիկական հետազոտություններով:

SOLUBILITY STUDY IN THE SYSTEM $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$
AT 25 AND 40°C

S. S. KARAKHANIAN and S. A. SAHARUNIAN

The solubility of the system $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ has been studied at 25 and 40°C. It has been found that the salts NaF and Na_2SiF_6 crystallize out.

The solid-phase compositions have been studied thermographically and by means of X-ray analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Н. Архипова, В. М. Рамм, И. М. Мальцева, ЖВХО, № 4, 415 (1969).
2. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 1135.
3. Э. Г. Смирнова, Н. Э. Никитина, В. В. Илларионов, Труды НИУИФ, вып. 220 (17) М., 1971.

4. *Е. К. Киселева*, Анализ фторсодержащих соединений, Изд. «Химия», М., 1966, стр. 64.
5. *Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошеревич*, Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Изд. «Химиз», М., 1963, стр. 238.
6. *С. И. Вольфович, М. Г. Габриелова*, Хим. пром, № 3, 72 (1951).
7. *Handb. Cumulative alphabetical and Grouped numerical index of x-ray diffraction data ASTM* Including the fifth set of cards 1953, p. 57, 70.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+546.39

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 1,2,3,4-ТЕТРАХЛОРБУТАНА
С ДИЭТИЛАМИНОМ
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕНА

С. М. МИРАКЯН, Ж. Г. ГЕГЕЛЯН, Л. В. АСРАТЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 24 XII 1973

Изучено дегидрохлорирование 1,2,3,4-тетрахлорбутана диэтиламином. Показано, что лучшие выходы (75—80%) 2,3-дихлорбутадиена получаются при соотношении 1,2,3,4-тетрахлорбутана к диэтилмину 1:3, температуре 25—40° и продолжительности реакции 48 час.

Установлено, что ДМФА и N-метилпирролидон ускоряют реакцию дегидрохлорирования.

Табл. 3. библ. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутана с диэтиламином при 90—95° получается ~77% полимера 2,3-дихлорбутадиена [1].

В настоящей работе эта реакция подробно изучена в присутствии неозона «Д» с целью разработки простого и удобного синтеза 2,3-дихлорбутадиена. Результаты опытов приведены в табл. 1—3. Как видно из табл. 1 и 2, при 30° и времени взаимодействия 48 час. лучшие выходы 2,3-дихлорбутадиена получаются при соотношении 1,2,3,4-тетрахлорбутана и диэтиламина 1:3.

С целью ускорения реакции нами проведены опыты с применением каталитических количеств диметилформаида и N-метилпирролидона. Результаты опытов приведены в табл. 3. Там же для сравнения приведены результаты взаимодействия 1,2,3,4-тетрахлорбутана с диэтиламином в отсутствие ДМФА и N-метилпирролидона. Добавка каталитических количеств ДМФА в 1,5 раза ускоряет реакцию. Менее эффективно действие N-метилпирролидона.

Из продуктов реакции наряду с 2,3-дихлорбутадиеном с 5—15% выходом выделен 1,4-бис-диэтиламино-2-хлорбутен-2. Выход последнего увеличивается с повышением температуры и увеличением продолжительности реакции.

Вопреки имеющимся в литературе данным [2], нами не обнаружено продуктов присоединения диэтиламина к образовавшемуся 2,3-дихлор-

бутадиену. Реакция аминирования не имеет места и при стоянии смеси диэтиламина и 2,3-дихлорбутадиена в присутствии 1% гидрохинона или неозона «Д» в течение 5 суток.

Экспериментальная часть

Дегидрохлорирование 1,2,3,4-тетрахлорбутана диэтиламинол. Раствор 19,6 г (0,1 моля) кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутана и 0,5 г неозона «Д» в 0,25—0,5 молях диэтиламина термостатировался. По истечении определенного времени из смеси под вакуумом 70—80 мм отгонялись избыток диэтиламина и образовавшийся 2,3-дихлорбутадиен. При помощи ректификационной колонки с насадками из спиралей с общей высотой насадок, соответствующей 15 теоретическим тарелкам, 2,3-дихлорбутадиен отделялся от диэтиламина и подвергался перегонке. Собиралась фракция 39—42°/80 мм, n_D^{20} 1,4880. Индивидуальность 2,3-дихлорбутадиена подтверждена данными ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор-катарометр, стальные колонки с ПДЭГС—10% по весу хроматона—Н, газ-носитель—гелий, длина колонки—2 м, давление—3 атм).

Остаток в реакционной колбе тщательно промывался эфиром, осадок отфильтровывался, эфирный экстракт подкислялся соляной кислотой. После удаления эфира из экстракта выделялся неизрасходованный 1,2,3,4-тетрахлорбутан. Т. пл. кристаллов 72—73° [3]. Подщелочением солянокислого слоя и экстрагированием эфиром извлекался 1,4-бис-диэтиламино-2-хлорбутен-2. Т. кип. 120—121°/10 мм, n_D^{20} 4680 [4].

Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Результаты дегидрохлорирования 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена диэтиламинол при 30° в течение 48 час.

Соотношение 1,2,3,4-тетрахлорбутана и диэтиламина	2,3-Дихлорбутадиен, %	1,4-бис-Диэтиламино-2-хлорбутен-2, %	Неизрасходованный 1,2,3,4-тетрахлорбутан, %
1:2,5	57*	12,9	15,3
1:3	70,7	10,7	22
1:4	57,7	10	28
1:5	41,4	8,6	40

* Выделено 4% полимера 2,3-дихлорбутадиена.

Дегидрохлорирование 1,2,3,4-тетрахлорбутана диэтиламинол в присутствии каталитических количеств ДМФА или N-метилпирролидона. Смесь 19,6 г (0,1 моля) 1,2,3,4-тетрахлорбутана, 0,5 г неозона «Д», 0,01 моля ДМФА или N-метилпирролидона и 21,9 г (0,3 моля) диэтиламина

термостатировалась при 30° 24 часа. Обработкой, аналогичной предыдущей, выделялись продукты реакции.

Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 2

Результаты дегидрохлорирования 1,2,3,4-тетрахлорбутана диэтиламином при соотношении 1:3

Условия опыта		2,3-Дихлор- бутадиеи, %	1,4-бис-Диэтил- амино-2-хлор- бутен-2, %	Неизрасходован- ный 1,2,3,4-тетра- хлорбутан, %
темпера- тура, °С	продолжи- тельность, час			
25	48	55,2	8,1	31,1
	72	73,1	10,7	17,3
30	48	70,7	9	21,9
	72	75,6	13	12,7
35	48	65,8	13,7	12,7
	72	80,0	14,1	7
40	48	70,2	13	13,2
	72	77,2	13,3	7

Таблица 3

Результаты дегидрохлорирования 1,2,3,4-тетрахлорбутана диэтиламином при соотношении 1:3, $t=30^\circ$, продолжительности 24 часа в присутствии каталитических количеств ДМФА или N-метилпирролидона

Катализатор (на 0,1 моля 1,2,3,4-тетрахлорбугана 0,01 моля)	2,3-Дихлор- бутадиена, %	1,4-бис-Диэтил- амино-2-хлор- бутен-2, %	Неизрасходован- ный 1,2,3,4-тетра- хлорбутан, %
ДМФА	52,8	6,4	24,5
N-метилпирролидон	45,5	9	30,6
—	35	5	54,5

1,2,3,4-ՏԵՏՐԱՔԼՈՐՐՈՒՏԱՆԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ 2,3-ԴԻՔԼՈՐՐՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ, Ժ. Գ. ԳԵԳԵՅԱՆ, Լ. Վ. ՀԱՍՐԱՔՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,2,3,4-տետրաքլորրուտանի դեհիդրոքլորացումը դի-
էթիլամինի ազդեցությամբ: Գտնվել է, որ 2,3-դիքլորրուտադիենը լավ ելքե-
րով (75—80%) ստացվում է քլորիդ/ամին 1:3 հարաբերության դեպքում, երբ
ոնակցիան իրականացվում է 25—40°-ում 48—72 ժամ տևողությամբ: Տույց
է տրվել նաև, որ դիմեթիլֆորմամիդը և N-մեթիլպիրրոլիդներ արագացնում
են դեհիդրոքլորացումը:

THE INTERACTION OF 1,2,3,4-TETRACHLOROBUTANES
WITH DIETHYLAMINE
THE PREPARATION OF 2,3-DICHLOROBUTADIENE

S. M. MIRAKIAN, Zh. G. GEGELIAN, L. V. HASRATIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The dehydrochlorination of 1,2,3,4-tetrachlorobutane by diethylamine has been studied.

It has been shown that the high yields of 2,3-dichlorobutadiene (about 75—80 per cent) are obtained at 25—40° for 47—72 hours of reaction time, for the molar ratio 1 : 3. Dimethylformamide and N-methyl-pyrrolidone are shown to accelerate the dehydrochlorination reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. Г. Гегелян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартirosian, Арм. хим. ж., 27, 314 (1974).
2. В. О. Бабаян, Ю. А. Кругляк, Л. Г. Григорян, Ф. А. Мартirosian, Сб. науч. тр. Ер. гос. пед. ин-та им. Х. Абовяна, 1, 5 (1970).
3. J. E. Muskat, H. E. Nortrup, J. Chem. Soc., 52, 4043 (1930).
4. В. О. Бабаян, ЖОХ, 34, 3197 (1964).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXI. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ
 ДИМЕТИЛВИНИЛАЛЛЕНИЛКАРБИНОЛА

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

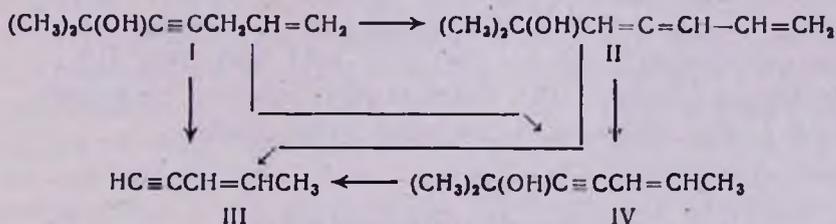
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 I 1973

При термической изомеризации аллилацетиленового карбинола I в присутствии катализаторов получают либо винилалленил-, либо пропенилэтинилкарбинолы II и IV. Осуществлены различные превращения (гидратация, циклогидратация, анионотропная изомеризация, взаимодействие с хлористым водородом и аминами) винилалленового карбинола II.

Библ. ссылок 5.

Винилалленовые углеводороды и карбинолы, являющиеся объектом повышенного интереса [1], мало изучены. В настоящей работе исследовано поведение винилалленовых спиртов в условиях гидратации, циклогидратации, изомеризации и других превращений винилацетиленовых карбинолов [2]. При получении диметилвинилалленилкарбинола (II) мы исходили из [3,4], где рекомендуется длительное нагревание диметилаллилэтинилкарбинола с едкими щелочами, однако оказалось, что в отличие от литературных данных, хорошие выходы II достигаются уже при перегонке I в присутствии каталитического количества порошкообразного едкого кали:

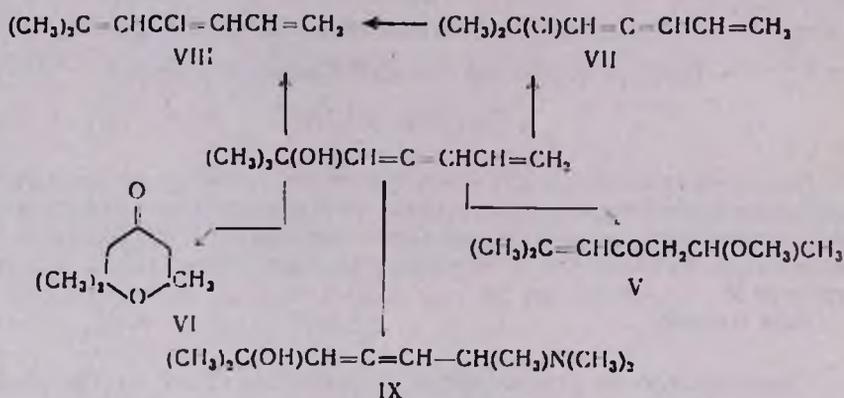


Интересно, что с повышением температуры бани (от 120 до 140°) наблюдается расщепление аллилацетиленового, винилалленового и пропенилацетиленового карбинолов на пропенилацетилен (III) и ацетон. Строение продуктов расщепления установлено с помощью ИКС и ГЖХ.

При проведении изомеризации I и II с помощью трет. бутилата калия при 45—50° продуктом реакции является диметилпропенилацетиленовый карбинол (IV). При применении же аминов аллилацетиленовый

карбинол превращается в смесь винилалленового и пропенилацетиленового карбинолов. Отдельным экспериментом доказано, что последний получается через промежуточное образование винилалленового карбинола. Были выделены и продукты присоединения амина к диметилаллилацетиленовому карбинолу.

При нагревании винилалленилкарбинола в присутствии серной кислоты и сернокислой ртути в метаноле был получен α, β -непредельный- β -алкоксикетон V, а в водном растворе—1,1,5-триметилтетрагидропиран-4-он (VI), т. е. реакции сопровождаются прототропной изомеризацией аллильных групп в пропенильные.



Установлено также, что при взаимодействии винилалленилкарбинола с хлористым водородом наблюдается аномальное замещение, приводящее к образованию, вместо ожидаемого алленового хлорида VII, триенового хлорида VIII.

Строение (II—VIII) установлено сравнением с известными образцами и по данным ИК спектров. В ИК спектрах II наблюдается достаточно интенсивное поглощение алленовой группировки при 1940 см^{-1} и монозамещенной винильной группы при $3100, 920, 990, 1615 \text{ см}^{-1}$. На наличие дизамещенной сопряженной кратной связи в IV указывает поглощение в области $1620, 2230, 3030, 960 \text{ см}^{-1}$. VIII характеризуется полосами поглощения в области $1580, 1622, 1640, 3090, 3060, 3015 \text{ см}^{-1}$. В непредельных аминах IX наблюдаются полосы поглощения при 1950 см^{-1} , характерные для алленовой группировки.

Экспериментальная часть

Строение и индивидуальность синтезированных соединений установлены при помощи ГЖХ. Хроматограммы сняты на приборах ЛХМ-8М (колонка с 5% полиэтиленгликолем на рисорбе, газ-носитель — гелий, 50°) и „Цвет-64“ (металлическая колонка $l = 1 \text{ м}$, $d = 0,4 \text{ мм}$, скорость $N_2 = 60 \text{ мл/мин}$, $T_k = 145^\circ$. Т. исп. 180° ; апиезон 10%, твин 10% на целите).

ИК спектры сняты на приборах UR-10 и ИКС-14А, толщина слоя 0,03 мм.

2-Метил-3,4,5-гептатриен-2-ол. 1,7 г (0,013 моля) 2-метил-6-гептен-3-ин-2-ола перегнано на водяной бане в присутствии каталитических количеств порошкообразного едкого кали. Выделено 1,2 г (70%) карбинола II с т. кип. 69—70°/11 мм, n_D^{20} 1,4975 [3].

2-Метил-5-гептен-3-ин-2-ол. а) К трет. бутилату калия, полученному из 25 г трет. бутилового спирта и 1,85 г (0,05 моля) калия, прикапано 6,2 г (0,05 моля) 2-метил-2,4,6-гептатриен-2-ола. Смесь перемешивалась при 45—50° 4—5 час., гидролизовалась водой, экстрагировалась эфиром. Получено 3 г (48%) 2-метил-5-гептен-3-ин-2-ола, т. кип. 67—68°/11 мм, n_D^{20} 1,4800 [4].

б) Аналогично из 6,2 г (0,05 моля) 2-метил-6-гептен-3-ин-2-ола получено 2,5 г (40%) 2-метилгептен-5-ин-3-ола-2 (IV) с т. кип. 67—68°/11 мм [4].

Расщепление непредельных карбинолов (I, II, IV): а) 2-метил-6-гептен-3-ин-2-ола. 4,5 г (0,036 моля) I перегнано в токе азота на сплаве Вуда (135—140°) в присутствии 0,15 г порошкообразного едкого кали. Получено 3 г равномолекулярной смеси ацетона и пропенилацетилена по ГЖХ.

б) **2-Метил-5-гептен-3-ин-2-ола.** Аналогично из 1,5 г (0,012 моля) IV получено 0,8 г смеси ацетона и пропенилацетилена (в соотношении 52,6:47,4).

в) **2-Метил-3,4,6-гептатриен-2-ола.** Аналогично из 4,5 г (0,036 моля) получено 3 г равномолекулярной смеси ацетона и пропенилацетилена.

2-Метил-6-метокси-2-гептен-4-он. Смесь 8 г (0,06 моля) 2-метил-3,4,6-гептатриен-2-ола, 25 мл метанола и 1 г сернокислой ртути в присутствии одной капли серной кислоты перемешивалась при 40—45° 9 час. Основная часть метанола удалена под уменьшенным давлением, остаток нейтрализован поташом, промыт водой, экстрагирован эфиром и высушен сернокислым магнием. Получено 4,5 г (44,73%) 2-метил-6-метокси-2-гептен-4-она, т. кип. 84—85°/12 мм, n_D^{20} 1,4560 [5].

2,2,6-Триметилтетрагидропиран-4-он. Смесь 6,2 г (0,05 моля) 2-метил-3,4,6-гептатриен-2-ола и 1 г сернокислой ртути в 50 мл 10% серной кислоты нагревалась при 70—75° 14 час. Органический слой отделен, отфильтрован, нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром и высушен сернокислым магнием. Получено 3 г (42,25%) 2,2,6-триметилтетрагидропиран-4-она, т. кип. 58—59°/8 мм; d_4^{20} 0,9664; n_D^{20} 1,4460 [5].

2-Метил-4-хлор-2,4,6-гептатриен. Через 8 г (0,06 моля) 2-метил-3,4,6-гептатриен-2-ола пропущен ток газообразного хлористого водорода до поглощения 2,35 г. Органический слой отделен и высушен над сернокислым магнием. Получено 6,4 г (69,6%) 2-метил-4-хлор-2,4,6-гептатриена, т. кип. 63—64°/17 мм; d_4^{20} 0,9164, n_D^{20} 1,5190, M_{RD} 45,62, выч. 42,61. Найдено %: С 67,66; Н 7,96; Cl 24,99. $C_8H_{11}Cl$. Вычислено %: С 67,36; Н 7,71; Cl 24,91.

Взаимодействие диметилаллилацетиленового карбинола с диметиламинол. Смесь 12,4 г (0,1 моля) 2-метил-6-гептен-3-ин-2-ола и 27 мл 33 % диметиламина нагревалась в течение 30 час. на кипящей водяной бане в присутствии пирогаллола. Обработка проведена известным способом. Из нейтральной фракции выделены 5,4 г (43,5%) исходного карбинола и смесь продуктов его изомеризации: 2-метил-3,4,6-гептатриен-2-ола и 2-метил-5-гептен-3-ин-2-ола, т. кип. 73—75°/17 мм, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 0,8924. По данным ГЖХ, процентное соотношение карбинолов 1:IV:II составляет 5, 22, 73, а выходы соответственно 2,1, 9,5 и 31,8%.

Из аминной фракции выделено 1,3 г (7,69%) 2-метил-6-диметиламино-3,4-гептадиен-2-ола, т. кип. 64—66°/12 мм, d_4^{20} 0,8935, n_D^{20} 1,4640, M_{RD} 52,17, выч. 53,53. Найдено %: N 7,5. $C_{10}H_{19}ON$. Вычислено %: N 8,28. Пикрат, т. пл. 102—103° (из спирта),

Взаимодействие диметилвинилалленового карбинола с диметиламинол. Смесь 12,4 г (0,1 моля) 2-метил-3,4,6-гептатриен-2-ола и 27 мл 33% диметиламина нагревалась 14 час. на кипящей водяной бане. После обычной обработки из нейтральной фракции выделено 6 г (48,3%) смеси, состоящей из исходного карбинола и 2-метил-5-гептен-3-ин-2-ола. Из аминных продуктов получено 0,8 г (4,7%) 2-метил-6-диметиламино-3,4-гептадиен-2-ола, т. кип. 67—69°/16 мм; d_4^{20} 0,9069, n_D^{20} 1,4650. Пикрат, т. пл. 102—103° (из спирта).

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXI. ԳԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԱԼԵՆԻԿԱՐԲԻՆՈՒԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ, Գ. Ռ. ՄԽԻՐԱՐՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ալլիլացետիլենային կարբինոլի թերմիկ իզոմերիզացիայի ժամանակ տարբեր հիմնային կատալիզատորների ներկայությամբ կարելի է անջատել վինիլալենիլ- կամ պրոպենիլէթինիլկարբինոլներ: Իրականացված է վինիլալենային կարբինոլի մի քանի փոխարկումները (հիդրատացիա, ցիկլահիդրատացիա, անիոնտորոպ իզոմերիզացիա, փոխազդեցությունը բլորաչրածնի և ամինների հետ):

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXI. THE SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF DIMETHYLVINYLALENYLCARBINOLS

F. S. KINOYAN, G. R. MKHITARIAN and Sh. H. BADANIAN

During the thermal isomerization of allylacetylenic carbinols in the presence of catalysts of various basicity vinylallenyl- or propenylethynyl carbinols may be isolated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *D. R. Taylor*, Chem. Rev., **67**, 317 (1967); *М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров*, Усп. химии, **36**, 553 (1967).
2. *И. Н. Назаров*, Усп. химии, **14**, 3 (1945); *С. А. Вартамян*, Усп. химии, **31**, 1137 (1962).
3. *Ф. С. Киоян, С. К. Пиренян, С. А. Вартамян*, Арм. хим. ж., **24**, 871 (1971).
4. *M. Vortland*, Compt. rend., **247**, 824 (1958); [С. А., **53**, 6057 (1959)].
5. *С. К. Пиренян, Ф. С. Киоян, С. А. Вартамян*, Арм. хим. ж., **23**, 141 (1970).

УДК 541.124+661.185.233+547.313.2

О ЩЕЛОЧНОМ РАСЩЕПЛЕНИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ
С α -АЛКОКСИ- β -БРОМЭТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Р. А. ХАЧАТРЯН, А. М. ТОРГОМЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 III 1974

Установлено, что водно-щелочное расщепление бромистого трифенил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфония приводит к смеси бензола и бутилвинилового эфира. В случае же α -этоксильного аналога образуется только бензол.

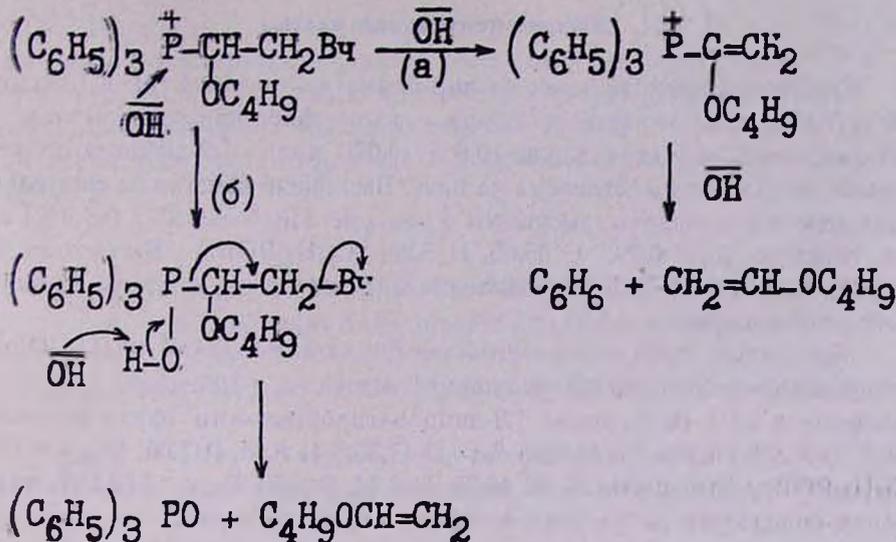
Библ. ссылок 1.

В одном из предыдущих исследований нами было установлено, что щелочное расщепление бромистого трифенил- α -бромэтилфосфония приводит к образованию, наряду с другими продуктами, этилена, получающегося по синхронному механизму в результате атаки гидроксильного иона по атому фосфора [1].

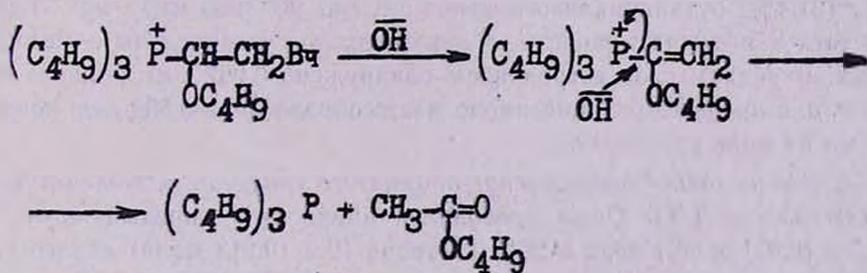
В продолжение этого в настоящей работе изучалось щелочное расщепление четвертичных фосфониевых солей, содержащих α -алкокси- β -бромэтильную группу, а именно: бромистых трифенил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфония (I), трифенил- α -этоксид- β -бромэтилфосфония (II) и трибутил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфония (III).

Взаимодействие всех изученных солей с водной щелочью происходит с саморазогреванием. Из соли I в качестве бесфосфорных продуктов реакции были получены бензол и бутилвиниловый эфир с выходами 47,6 и 21,4%, соответственно. Чистота и индивидуальность обоих продуктов установлены с помощью ГЖХ. В водном слое титрованием обнаружено образование 0,558 г-ат ионного галоида в расчете на 1 моль взятой соли.

Бензол образуется, по-видимому, по обычной схеме парафинового расщепления. Для образования же винилового эфира по аналогии с солью трифенил- β -бромэтилфосфония [1] теоретически возможны две схемы протекания реакции



При водно-щелочном расщеплении соли II с α -этоксильной группой, в отличие от соли I, был выделен лишь один бесфосфорный продукт реакции—бензол, с выходом 57,7%. Расщепление же соли III привело к образованию смеси бесфосфорных продуктов реакции, в которой с помощью ГЖХ удалось установить наличие бутилацетата. Бутилвиниловый эфир не был обнаружен. Из фосфорных продуктов было выделено 22% трибутилфосфина и 57% трибутилфосфиноксида, в водном же слое титрованием обнаружено 1,3 *g*-ат ионного брома в расчете на моль взятой соли. Образование трибутилфосфина и бутилацетата представляется нам протекающим через реакцию нуклеофильного замещения у винильной группы фосфониевого комплекса.



Данные по титрованию ионного галоида свидетельствуют о том, что лишь 30% исходной соли подверглось дегидробромированию. Из этих данных и количества фосфорных продуктов расщепления следовало ожидать образования по крайней мере 50% бромсодержащих бесфосфорных продуктов. Однако эти продукты нам пока не удалось выделить. Исследования продолжаются.

Экспериментальная часть

Бромистый трифенил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфоний (I). К раствору 20 г (0,076 моля) трифенилфосфина в сухом эфире при непрерывном токе азота медленно прикапано 19,8 г (0,076 моля) 1,2-дибромэтилбутилового эфира. Смесь оставлена на ночь. Выпавшие кристаллы тщательно промыты сухим эфиром, высушены в вакууме. Получено 35 г (87,9%) соли. Найдено %: P 6,39, C 55,65, H 5,20. $C_{24}H_{27}POBr_2$. Вычислено %: P 5,95, C 55,17, H 5,17. Т. плавления определить не удалось из-за ее гигроскопичности.

Бромистый трибутил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфоний (III). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 10,1 г (0,05 моля) трибутилфосфина и 13 г (0,05 моля) 1,2-дибромэтилбутилового эфира получено 21,7 г (93,9%) соли. Найдено %: C 47,35, H 8,25, P 7,06, Br_{общ.} 33,90. $C_{18}H_{39}POBr_2$. Вычислено %: C 46,75, H 8,44, P 6,70, Br_{общ.} 34,62. Т. плавления определить не удалось из-за ее гигроскопичности.

Бромистый трифенил- α -этоксид- β -бромэтилфосфоний (II). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 26,0 г (0,1 моля) трифенилфосфина и 23,2 г (0,1 моля) 1,2-дибромэтилового эфира получено 41,8 г (84,6%) соли. Найдено %: P 5,50, C 53,91, H 5,07. $C_{22}H_{23}POBr_2$. Вычислено %: P 6,27, C 53,44, H 4,65. Т. плавления определить не удалось из-за ее гигроскопичности.

Водно-щелочное расщепление бромистого трифенил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфония (I). К 22,4 г (0,043) соли при встряхивании прикапан 25% водный раствор 7 г (0,126 моля) едкого кали. Реакция протекала с саморазогреванием, температура реакционной смеси поднялась до 65° и держалась примерно полчаса. После того как температура реакционной смеси спустилась до комнатной, верхний слой был отделен и высушен. Получено 1,6 г (47,6%) бензола с т. кип. 78° (680 мм), n_D^{20} 1,5030 и 0,9 г (21,4%) бутилвинилового эфира с т. кип. 90° (680 мм), n_D^{20} 1,4029. Чистота и индивидуальность обоих продуктов установлены с помощью ГЖХ. В водном слое титрованием обнаружено 0,067 г-ат ионного брома, т. е. в процессе реакции имело место образование 0,558 г-ат ионного брома на моль взятой соли.

Водно-щелочное расщепление бромистого трифенил- α -этоксид- β -бромэтилфосфония (II). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 35,4 г (0,071 моля) соли и 25% раствора 12 г (0,213 моля) едкого кали получено 3,2 г (57,7%) бензола с т. кип. 76—77° (680 мм). Чистота и индивидуальность бензола установлены с помощью ГЖХ. В водном слое титрованием обнаружено 0,136248 г-ат ионного брома, т. е. в процессе реакции имело место образование 0,919 г-ат ионного галонда в расчете на моль взятой соли.

Водно-щелочное расщепление бромистого трибутил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфония (III). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 18,6 г (0,04 моля) соли и 25% раствора 5,7 г (0,12 моля) едкого кали получено 1,8 г (22,2%) трибутилфосфина с т. кип. 105—110° (10 мм) и

5 г (57,3%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 150—152° (2 мл). Получен 1 г смеси бесфосфорных продуктов, состоящей, согласно данных ГЖХ, из пяти соединений и содержащий в себе бутилацетат. В водном слое титрованием обнаружено 0,052 *e-at* ионного брома, т. е. в процессе реакции имело место образование 0,3 *g-at* ионного брома в расчете на моль взятой соли.

**α-ԱԼԿՕՔՍԻ-β-ԲՐՈՄԷԹԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ
ՆՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՃԵՂՔՄԱՆ ՄԱՍԻՆ**

Ռ. Ն. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԽՈՐԳՈՄՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ α-բութօքսի-β-բրոմէթիլֆոսֆոնիումային աղի ջրահիմնային ճեղքման արդյունքում ստացվում են բուտիլվինիլէթերի և բենզոլի իսանուրդ: α-Ալկօքսի անալոգի դեպքում առաջանում է միայն բենզոլ:

**CLEAVAGE OF QUATERNARY PHOSPHONIUM COMPOUNDS
POSSESSING α-ALCOXY-β-BROMETHYL GROUPS IN
BASIC SOLUTIONS**

R. A. KHACHATRIAN, A. M. TORGOMIAN, M. Zh. HOVAKIMIAN
and M. H. INJIKIAN

It has been shown that in aqueous basic solutions triphenyl- α -butoxy- β -bromethylphosphonium bromide cleave to form a mixture of benzene and butylvinilic ether, while the α -ethoxy compound produces only benzene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 1051 (1973).

СТЕРЕОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ
 2-МЕТИЛ-2-ЭТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. С. НОРВЯН, Л. О. АВЕТЯН и С. А. ВАРТАНЯН

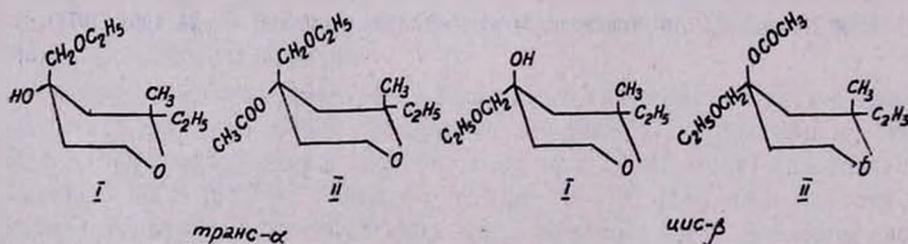
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1973

Изучена стереохимия 2-метил-2-этил-4-этоксиметил-, 2-метил-2-этил-4-этоксиметил-4-ацетоксн-, 2-метил-2-этил-4-формилтетрагидропиранов.

Библ. ссылок 2.

Ранее нами были синтезированы 2-метил-2-этил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-ол, 2-метил-2-этил-4-формил- и 2-метил-2-этил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропиран, которые могут существовать в виде двух изомеров [1,2]. В данной работе эти изомеры нами разделены и изучена их стереохимия. По данным ГЖХ, ТСХ ($R_{f1,2} = 0,87$; $R_{f1,2} = 0,5$, Al_2O_3 II степени активности), элементного и спектрального анализов выяснилось, что получены изомерные α - и β -спирты; предполагается, что они являются теоретически возможными эписмерами по C_1 . Ацетилирование α -спирта требует 2-часового нагревания с ацетилхлоридом, β -спирта—3-часового. Отсюда можно предположить, что у α -спирта гидроксильная группа экваториальна и он является *транс*-изомером по отношению к этильной и этоксиметильной группам, а β —*цис*-изомером с аксиальным гидроксилом.

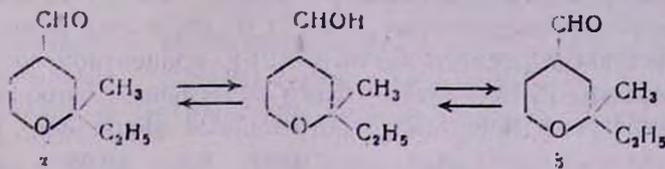


Те же α - и β -ацетаты были получены и действием ацетилхлорида на алкогольаты магния.

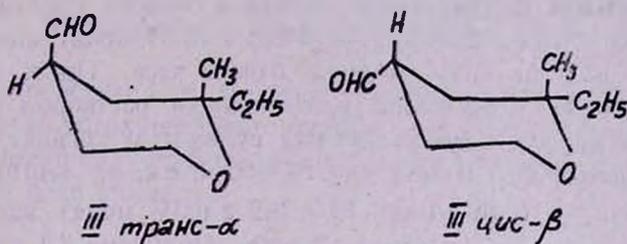
При нагревании с 15% спиртовым раствором гидроокиси калия при 70—80° α -ацетат в течение 20 мин. полностью гидролизуется в α -спирт, а β -ацетат в течение 90 мин.— в β -спирт.

Из *транс*- и *цис*- I (α и β) получены соответствующие альдегиды, являющиеся, по всей вероятности, *цис*- и *транс*-изомерами по отношению к этильным и формильным группам, находящимся у C₂ и C₄, причем из *транс*-I α получена смесь α - и β -альдегидов.

При нагревании III α в метанольном растворе 1% едкого кали в среде азота в течение 2 час. наблюдается переход с образованием смеси α - и β -альдегидов (40:60) по схеме



По-видимому, из альдегидов β -альдегид более устойчив, следовательно, он является *цис*-экваториальным изомером, α -альдегид же — *транс*-изомером.



Экспериментальная часть

2-Метил-2-этил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-олы (α, β). а) Из 12 г металлического магния, 0,2 г HgCl₂, 94,5 г (1 моля) этилхлорметилового эфира и 56,3 г (0,4 моля) 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-она по [1] получено 32,5 г (40,2%) смеси спиртов (I α, β) в соотношении 52:48 (по данным ГЖХ). Часть этой смеси разделена с помощью ТСХ. R_{f1 α} = 0,80, R_{f1 β} = 0,55 (из смеси ацетон—эфир, 2:1, Al₂O₃, II степени активности). α -2-Метил-2-этил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-ол, т. кип. 93—95°/5 мм, n_D²⁰ 1,4480, d₄²⁰ 0,9849, MR_D 54,87, выч. 55,61. Найдено %: С 65,56; Н 10,70. С₁₁H₂₂O₂. Вычислено %: С 65,34; Н 10,89. β -2-Метил-2-этил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-ол, т. кип. 112—114°/1 мм, n_D²⁰ 1,4570, d₄²⁰ 1,0037. MR_D 54,20. Найдено %: С 65,50; Н 11,10.

б) Смесь 2,2 г (0,01 моля) II α [2] и 7 мл 15% спиртового раствора едкого кали нагревалась 20 мин. при 78—80°. После отгонки спирта остаток нейтрализован 18% соляной кислотой, экстрагирован эфиром и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 0,9 г (45,0%) I α , т. кип. 93—94°/5 мм, n_D²⁰ 1,4460, d₄²⁰ 0,9842. В ИК спектрах найдены характерные частоты поглощения гидроксильной группы в области 3200—3600 см⁻¹.

в) Из 2,5 г (0,01 моля) IIβ и 7 мл 15% спиртового раствора едкого кали в вышеописанных условиях нагреванием в течение 90 мин. получено 1,5 г (75%) Iβ с т. кип. 112—114°/1 мм, n_D^{20} 1,4570; $R_{f, I\beta} = 0,55$.

2-Метил-2-этил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропираны (IIα, β). а) Из 3 г (0,125 г-ат) металлического магния, 0,2 г HgCl₂, 24 г (0,25 моля) этилхлорметилового эфира, 14,2 г (0,1 моля) 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-она и 9,9 г (0,125 моля) ацетилхлорида получено 19 г (74,5%) смеси ацетатов [2] в процентном соотношении 47:53 (по данным ГЖХ). Часть смеси разделена с помощью ТСХ: $R_{f, \alpha II} = 0,81$; $R_{f, \beta II} = 0,64$ (из смеси петролейный эфир:эфир, 2:1). IIα, т. кип. 94—95°/6 мм, n_D^{20} 1,4510, d_4^{20} 1,0390, MR_D 62,95, выч. 64,99. Найдено %: С 63,80; Н 9,60. C₁₃H₂₄O₄. Вычислено %: С 63,93; Н 9,83. IIβ, т. кип. 112—113°/3 мм; n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 1,0168. MR_D 65,82. Найдено %: С 64,15; Н 9,63. В ИК спектрах найдены характерные частоты поглощения карбонильной группы в области 1740 см⁻¹.

б) Смесь 4 г (0,02 моля) Iα и 3,2 г (0,04 моля) ацетилхлорида нагревалась на кипящей водяной бане 2 часа. После завершения реакции смесь нейтрализована разбавленным раствором поташа, экстрагирована эфиром и высушена над сульфатом магния. Перегонкой получено 2,9 г (59,2%) IIα с т. кип. 94—95°/5 мм, n_D^{20} 1,4510, d_4^{20} 1,0390.

г) Смесь 4 г (0,02 моля) Iβ и 3,2 г (0,04 моля) ацетилхлорида нагревалась в тех же условиях 3 часа. Получено 3,1 г (64,8%) IIβ, т. кип. 117—119°/2 мм, n_D^{20} 1,4610, d_4^{20} 1,0165.

2-Метил-2-этилтетрагидропиран-4-альдегиды (IIIα, β) получены из соответствующих спиртов (Iα, β) по [1].

а) Из 10,1 г (0,05 моля) Iα, 30 мл 85% муравьиной кислоты и 30 мл 0,25 н серной кислоты получена смесь альдегидов IIIα, β. Часть этой смеси разделена с помощью ТСХ. $R_{f, \alpha III} = 0,89$, $R_{f, \beta III} = 0,70$ (из смеси ацетон—гексан, 1:3). IIIα, т. кип. 71—73°/3 мм, n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 0,9864, MR_D 42,62, выч. 43,21. Найдено %: С 69,40; Н 10,56. C₉H₁₆O₂. Вычислено %: С 69,20; Н 10,25. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 79—80° (из спирта). Найдено %: N 16,39. C₁₃H₂₀N₄O₅. Вычислено %: N 16,66. IIIβ, т. кип. 117—120°/2 мм, n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 1,0140. Найдено %: С 69,49; Н 10,31. В ИК спектре найдены полосы поглощения в областях $\nu_{C=O}$ 1720 и ν_{CNO} 2720 см⁻¹. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 130—131°. Найдено %: N 16,60.

б) Из Iβ с теми же количествами реагентов в тех же условиях получается лишь один β-2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-альдегид, т. кип. 120—122°/3 мм, n_D^{20} 1,4610.

г) Смесь 4,7 г (0,03 моля) IIIα и 25 мл 1% метанольного раствора едкого кали нагревалась в токе азота 2 часа при 40°. После отгонки метанола остаток экстрагирован эфиром и высушен над сульфатом магния.

Перегонкой получено 3,6 г (76,6%) смеси III α и β в процентном соотношении 40:60.

4-ՏԻՂԱԿԱԼՎԱԾ 2-ՄԵԹԻԼ-2-ԷԹԻԼՏԵՏՐԱԶԻԿՐՈՊԻՐԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍՏԵՐԵՈՔԻՄԻԱ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Լ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-հիդրօքսի-4-էթօքսիմեթիլտետրահիդրօպիրանների, 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-էթօքսիմեթիլ-4-ացետօքսիտետրահիդրօպիրանների և 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրօպիրանների ստեռեոքիմիան:

THE STEREOCHEMISTRY OF SOME 4-SUBSTITUTED 2-METHYL-2-ETHYLTETRAHYDROPYRANE DERIVATIVES

A. S. NORAVIAN, L. H. AVETIAN and S. H. VARTANIAN

The stereochemistry of previously synthesized 2-methyl-2-ethyl-4-ethoxymethyl-4-hydroxytetrahydropyrans 2-methyl-2-ethyl-4-ethoxymethyl-4-acetyltetrahydropyrans and 2-methyl-2-ethyl-4-formyltetrahydropyrans has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, Л. О. Аветян, В. Н. Жамагорцян, А. П. Мкртчян. Арм. хим. ж., 24, 503 (1971).
2. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, Л. О. Аветян, А. П. Мкртчян, Арм. хим. ж., 25, 431 (1972).

СИНТЕЗ И КОНФОРМАЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В РЯДУ 2,2-ДИМЕТИЛ-4-АМИНОТЕТРАГИДРОПИРАН-4-КАРБО- НОВОЙ КИСЛОТЫ

А. О. ТОСУНЯН, В. Н. МАДАКЯН, М. Р. БАГДАСАРЯН и
 С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 22 II 1974

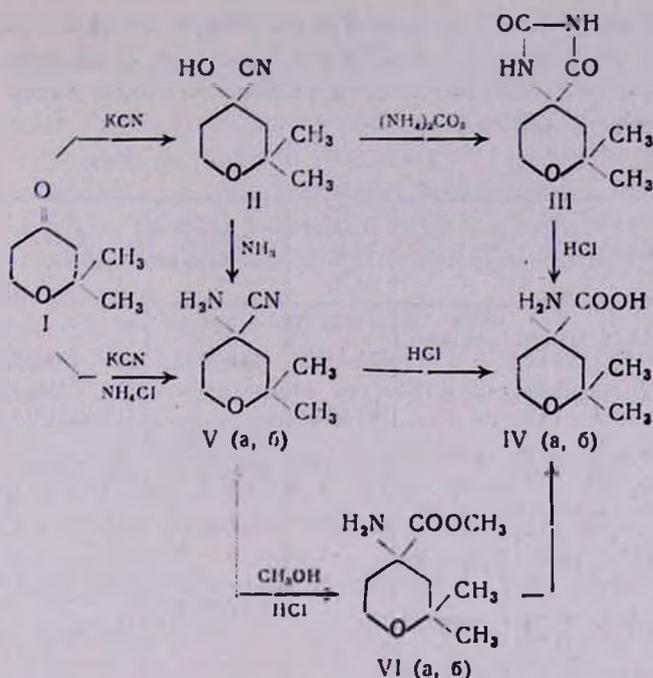
Взаимодействием 2,2-диметил-4-цианотетрагидропиранола-4 (II) с карбонатом аммония получен 2,2-диметил-4-спирогидаптоино-5-тетрагидропиран (III), гидролизом последнего—2,2-диметил-4-аминотетрагидропиран-4-карбоновая кислота (IV). Соединение IV получено также гидролизом 2,2-диметил-4-амино-4-цианотетрагидропирана (V). Установлено, что аминонитрил IX, метиловый эфир α -аминокислоты X и α -аминокислота XI, синтезированные из 2,2-диметил-4-хлор-4-цианотетрагидропирана (VII), являются индивидуальными конформерами с аминогруппой в экваториальном положении. IX, X, XI идентичны конформерам Vб, VIб и IVб, разделенным методом ТСХ.

Табл. 1. библи. ссылок 4.

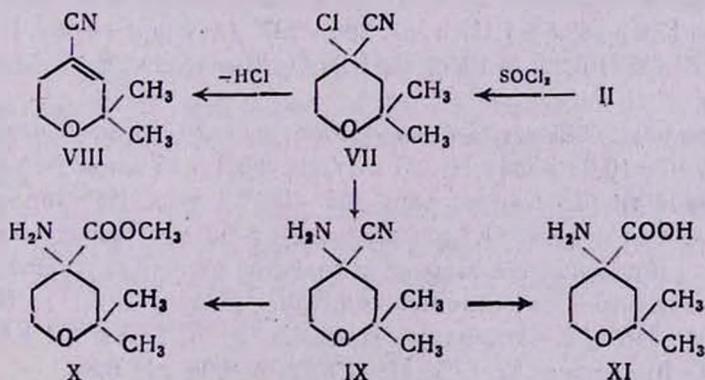
Ранее нами была синтезирована α -аминокислота пиперидинового ряда, изучены конфигурации геометрических изомеров как самой α -аминокислоты, так и промежуточных продуктов при ее синтезе [1,2].

В настоящей статье описываются синтез и конформационное исследование 2,2-диметил-4-аминотетрагидропиран-4-карбоновой кислоты и промежуточных соединений.

Синтез α -аминокислоты тетрагидропиранового ряда осуществлен методом Штреккера-Зелинского исходя из 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I) [3]. I с цианистым калием образует соответствующий оксинитрил II [4], дающий при кипячении с водным раствором карбоната аммония 2,2-диметил-4-спирогидаптоино-5-тетрагидропиран (III), кислотным, а также щелочным гидролизом которого получена α -аминокислота IV. 2,2-Диметил-4-аминотетрагидропиран-4-карбоновая кислота (IV) получена также гидролизом 2,2-диметил-4-амино-4-цианотетрагидропирана (V), полученного по методу Зелинского-Стадникова. Алкоголизом аминонитрила V синтезировали метиловый эфир 2,2-диметил-4-аминотетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (VI). Гидролизом VI осуществлен переход к IV по схеме



С помощью ТСХ из V и VI выделены соответственно два конформера Va, Vб и VIa, VIб, кроме того, показано, что IV также состоит из двух конформеров IVa, IVб. Для определения конфигурации этих конформеров мы обратились к химической корреляции. Так, взаимодействием II с хлористым тиоилом получен 2,2-диметил-4-хлор-4-цианотетрагидропиран (VII). При этом выделен также продукт дегидрохлорирования — 2,2-диметил-4-циано-3,4-дигидропиран (VIII), образующийся в результате трансдиаксиального отщепления. Следовательно, в хлорцианиде VII атом хлора находится в экваториальном положении. Взаимодействием VII с уротропином синтезирован аминокнитрил IX, алкоголизмом последнего получен метиловый эфир α -аминокислоты X, а гидролизом IX в соляной кислоте — α -аминокислота XI, в которых NH_2 группы находятся в экваториальном положении. Индивидуальность VII—XI проверена методом ТСХ.



Установлено, что R_f , физические константы и т. пл. пикратов IX и X полностью совпадают с данными для V6 и VI6, соответственно; R_f I и IV6 также совпадают. Результаты ТСХ и константы выделенных конформеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	R_f	Система растворителей	Пикрат т. пл., °С	Т. пл. пробы смешения, °С	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
Va	0,41	Al ₂ O ₃ (петрол. эфир—эфир, 1:2)	152—153	144—145	122—124/6,5	1,4635	—
V6	0,83	Al ₂ O ₃ (петрол. эфир—эфир, 1:2)	148—149	с V6 не дала депрессии	119—121/6,5	1,4610	—
IX	0,83	Al ₂ O ₃ (петрол. эфир—эфир, 1:2)	148—149		124—126/8	1,4610	0,9925
VIa	0,52	Al ₂ O ₃ (петрол. эфир—эфир, 1:2)	127—128	117—119	71—73/5,5	1,4555	—
VI6	0,69	Al ₂ O ₃ (петрол. эфир—эфир, 1:2)	123—124	с VI6 не дала депрессии	68—70/5,5	1,4525	—
X	0,69	Al ₂ O ₃ (петрол. эфир—эфир, 1:2)	123—124		72—74/6	1,4525	1,0333
IVa	0,59	силикагель—гипс (бутанол: 3% аммиак, 35:15)	—	—	—	—	—
IV6	0,73	силикагель—гипс (бутанол: 3% аммиак, 35:15)	—	—	—	—	—
XI	0,73	силикагель—гипс (бутанол: 3% аммиак, 35:15)	—	—	—	—	—

Экспериментальная часть

2,2-Диметилтетрагидропиран-4-ол (I) [3] и 2,2-диметил-4-цианотетрагидропиранол-4 (II) [4] синтезированы известным способом.

2,2-Диметил-4-спирогидантоино-5-тетрагидропиран (III). Смесь 15,5 г (0,1 моля) II, 19,2 г (0,2 моля) карбоната аммония в 80 мл воды перемешивалась 5 час. при 80—90°. Выпавшие кристаллы отфильтрованы, водный слой выпарен досуха, полученные кристаллы объединены, промыты небольшим количеством воды и эфира, высушены в вакуум-эксикаторе. Получено 17,6 г (88,8%) III, т. пл. 226—227° (из спирт—вода, 1:1). Найдено %: С 54,18; Н 6,92; N 13,92. C₉H₁₄N₂O₃. Вычислено %: С 54,53; Н 7,11; N 14,13.

Гидролиз 2,2-диметил-4-спирогидантоино-5-тетрагидропирана (III). А. Смесь 10 г (0,05 моля) III, 25 мл конц. HCl и 15 мл воды нагревалась в запаянной трубке Кариуса при 185—190° 3 часа. Раствор отфильтрован и выпарен досуха. Осадок растворен в 50 мл горячего этанола и к раствору добавлено эквимольное количество пиридина. Образовавшийся осадок отфильтрован и промыт спиртом. Получено 5,1 г (58,5%) IV, т. пл. 246—248° (из этанола). Найдено %: С 55,84; Н 8,63; N 8,39. C₈H₁₅NO₃. Вычислено %: С 55,47; Н 8,72; N 8,08. pH 5,8.

Б. Смесь 7 г (0,035 моля) III и 50 мл 15% водного раствора едкого натра нагревалась 12 час. при 110—115°. Смесь выпарена досуха, остаток подкислен соляной кислотой и растворен в сухом этаноле. Выпавшие после удаления 1/3 этанола белые кристаллы отфильтрованы и снова растворены в этаноле, для полной нейтрализации добавлен пиридин. Образовавшиеся кристаллы отфильтрованы и высушены в вакуум-эксикаторе. Получено 3,1 г (50,8%) α -аминокислоты IV, т. пл. 246—248°. Проба смешения с IV, полученной в предыдущем опыте, не дает депрессии температуры плавления.

2,2-Диметил-4-амино-4-цианотетрагидропиран (V). А. К раствору 25,6 г (0,2 моля) I и 10,6 г (0,2 моля) хлористого аммония в 40 мл метанола прикапано 13 г (0,2 моля) цианистого калия, растворенного в 20 мл воды. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 суток. После удаления метанола остаток подкислен соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Водный слой насыщен поташом, образовавшийся маслянистый слой экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 10,4 г (33,7%) аминонитрила V, т. кип. 120—23°/7 мм, n_D^{20} 1,4620, d_4^{20} 0,9991. M_{RD} 42,43, выч. 41,83. Найдено %: С 62,17; Н 9,06; N 18,10. $C_8H_{14}N_2O$. Вычислено %: С 62,31; Н 9,15; N 18,16. Т. пл. шикрата 144—145° (из этанола).

Б. Смесь 7 г (0,045 моля) II, 5 г сульфата магния в 40 мл метанола нагревалась при 60° в токе газообразного аммиака 4 часа. Обработкой, аналогичной предыдущей, получено 2,5 г (36,2%) V, т. кип. 123—126°/8 мм, n_D^{20} 1,4620. Т. пл. шикрата 144—145° (из этанола). Проба смешения шикратов, полученных обоими методами, не дает депрессии т. плавления.

Гидролиз 2,2-диметил-4-амино-4-цианотетрагидропирана (V). В стеклянную ампулу помещено 4 г (0,025 моля) аминонитрила V и 15 мл конц. HCl. Гидролиз и обработка проведены вышеописанным способом. Получено 1,9 г (43,2%) IV, т. пл. 246—248° (из этанола). Проба смешения с α -аминокислотой IV, полученной гидролизом гидантоина, не дала депрессии т. плавления.

Взаимодействие хлористого тионила с оксинитрилом II. Смесь 10 г (0,06 моля) II и 11 г (0,09 моля) хлористого тионила в 50 мл сухого бензола нагревалась при 70—75° 4,5 часа. После удаления растворителя получено:

а) 1,2 г (13,6%) VII, т. кип. 63—65°/3,5 мм, n_D^{20} 1,4625, d_4^{20} 0,9846, M_{RD} 38,44, выч. 37,94. Найдено %: С 70,46; Н 8,00; N 10,73. $C_8H_{11}NO$. Вычислено %: С 70,04; Н 8,08; N 10,21. $R_f=0,68$ (Al_2O_3 : петр. эфир—эфир, 1:2).

б) 3,6 г (32,4%) VII, т. кип. 82—85°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4690, d_4^{20} 1,1117, M_{RD} 43,47, выч. 43,27. Найдено %: С 55,60; Н 7,24; N 8,13; Cl 20,30, $C_9H_{12}NOCl$. Вычислено %: С 55,33; Н 6,96; N 8,06; Cl 20,41. $R_f=0,93$ (Al_2O_3 : петр. эфир—эфир, 1:2).

Взаимодействие уротропина с хлорцианидом VII. К 8 г (0,05 моля) уротропина в 80 мл горячего 95% спирта медленно добавлено 8,6 г (0,05 моля) йодистого натрия, затем 10 г (0,05 моля) хлорцианида VII. После окончания выделения осадка смесь насыщена газообразным хлористым водородом, выпавший хлористый аммоний отфильтрован. От фильтрата отогнан спирт, к остатку добавлено избыточное количество щелочи. Выделившийся амин отогнан. Получено 6,1 г (68,5%) аминокцианида IX, т. кип. 124—126°/8 мм, n_D^{20} 1,4610, d_4^{20} 0,9925, M_{RD} 42,64, выч. 41,83. Т. пл. пикрата 148—149° (из этанола).

Метиловый эфир 2,2-диметил-4-аминотетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (VI). Через 15,4 г (0,1 моля) аминокцианида V в 50 мл сухого метанола пропущен ток хлористого водорода до поглощения 18 г. Через 2 суток смесь нагрета 3 часа при 60°. Удалением метанола, подщелочением конц. раствором едкого натра и экстрагированием эфиром получено 10,6 г (56,1%) VI, т. кип. 76—79°/7 мм, n_D^{20} 1,4546, d_4^{20} 1,0346. M_{RD} 49,06, выч. 48,28. Найдено %: С 57,43; Н 9,38; N 7,51. $C_9H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 57,73; Н 9,15; N 7,48. Т. пл. пикрата 118—119° (из этанола).

Омыление метилового эфира α -аминокислоты (VI). Смесь 4 г (0,02 моля) VI и 20 мл 18% соляной кислоты нагревалась на кипящей водяной бане 12 час. Затем смесь выпарена досуха, осадок растворен в горячем этаноле, к раствору добавлен пиридин. Образовавшийся осадок отфильтрован и промыт спиртом. Получено 1,9 г (51,3%) α -аминокислоты IV, т. пл. 246—248° (из этанола). Проба смешения с образцом, полученным другими методами, не дала депрессии т. плавления.

2,2-ԳԻՄԵԹԻԼ-4-ԱՄԻՆԱՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-4-ԿԱՐԲՈՆԱԹԻՎԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ՈՒ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ, Վ. Ն. ՄԱԴԱԿՅԱՆ, Մ. Ռ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԿԱՆՅԱՆ

2,2-Գիմեթիլ-4-ցիան-4-տետրահիդրոպիրանոլը (II) փոխազդելով ամոնիումի կարբոնատի հետ սինթեզված է 2,2-գիմեթիլ-4-սպիրոհիդանտոին-5-տետրահիդրոպիրան (III), որի հիդրոլիզից ստացված է 2,2-դիմեթիլ-4-ամինտետրահիդրոպիրան-4-կարբոնաթթու (IV): Վերջինս սինթեզված է նաև 2,2-գիմեթիլ-4-ամինա-4-ցիան-տետրահիդրոպիրանց (V) Հաստատված է, որ IX ամինանիտրոլը α -ամինաթթվի մեթիլ եսթերը X և α -ամինաթթուն XI, որոնք սինթեզված են 2,2-գիմեթիլ-4-բոր-4-ցիանտետրահիդրոպիրանից հանդիսանում են անհատ կոնֆորմերներ, ուր ամինա խումբը էկվատորյալ դիրքում է:

SYNTHESIS AND CONFORMATIONAL INVESTIGATION IN THE
SERIES OF 2,2-DIMETHYL-4-AMINOTETRAHYDROPIRAN-
-4-CARBONIC ACIDSH. H. TOSSUNIAN, V. N. MADAKIAN, M. R. BAGHDASSARIAN
and S. H. VARTANIAN

By the interaction of 2,2-dimethyltetrahydropyran-4-ol and ammonium carbonate the corresponding hydantoin is obtained. On the other hand 2,2-dimethyltetrahydropyran-4-on with potassium cyanate and ammonium chloride gives 2,2-dimethyl-4-amino-4-cyantetrahydropyran. Both compounds on hydrolysis produce 2,2-dimethyl-4-aminotetrahydropyran-4-carbonic acid.

The conformers of these compounds have been chromatographically separated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартоян, А. О. Тосунян, В. Н. Мадакян, Арм. хим. ж., 25, 163 (1972).
2. А. О. Тосунян, В. Н. Мадакян, Р. Г. Мирзоян, С. А. Вартоян, Арм. хим. ж., (в печати) (1974).
3. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Д. Н. Тархова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
4. С. А. Вартоян, Р. С. Гюли-Кевхян, Изв. АН Арм. ССР, 7, 45 (1954).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА
 ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛОКИСЛОТ

XXIX. НЕКОТОРЫЕ АМИНОЭФИРЫ 2-ОКСИ-6-МЕТОКСИ-, 2-ОКСИ-4-АЛКОКСИ-
 И 3-МЕТОКСИ-4-ОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

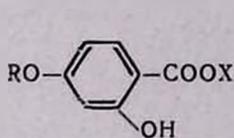
Э. А. МАРКАРЯН, Г. А. ХОРЕНЯН, Е. А. АРАКЕЛЯН, Э. С. МАРАШЯН
 и Р. А. АЛЕКСАНЫАН

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

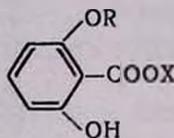
Поступило 22 XI 1973

Синтезирован ряд аминоэфиров оксисбензойных кислот. Рассмотрены ИК спектры.
 Табл. 1, библи. ссылок 9.

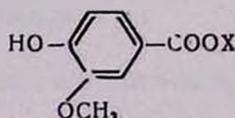
Фармакологические исследования ранее синтезированного ряда ами-
 ноэфиров 2-окси-4-метокси(и этокси)бензойных кислот [1] показали,
 что большая часть соединений обладает выраженным коронарорас-
 ширяющим действием. В продолжение этих исследований нами получены
 пропиловые и бутильные аналоги (Ie), а также аминоэфиры 2-окси (IIe)
 и 3-метокси-4-метоксибензойных кислот (IIIe)



I



II



III

- | | |
|--|---|
| X | R |
| а. Н | Н |
| б. CH ₃ | Н |
| в. CH ₃ | CH ₃ (II), C ₃ H ₇ , C ₄ H ₉ |
| г. Н | • • |
| д. Cl | • • |
| е. C _n H _{2n} A _m | • • |

- | |
|--|
| IIIа. X=Cl |
| б. X=C _n H _{2n} A _m |

Метиловые эфиры Iб, IIб после алкилирования омылялись до соот-
 ветствующих кислот Iг, IIг. Последние, а также ванилиновая кислота
 переводились в хлорангидриды Iд, IIд, IIIа, которые без выделения вво-
 дились в реакцию с двойным количеством аминок спирта, переходя в соот-
 ветствующие аминоэфиры Iе, IIе, IIIб. Выделяющийся в процессе реак-
 ции хлористый водород образует соль с избытком аминок спирта. Преиму-

шественное образование соли с аминоспиртом объясняется его большей основностью по сравнению с аминоэфиром.

В ИК спектре Ie наблюдается очень широкая полоса поглощения ($3050\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) фенольного гидроксила с максимумом около $3170\text{--}3180\text{ см}^{-1}$, карбонильная же группа обнаруживает широкое ($1650\text{--}1720\text{ см}^{-1}$), и интенсивное поглощение с максимумом при $1650\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ и небольшим плечом около 1710 см^{-1} , что характерно для салицилатов [6]. Аналогичные полосы у IIe с той лишь разницей, что четкого максимума для гидроксильной группы не наблюдается, а имеет место интенсивное поглощение с крутым спуском кривой до 2900 см^{-1} , полоса же карбонила, еще более широкая, несколько смещена в низкочастотную область. Это объясняется, очевидно, эффектом опоры, приводящим к усилению ассоциации [7]. Для IIIe имеются полосы при 3600 (ОН свободный), 3200 (широкая полоса, ОН ассоциированный) и 1700 , 1710 см^{-1} (C=O карбонильной).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле прибором UR-10.

Константы ионизации некоторых аминоэфиров и исходных аминоспиртов определены потенциометрическим титрованием [8].

2,4-Диоксибензойная кислота получена карбоксилированием резорцина по методу Кольбе. Выход $55\text{--}56\%$, т. пл. $216\text{--}217^\circ$ [3].

2,6-Диоксибензойная кислота синтезирована методом Дойля. Выход $30\text{--}36\%$, т. пл. $165\text{--}168^\circ$ [4].

Метилловые эфиры Iб, IIб синтезированы обычным способом в присутствии небольших количеств серной кислоты. Iб, выход $80\text{--}86\%$, т. пл. $111\text{--}112^\circ$ [9]. IIб, выход $30\text{--}36\%$, т. пл. $69\text{--}70^\circ$ [4].

Метилловый эфир 2-окси-6-метоксибензойной кислоты. Выход $18\text{--}20\%$, т. кип. $134\text{--}136^\circ/9\text{ мм}$ [4].

Метилловые эфиры 2-окси-4-пропоксибензойной кислоты и 2-окси-4-бутоксибензойной кислоты без выделения были превращены в соответствующие кислоты [5]. Iг. R=C₃H₇, т. пл. $151\text{--}152^\circ$, IIг. R=C₄H₉, т. пл. $135\text{--}136^\circ$, [4].

Аминоэфиры Ie, IIe, IIIe. Смесь 0,1 моля соответствующей кислоты, 50 мл абс. бензола и 14,3 г (0,12) моля хлористого тионила нагревалась на водяной бане 6 час. Растворитель отгонялся, затем трижды прибавлялось и отгонялось 40 мл абс. бензола для полного удаления избытка хлористого тионила. К раствору оставшегося хлорангидрида в 50 мл абс. бензола постепенно добавлялось 0,22 моля соответствующего аминоспирта. Смесь кипятилась на водяной бане 6 час., осадок отфильтровывался (гидрохлорид аминоспирта), от фильтрата отгонялся растворитель, остаток перегонялся в вакууме (табл.)

Аминоэфир фенолоксилов

Положение ОН	R	X	Выход, %	Т. кип., °C./мм.	n_D^{20}	d_4^{20}	А п а л л и з, %						Т. пл. гидро- хлорида
							С		Н		N		
							найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
4	3-OCH ₃	<chem>CCN1CCOCC1</chem>	60,3	89—91*			59,49	59,77	7,32	6,81	4,96	4,98	183—185
4	3-OCH ₃	<chem>CCN(C)CC</chem>	60,9	94—95*			64,37	64,02	8,70	8,24	4,46	4,98	170—172
4	3-OCH ₃	<chem>CCN(C)CC</chem>	58,1				65,45	65,06	8,17	8,53	4,71	4,74	120—122
4	3-OCH ₃	<chem>CC(C)CN(C)C</chem>	57,8	76—78*			66,02	65,99	8,34	8,79	4,76	4,53	139—141
2	6-OCH ₃	<chem>CCN1CCOCC1</chem>	56,6	85—87*			59,62	59,77	6,55	6,81	5,18	4,98	149—151
2	6-OCH ₃	<chem>CCN(C)CC</chem>	43,6	195—197/2	1,0684	1,5111	63,87	64,02	8,53	8,24	4,72	4,98	113—115
2	6-OCH ₃	<chem>CCN(C)CC</chem>	53,2	207—209/2			64,85	65,06	8,92	8,53	4,97	4,74	134—136
2	6-OCH ₃	<chem>CC(C)CN(C)C</chem>	51,3	216—218,2			65,76	65,99	8,93	8,79	4,72	4,53	146—148
2	4-OC ₃ H ₇	<chem>CCN(C)CC</chem>	56,6	190—192/1	1,0585	1,5229	65,39	65,06	8,80	8,53	5,01	4,74	130—131
2	4-OC ₃ H ₇	<chem>CCN(C)CC</chem>	57,0	185—187/1	1,0847	1,5242	64,32	64,05	8,31	9,22	4,63	4,98	149—150
2	4-OC ₃ H ₇	<chem>CCN(C)CC</chem>	56,8	172—174/1	1,0501	1,5178	65,68	65,88	9,60	8,80	5,01	4,53	139—140

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2	4-OC ₃ H ₇	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	58,4	204—206/1	1,0484	1,5156	66,99	66,84	8,83	9,04	4,13	4,33	82—83
2	4-OC ₃ H ₇	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	49,0	179—180/1	1,0429	1,5161	67,80	67,62	9,52	9,26	4,42	4,15	112—113
2	4-OC ₃ H ₇	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array}$	51,0	199—200/1			62,32	62,12	7,00	7,49	4,37	4,53	144—145
2	4-OC ₃ H ₇	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array}$	56,2	188—190/1	1,1264	1,5408	65,72	65,51	8,50	7,90	5,01	4,77	125—126
2	4-OC ₄ H ₉	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	51,0	194—196/1	1,0378	1,5051	65,73	65,93	8,55	8,80	4,39	4,53	155—156
2	4-OC ₄ H ₉	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	50,6	183—184/1	1,0217	1,4962	65,41	65,06	8,80	8,53	5,29	5,01	96—97
2	4-OC ₄ H ₉	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	53,3	187—189/1	1,0337	1,5032	66,88	66,84	9,10	9,04	4,51	4,33	99—100
2	4-OC ₄ H ₉	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	47,0	208—210/1	1,0167	1,5048	67,81	67,62	9,43	9,21	4,29	4,15	149—150
2	4-OC ₄ H ₉	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	53,1	201—203/1	1,0436	1,5186	68,51	68,34	9,30	9,46	4,13	3,98	*
2	4-OC ₄ H ₉	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array}$	52,3	215—217/1	1,1164	1,5371	63,51	63,14	7,91	7,79	4,43	4,33	133—134
2	4-OC ₄ H ₉	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array}$	60,8	241—243/1	1,0689	1,5322	67,41	67,26	8,71	8,47	4,59	4,36	179—180
2	4-OC ₄ H ₉	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array}$	62,0	205—207/1	1,0594	1,4880	65,97	66,42	7,87	8,20	4,85	4,56	134—135

* Т. плавления.

ՖԵՆՈԼԱԲՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXIX. 2-ՕՔՍԻ-6-ՄԵԹՕՔՍԻ-, 2-ՕՔՍԻ-4-ԱԿՕՔՍԻ- եվ 3-ՄԵԹՕՔՍԻ-4-ՕՔՍԻԲԵՆՉՈՑԱԿԱՆ
ԲՔՈՒՆԵՐԻ ՄԻ ՇԱՐՔ ԱՄԻՆԱԵՍՔԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Գ. Ա. ԽՈՐԵՆՅԱՆ, Յ. Ա. ԱՐԱԿԵԼՅԱՆ, Է. Ս. ՄԱՐԱՇՅԱՆ և
Ռ. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

2-Օքսի-4-ակօքսի-, 2-օքսի-6-մեթօքսի- և 3-մեթօքսի-4-օքսիբենզոյակալան թթուների քլորանհիդրիդների և ամինաակտիվների փոխազդամարսին թեզված են ֆենոլաթթուների β-հետերոցիկլիկ տեղակալված, դիալկիլ-ամինաէթանոլային, դիալկիլամինապրոպանոլային, α-մեթիլ-γ-դիմէթիլամինապրոպանոլային և α,β-դիմեթիլ-γ-դիէթիլամինապրոպանոլային էսթերներ և նրանց ջրալուծ աղեր:

PHENOLIC ACID DERIVATIVES

XXIX. SOME AMINOESTHERS OF 2-OXY-6-METHOXY-, 2-OXY-4-ALKOXY
AND 3-METHOXY-4-OXYBENZOIC ACIDS

E. A. MARKAR-AN, G. H. KHORENIAN, Y. A. ARAKELIAN,
E. S. MARASHIAN and R. A. ALEKSANIAN

By the interaction of acid chlorides with different β-aminoethanols and γ-aminopropanols a number of aminoesters of oxyalkoxybenzoic acids have been prepared with the purpose of studying their influence on the cardio-vascular system.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Ա. Մարկարյան, Գ. Ա. Խորենյան, Ե. Ա. Արակելյան, Արմ. քիմ. ժ., 24, 698 (1972).
2. Ա. Լ. Մյուժոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Ա. Խորենյան, Ր. Ա. Ալեքսանյան, Ն. Օ. Տեփանյան, ԻձՎ. ԱՆ Արմ. ՍՍՐ, ԽՈ, 18, 193 (1965).
3. Պրեպարատ. օրգ. քիմիա, ԴՄԻ, Մ., 1959, ժր. 330.
4. F. R. Doyle, K. Hardy, J. H. C. Naylor, M. I. Loyer, E. R. Stove, H. R. J. Waddington, J. Chem. Soc. 68, 2592 (1946).
5. C. M. Mc. Elvain, T. R. Carneoy, J. Am. Chem. Soc. 68, 2592 (1946).
6. Լ. Բելլամի, Նոյե ճաննե թո ԻԿ սպեկտրա ճոյնա ճոլեկուլ, ԻձՎ. «Միր», Մ., 1971, ժր. 282.
7. C. J. W. Brooks, G. Eglinton, J. F. Morman, J. Chem. Soc., 1961, 661.
8. Ր. Լինսթեձ, Դձ. Քլեյձձ, Մ. Վոլլի, Դձ. Վիլկինսոն, Սոյր. ճոլեկոյա ճոյնա թո օրգ. քիմիա, ԻԼ. Մ., 1959, ժր. 185.
9. R. Robinson, R. C. Shah, J. Chem. Soc., 1934, 1491.

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XLІ. СИНТЕЗ 2-(4-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-6-ХЛОР-8-ФЕНИЛПУРИНОВ

Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и А. А. АРОЯН

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

Поступило 22 XI 1973

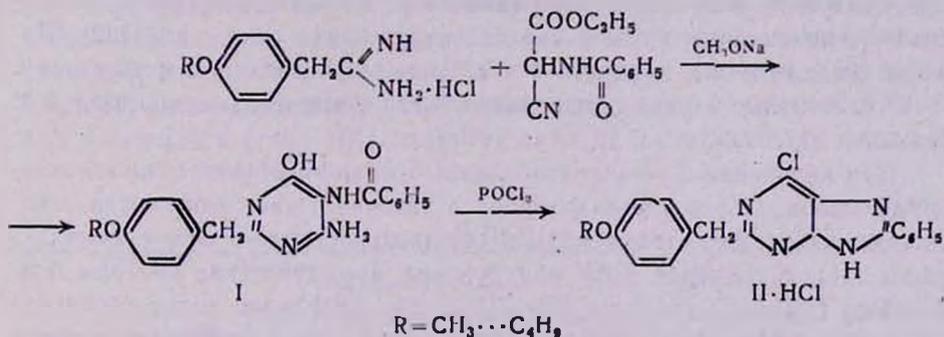
Синтезированы некоторые пириимидины и ряд 6-хлор-8-фенилпуринов, содержащих во втором положении 4-алкоксибензильные радикалы.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

С целью исследования ряда биологических свойств ранее [1] нами были синтезированы производные пурина и 8-метилпурина, содержащие в положении 2 *n*-алкоксибензильные радикалы.

В настоящей работе приводится синтез производных пурина и пириимидина с общими формулами I и II.

Синтез соединений I и II осуществлен по схеме



В литературе нет примера синтеза 5-бензоиламинопириимидинов непосредственной конденсацией мочевины, гуанидина или амидина с бензоиламиноцианацетатом [2]. Обычно такие соединения получают бензоилированием соответствующих 4,5-диаминопиримидинов [3].

С целью синтеза I нами исследована конденсация 4-алкоксибензил-ацетамидинов [4] с этиловым эфиром бензоиламиноциануксусной кислоты. Оказалось, что она успешно может быть осуществлена с использованьем метилата натрия. Этилат натрия не дал желаемых результатов.

Синтезированные I—светло-желтые кристаллические вещества, не растворимые в эфире, бензоле, спирте. Для очистки они переводились в натриевые соли, а затем осаждались уксусной кислотой (табл. 1).

Строение соединений I подтверждено данными ЯМР и масс-спектрометрии.

Ароматические протоны бензильного радикала (спиновая система A_2B_2) для всех соединений дают группу линий в области 6,8—7,2 м. д., напоминающей квартет АВ. Фенильное кольцо проявляется в области 7,4 м. д., сигналы групп: $\text{OH} - 6,2$, $-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\text{C}}- - 8,9$, $\text{NH}_2 - 7,9$ м. д.

Масс-спектры I сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 50 эв и температуре напуска $\sim 200^\circ$.

Пики молекулярных ионов обладают достаточной интенсивностью. Распад их протекает весьма селективно и приводит к образованию небольшого числа интенсивных пиков (105, 259, 135, 107 м/е).

В масс-спектрах I максимальный пик отвечает ионам с m/e 105, образующимся при простом разрыве $\text{N}-\text{C}$ -бензоильной связи с локализацией заряда на обоих осколках. Разрыв $\text{C}-\text{C}$ -пиримидилбензильной связи протекает слабо, о чем свидетельствует незначительная интенсивность пика алкоксибензильного иона. Пиримидиновое кольцо практически не распадается.

При циклизации I в условиях, описанных для 2-(4-алкоксибензил)-4-амино-5-ацетиламино-6-оксипиримидинов [1], как нами показано масс-спектрометрически, образуются два продукта.

В масс-спектре соединений II ($\text{R} = \text{CH}_3$) присутствуют два пика, мало отличающиеся по интенсивности. Масса одного пика соответствует молекулярному весу хлорпурина (пик с m/e 350, 352), а второго — по-видимому, молекулярному весу оксазолпиримидина (пик с m/e 332). Попытки выделить оба продукта в чистом виде оказались безуспешными.

Аналогичные случаи образования оксазолпиримидинов в подобных реакциях наблюдались и другими авторами [3].

При кипячении 2-(4-алкоксибензил)-4-амино-5-бензоиламино-6-оксипиримидинов с хлорокисью фосфора в течение 5 час. образуются с хорошими выходами гидрохлориды 2-(4-алкоксибензил)-6-хлор-8-фенилпуринов (II). В спектрах ЯМР обнаружены: ароматические протоны бензильного радикала (область 6,8—7,4 м. д.), фенильное кольцо (синглет 7,6 м. д.), NH группа в имидазольном цикле в виде уширенного горба (8,2 м. д.). Такой же горб имеется и в области 11,8 м. д., что соответствует сигналу $-\text{N}-\text{H}$ группы.

Гидрохлориды 2-(4-алкоксибензил)-6-хлор-8-фенилпуринов — белые кристаллические вещества, не растворимые в органических растворителях и воде (табл. 2).

Экспериментальная часть

ЯМР спектры сняты на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 Мгц. Спектры соединений I и II сняты в стандартных условиях (7%

растворы в диметилсульфоксиде). В качестве внешнего эталона использовался тетраметилсилан.

2-(4-Аллоксибензил)-4-амино-5-бензоиламино-6-оксипиридин (I).
Смесь 0,04 моля гидрохлорида 4-алкоксифенилацетамида, 9,28 г (0,04 моля) этилового эфира бензоиламиноциануксусной кислоты и метилата натрия, приготовленного из 2,76 г (0,12 г-ат) натрия и 100 мл абс. метанола, при перемешивании нагревалась на водяной бане 6—8 час. Затем добавлялись 100 мл воды и уксусная кислота до pH 5. Кристаллы отфильтровывались, промывались водой и сушились при 200° (табл. 1).

Таблица 1

I

R	Т. пл., °C	Выход, %	А н а л и з, %					
			C		H		N	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	305—306	42,6	65,25	65,13	5,22	5,18	15,72	15,99
C ₂ H ₅	297—298	44,6	66,02	65,92	5,38	5,53	15,23	15,38
C ₃ H ₇	306—307	46,2	66,50	66,65	5,75	5,85	14,73	14,81
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	291—292	57,5	66,47	66,65	5,60	5,85	14,75	14,81
C ₄ H ₉	307—308	45,5	67,27	67,34	6,50	6,16	14,47	14,27

Гидрохлориды 2-(4-алкоксибензил)-6-хлор-8-фенилпуринов (II).
Смесь 0,01 моля 2-(4-алкоксибензил)-4-амино-5-бензоиламино-6-оксипиридина и 100 мл свежелерегнанной хлорокиси фосфора кипятилась 5 час. После охлаждения кристаллы фильтровались, промывались ацетоном и сушились (табл. 2).

Таблица 2

II·HCl

R	Т. пл., °C	Выход, %	А н а л и з, %							
			C		H		N		Cl	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	223—224	80,3	58,82	59,08	4,01	4,17	14,32	14,51	18,15	18,36
C ₂ H ₅	213—214	74,8	59,63	59,86	4,35	4,52	13,72	13,96	17,42	17,67
C ₃ H ₇	216—217	67,6	60,42	60,73	4,64	4,85	13,21	13,49	16,94	17,07
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	215—216	69,8	60,49	60,73	4,69	4,85	13,28	13,49	16,99	17,07
C ₄ H ₉	221—222	67,7	61,32	61,54	5,01	5,16	12,92	13,05	16,32	16,51

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XLI. 2-(4-ԱԿՕՔՍԻՐԵՆՉԻԼ)-6-ՔԼՈՐ-8-ՖԵՆԻԼՊՈՒՐԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ռ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Կենսաբանական հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են մի շարք պիրիմիդիններ և 6-քլոր-8-ֆենիլպուրիններ, որոնք պարունակում են 2-րդ դիրքում 4-ակօքսիբենզիլ խմբեր:

PYRIMIDINE DERIVATIVES

XLI. SYNTHESIS OF 2-(4-ALKOXYBENZYL)-6-CHLOR-8-PHENYLPURINES

R. G. MELIK-OHANJANIAN, R. H. MIRZOYAN and H. A. HAROYAN

Some pyrimidines and 6-chlor-8-phenylpurines were obtained for the purpose of studying of their biological properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Arojan, P. G. Melik-Oghandjanian, *Арм. хим. ж.*, 24, 1006 (1971).
2. B. Ohta, *J. Pharm. Soc. Japan*, 68, 226 (1948); [*C. A.* 48, 4440 (1954)].
3. L. B. Ellison, E. Burgl, G. H. Hitchings, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5235 (1951).
4. A. A. Arojan, P. G. Melik-Oghandjanian, *Арм. хим. ж.*, 20, 314 (1967).

АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

IX. β-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ АМИНОКИСЛОТ
 И ПЕПТИДОВ

О. Л. МНДЖОЯН и С. А. КАЗАРЯН

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

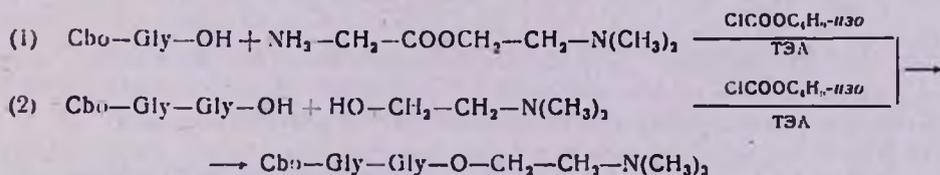
Поступило 22 II 1974

Осуществлен синтез β-диметиламиноэтиловых эфиров N-карбобензоксиглицил-α-аминокислот и дипептидов, содержащих остатки м- и л-аминобензойных кислот, а также дигидробромидов β-диметиламиноэтиловых эфиров тех же аминокислот и дипептидов.

Для использованных аминокислот и пептидов установлена возможность избирательного удаления N-карбобензоксигруппы в присутствии β-диметиламиноэтилового остатка. Табл. 3, библиографические ссылки 2.

В продолжение предыдущих исследований [1] в настоящем сообщении приведены данные синтеза β-диметиламиноэтиловых эфиров L-аланина, L-валина, L-лейцина, L-изолейцина, D-метионина, D-фенилаланина, глицилглицина, м- и л-аминобензоилглицинов с использованием метода смешанных ангидридов (метод А, табл. 1) и карбодиимидного метода (метод Б, табл. 2). Для защиты аминогрупп применялся карбобензоксисхлорид.

Синтез β-диметиламиноэтилового эфира N-карбобензоксиглицилглицина осуществлен взаимодействием N-карбобензоксиглицина с β-диметиламиноэтиловым эфиром глицина (1) и N-карбобензоксиглицилглицина с β-диметиламиноэтанолом (2)



Чистота и идентичность полученных двумя путями продуктов установлены ТСХ, ИКС и элементным анализом (табл. 1—3). В ИК спектрах, снятых в вазелиновом масле и хлороформе, наблюдаются поглощения в области карбонила сложноэфирной и амидной групп (1730, 1680 и 1540 см⁻¹), амидной NH группы (3280—3400 см⁻¹) и C-O-C сложноэфирной группы (1265 см⁻¹).

Удалением карбобензоксигруппы бромистым водородом в уксусной кислоте получены дигидробромиды β -диметиламиноэтиловых эфиров аминокислот и пептидов (табл. 3).

Экспериментальная часть

N-Карбобензокси-*n*-аминобензойная кислота. К раствору 13,7 г (0,1 моля) *n*-аминобензойной кислоты в 50 мл 4 *n* едкого натра (0,2 моля) при 10° и энергичном перемешивании десятью равными порциями в течение 30—40 мин. попеременно добавлено 30 мл 4 *n* едкого натра (0,12 моля) и 34,1 г (0,2 моля) карбобензоксихлорида. При необходимости для выдерживания pH 9—10 добавлялось еще 10 мл 4 *n* едкого натра. Реакционная смесь энергично перемешивалась еще 2 часа при комнатной температуре, затем экстрагировалась эфиром (3×50 мл) для удаления избытка карбобензоксихлорида. Водный слой при охлаждении осторожно подкислялся 4 *n* HCl, выпавшее вещество отфильтровывалось, высушивалось и перекристаллизовывалось из смеси этилацетата и петролейного эфира (1:1). Получено 18,3 г (67,7%) I (табл. 1).

Этим же методом с 69,9% выходом получен II (табл. 1).

Таблица 1

N-Карбобензоксаминокислоты, пептиды и их эфиры

Соединения	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f *	Анализ, %					
					C		H		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	<i>n</i> -Aba—OH	67,7	181—181	0,65	66,30	66,42	4,60	4,79	5,30	5,16
II	<i>m</i> -Aba—OH	69,9	210—211	0,72	66,55	66,42	4,60	4,79	5,40	5,16
III	<i>n</i> -Aba—Gly—OCH ₃	45,4	158—160	0,60**	63,45	63,15	5,40	5,26	8,30	8,21
IV	<i>m</i> -Aba—Gly—OCH ₃	50,3	165—107	0,35**	63,55	63,15	5,08	5,26	7,98	8,21
V	<i>n</i> -Aba—Gly—OH	54,3	152—153	0,78**	62,00	62,19	5,12	4,87	8,13	8,53
VI	<i>m</i> -Aba—Gly—OH	63,5	165—167	0,75**	62,25	62,19	5,64	4,87	8,45	8,53

* Во всех таблицах закрепленный слой — силикагель-гипс, проявитель — пары йода, растворитель — пропанол—вода, 7:3.

** Растворитель — *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5.

β -Диметиламиноэтиловый эфир *N*-карбобензоксиглицилглицина. А. К раствору 10,45 г (0,05 моля) *N*-карбобензоксиглицина и 5,05 г (0,05 моля) триэтиламина в 50 мл тетрагидрофурана прибавлено 6,82 г (0,05 моля) *изо*-бутилового эфира хлоругольной кислоты при—10°. Смесь перемешивалась при этой температуре 15—20 мин., после чего к ней при-капана смесь 15,4 г (0,05 моля) дигидробромида β -диметиламиноэтилового эфира глицина и 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина в 40 мл диметилформамида [1]. После 3—4 час. перемешивания при комнатной темпе-

ратуре растворитель отогнан, остаток растворен в 20 мл воды и подщелочен карбонатом калия до pH 9—10. Выделившееся маслообразное вещество экстрагировано этилацетатом (4×40 мл), высушено над сульфатом натрия. После отгонки растворителя получено 10,53 г (62,2%) XV (табл. 2).

Таблица 2

β-Диметиламиноэтиловые эфиры N-карбобензоксамино кислот и пептидов

Соединения	Ам	Выход, % метод А	R ₁	А н а л и з, %						Т. пл. гидро- хлорида, С	R _f
				С		Н		N			
				най- тено	вычис- лено	най- тено	вычис- лено	най- тено	вычис- лено		
VII	L-Ala	51,2	0,40	61,30	61,22	7,50	7,48	9,80	9,52	110—111	0,58
VIII	L-Leu	64,2	0,45	64,40	61,28	8,20	8,33	8,40	8,33	114—115	0,68
IX	L-Ile	58,2	0,44	64,35	64,28	8,45	8,33	8,21	8,33	125—126	0,70
X	L-Val	68,0	0,40	63,45	63,35	8,02	8,07	8,63	8,69	120—121	0,54
XI	D-Phe	72,0	0,45	67,83	68,10	7,31	7,02	7,13	7,56	масло	0,54
XII	D-Met	65,0	0,50	57,50	57,62	7,45	7,34	7,60	7,90	масло	0,70
XIII	<i>n</i> -Aba—Gly	58,6	0,42	63,40	63,15	6,50	6,26	10,35	10,52	масло	0,53
XIV	<i>m</i> -Aba—Gly	53,3	0,50	63,40	63,15	6,30	6,26	10,20	10,52	масло	0,45
XV	Gly—Gly	62,2*	0,63	56,84	56,97	6,40	6,82	12,60	12,46	масло	0,49

* Выход по методу Б 51,1%.

Этим же методом получено соединение XV из N-карбобензоксиглицилглицина [2] и β-диметиламиноэтанолу с 51,1% выходом, а также метиловый эфир N-карбобензоксип-аминобензоилглицина из N-карбобензоксип-аминобензойной кислоты и метилового эфира глицина. После отгонки растворителя остаток растворен в воде, экстрагирован этилацетатом, промыт 1 *n* соляной кислотой, 5% раствором углекислого натрия и водой. Высушиванием над сульфатом натрия, отгонкой этилацетата и перекристаллизацией остатка из смеси этилацетат-петролейный эфир (1:1) получено 15,5 г (45,4%) III (табл. 1) с т. пл. 158—160°.

Этим же методом с 50,3% выходом получен метиловый эфир N-карбобензоксип-аминобензоилглицина I (IV, табл. 1).

Б. Взаимодействием N-карбобензоксиглицилглицина [2] с β-диметиламиноэтанолом в присутствии дициклогексилкарбодимида получен β-диметиламиноэтиловый эфир N-карбобензоксиглицилглицина с 51,1% выходом (табл. 2) [1].

Получение β-диметиламиноэтиловых эфиров аминокислот и пептидов VII—XV проведено по [1].

N-Карбобензоксип-аминобензоилглицин. К раствору 3,42 г (0,01 моля) эфира N-карбобензоксип-аминобензоилглицина в 40 мл метанола при 0° добавлено 30 мл 1 *n* раствора едкого натра. Смесь перемешивал-

лась 5—6 час. при 20°. Метанол отогнан в вакууме, водный раствор промыт этилацетатом и при 0—5° подкислен 1 н раствором соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтрован. Переосаждением из воды получено 1,78 г (54,3%) V (табл. 1).

Этим же методом с 63,5% выходом из IV получен VI.

Таблица 3
Дигидробромиды аминокэфиров аминокислот и пептидов

Соединения	Ам	Выход, %	Т. пл., °С	R _f	Br, %	
					найдено	вычислено
XVI	H—L—Ala	61,1	132—133	0,65	49,50	49,68
XVII	H—L—Leu	53,6	масло	0,60	41,10	43,95
XVIII	H—L—ILu	55,7	масло	0,40	44,20	43,95
XIX	H—L—Val	57,6	масло	0,37	45,51	45,71
XX	H—D—Phe	61,6	масло	0,50	40,50	40,20
XXI	H—D—Met	60,5	масло	0,55	41,50	41,88
XXII	H—Gly—Gly	62,1	масло	0,42	43,50	43,84
XXIII	H— <i>n</i> -Aba—Gly	50,3	масло	0,53	37,20	37,47
XXIV	H—M—Aba—Gly	51,3	масло	0,48	37,10	37,47

Удаление *N*-карбобензоксильной группы. XVI—XXIV (табл. 3) получены по [1].

ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՊԵՊՏԻՆՆԵՐ

IX. ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՊԵՊՏԻՆՆԵՐԻ β -ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼԵՍԹԵՐՆԵՐ

Հ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ և Ս. Հ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ

Օգտվելով պեպտիդային կապ առաջացնելու խառն անհիդրիդային և կարբոզիմիդային եղանակներից, սինթեզված են ալիֆատիկ, արոմատիկ շարքի և ծծումբ պարունակող *N*-կարբոքսիլազգացված ամինաթթուների β -դիմեթիլամինաէթիլէսթերներ, ինչպես նաև պարա- և մեթա-ամինաբենզոյական թթուներ պարունակող պեպտիդների β -դիմեթիլամինաէթիլէսթերներ: Ստացված են նրանց հիդրոլորիդները և դեբրոմհիդրատները:

AMINOACIDS AND PEPTIDES

IX. β -DIMETHYLAMINOETHYL ESTERS OF AMINOACIDS AND PEPTIDES

H. L. MNJOYAN and S. H. KAZARIAN

The synthesis of β -dimethylaminoethyl esters of *N*-carbobenzoxy amino acids and dipeptides containing meta- and para-aminobenzoic acid

radicals, as well as of the dihydrobromides of β -dimethylaminoethyl esters of amino acids and peptides have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Л. Мнджоян, С. А. Казарян, Арм. хим. ж., 26, 395 (1973).
2. D. W. Clayton, J. A. Farrington, G. W. Kenner, I. M. Turner, J. Chem. Soc., 1957, 398.

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXXI. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ
 2-АМИНОМЕТИЛСТИРОЛОВ И ИХ ГИДРОХЛОРИДОВ

Г. М. ПОГОСЯН и А. Т. МКРТЧЯН

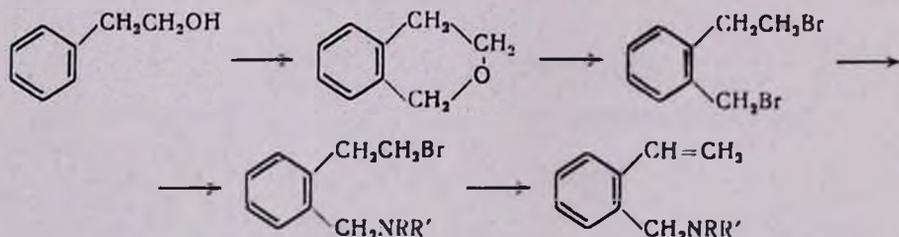
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 XII 1973

Изучена радикальная полимеризация ряда 2-аминометилстиролов в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) при 80°. Установлено, что увеличение длины алкильных заместителей у азота приводит к понижению как скорости полимеризации, так и температуры стеклования.

Рис. 2, табл. 4, библиографические ссылки 5.

В продолжение исследований по синтезу [1] и полимеризации 4-аминометилстиролов в настоящей работе изучены изомерные им 2-аминометилстиролы и их гидрохлориды. Синтез указанных мономеров осуществляется, исходя из β-фенилэтанола, по схеме:



Изохроман получался хлорметилированием β-фенилэтанола с последующей циклизацией образующегося при этом хлорметил-β-фенилэтилового эфира [2] и с помощью 40% раствора бромистого водорода в уксусной кислоте превращался в 2-β-бромэтилбензилбромид [3]. Аминирование последнего проводилось с помощью избытка диметил-, диэтил-, дибутиламинов, а также пиперидина и морфолина в растворе сухого бензола. Так как образующиеся β-бромэтил-2-аминометилбензолы весьма склонны к солеобразованию, они без очистки вводились в реакцию дегидробромирования под действием метанольного раствора едкого кали при 70°.

Строение полученных 2-аминометилстиролов подтверждено методом ИК спектроскопии, а некоторые физико-химические свойства их приведены в табл. 1.

Таблица 1

2-Аминометилстиролы

R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	А н а л и з						Гидрохлориды, т. пл., °С
						С		Н		N		
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	CH ₃	52,8	64—65/3	1,5381	0,9547	81,43	81,95	9,11	9,36	8,82	8,68	158—159
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	53,4	87—89/2	1,5237	0,9276	82,29	82,47	10,18	10,11	7,60	7,39	156—158
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	53,6	108—109/1,5	1,5078	0,9106	82,96	83,20	11,12	11,09	5,90	5,71	оксалат 98—99
(CH ₃) ₂		55,3	109—110/3	1,5482	0,9708	83,51	83,40	9,52	9,40	7,13	6,95	197—198
O(CH ₂) ₄		56,7	111—113/4	1,5495	1,0413	76,63	76,81	8,50	8,43	6,61	6,89	208—209

Полимеризация мономеров проводилась в массе при 80° в присутствии ДАК. В табл. 2 приведены результаты блочной полимеризации 2-аминометилстиролов и некоторые свойства полученных полимеров. Для оценки способности синтезированных мономеров к полимеризации исследована зависимость выхода полимера от продолжительности процесса при 80° в присутствии 0,5 мол. % ДАК. Как видно из рис. 1, в изученных условиях максимальная глубина полимеризации 2-диалкиламинометилстиролов, в зависимости от величины *n*-алкильной группы, составляет 8—51%, причем по скорости полимеризации мономеры образуют следующий ряд: N(CH₃)₂ > N(C₂H₅)₂ > N(C₄H₉)₂.

Таблица 2

Полимеризация 2-аминометилстиролов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80° в течение 15 час.

Мономер	Выход полимера, %	[η] полимера, дЛ/г	T _c полимера, °С
2-Диметиламинометилстирол	67,9	0,13	127
2-Диэтиламинометилстирол	57,2	0,10	124
2-Дибутиламинометилстирол	50,0	0,08	Каучуко-подобный
2-N-Пиперидилметилстирол	81,6	0,33	162
2-N-Морфолилметилстирол	75,5	0,54	183

Изучение термомеханических свойств полимеров показало (см. рис. 2 и табл. 2), что с увеличением длины углеводородного остатка температура стеклования (T_c) понижается. Наибольшее значение T_c имеет полимер 2-N-морфолилметилстирола. Аналогичное явление наблюдалось также при изучении термомеханических свойств полимеров 4-аминометилстиролов.

Полимеризация гидрохлоридов 2-аминометилстиролов проводилась в водном растворе в присутствии ДАК при 80°. Условия полимеризации

и некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 3. На примере гидрохлорида 2-N-морфолилметилстирола (табл. 4) показано, что увеличение концентрации мономера приводит к повышению скорости полимеризации.

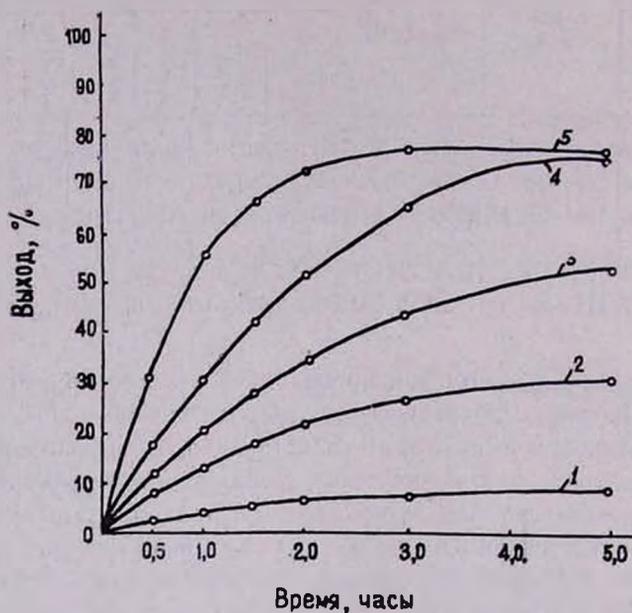


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации 2-аминометилстиролов от продолжительности реакции; в массе, инициатор — ДАК 0,5 мол. % (от мономера), температура — 80°. 1 — 2-Дибутиламинометилстирол, 2 — 2-диэтиламинометилстирол, 3 — 2-диметиламинометилстирол, 4 — 2-N-пиперидилметилстирол, 5 — 2-N-морфолилметилстирол.

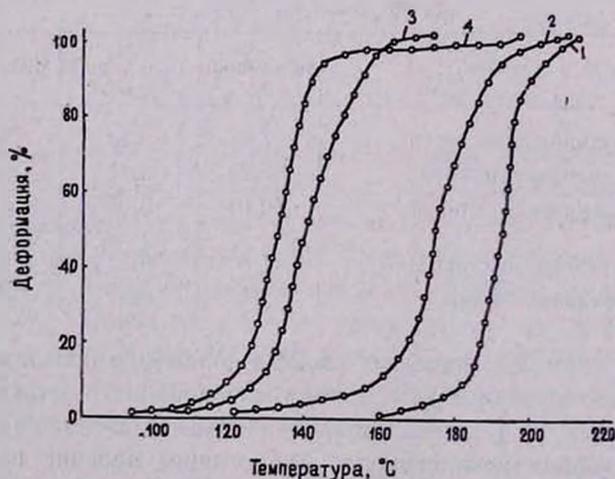


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 2-аминометилстиролов. 1 — 2-N-Морфолилметилстирол, 2 — 2-N-пиперидилметилстирол, 3 — 2-диметиламинометилстирол, 4 — 2-диэтиламинометилстирол.

С целью изучения влияния характера инициирования указанная соль полимеризовалась в присутствии 1 мол. % ДАК, персульфата калия или перекиси бензоила при 80° в 33% водном растворе 2,5 часа; при этом установлен следующий ряд иницирующей способности: ДАК > персульфат калия > ПБ.

Таблица 3

Полимеризация гидрохлоридов 2-аминометилстиролов в присутствии 1 мол. % (от мономера) ДАК в 33% водном растворе при 80° в течение 2,5 час

Мономер	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, дл./г	Т. разм. полимера, °С
2-Диметиламинометилстирол	46,5	0,11	290—310
2-Диэтиламинометилстирол	37,7	0,10	230—245
2-Дибутиламинометилстирол	19,3	0,06	200—215
2-N-Пиперидилметилстирол	71,4	0,12	225—240
2-N-Морфолилметилстирол	77,8	0,22	195—210

Таблица 4

Полимеризация гидрохлорида 2-N-морфолилметилстирола в различных концентрациях мономера в водном растворе в присутствии 1 мол. % ДАК при 80°

Концентрация мономера, %	Время реакции, часы	Выход полимера, %	Время реакции, часы	Выход полимера, %	Время реакции, часы	Выход полимера, %
10	0,5	12,4	2,5	50,0	2,5	19,5*
33	0,5	24,0	2,5	77,8	2,5	36,4*
50	0,5	31,0	2,5	86,5	2,5	49,5*

* В присутствии 0,5 мол. % ДАК.

Полимеры 2-аминометилстиролов представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и не растворимые в петролейном эфире и низших спиртах. Полимеры гидрохлоридов 2-аминометилстиролов растворяются в воде и спирте.

Экспериментальная часть

2-Аминометилстиролы. Смесь 27,8 г (0,1 моля) 2-β-бромэтилбензилбромид в 15 мл сухого бензола (толуола) и 0,1 моля соответствующего амина нагревалась с обратным холодильником при 60—70° 3—5 час. В случае диметил- и диэтиламино реакция проводилась в запаянной ампуле. Выпавший осадок гидробромид амина отфильтровывался, промывался сухим эфиром, растворялся в 100 мл метанола, содержащего 0,1 г гидрохинона, подщелачивался раствором 14 г (0,25 моля) едкого кали в 50 мл метанола и нагревался на водяной бане при 70° 3 часа. Метанол

отгонялся при работающей мешалке, остаток обрабатывался водой, тщательно экстрагировался эфиром, сушился сульфатом магния. После удаления растворителя продукт перегонялся в вакууме.

Физико-химические константы, выходы и данные элементного анализа полученных 2-аминометилстиролов и их гидрохлоридов приведены в табл. 1.

Полимеризация. Полимеризация мономеров проводилась в массе или в растворе ампульным методом [4]. Полимеры очищались 2-кратным осаждением из бензольных растворов метиловым спиртом, отфильтровывались и после повторного осаждения сушились при 54° в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса.

Температуры стеклования полученных полимеров определялись на приборе, сконструированном Цетлиным с сотр. [5], экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс (табл. 2, рис. 2). При определении T_g прилагаемая нагрузка была равной 0,34 кг/см².

Измерение характеристической вязкости проводилось в вискозиметре Оствальда при 20°, для растворов полимеров 2-аминометилстиролов— в толуоле, а для гидрохлоридов полимеров— в подкисленном водном растворе.

ՄՏԻՐՈՒՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXXI. ՄԻ ՔԱՆԻ 2-ԱՄԻՆՄԵԹԻԼՄՏԻՐՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԻԿՐՈՔԼՈՐԻՉՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Ա. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Մինիթեզվել և քնութագրվել է մի շարք 2-ամինամեթիլստիրոլներ և ուսումնասիրվել է նրանց ռադիկալային պոլիմերիզացիան ազոիզոպրոպիոնի և փինիտրիլի ներկայությամբ 80°-ում: Կինետիկական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ ազոտի մոտ ալկիլ տեղակալիչի մեծացումը բերում է րատացված մոնոմերների պոլիմերացման արագության նվազեցման:

Պոլիմերների ապակեցման ջերմաստիճանի որոշման նպատակով ուսումնասիրված է նրանց թերմոմեխանիկական հատկությունները և ցույց է տրված, որ նրանց պոլիմերների շարքում ածխաջրածնային մնացորդի շղթայի մեծացմամբ սուպակեցման ջերմաստիճանը նվազում է:

STYRENES DERIVATIVES

XXXI. SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF SOME 2-AMINOMETHYL STYRENES AND THEIR HYDROCHLORIDES

G. M. POGHOSSIAN and A. T. MKRTCHIAN

2-Aminomethylstyrenes have been synthesised and their polymerization in the presence of dinitrile azobutiric acid have been studied.

It showed the rate of polymerization decreases by increasing the length of alkyl substituents of nitrogen. The thermomechanical properties have been studied and it has been shown that the glass temperature of the polymers decreases as the length of hydrocarbon residue is increased.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, А. Т. Мкртчян, С. Г. Мицоян, Арм. хим. ж., 24, 451 (1971).
2. A. Rieche, E. Schmitz, Chem. Ber., 89, 1259 (1956).
3. F. Cologe, P. Boisdé, Bull. Soc. chim. France, 1956, 1337.
4. Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Э. В. Ванян, С. Г. Мицоян, Высокомолекулярное соединение, Б12, 142 (1970).
5. Б. Л. Цетлин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Завод. лаб., 22, 352 (1956).

ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ АМИНОВ СО СТИРОЛОМ

Э. А. ГРИГОРЯН, Р. Х. АПОЯН, Г. Г. СУКНАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

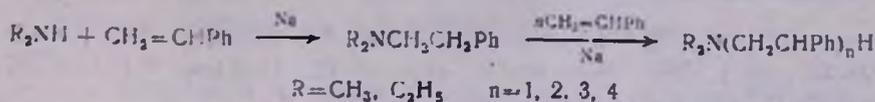
Поступило 24 XII 1973

Осуществлены теломеризация и ступенчатая теломеризация вторичных и третичных алифатических аминов со стиролом в присутствии натрия. Обнаружен факт дезаминирования при нагревании диалкил-β-фенилэтиламинов с натрием при 140—150°.

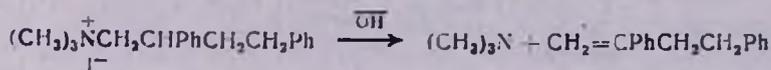
Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Намн было показано, что при взаимодействии диметиламина с изопреном в присутствии натрия в условиях, обеспечивающих большой избыток диена, наряду с основным продуктом реакции—1-диметиламино-3-метилбутеном-2 (70%), образуются продукты теломеризации—1-диметиламино-3,7-диметилдоктадиен-2,6 и 1-диметиламино-3,7,11-триметилдодекагриен-2,6,10, с выходами 5,4 и 0,8%, соответственно [1]. В недавно появившейся статье японские исследователи сообщили, что некоторые вторичные амины со стиролом в присутствии натрия в основном образуют аддукты, 1:1. При этом, в зависимости от строения амина, теломерные амины образуются с выходами 2—30% [2].

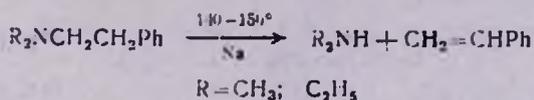
Анализ имеющихся литературных данных по азот- и углеродалкилированию различных классов соединений в присутствии щелочных металлов показывает, что реакции азоталкилирования олефинами и диенами протекают в мягких условиях с саморазогреванием в то время, как реакции углеродалкилирования алкилароматических соединений теми же ненасыщенными углеводородами осуществляются при высоких температурах. Исходя из этого, можно было предположить, что осуществление аминирования активированных олифинов в условиях, при которых алкилируются алкилароматические соединения, даст возможность получить теломерные амины с высокими выходами. С той же точки зрения можно было ожидать, что первоначальным аминированием олефинов при низких температурах и последующим углеродалкилированием полученных третичных аминов при высоких температурах будет осуществлена ступенчатая теломеризация. Для проверки нами изучено взаимодействие стирола с N,N-диметил (диэтил)-β-фенилэтиламинол при 110—140° и с диметил- и диэтиламинами при 20—110°. И действительно, как видно из табл. 1, в результате с хорошими выходами были получены ожидаемые теломерные амины:



Строение последних доказано на примере *N,N*-диметил(2,4-дифенилбутил)амин водно-щелочным расщеплением йодметилата, приведшим к триметиламину и 2,4-дифенилбутену-1 с выходами 60 и 51,2%, соответственно:



При осуществлении теломеризации *N,N*-диалкил-β-фенилэтиламинов при 140—150° наблюдается и образование соответствующих вторичных аминов (диметил- и диэтиламинов), свидетельствующее о протекании реакции дезаминирования:



Дезаминирование подтверждено нагреванием диметил-β-фенилэтиламина с натрием при 140—150° в течение 10 мин., приведшим к выделению диметиламина (80%) и стирола, в основном, в виде олигомера.

Интересно, что в случае *N,N*-диметил(2,4-дифенилбутил)амин дезаминирование не имеет места даже при 250°.

Экспериментальная часть

Общее описание. А. Теломеризация трегичных аминов со стиролом. Смесь 0,1—0,3 моля стирола, 0,1—0,4 моля *N,N*-диметил(диэтил)-β-фенилэтиламина, 0,2 г металлического натрия и 0,05 г иеозона «Д» нагревалась и перемешивалась при 125—160° 0,3—3 часа. При этом наблюдалась бурная экзотермическая реакция. Смесь декантировалась с натрия и перегонялась. Данные приведены в табл. 1 и 2.

Б. Теломеризация вторичных аминов со стиролом. Опыты проводились аналогично А с той разницей, что алкилирование диметил- и диэтиламинов (0,2—1,64 моля) стиролом (0,2—2,5 моля) сначала осуществлялось при 20—50°, затем в течение часа при 80—90° (табл. 1,2). Индивидуальность полученных продуктов доказана при помощи ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия «д/х» (проявитель—кристаллический йод, растворитель—эфир: бензол, 1:12).

Щелочное расщепление йодистого триметил-(2,4-дифенилбутил)аминия. Смесь 11,8 г (0,03 моля) аммониевой соли, 2,8 г (0,07 моля) едкого натрия в 9 мл воды и 25 мл этиленгликоля кипятилась 2 часа. В отгоне титрацией найдено 0,0178 моля (60%) триметиламина с т. пл. гидрохлорида 271°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. После охлаждения смесь экстрагирована эфиром.

Получено 3,2 г (51,2%) 2,4 дифенилбутена-1 с т. кип. 137—138°/2,5 мм, d_4^{20} 1,0032, n_D^{20} 1,5790. M_{RD} 68,89, выч. 68,42. Найдено %: С 91,51, Н 8,26. $C_{16}H_{16}$. Вычислено %: С 92,3, Н 7,7.

Таблица 1

Взаимодействие вторичных и третичных аминов со стиролом
в присутствии натрия

Исходный амин	Соотно- амина и стирола	Темп-ра реакции, °С	Время взаимо- действия, час	Выход $R_2N(CH_2CHPh)_nH$, %			
				n=1	n=2	n=3	n=4
$(CH_3)_2NH$	1:1,53	40—50 104—105	4 1	64,0	28,0	4,0	1,0
$(C_2H_5)_2NH$	1:1,5	60 100—105	0,5 3	20,0	17,7	8,6	—
"	1:1	67 100	0,5 3	72,6	6,0	—	—
"	1:1	67 110—120	0,5 1	—	20,0	5,4	—
$(CH_3)_2NCH_2CH_2Ph$	1:1	125—130	3	—	12,0	20,4	17,8
"	1:1	125—130	2	—	37,2	—	—
"	1:1	140	1	—	25,2	52,1	18,0
"	1:2	140	0,3	—	35,5	13,4	10,9
"	1:2	160	0,5	—	42,4	26,0	24,7
"	2:1	130	2,5	—	91,0	—	—
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Ph$	1:1	130—135	3	—	40,5	10,8	—

Таблица 2

Полученные теломеры R_2NR'

R	R'	Т. кип., °С/ мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %					
					найдено			вычислено		
					С	Н	N	С	Н	N
CH_3	$CH_2CHPh(CH_2)_2Ph$	154—156/1	0,9996	1,5560	85,47	9,40	5,87	85,40	9,09	5,51
CH_3	$(CH_2CHPh)_2CH_2CH_2Ph$	206—210/1	1,0295	1,5856	86,90	9,10	4,63	87,40	8,68	3,92
CH_3	$(CH_2CHPh)_2(CH_2)_2Ph$	265—268/1	—	1,5980	88,21	8,52	3,68	83,50	8,46	3,04
C_2H_5	$CH_2CHPh(CH_2)_2Ph$	164—166/2	0,9697	1,5368	85,62	9,54	4,74	85,40	9,60	4,98
C_2H_5	$(CH_2CHPh)_2(CH_2)_2Ph$	215—220/2	—	1,5710	87,34	9,27	3,78	87,27	9,09	3,63

По данным ИК спектрального анализа, вещество содержит сопряженную $C=C$ двойную связь и концевую винильную группу ($1619, 3082 \text{ см}^{-1}$).

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՏԵԼՈՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼՈՎ

Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ռ. Խ. ԱՓՈՑԱՆ, Գ. Գ. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Յույց է տրված, որ *N,N*-դիալկիլ- β -ֆենիլէթիլամինների փոխներգործությունը ստիրոլի հետ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ $100-140^\circ$ -ում բերում է տելոմերային ամինների առաջացման: Նման արդյունքներ ստացվում են նաև երկրորդային ամինների և ստիրոլի փոխներգործության ժամանակ, երբ ուսկցիան սկզբում իրականացվում է ցածր, իսկ հետո բարձր ջերմաստիճաններում: Հաստատվել է նաև, որ *N,N*-դիալկիլ- β -ֆենիլէթիլամինները $140-150^\circ$ -ում նատրիումի հետ տաքացնելիս տեղի ունի դեզամինացման ուսկցիա:

THE TELOMERISATION OF AMINES WITH STYRENE

E. A. GRIGORIAN, R. Kh. APOYAN, G. G. SUKIASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The telomerisation reaction of secondary and tertiary amines with styrene catalyzed by metallic sodium has been studied.

It has been shown that telomeric amines are formed by the interaction of *N,N*-dialkyl- β -phenylethylamines and styrene at $100-140^\circ$.

Similar results are also obtained during the interaction of secondary amines and styrene when the reaction begins at low temperatures and is completed at high temperatures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ջ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 161 (1965).
2. Թ. Asahara, М. Seno, S. Tanaka, N. Den, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2337 (1969).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.374

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРОМАТИЗАЦИЯ
 ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ
 СПИРТОВ

Л. А. АКОПЯН, ДЖ. И. ГЕЗАЛЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 XII 1973

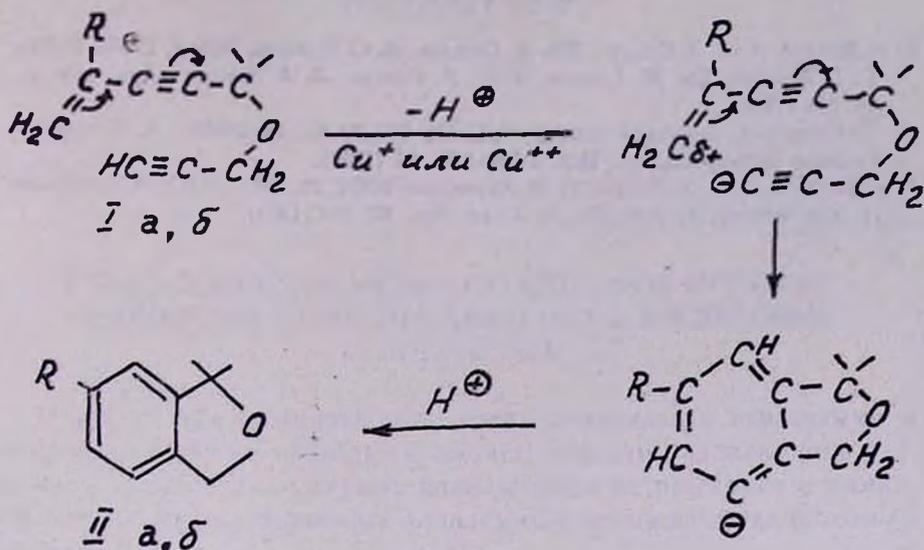
Показано, что аминные комплексы солей меди катализируют внутримолекулярную циклизацию пропаргильовых эфиров винилацетиленовых спиртов.

Библ. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что при термической обработке пропаргильовых эфиров винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов происходит внутримолекулярная циклизация типа диенового синтеза с образованием фталапов [1]. Известны отдельные случаи ускорения диенового синтеза под влиянием некоторых катализаторов [2].

В настоящей работе изучена возможность катализа циклизации пропаргильовых эфиров винилацетиленовых спиртов. Показано, что кислоты (уксусная, серная), амины (триэтиламин, пиридин) и соли ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$) не катализируют изучаемую нами реакцию. Ощутимые результаты были получены в случае применения в качестве катализаторов аминных комплексов солей меди. При проведении реакции в бензоле или водном растворе в присутствии каталитической системы, состоящей из триэтиламина и однохлористой или уксуснокислой меди, после небольшого индукционного периода начинается экзотермическая циклизация пропаргильовых эфиров винилацетиленовых спиртов, которая становится трудноконтролируемой. При постепенном добавлении пропаргильового эфира к предварительно нагретой до 50° каталитической системе можно избежать индукционного периода, и при этом процесс становится контролируемым до конца завершения реакции.

Роль катализатора заключается, по-видимому, в образовании, с одной стороны, этильного карбаниона [3], с другой— π -комплекса с тройной связью винилацетиленовой группировки.



В соответствии с этими представлениями циклизация замещенных пропаргиловых эфиров, не содержащих концевой ацетиленовой связи, а также аллиловых эфиров винилацетиленовых спиртов, не катализируется аминными комплексами солей меди.

Экспериментальная часть.

Каталитическая циклизация пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов. а) К предварительно нагретому до 55° раствору 0,8 г однохлористой меди в смеси 30 мл триэтиламина и 20 мл бензола добавлялся раствор 15,5 г пропаргилового эфира Ia в 20 мл бензола с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 60—65°. Через час после добавления всего количества Ia смесь разбавлялась эфиром, промывалась водой, затем разбавленной (1:1) соляной кислотой и сушилась над серноокислым магнием. Получено 10,2 г (65,8%) 1,1-диметилфталана (IIa) с т. кип. 76—77°/14 мм, n_D^{20} 1,5120 [1].

б) Опыт с 14,8 г пропаргилового эфира Ia проводился аналогично предыдущему в присутствии 1,5 г уксуснокислой меди. Получено 8,9 г (60,1%) IIa.

в) К предварительно нагретой до 50° каталитической системе, состоящей из раствора 15 г хлористого аммония и 5 г однохлористой меди в 40 мл воды, добавлялся раствор 14,8 г эфира Ia в 20 мл этанола с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 60°. Продукт экстрагировался эфиром и сушился над серноокислым магнием. Получено 11 г (74,3%) IIa.

г) Циклизация 16,2 г пропаргилового эфира Ib осуществлялась аналогично пункту а). Получено 12,4 г (745%) 1,1,3-триметилфталана (IIб) с т. кип. 57°/1 мм, n_D^{20} 1,5100 [1].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Дж. И. Гезальян, А. С. Погосян, ЖОрХ, 7, 846 (1971); С. Г. Мацюян, Дж. И. Гезальян, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 28, 215 (1973).
2. А. С. Онищенко, Дневной синтез, Изд. АН СССР, М., 74 (1963); А. Вассерман, Реакция Дильса-Альдера, Изд. «Мир», М., 83 (1968).
3. А. Л. Клебанский, И. В. Грачев, О. М. Кузнецова, ЖОХ, 27, 2977 (1957); F. Bohlmann, H. Schopowsky, E. Inhoffen, G. Grau, Ber., 97, 794 (1964).

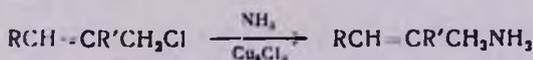
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.322.

ОДНОХЛОРИСТАЯ МЕДЬ—КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ
 ЗАМЕЩЕНИЯ ГАЛОГЕНА АМИНАМИ В АЛЛИЛЬНЫХ
 ГАЛОГЕНИДАХ

Известно, что взаимодействие аллилгалогенидов с первичными и вторичными аминами приводит к соответствующим аллиламинам [1]. Однако в аналогичных условиях аллилхлориды не реагируют с аммиаком, поэтому синтез первичных аллиламинов осуществляется обходным путем [2,3].

Нами впервые показана возможность использования однохлористой меди в качестве катализатора в реакции замещения галогена аллиламином в аллильных галогенидах. Так, действие водного аммиака на хлористые аллилы в присутствии указанного катализатора, при 20—30° в течение 10—15 мин. привело к аллиламину с хорошим выходом:



R и R' = H, алкил, галоген и т. д.

Следует отметить, что однохлористая медь может быть успешно применена и в реакциях аллилгалогенидов с первичными и вторичными аминами, т. к. она резко повышает выход продуктов реакции (до 90—95%).

Аллиламин. Из 76,5 г хлористого аллила и 750 мл 25% водного аммиака в присутствии 2 г однохлористой меди получено 21,9 г (38,5%) аллиламина, т. кип. 56—57°/680 мм; n_D^{20} 1,4194, d_4^{20} 0,761. Т. пл. пикрата 140,3° [2,3].

2-Метилаллиламин. Получен аналогично вышеописанному. Выход 36,4%, т. кип. 77° (680 мм), n_D^{20} 1,4308, d_4^{20} 0,7816 [4].

N-Аллилморфолин. Выход 90%, т. кип. 70/37 мм, n_D^{20} 1,4580, d_4^{20} 0,9260, т. пл. пикрата 143,9 [5].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. «Химия алкенов», под ред. С. Патая, ИЛ, М., 1969.
2. A. W. Hofman, G. Eschenbach, Ber., 1, 183 (1868); S. Cabritel, Ber., 30, 1124 (1897); Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., 1949, сб. 2, стр. 25.
3. M. Delepune, A. Clavier, Bull. Soc. Chim. France, 1897, 290; Bull. Soc. Chim. France, 1954, 647.

4. А. И. Агеев, А. И. Евриелев, Е. С. Роскин, ЖПХ 10, 2363 (1970).
5. K. Michel, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 3537.

Н. М. МОРЛЯН,
А. Г. МУРАДЯН,
Л. О. ЕСЯН,
Ш. О. БАДЯН

Еренанский завод химреактивов

Поступило 15 V 1974

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիւժիս

Ներսիսյան Լ. Ա., Մարգարիտ Լ. Յա., Կոզան Ա. Ն., Ֆլիդ Ռ. Մ. — Դիֆերենցիալ կալորիմետրիայի մեթոդով ֆորմալդեհիդի կատալիտիկ օքսիդացման հետազոտություն 3

Դրիգորյան Ս. Կ., Մխիթարյան Ռ. Պ., Մելրոնյան Լ. Գ. — Կուպրի-իտի կատալիտիկ ազդեցութունը կուժույի հիդրոպերօքսիդի հետ տրիէթանոլամիդի սեակցիայի կինետիկայի վրա շրային միջավայրում 10

Անօրգանական և անալիտիկ բիւժիս

Զրյան Գ. Ս., Վարդանյանց Ս. Ա., Անեմյան Օ. Յ., Անդրեասյան Զ. Ռ., Բաբայան Հ. Գ. — Մետաղական արծաթի կորզման հնարավորությունը թիոկարբամիդի թթվային լուծույթում օզոնի ազդեցության տակ I 16

Կարախանյան Ս. Ս., Սահարունյան Ս. Ա. — NaF-Na₂SiF₆ + H₂O համակարգում 23 և 40°-ում լուծելիության հետազոտում 20

Օրգանական բիւժիս

Միրարյան Ս. Մ., Դեզեյան ժ. Գ., Հասրարյան Լ. Վ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — 1,2,3,4-Տետրաբլորբուտադիենի վոտադեհությունը դիէթիլամիդի հետ: 2,3-Դիբլորբուտադիենի ստացման եղանակ 25

Վինոյան Ֆ. Ա., Մխիթարյան Գ. Ռ., Բաղանյան Շ. Հ. — Չհապեցած միացությունների սեակցիաներ: XXI. Դիմեթիլվինիլալկենիլկարբիտուլի սինթեզը և միջանի սեակցիաները 29

Խաչատրյան Ռ. Հ., Թորգոմյան Ա. Մ., Հովակիմյան Մ. ժ., Իճեխիյան Մ. Հ. — 2-Ալիլօքսի-3-բրոմէթիլ էուլմը պարունակող շրբորդային ֆոսֆոնիումային աղերի ճեղքման մասին 31

Նուրավյան Ա. Ս., Ավետյան Լ. Հ., Վարդանյան Ս. Հ. — 4-Տեղակալված 2-մեթիլ-2-էթիլտետրահիդրոպիրանի միջանի ածանցյալների ստեղծում 38

Թոսունյան Հ. Հ., Մաղակյան Վ. Ն., Բաղդասարյան Մ. Ռ., Վարդանյան Ս. Հ. — 2,2-Դիմեթիլ-4-ամինատետրահիդրոպիրան-4-կարբոնաթթվի սինթեզն ու կոնֆորմացիոն ուսումնասիրությունը 42

Մարգարյան Է. Ա., Խորենյան Գ. Հ., Առաքելյան Յ. Ա., Մարաշյան Է. Ս., Ալեքսանյան Ի. Ա. — Ֆենոլաթթուների ածանցյալներ: XXI. 2-Օքսի-6-մեթ-օքսի-, 2-օքսի-4-ալիլօքսի- և 3-մեթօքսի-4-օքսիբենզոյական թթուների միջարք ամինաէսթերների սինթեզ 48

Մելիք-Սեանջանյան Ռ. Գ., Միրզայան Ռ. Հ., Հարոյան Հ. Ա. — Պիրիմիդինի ածանցյալներ: XLI. 2-(4-Ալիլօքսիբենզիլ)-6-բլոր-8-ֆենիլպուրինների սինթեզ ՈՒՆՋՈՅԱՆ Հ. Լ., Ղազարյան Ս. Հ. — Ամինաթթուներ և պեպտիդներ: IX. Ամինաթթուների և պեպտիդների գիմեթիլամինաէթիլէսթերներ 57

Պողոսյան Գ. Մ., Մկրտչյան Ա. Տ. — Ստիրոլների ածանցյալներ: XXXI. Միջանի 2-ամինամեթիլստիրոլների և նրա հիդրոբլորիդների սինթեզ և պոլիմերացում 62

Գրիգորյան Է. Ա., Ավոյան Ռ. Խ., Սուքիասյան Գ. Գ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Ամինների տելոմերացումը ստիրոլով 68

Կտրն հազորգումներ

Հակոբյան Լ. Ա., Գյոզալյան Զ. Ի., Մացոյան Ս. Գ. — Վինիլացետիլենային ալկոհոլների պրոպագադիային էթերների կատալիտիկ ներմուկեկուլային արուստացում 72

Նամակներ խմբագրությանը

Մուլյան Ն. Մ., Մուրադյան Ա. Գ., Ստյան Լ. Օ., Բաղանյան Շ. Հ. — Պղնձի մոնոքլորիդը՝ որպես ալլիլհալոգենիդներում հալոգենը ամիններով տեղակալման սեակցիաների կատալիզատոր 75

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Нервисян Л. А., Мирголис Л. Я., Коган А. Н., Флиш Р. М.</i> — Исследования каталитического окисления формальдегида методом раздельного калориметрирования	3
<i>Григорян С. К., Мхитарян Р. П., Медкоян Л. Г.</i> — Каталитическое влияние купри-иона на кинетику реакции гидроперекиси кумола с триэтилоламинном в водном растворе	10

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Чтин Г. С., Варданян С. А., Аджемян О. А., Андреасян Д. Р., Бабабян Г. Г.</i> — I. О возможности извлечения металлического серебра в кислой раствор тиокарбаида под действием озона	16
<i>Караханян С. С., Сагаруник С. А.</i> — Исследование растворимости в системе $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ при 25 и 40°C	20

Органическая химия

<i>Миракян С. М., Гегелян Ж. Г., Асратян Л. В., Мартиросян Г. Т.</i> — О взаимодействии 1,2,3,4-тетрахлорбутана с диэтиламинном. Способ получения 2,3-дихлорбутандиена!	25
<i>Киноян Ф. С., Мхитарян Г. Р., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XXI. Синтез и некоторые реакции диметилвинилацетиленакарбинола	29
<i>Хачатрян Р. А., Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.</i> — О щелочном расщеплении четвертичных фосфониевых солей с α -алкокси- β -бромэтильной группой	34
<i>Нораян А. С., Аветян Л. О., Вартамян С. А.</i> — Стереохимия некоторых производных 4-замещенных 2-метил-2-этилтетрагидропиранов	38
<i>Тосунян А. О., Мадакян В. Н., Багдасарян М. Р., Вартамян С. А.</i> — Синтез и конформационное исследование в ряду 2,2-диметил-4-аминотетрагидропиран-4-карбоновой кислоты	42
<i>Маркарян Э. А., Хоренян Г. А., Аракелян Е. А., Марашян Э. С., Алексанян Р. А.</i> — Исследования в области синтеза производных фенолоскислот. XXIX. Некоторые амнозофиры 2-окси-6-метокси-, 2-окси-4-алкокси- и 3-метокси-4-оксибензойных кислот	48
<i>Мелик-Оганджаниян Р. Г., Мирзоян Р. Г., Ароян А. А.</i> — Производные пириимидина. XLI. Синтез 2-(4-алкоксибензил)-6-хлор-8-фенилпуринов	53
<i>Инджоян О. Л., Казарян С. А.</i> — Аммоноокислоты и пептиды. IX. β -Диметиламиноэтиловые эфиры аминокислот и пептидов	57
<i>Погосян Г. М., Мкртчян А. Т.</i> — Производные стирола. XXXI. Синтез и полимеризация некоторых 2-аминометилстиролов и их гидрохлоридов	62
<i>Григорян Э. А., Алоян Р. Х., Сукиасян Г. Г., Мартиросян Г. Т.</i> — Теломеризация аминов со стиролом	68

Краткие сообщения

<i>Акопян Л. А., Гезалян Дж. И., Мацоян С. Г.</i> — Каталитическая внутримолекулярная ароматизация пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов	72
---	----

Письма в редакцию

<i>Морляк Н. М., Мурадян А. Г., Есаян Л. О., Баданян Ш. О.</i> — Однохлористая медь—катализатор реакции замещения галогена аминами в алкыльных галогенидах	75
--	----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Nersessian L. A., Margolts L. Ya., Kogan A. N., Flid R. M.</i> — Study of Catalytic Oxidation Formaldehyde by Differential Calorimetric Method . . .	3
<i>Grigorian S. K., Mkhitarian R. P., Melkonian L. G.</i> — Cupric-Ion Catalyzed Reaction of Cumol Hydroperoxide with Triethanolamine in Aqueous Solutions	10

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Chilian G. S., Vardantants S. A., Ajemian O. A., Andreassian D. R., Babayan H. G.</i> — The Possibility of Extraction of Silver in Acidic Thiocarbamide Solutions Influenced by Ozone. I	16
<i>Karakhanian S. S., Saharunian S. A.</i> — Solubility Study in the System $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ at 25 and 40°C	20

Organic Chemistry

<i>Mirakian S. M., Gegelian Zh. G., Hasratian L. V., Martirosian G. T.</i> — The Interaction of 1,2,3,4-Tetrachlorobutanes with Diethylamine. The Preparation of 2,3-Dichlorobutadiene	25
<i>Kinoyan F. S., Mkhitarian G. R., Badanian Sh. H.</i> — Reaction of Unsaturated Compounds. XXI. The Synthesis and Some Reactions of Dimethylvinylallenylcarbinols	29
<i>Khuchatrian R. H., Torgomian A. M., Hovakimian M. Zh., Injikian M. H.</i> — Cleavage of Quaternary Phosphonium Compounds Possessing α -Alkoxy- β -bromomethyl Groups in Basic Solutions	34
<i>Noravian A. S., Avetian L. H., Vartanian S. H.</i> — The Stereochemistry of Some 4-Substituted 2-Methyl-2-Ethyltetrahydropyrene Derivatives . . .	38
<i>Tossuntan H. H., Madakian V. N., Baghdassarian M. R., Vartanian S. H.</i> — Synthesis and Conformational Investigation in the Series of 2,2-Dimethyl-4-amino-2,3,4,5-tetrahydropyran-4-carboxylic Acids	42
<i>Markarian E. A., Khorenian G. H., Arakellian Y. A., Marashian E. S., Aleksanian R. A.</i> — Phenolic Acid Derivatives. XXIX. Some Aminoesters of 2-Oxy-6-methoxy-, 2-Oxy-4-alkoxy and 3-Methoxy-4-oxybenzoic Acids	48
<i>Melik-Ohanjanian R. G., Mirzoyan R. H., Haroyan H. A.</i> — Pyrimidine Derivatives. XLI. Synthesis of 2-(4-Alkoxybenzyl)-6-chloro-8-phenylpurines	53
<i>Mnjoyan H. L., Kazartan S. H.</i> — Aminoacids and Peptides. IX. β -Dimethylaminoethyl Esters of Aminoacids and Peptides	57
<i>Poghosian G. M., Mkrtychian A. T.</i> — Styrene Derivatives. XXXI. Synthesis and Polymerization of Some 2-Aminomethyl Styrenes and Their Hydrochlorides	62
<i>Grigorian E. A., Apoyan R. Kh., Sukiasian G. G., Martirosian G. T.</i> — The Telomerisation of Amines with Styrene	68

Short Communications

<i>Hakopian L. A., Gezalian J. I., Matsoyan S. G.</i> — The Catalytic Intramolecular Aromatization of the Propargylic Ethers of Vinylacetylenic Alcohols	72
--	----

Letters to the Editor

<i>Morlian N. M., Muradian A. G., Yessayan L. O., Badanian Sh. H.</i> — Monochloride Copper—catalyzer of the Reaction of Substitution of Halogen by Amines in Allyl Halogenes	75
---	----