

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Կ Մ Ր Ա Չ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Չ Ի Ա

Հ. Գ. Բարայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Ս. Քառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. խմբագիր), Ց. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бадалян (зам. главного редактора),  
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (глав. редактор),  
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Мантяшян, Э. А. Маркарян,  
Г. Т. Мартиросян, Л. Г. Мелконян, В. А. Мнацаканян, В. М. Тараян,  
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), Г. А. Чухаджян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутьян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 5547.391.31261

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
 В МАССЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ  
 БЕНЗОИЛА—АМИНОСПИРТ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Ж. А. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 IV 1974

Изучено влияние этилдиэтанол-(ЭДЭолА) и диэтилэтанол-(ДЭАЭол) аминов на кинетику полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии перекиси бензоила (ПБ).

Установлено, что  $W_{\text{пол}} = K [\text{ПБ}]_0^2 [\text{А}]_0^2 [\text{М}]^m + W_{\text{пол}}(\lambda=0)$ . Энергия активации полимеризации в отсутствие аминоспиртов 21,6, в присутствии ЭДЭолА — 12,1 и ДЭАЭол — 11,6 ккал/моль.

Определены константы иницирования и передачи цепи этими аминоспиртами, а также эффективность иницирования в присутствии ЭДЭолА и ДЭАЭол (соответственно 1 и 0,6%).

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 9.

На примере полимеризации винилацетата ранее было установлено, что аминоспирты влияют на акты иницирования, роста, обрыва и передачи цепи [1].

Интересно было исследовать влияние аминоспиртов на иницированную ПБ полимеризацию другого мономера—метилметакрилата (ММА).

Экспериментальная часть

Не содержащий ингибитора ММА дважды перегонялся под пониженным давлением в токе гелия марки «в. ч.». Для сравнения изучалось также влияние диметиланилина (ДМА) на кинетику полимеризации ММА. ДМА освобождался от анилина и метиланилина кипячением с уксусным ангидридом, затем перегонялся под пониженным давлением в токе гелия.

Кинетические измерения проводились dilatометрически. Скорость иницирования определялась в присутствии эффективного ингибитора полимеризации ММА — 2,6,6-тетраметил-4-оксилиперидин-1-оксида (RNO). Средние молекулярные веса полученных полимеров определялись вискозиметрически.

## Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации ММА в отсутствие и в присутствии аминоспиртов при 50°. Из (1) следует, что в присутствии аминоспиртов (А) цепь обрывается квадратично, а влияние их сложное.

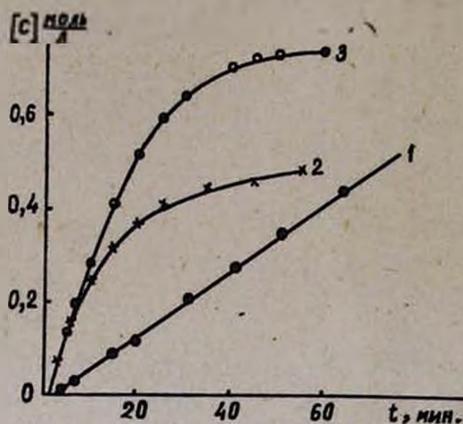


Рис. 1. Кривые полимеризации ММА; 1 — в отсутствие А; 2 — в присутствии ЭДЭолА; 3 — в присутствии ДЭАЭол.

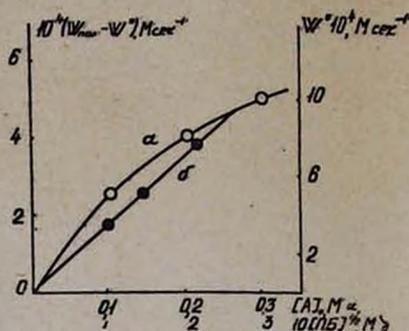


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации: а — от [ПБ], б — от [А]₀.

Из рис. 2 следует, что в присутствии аминоспиртов (А)

$$W_{\text{пол}}(A) = k [\text{ПБ}]_0^{1/2} [A]_0^{0,5 < n < 0,7} [M]^n + W_{\text{пол}}^0 \quad (1)$$

где  $W_{\text{пол}}^0$  — скорость полимеризации в отсутствие аминоспирта.

Рис. 3 показывает применимость RNO в качестве эффективного ингибитора полимеризации ММА.

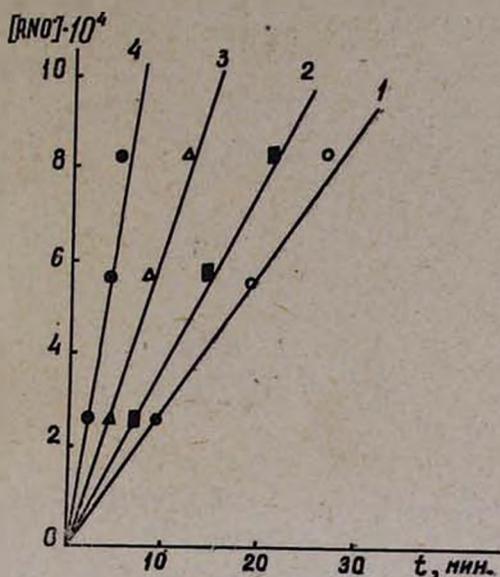
В таблице приведены некоторые кинетические данные, из которых следует, что  $\left(E_p - \frac{1}{2} E_{05}\right)$  зависит от наличия аминоспирта в системе и

$$k_{\text{ин}}(\text{ДМА})/k_{\text{ин}}(A) \cong 17. \quad (2)$$

При  $[A] \geq 0,1$  наблюдается некое „запредельвание“ конверсии (рис. 4). Обозначим через  $[M]_-$  предельное значение конверсии. Наши опыты показывают, что

$$[M]_- = f([A]_0/[ПБ]_0). \quad (3)$$

Такая же закономерность установлена в [2—4] в присутствии иницирующей системы ПБ-ДМА. Функция (3) анализирована О’Дрисколем [3,4] и Нишишурой [5] с применением метода полимеризации, не доходящей до конца, предложенного Тобольским [2].

Рис. 3. Зависимость индукционного периода от концентрации  $[RNO]$ .

Таблица

Амин	$E_{пол}$ , ккал/моль	$E_{инд}$ , ккал/моль	$(P\bar{Z}_0)_{ин} \cdot 10^{-7}$ , $M^{-1} сек^{-1}$	$(E_p - \frac{1}{2}E_{об})$ , ккал/моль
О	21,6	30,5		6,4
ЭДЭола	12,6	17,5	7,1	3,4
ДЭАЭол	11,6	16,1	1,1	3,0
ДМА	9,7	14,3	1,2	2,5

С учетом макрокинетики реакции ПБ-аминоспирт [6,7] для функции (3) получено следующее выражение:

$$\frac{[M]_0}{[M]_\infty} = \left[ \frac{\left( \frac{[A]_0}{2[PБ]_0} \right)^{1/2} + 1}{\left( \frac{[A]_0}{2[PБ]_0} \right)^{1/2} - 1} \right] \frac{k_p \left( \frac{F}{2k_d} \right)^{1/2}}{\sqrt{k_a}} \quad (4)$$

которое удовлетворяет нашим данным.

Известно, что

$$k_{ин} = 2F \cdot k_d \quad (5)$$

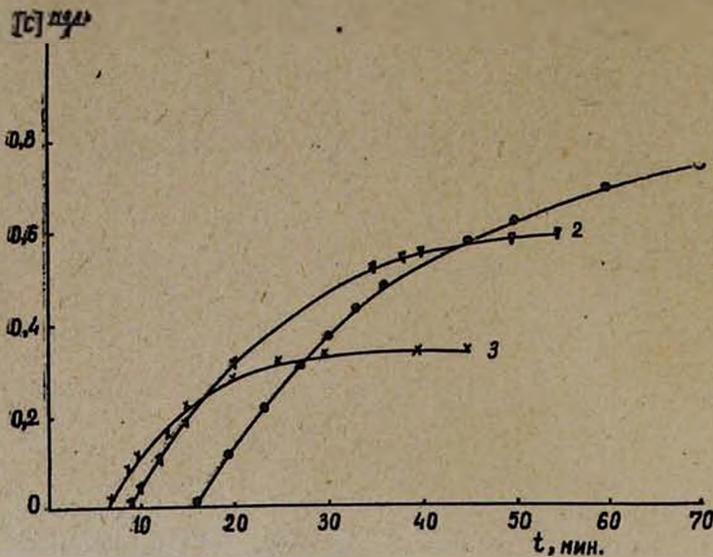


Рис. 4. Зависимость „запределывания“ от концентрации аминокспирта ЭДЭола.

Нетрудно заметить, что на основании (4) и (5) можно рассчитать «эффективность иницирования» ( $F$ ) и константу распада инициатора ( $k_d$ ). Оказалось, что  $F=1$  и  $0,6\%$ , соответственно для ЭДЭола и ДЭАЭол. Низкие значения  $F$  обусловлены, по-видимому, большой вероятностью гибели радикальных пар в клетке. Такой же вывод был сделан в [6,7] при изучении кинетики реакции ПБ—аминоспирт методом хемиллюминесцентного анализа.

Из [2, 4] известно, что  $F_{\text{ДМА}} \sim 10^0\%$ . Следовательно,

$$\frac{k_{d(\text{ДМА})}}{k_{d(\text{А})}} = \frac{k_{\text{ин}(\text{ДМА})}}{k_{\text{ин}(\text{А})}} \cdot \frac{F_{(\text{А})}}{F_{(\text{ДМА})}} \approx 1,7.$$

Изучение влияния ЭДЭола и ДЭАЭол на среднюю степень полимеризации показало, что аминокспирты передают цепь.

$$C_{\text{ЭДЭола}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \exp(-9200/RT)$$

$$C_{\text{ДЭАЭол}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \exp(-10100/RT)$$

Таким образом, в случае полимеризации как винилацетата, так и ММА, аминокспирты влияют на элементарные акты иницирования, роста, обрыва и передачи цепи.

ԲԵՆԶՈՒՂԳԵՐՔՄԻՆ-ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ  
ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ժ. Ա. ՊՈԴՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է էթիլդիէթանոլամինի (I) և դիէթիլէթանոլամինի (II) ազդեցութիւնը բենզոլիլպրօքսիդով հարուցված զանգվածում մեթիլմետակրի-

լատի պոլիմերացման կինետիկայի վրա: Ինհիբիտորային մեթոդի օգտագործման միջոցով հարուցման ակտի արագության հաստատունի համար ստացված է հետևյալ արտահայտությունը՝

$$k_{mI} = 7,1 \cdot 10^7 \exp(-17500/RT) M^{-1} վրկ^{-1}$$

$$k_{mII} = 1,12 \cdot 10^7 \exp(-16100/RT) M^{-1} վրկ^{-1}$$

Ցույց է տրված պոլիմերի գոյացման սահմանային արժեքի առկայությունը, ըստ որում  $[M]_{\infty} = f([A]_0/[PQ])$ : Վերջին ֆունկցիայի օգնությամբ հնարավոր է եղել հաշվել «արդյունավետության» գործակիցը՝

$$F_{\text{ЭДЭОЛ}} \cong 1\%$$

$$F_{\text{ДЭАЭОЛ}} \cong 0,6\%$$

### KINETICS OF METHYLMETHACRYLATE BULK POLYMERIZATION: INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE-AMINOALCOHOL SYSTEM

N. M. BEYLERIAN and J. A. POGHOSSIAN

The influence of aminoalcohols on methylmethacrylate bulk polymerization initiated by benzoylperoxide has been studied in the absence and presence of aminoalcohols. It has been found that the aminoalcohol molecule functions as a chain transfer agent.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
2. A. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 80, 5927 (1958).
3. R. O'Driscoll, J. Mc. Ardle, J. Polymer. Sci., 40, 557 (1959).
4. R. O'Driscoll, J. F. Schmidt, J. Polymer. Sci., 45, 189 (1960).
5. N. Nishimura, J. Polymer. Sci., A-1, 2015 (1969).
6. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР; 54, 181 (1972).
7. Р. О. Чалтыкян, Канд. дисс., ЕГУ, 1973.

О ВЛИЯНИИ ВОДЫ НА КИНЕТИКУ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ  
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА  
В РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХР. В. ЕГОЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, П. В. АРАМЯН,  
С. А. ФАРАДЯН и В. А. ДАНИЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 VII 1974

Исследована кинетика полимеризации винилацетата в разных протонноакцепторных растворителях и в их смесях с водой. Установлено, что присутствие воды увеличивает как скорость полимеризации, так и молекулярные веса полимера. Определены константы скоростей элементарных актов полимеризации в метаноле и бинарной смеси метанол+вода; исследована кинетика полимеризации винилацетата в разных унарных и бинарных растворителях с участием воды. На основе полученных результатов сделано заключение о том, что увеличение скорости полимеризации винилацетата и молекулярного веса полимера происходит вследствие компактизации макрорадикалов под действием воды.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Нами было установлено, что скорость радикальной полимеризации винилацетата в гомогенных условиях увеличивается при переходе от метанольных к водно-метанольным растворам той же концентрации, одновременно растут молекулярные веса поливинилацетата [1,2].

Гомолитический характер процесса априори исключал определяющее влияние среды через изменение диэлектрической постоянной среды. Оставалась альтернатива влияния воды через комплексообразование с растущими макрорадикалами или через изменение конформации последних.

Дополнительную информацию о механизме влияния среды могли бы дать значения констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей, а также исследование полимеризации винилацетата в протонноакцепторных растворителях. В качестве таких растворителей были выбраны тетрагидрофуран и диоксан. Были исследованы как кинетика полимеризации ВА в этих растворителях и их смесях с водой, так и вязкости растворов ПВА в тех же средах (табл. 1). Главным фактом является то, что во всех случаях присутствие воды приводит к увеличению молекулярных весов.

Таблица 1  
Скорости полимеризации ВА ( $W_{\text{пол}}$ ) при  $[BA] = 6,69$  моль/л  
и средневязкостные молекулярные веса ПВА ( $\bar{M}_\eta$ ),  
полученного в разных средах при концентрации  
инициатора  $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $50^\circ$

С р е д а	Концентра- ция воды, моль/л	$W_{\text{пол}} \cdot 10^4$ , моль/л · сек	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$
Масса	—	3,93	452,8
Метанол	—	3,36	193,9
Метанол + вода	8,17	3,95	272,3
ТГФ	—	2,28	33,9
ТГФ + вода	6,695	2,63	43,85
ТГФ + вода	8,17	2,71	51,82
Диоксан	—	2,34	76,42
Диоксан + вода	3,26	2,97	112,9
Диоксан + вода	6,695	3,22	137,84

Для более детального исследования ускоряющего действия воды были определены кинетические константы и исследована энергетика полимеризации ВА в диоксановой среде. Во-первых, определенная методом ингибирования стабильным радикалом  $RNO\cdot$  скорость распада инициатора в диоксане, независимо от присутствия воды, оказалась равной  $3,42 \cdot 10^{-8}$  моль/л · сек. С учетом этой величины и скоростей полимеризации ВА в диоксане в отсутствие и в присутствии воды при концентрациях 3,26 и 6,69 моль/л отношение  $k_p/k_0^{1/2}$  составляет соответственно 0,268, 0,339 и 0,368. Эти значения находятся в прямолинейной зависимости от концентрации воды в среде. На рис. 1 приведена зависимость  $\ln W_{\text{пол}} = -f(1/T)$  для полимеризации ВА в диоксане и в присутствии воды при  $[H_2O] = 3,26$  моль/л. Характерно, что при практически неизменном значении  $E_{\text{эфф}} = 23,0$  ккал/моль предэкспоненциальный множитель (энтропийный фактор) благодаря присутствию воды увеличивается в 4,37 раза. Значения этого множителя в присутствии и в отсутствие воды составляют соответственно  $25,1 \cdot 10^{11}$  и  $5,75 \cdot 10^{11}$ . Наконец, о сибатном уменьшении  $[\eta]$  и размеров макромолекул ПВА в присутствии воды во всех растворителях свидетельствуют приведенные на рис. 2 прямые зависимости  $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$ .

Константы скоростей элементарных актов  $k_p$  и  $k_0$  определялись совместным решением значений отношений  $k_p/k_0^{1/2}$  [1] и  $k_p/k_0$ . Последнее значение для полимеризации ВА в метаноле и водно-метанольных растворах было определено изучением нестационарной кинетики методом вращающегося сектора. Применение этого метода оправдано пропорциональностью  $W_{\text{пол}} \sim [I]^{1/2}$ , т. е. квадратичным обрывом цепей [2, 3].

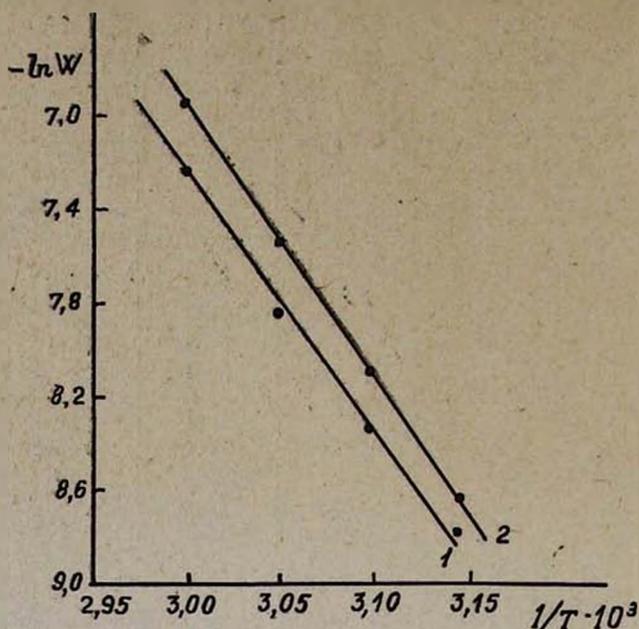


Рис. 1. Зависимость  $\ln W_{\text{пол}}$  винилацетата от обратной величины температуры полимеризации при  $[BA]=6,69$  моль/л,  $[ДАК]=1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, в диоксане (кривая 1) и в смеси диоксан—вода при  $[H_2O]=3,26$  моль/л (кривая 2).

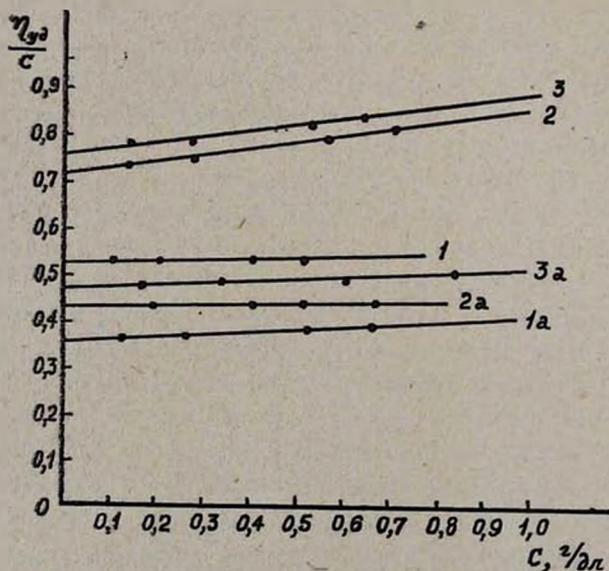


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ПВА в метаноле (1), в смеси метанол—вода при  $[H_2O]=21$  моль/л (1а), в диоксане (2), в смеси диоксан—вода при  $[H_2O]=15$  моль/л (2а), в тетрагидрофуране (3) и в смеси тетрагидрофуран—вода при  $[H_2O]=15$  моль/л (3а).

Продолжительность жизни макрорадикалов  $\tau_c$  была определена сопоставлением экспериментальных данных в координатах  $W_{пр}/W_{непр}$  —  $\lg T$  при фотохимической полимеризации с теоретической кривой зависимости  $W_{пр}/W_{непр} = f(\lg T/\tau_c)$ , где  $W_{пр}$  и  $W_{непр}$  — соответственно скорости полимеризации при прерывном и непрерывном освещении, при равных интервалах затемнения и освещения  $T$ . Опыты были проведены при температуре  $40^\circ$ . Теоретическая и экспериментальная кривые приведены на рис. 3. Отношение  $k_p/k_0$  было рассчитано по уравнению

$$k_p/k_0 = \frac{2\tau_c W_{непр}}{[M]}$$

Экспериментальные и расчетные данные приведены в табл. 2.

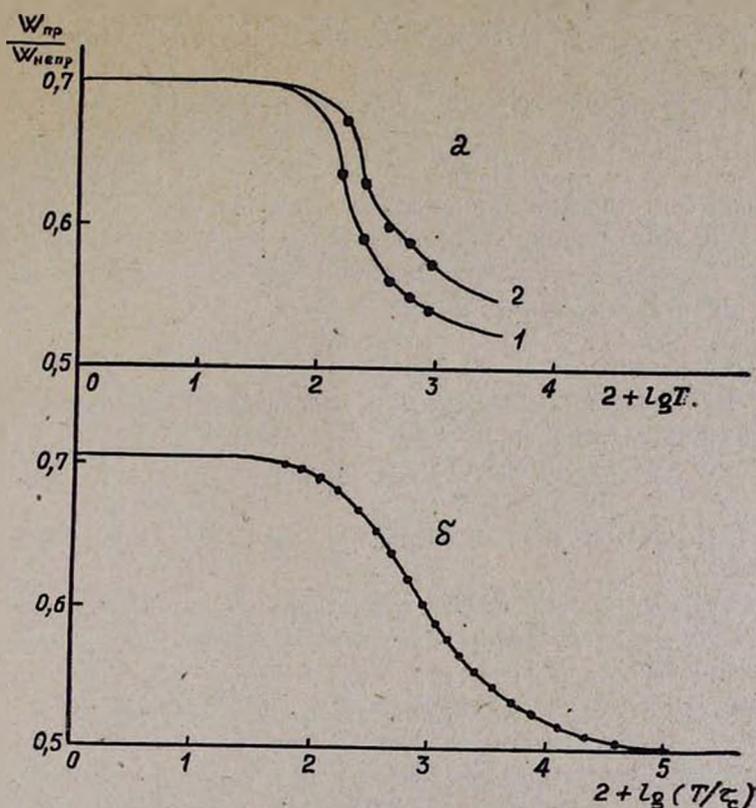


Рис. 3. Зависимость отношения скоростей фотополимеризации ВА в метаноле (кривая 1а) и водно-метанольной смеси (кривая 2а) при прерывном и непрерывном освещении от  $\lg T$  (кривая б — теоретическая зависимость этого отношения от  $\lg(T/\tau_c)$ ).

Примечательно, что при уменьшении  $k_p$  в 1,31 раза в присутствии воды  $K_0$  уменьшается в 3,5 раза. Таким образом, основную ответственность за увеличение скорости полимеризации ВА и молекулярных весов ПВА можно приписать уменьшению  $K_0$  вследствие компактизации

макрорадикалов под действием осадителя—воды. В пользу этого вывода говорят и факты, приведенные в [1—3], а также увеличение скорости полимеризации и молекулярных весов полимеров в водных смесях разных растворителей (табл. 1).

Таблица 2

Кинетические параметры и константы скоростей элементарных актов фотополимеризации винилацетата в массе, метаноле и водно-метанольной смеси при  $[M]=6,7$  моль/л,  $[H_2O]=6,3$  моль/л,  $40^\circ$

Среда полимеризации	$W_{\text{непр}} \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$\tau_c$ , сек	$k_p/k_0 \cdot 10^5$	$k_p/k_0^2$ , [2]	$k_p \cdot 10^{-2}$	$k_0 \cdot 10^{-6}$	$[R\cdot]_c^* \cdot 10^7$
Масса	6,44	0,49	6,05	0,145	351	580	0,017
Метанол	8,30	0,41	10,15	0,21	4,34	4,28	2,86
Метанол + вода	9,02	1,00	26,95	0,30	3,30	1,22	4,08

\*  $[R\cdot]_c$  — стационарная концентрация макрорадикалов, рассчитанная из уравнения  $W_{\text{непр}} = k_p [R\cdot]_c [M]$ .

Наконец, сопоставление кривых рис. 2 с данными табл. 1 показывает, что в «плохих» растворителях, в которых макрорадикальные клубки наиболее свернуты, полимеризация протекает с большей скоростью и с увеличением молекулярных весов полимера.

### Ջրի ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ՏԱՐԲԵՐ ԼՈՒԾԻԳՆԵՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Ն. Մ. ՔԵՅԸՆՐՅԱՆ, Պ. Վ. ԱՐԱՄՅԱՆ, Ս. Հ. ՖԱՀՐԱԴՅԱՆ Ե Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ազդեցողականությունը դինիտրիլով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերման կինետիկան պրոտոնակցեպտորային լուծիչներում (տետրահիդրոֆուրան և դիօքսան) ջրի ներկայությամբ և նրա բացակայությամբ: Պարզվել է, որ ջրի առկայությունը մեծացնում է ինչպես պոլիմերման արագությունը, այնպես էլ ստացված պոլիմերների մոլեկուլյար կշիռները:

Որոշված է վինիլացետատի պոլիմերման հատման և զարգացման տարրական ակտերի հաստատունների արժեքները մասսայում, մեթանոլային և ջուր-մեթանոլային լուծույթներում:

Ջրի ներկայությամբ պոլիմերման արագության և ստացված ՊՎԱ-ի մոլեկուլյար կշիռների մեծացումը,  $k_0$ -ի փոքրացումը, նախաէքսպոնենտի արժեքի մեծացումը, ակտիվացման էներգիայի անփոփոխ արժեքի դեպքում բացատրվել է ջրի ազդեցությամբ մակրոադիկալների կոմֆորմացիայի վրա:

THE INFLUENCE OF WATER ON THE KINETICS OF  
POLYMERIZATION OF VINYLACETATE IN VARIOUS SOLUTIONSR. V. EGHYAN, N. M. BEYLERIAN, P. V. ARAMIAN,  
S. H. FARADIAN and V. H. DANIELIAN

The kinetics of polymerization of vinylacetate in tetrahydrofuran and dioxan solutions in the absence and presence of water has been studied.

An increase of over-all rate and mean degree of polymerization in the presence of water has been established. Due to the change of conformation of macroradicals in the presence of water, the rate constant of the termination decreases more than the rate constant of propagation.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 26, 422 (1973).
2. Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Л. Б. Князьян, Арм. хим. ж., 26, 985 (1973).
3. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, С. С. Постолякян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 27, 368 (1974).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.59+541.13.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОЛОТА (III) С  
 РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. Н. ШАПОШНИКОВА, Н. Г. ГАЛФАЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 XII 1974

Взаимодействие золота с рубеановодородной кислотой изучено методами потенциометрического и амперометрического титрования, кондуктометрии, рН-метрии. Вышеуказанные методы отмечают завершение реакции при мольном отношении Au(III):R=1:1. Реакция относится к типу окислительно-восстановительных с последующим комплексообразованием, что подтверждается данными инфракрасной спектроскопии.

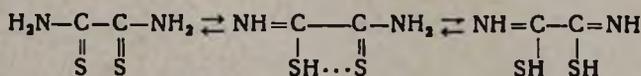
Предложен метод амперометрического определения золота (III) рубеановодородной кислотой как по току восстановления золота (III), так и по току окисления реактива. Возможно титрование  $1 \cdot 10^{-3}$  —  $3 \cdot 10^{-5}$  М растворов золота.

Метод применен для определения золота в золотосодержащих рудах.

Рис. 5, табл. 2, библиограф. ссылки 1.

В последнее время в аналитической химии все большее применение находят серусодержащие органические реагенты, в том числе и рубеановодородная кислота, не нашедшая достаточного применения в качестве титранта в амперометрии.

Рубеановодородная кислота весьма устойчивое соединение и существует в двух таутомерных формах: тионной и тиольной. Однако последние являются лишь крайними состояниями некоторой промежуточной, более стабильной тионтиольной формы.



Известно, что рубеановодородная кислота проявляет восстанавливающие свойства, а ион трехвалентного золота является энергичным окислителем. Одновременно как одно, так и другое соединение обладают комплексобразующими свойствами. В этой связи исследование взаимодействия золота (III) с рубеановодородной кислотой представляет определенный интерес.

Согласно литературным данным, золото (III) реагирует с рубеановодородной кислотой в соотношении 1:4 [1] с замещением ионов хло-

ра в  $[\text{AuCl}_4]^-$  рубеановодородной кислотой. Приведенная стехиометрия установлена элементным анализом соединения, образующегося при сливании растворов золота и реактива. Для амперометрического же метода его определения необходимо знать состав находящегося в растворе соединения, а не предварительно выделенного осадка.

Данное исследование посвящено выяснению стехиометрии реакции, протекающей между золотом и рубеановодородной кислотой, и разработке амперометрического метода определения золота.

Раствор золота (III) готовили из золопохлористоводородной кислоты, титр устанавливали меркуроредуктометрически с потенциометрической индикацией к т. т. Раствор рубеановодородной кислоты готовили растворением точно взятой навески в спирте. В работе были использованы потенциометр ЛПМ-60М, реохордный мост Р-38, рН-метр ЛПУ-01 и собранная амперометрическая схема.

Изучение взаимодействия золота (III) с рубеановодородной кислотой проводили потенциометрическим, кондуктометрическим и амперометрическим методами.

При потенциометрическом титровании Au (III) на платиновом индикаторном электроде в области рН 2,0—4,5 наблюдается четкий скачок потенциала при соотношении реагирующих веществ 1:1 (рис. 1).

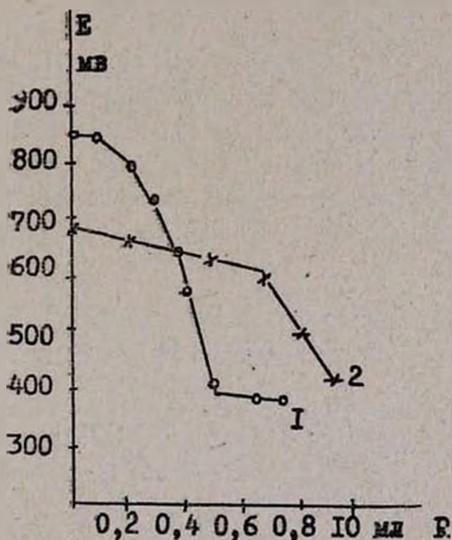


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования Au (III) раствором рубеановодородной кислоты.  $[\text{Au (III)}] = 2 \cdot 10^{-4}$  М,  $[\text{R}] = 10^{-2}$  М.

С увеличением кислотности среды стехиометрия взаимодействия изменяется, а результаты становятся завышенными и невоспроизводимыми. Факт появления скачка потенциала (фиксируемого платиновым индикаторным электродом) говорит о том, что взаимодействие между золотом

(III) и рубеановодородной кислотой относится к типу окислительно-восстановительных.

Для изучения взаимодействия золота (III) с рубеановодородной кислотой кондуктометрическим методом была приготовлена серия растворов с различным соотношением реагирующих компонентов.

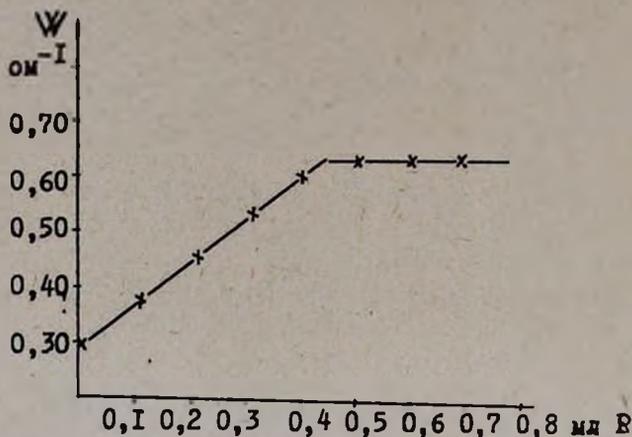


Рис. 2. Электропроводность системы Au(III)—рубеановодородная кислота.

Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации рубеановодородной кислоты электропроводность увеличивается, а перегиб на соответствующем графике наблюдается при соотношении Au (III):R=1:1, что подтверждает данные потенциометрического титрования. Аналогичные данные получены при измерении рН системы ион трехвалентного золота—рубеановодородная кислота (рис. 3).

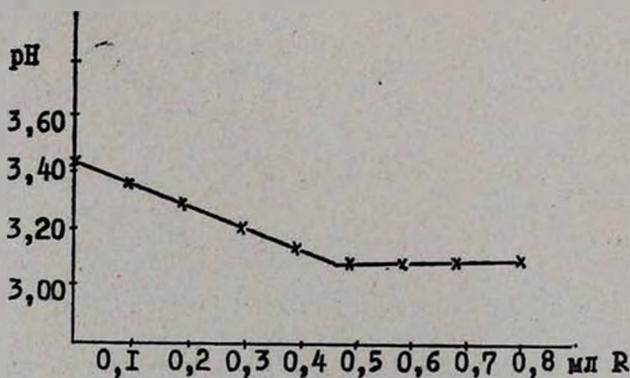


Рис. 3. Изменение рН системы Au(III)—рубеановодородная кислота.

Увеличение электропроводности говорит о том, что при взаимодействии золота (III) с рубеановодородной кислотой имеет место выделение подвижных ионов водорода и, вследствие этого, наблюдается после-

довательное снижение значений pH (рис. 3). Затем были сняты вольт-амперные кривые золота (III) и рубeanоводородной кислоты на платиновом индикаторном вращающемся микроэлектроде.

Как видно из рис. 4, золото (III) восстанавливается при потенциале 0,4—0,0 в, а рубeanоводородная кислота окисляется, начиная с 0,6 в. Следовательно, возможно титрование золота (III) как по току его восстановления, так и по току окисления реагента. Кривые титрования имеют соответственно вид «а» и «б», а перегиб на кривой титрования отмечается при мольных отношениях Au(III): R = 1:1.

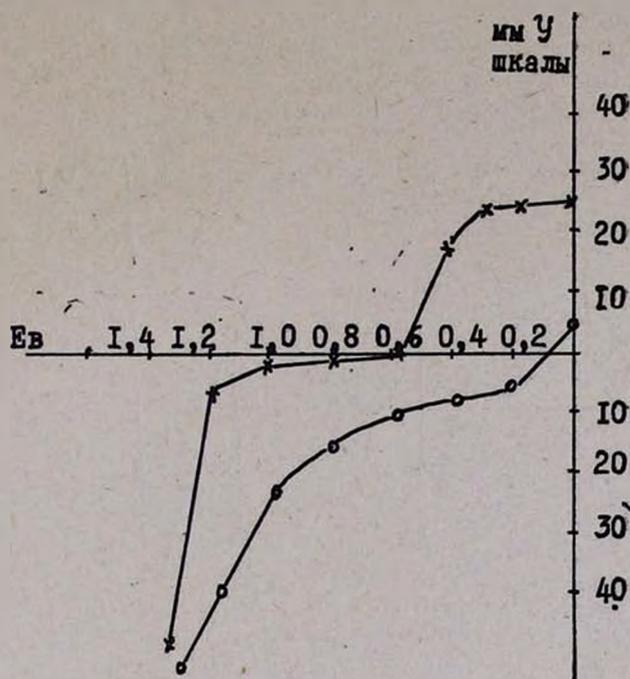
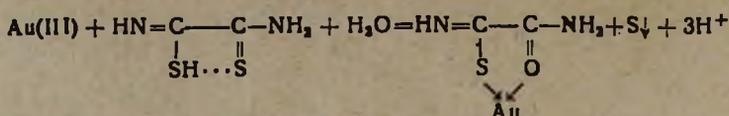


Рис. 4. Вольтамперные кривые  $1,8 \cdot 10^{-4}$  М Au(III) (кр. 1) и  $4 \cdot 10^{-4}$  М рубeanоводородной кислоты.

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что реакция относится к типу окислительно-восстановительных. Выделения элементарного золота не наблюдается, следовательно, Au (III) восстанавливается рубeanоводородной кислотой до одновалентного. Рубeanоводородная кислота содержит две функциональные группы:  $=C=S$  и  $-SH$ . Группа  $=C=S$  способна окисляться с выделением серы. Эта реакция является двухэлектронной и, следовательно, восстановление золота (III) до золота (I) происходит за счет группы  $=C=S$ .

Сульфгидрильная же группа рубeanоводородной кислоты способна взаимодействовать с ионами металлов, в данном случае с Au (I), с выделением иона водорода, что подтверждается методами кондуктометрии и pH-метрии. Следовательно, реакцию между золотом (III) и рубeanоводородной кислотой можно представить следующим уравнением:



Координативная связь золота (I) с кислородом приводит к образованию довольно прочного пятичленного внутрикомплексного соединения. Для подтверждения такого механизма реакции были сняты ИК спектры реагента и продукта реакции, полученного в отношении Au (III):R=1:1. Частота в области  $1200\text{ см}^{-1}$ , приписываемая группе  $=\text{C}=\text{S}$  и интенсивно выраженная в спектре реагента, почти не заметна в продукте реакции. В отличие от спектра реагента в спектре продукта реакции обнаружены частоты в области  $1650-1700\text{ см}^{-1}$ , приписываемые колебанию связанной с металлом карбонильной группы\* (рис. 5).

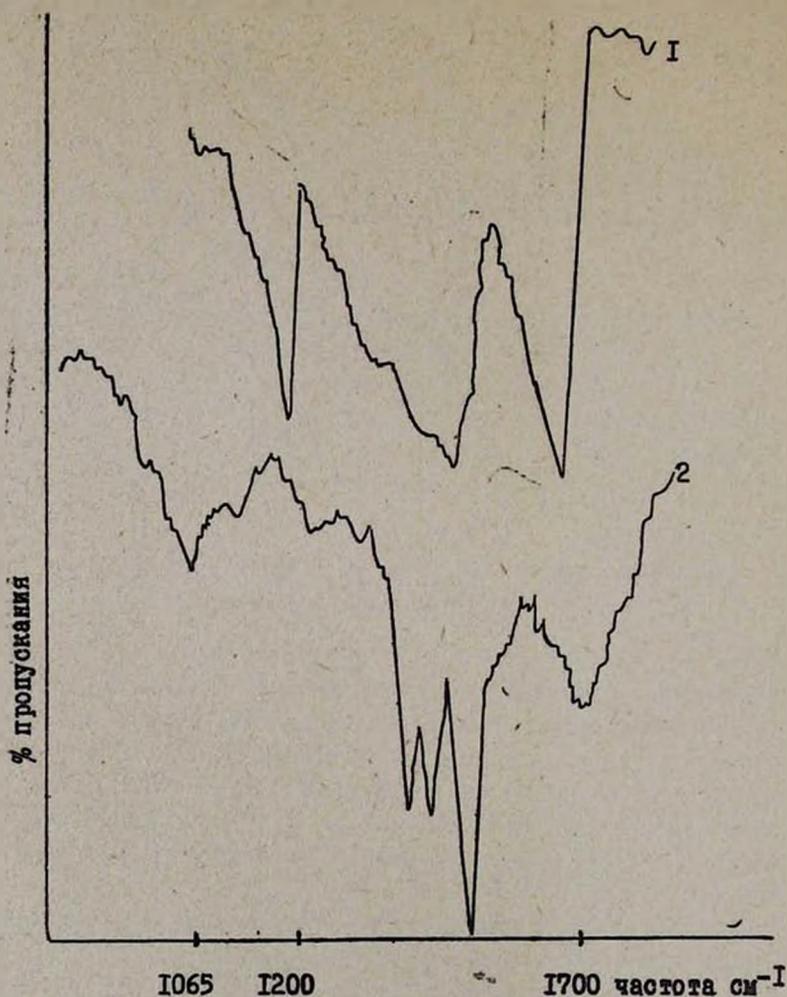


Рис. 5. ИК спектры: 1 — реагента; 2 — продукта реакции.

\* Авторы выражают благодарность А. В. Мушегяну за снятие инфракрасных спектров и их интерпретацию.

Амперометрическое титрование золота (III) рубеоноводородной кислотой было использовано для определения золота. Пропорциональность диффузионного тока концентрации наблюдается при титровании  $1 \cdot 10^{-3}$  —  $3 \cdot 10^{-6}$  М растворов золота.

Данные, полученные при амперометрическом определении золота (III) рубеоноводородной кислотой, были подвергнуты математической обработке. Результаты представлены в табл. 1.

Селен (IV) и теллур (IV) определению золота не мешают. Предложенный метод апробирован на золотосодержащих рудах. Ход анализа проведен таким образом, что исключается влияние многих мешающих ионов.

Таблица 1

Результаты амперометрического определения золота ( $n=3$ ,  $\alpha=0,95$ , коэффициент вариации не превышает 2,2%)

Взято Au(III), мг	Найдено Au(III), мг
0,0140	0,0141
0,0563	0,0549
0,0845	0,0831
0,2817	0,2734
0,5634	0,5320
1,4085	1,4131

Таблица 2

Результаты амперометрического определения золота в золотосодержащих рудах рубеоноводородной кислотой ( $n=3$ )

Золотосодержащая руда	Получено Au, г/т	
	непосредственным титрованием	методом добавок
№ 1	68,8	68,9
№ 2	134,1	135,8

**Ход анализа.** Навеску руды растворяли в царской водке при нагревании, после растворения проводили денитрацию перекисью водорода с последующим кипячением для удаления избытка окислов азота. После фильтрования нерастворимого осадка к раствору добавляли меркуро-нитрат в присутствии 20% KCN\*. При этом золото выделяется в металлическом состоянии, все мешающие ионы переходят в раствор. Металлическое золото фильтровали, растворяли в царской водке и упаривали до влажных солей. Полученный раствор переносили в мерную колбу и амперометрически титровали аликвотную часть раствором рубеоноводородной кислоты по току восстановления золота (III) или по току окисления реагента.

Данные, являющиеся средними из трех определений, приведены в табл. 2.

\* Для предотвращения образования осадка меркурохлорида.

ՈՍԿՈՒ ԵՎ ՌՈՒԲԵԱՆԱԶՐԱՇՆԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ն. Գ. ԳԱԶՅԱՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ

Պոտենցիոմետրիկ, կոնդուկտոմետրիկ, pH-մետրիկ և ամպերաչափական եղանակներով ուսումնասիրված է ոսկու և ուրբանազրածնական թթվի միջև ընթացող ռեակցիան, որը ավարտվում է  $\text{Au(III):R}=1:1$  մոլային հարաբերությամբ: Մշակված է  $1 \cdot 10^{-3}$ — $10^{-6}$  մ կոնցենտրացիոն մարզում ոսկու որոշման ամպերաչափական եղանակ, որը կիրառված է հանքերում ոսկին որոշելու համար:

STUDIES OF THE REACTION BETWEEN GOLD  
AND ROUBEANOHYDROGEN ACID

N. G. GALFAYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA and V. M. TARAYAN

Potentiometric, conductometric and similar methods have been used to follow the reaction of gold and roubeanohydrogen acid. It has been established that they react in 1:1 ratio and gold may be determined in  $10^{-3}$ — $10^{-6}$  M methanol solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вознесенский, Внутрикмплексные соединения и их значение для аналитической химии, Главная редакция химической литературы, М., 1938, стр. 79.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.322

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА  
 И ЕГО ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ

XIX. ИЗУЧЕНИЕ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА 2,3,4,5-ТЕТРАХЛОРГЕКСАТРИЕНА-  
 -1,3,5 И ПРЕВРАЩЕНИИ ПОЛУЧЕННЫХ АДДУКТОВ

А. Н. АКОПЯН, В. С. АСЛАМАЗЯН и С. Г. КОНЬКОВА

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

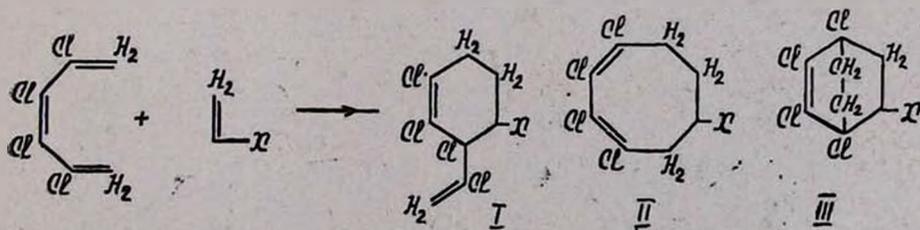
Поступило 26 II 1974

Изучен диеновый синтез 2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 со стиролом, акрилонитрилом, акриловой кислотой и метилакрилатом. Показано, что полученные аддукты по строению резко отличаются от полученного ранее аддукта с малеиновым ангидридом. Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Нами было показано [1,2], что реакция диенового синтеза с малеиновым ангидридом гладко протекает с *цис*-модификацией 2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5, еще лучше с ее димером, осуществление же реакции с *транс*-модификацией требует присутствия изомеризирующего агента—иода.

Представляло интерес изучение реакции тетрачлоргексатриена с другими диенофилами, в частности со стиролом, акрилонитрилом, акриловой кислотой и метилакрилатом. Исследования показали, что здесь также *транс*-модификация не реагирует без катализатора. Опыты проводились либо с *транс*-модификацией в присутствии иода, либо с димером (табл. 1).

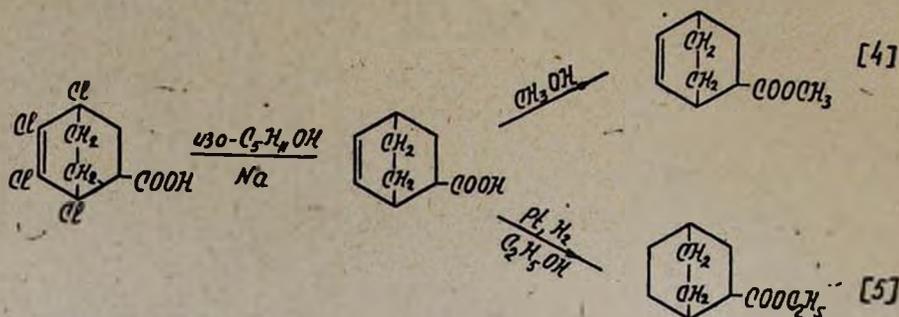
Изучение свойств и строения полученных аддуктов показало их коренное отличие от аддукта с малеиновым ангидридом. Они не подвергаются бромированию даже при освещении, не образуют формальдегида при озонировании, а под действием спиртовой щелочи не отщепляют хлористый водород.



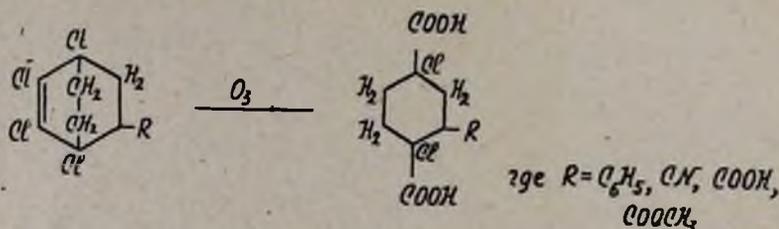
Таким образом, из трех структур наименее вероятных аддуктов тетрахлоргексатриена с упомянутыми диенофилами I отпадает. В выборе между структурами II и III все имеющиеся данные говорят в пользу III.

Соединения III образуются, по-видимому, в результате предварительной циклизации *цис*-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5, аналогично другим *цис*-гексатриенам [3], с последующим взаимодействием полученного продукта с диенофилами [4].

Строение полученных аддуктов доказано путем превращения аддукта с акриловой кислотой в известные в литературе соединения.

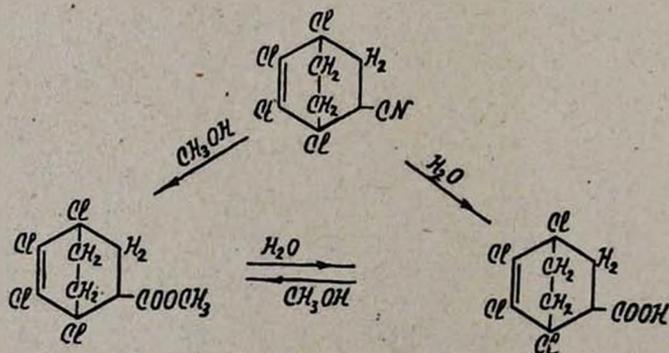


Кроме того, при озонлизе аддуктов (табл. 2) были получены производные ожидаемых двух- и трехосновных кислот по схеме

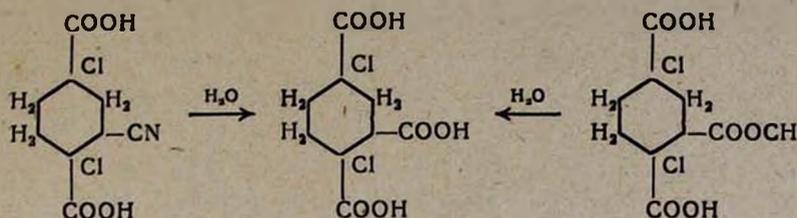


Наличие двойной связи в аддуктах установлено гидрированием дехлорированных аддуктов стирола и акриловой кислоты в абс. этаноле на платиновой черни. Во втором случае восстановление двойной связи сопровождается этерификацией.

Осуществлены следующие реакции взаимного перехода полученных аддуктов:



Изучались также реакции продуктов озонлиза некоторых аддуктов. Например, было показано, что омыление акрилонитрильного и гидролиз метилакрилатного аддуктов приводят к продукту озонлиза аддукта акриловой кислоты.



### Экспериментальная часть

Синтез аддуктов проводился нагреванием 9 г (0,04 моля) свежеперекристаллизованного *транс*-тетрахлоргексатриена (+1% иода и 1,5% гидрохинона) или его димера и эквимольного количества свежеперегнанного диенофила в запаянных ампулах при 120° в течение 200 час.

Содержимое ампул в случае стирола и акрилонитрила промывалось спиртом, растворяющим все компоненты, кроме аддукта, в случае акриловой кислоты—бензолом. Аддукт метилакрилата выделялся фракционной перегонкой под вакуумом. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Аддукт	Выход, %		Т. пл. (т. кип.), °C	Найдено, %				Вычислено, %			
	из мономера	из димера		С	Н	Cl	N	С	Н	Cl	N
Стирола	24,0	70,0	123	51,9	3,73	44,3		52,1	3,8	44,1	
Акрилонитрила	41,0	77,0	122	39,6	2,90	52,3	5,16	39,8	2,53	52,4	5,22
Акриловой кислоты	68,3	70,8	183	37,1	2,66	48,9	—	37,2	2,75	49,0	—
Метплакрилата	47,0	83,0	58 (132—3/0—1 мм рт. ст.)	39,5	3,31	46,9		39,4	3,29	46,7	—

**Озонолиз аддуктов.** Через раствор 5 г аддукта в 50 мл абс. этилацетата (в случае аддукта стирола в хлороформе) при —20—25° в течение 50—60 час. пропусклся медленный ток кислорода, содержащего 5% озона. После отгонки растворителя и гидролиза озонида в водном отгоне формальдегид не обнаружен. Результаты озонлиза сведены в табл. 2.

**Дехлорирование 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2.** К 14 г кислоты в 300 мл изоамилового спирта при 130° в течение 2 час. при непрерывном перемешивании добавлено 45 г металлического натрия. Нагревание продолжалось в течение часа. К охлажденной смеси добавлено 50—60 мл метанола, затем вода. Органический

слой отделен, под небольшим вакуумом отогнан изоамиловый спирт, остаток обработан кислотой и подвергнут перфорации эфиром. Перегонкой получено 58% бицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2 с т. кип. 97—99°/0,1 мм,  $d_4^{20}$  1,0882,  $n_D^{20}$  1,4950,  $M_{RD}$  40,70, выч. 40,55. Найдено %: С 71,04; Н 7,21; экв. 151,2.  $C_8H_{12}O_2$ . Вычислено %: С 71,03; Н 7,89; экв. 152.

Таблица 2

Продукты озонлиза аддуктов	Т. пл. к-т, полученных из озонидов	Найдено, %					Вычислено, %				
		С	Н	Cl	N	экв.	С	Н	Cl	N	экв.
Акриловой кислоты	198—199°	37,31	4,09	24,75	—	91	37,80	3,50	24,9	—	95
Стирола	200—201°	52,78	5,02	22,18	—	154	52,99	4,41	22,39	—	158,5
Акрилонитрила	На воздухе разжиж.	40,90	3,90	26,30	4,90	138,8	40,60	3,30	26,70	5,2	133
Метилакрилата	На воздухе разжиж.	40,17	3,85	23,50	—	151,5	40,18	4,01	23,74	—	148,5

*Этерификация бицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2.* 1,5 г кислоты 10 час. нагревалось с обратным холодильником в 10 мл абс. метанола, насыщенного хлористым водородом. После отгонки растворителя выделено 0,6 г (38%) метилового эфира бицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2 с т. кип. 105—106°/20 мм,  $d_4^{20}$  1,0478,  $n_D^{20}$  1,4740 [4]. Найдено %: С 71,60; Н 8,96;  $C_{10}H_{14}O_2$ . Вычислено %: С 72,2; Н 8,40.

*Гидрирование бицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2.* 1,9 г кислоты 10 час. гидрировалось в 20 мл абс. этанола на платиновой черни. Поглощено 0,26 л водорода. Получено 1,04 г (52,8%) этилового эфира бицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2 с т. кип. 75—78°/1—2 мм,  $n_D^{20}$  1,4700 [5].

*Дехлорирование 3,4,5,6-тетрахлор-2-фенилэндоэтиленциклогексена-4.* В условиях дехлорирования акрилокислотного аддукта из 14 г 3,4,5,6-тетрахлор-2-фенилэндоэтиленциклогексена-4 и 35 г металлического натрия перфорацией остатка петролейным эфиром получено 4,6 г (57,5%) 2-фенилэндоэтиленциклогексена-4 с т. кип. 95—96°/1—2 мм,  $n_D^{20}$  1,5430. Найдено %: С 90,89; Н 9,02;  $C_{14}H_{16}$ . Вычислено %: С 91,30; Н 8,69.

*Гидрирование 2-фенилэндоэтиленциклогексена-4.* В условиях гидрирования аддукта акриловой кислоты из 2 г 2-фенилэндоэтиленциклогексена-4 в 20 мл абс. этанола получено 0,7 г (34,6%) 2-фенилэндоэтиленциклогексана с т. кип. 87—89°/1 мм,  $n_D^{20}$  0,9944,  $d_4^{20}$  1,5290,  $M_{RD}$  58,44, выч. 59,00. Найдено %: С 89,8; Н 10,04;  $C_{14}H_{18}$ . Вычислено %: С 90,30; Н 9,67.

*Омыление 3,4,5,6-тетрахлор-2-цианобицикло-[2,2,2]-октена-4.* Раствор 5,6 г 3,4,5,6-тетрахлор-2-цианобицикло-[2,2,2]-октена-4 и 3 г едкого натра в 10 мл спирта кипятится 25 час. Реакционная смесь обработана

25 мл 25% серной кислоты. Получено 5,5 г (91%) 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2.

*Омыление и этерификация 3,4,5,6-тетрахлор-2-цианобицикло-[2,2,2]-октена-4.* Раствор акрилонитрильного аддукта и 1 мл  $H_2SO_4$  в 15 мл метанола нагревался в автоклаве при  $150^\circ$  24 часа. Содержимое ампулы промыто водой. Перегонкой в вакууме органического слоя получено 2 г (50% теоретич.) метилового эфира 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2.

*Гидролиз метилового эфира 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2.* Смесь 3 г аддукта метилакрилата, 14 мл муравьиной кислоты и 0,5 мл серной кислоты нагревалась 18 час. при  $80^\circ$ , затем 12 час. при  $96^\circ$ . Выпало 1,7 г (60%) кристаллов с т. пл.  $189-190^\circ$ , проба смешения с аддуктом акриловой кислоты не дает депрессии температуры плавления.

*Этерификация 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2.* Раствор 1,1 г 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2 в 4 мл абс. метанола кипятится 9 час. После удаления метанола вся масса затвердела. Т. пл.  $58^\circ$ , с метиловым эфиром 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2 не дает депрессии температуры плавления. Выход 1,12 г (95%).

*Омыление продукта озонирования 3,4,5,6-тетрахлор-2-нитрилбицикло-[2,2,2]-октена-4.* Смесь 0,6 г продукта озонирования, 10 мл этанола, 1 г едкого натра и 0,5 г воды кипятилась 34 часа. Отгонкой спирта, обработкой остатка 15 мл 25%  $H_2SO_4$  и перфорацией эфиром получены кристаллы с т. пл.  $197-8^\circ$  (из воды). Проба смешения с продуктом озонирования аддукта акриловой кислоты не дает депрессии температуры плавления.

*Омыление продукта озонирования метилового эфира 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2.* Смесь 0,7 г продукта озонирования, 1 мл муравьиной кислоты и двух капель конц.  $H_2SO_4$  нагревалась при  $95-96^\circ$  36 час. Выпавший осадок отфильтрован и промыт водой. Получены кристаллы с т. пл.  $197-8^\circ$ . Проба смешения с продуктом озонирования аддукта акриловой кислоты не дает депрессии температуры плавления.

**ՈՒՍՈՒՄԸ ԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՈՒ ՆՐԱ  
ՀԱՆՈԳԵՆԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՅԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

**XIX. 2,3,4,5-ՑԵՏՐԱՔԼՈՐ-1,3,5-ՀԵՔՍԱՏՐԻԵՆԻ ԴԻԵՆԱԳԻՆ ՍԻՆԹԵԶԸ ՈՒ  
ԳՈՅԱՑՈՂ ԱԴՈՒԿՏԵՆԵՐԻ ՓՈԽԱՎՈՒՄՆԵՐԸ**

**Ա. Մ. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Վ. Ս. ԱՍԼԱՄԱԶՅԱՆ և Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ**

Հաղվածում բերված են 2,3,4,5-տետրաքլոր-1,2,5-հեքսատրիենի դիենա-  
յին սինթեզի ուսումնասիրությունը ստիրոլի, ալիլիլանիտրիլի, ալիլիլաթթվի ու  
մեթիլալիլաթի հետ և գոյացող ադուկտների փոխարկումներով նրանց կառուց-  
վածքի հաստատումը: Ցույց է տրված, որ գոյացող ադուկտները իրենց կա-

ստացվածքով տարբերվում են նախկինում ստացված 2,3,4,5-տետրաքլոր-1,3,5-հեքսատրիենի ու մալեինանհիդրիդի ադուկտից և նրանց փոխարկումների հիման վրա վերագրված է բիցիկլո[2,2,2]օկտեն-4-ի ածանցյալների կատեգորիան:

## STUDIES ON DIVINYLCACETYLENE AND ITS HALOGEN DERIVATIVES

### XIX. STUDIES IN DIENE SYNTHESIS OF 2,3,4,5-TETRACHLOROHEXATRIENE-1,3,5 AND THE CONVERSIONS OF THE RESULTING ADDUCTS

A. N. HAKOPIAN, V. S. ASLAMAZIAN and S. G. KONKOVA

The diene synthesis of 2,3,4,5-tetrachlorohexatriene-1,3,5 with styrene, acrylonitrile, acrylic acid and methylacrylate has been studied. It has been shown, that the structures of the adducts obtained differ sharply from that of the earlier obtained adduct with maleic anhydride and is of bicyclic nature.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. H. Առոյան, Յ. Տ. Ասլամազյան, Изв. АН Арм. ССР, Хим. науки, 13, 155 (1960).
2. A. H. Առոյան, Յ. Տ. Ասլամազյան, ЖОХ, 32, 2443 (1962).
3. A. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. „Наука“, М., 1963, стр. 23, *K. Alder*, *H. von Brachel*, Апп., 608, 195 (1957).
4. Н. С. Сонов, ЖОХ, 25, 2082 (1955); *K. Alder*, *K. Heimbach*, *R. Reubke*, Бер., 91, 1516 (1958).
5. S. Seka, O. Tramposch, Бер., 75, 1379 (1942).

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

### XXVI. СИНТЕЗ АМИНОВ НА БАЗЕ ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ БУТАДИЕНА-1,3 И ХЛОРОПРЕНА

Ж. Г. ГЕГЕЛЯН, Н. Г. НОНЕЗЯН, М. И. БОШНЯКОВА и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 5 VI 1974

Изучено взаимодействие хлоридов бутадиена-1,3 [*транс*-1,4-дихлор-2-бутен (I) и 3,4-дихлор-1-бутен (II)] и хлоропрена [*транс*-1,2,4-трихлор-2-бутен (III) и смеси III с 3,3,4-трихлор-1-бутеном (IV) и 2,3,4-трихлор-1-бутеном (V)] с первичными и вторичными аминами.

Показано, что I и III со вторичными аминами образуют ожидаемые 1,4-дитретичные диамины, а с первичными—соответствующие линейно-растворимые полиамины, содержащие третичную аминогруппу и  $\beta,\gamma$ -кратную связь в главной полимерной цепи. II, IV и V под действием вторичных аминов подвергаются как дегидрохлорированию с образованием соответствующих диенов, так и аномальному нуклеофильному замещению, приводящему к 1,4-дитретичным диаминам.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Об использовании продуктов бромирования 1,3-диенов в синтезе аминов и аммониевых соединений имеются многочисленные сообщения.

Как ни странно, аминирование продуктов хлорирования бутадиена-1,3 и хлоропрена, являющихся многотоннажными промышленными продуктами, изучено далеко недостаточно. Имеется лишь статья Амундсена с сотр. [1], в которой авторы показали, что *транс*-1,4-дихлор-2-бутен с аммиаком и бутиламинол образует сшитые нерастворимые полимеры, а со вторичными аминами в среде бензола при соотношении амина с дихлоридом 2:1—1,4-бис-диалкиламино-2-бутены с выходами 50—60%.

Работая в области синтеза и превращений галогенидов 1,3-диенов, мы сочли целесообразным изучить взаимодействие продуктов хлорирования бутадиена [*транс*-1,4-дихлор-2-бутена (I), 3,4-дихлор-1-бутена (II)] и хлоропрена [*транс*-1,2,4-трихлор-2-бутена (III) и смеси III с 3,3,4-трихлор-1-бутеном (IV) и 2,3,4-трихлор-1-бутеном (V)] с первичными и вторичными аминами (табл. 1).

Дихлорид II под действием вторичных аминов подвергается как нуклеофильному отщеплению с образованием хлоропрена, так и нуклеофильному замещению с переносом реакционного центра.

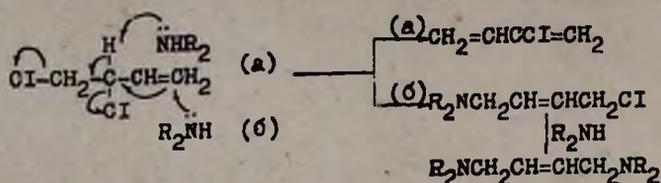


Таблица I

Взаимодействие изомерных дихлор- и трихлорбутенов со вторичными аминами

Исходные		Полученный диамин	Выход, %	Примечание
амин	хлорид			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	I	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	71,0	Пикрат, т. пл. 222—223° [2] Получено также 53% хлоропрена
	II	" "	41,5	
	III	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH=CCl-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80,0	
	Смесь III, IV, V*	" "	61,3	
	I	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	70,0	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	II	" "	35,3	Пикрат, т. пл. 156—157° [1] Получено также 52% хлоропрена [3, 4] **
	III	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH=CCl-CH <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	75,0	
	Смесь III, IV, V	" "	60,0	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NH	I	(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	83,3	Получено также 31% хлоропрена Пикрат, т. пл. 175° [3, 4]
	II	" "	46,4	
	III	(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH=CCl-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	82,7	
	Смесь III, IV, V	" "	67,5	

\* По данным ГЖХ, смесь изомерных трихлорбутенов имеет следующий состав: III — 44,6, IV — 29,9, V — 25,5%.

\*\* Выделено 20% полимера 2,3-дихлорбутадиена.

В продуктах реакции не обнаружено и следов 1,2-диаминов. При взаимодействии со вторичными аминами смеси изомерных трихлорбутенов, продуктов хлорирования хлоропрена состава: III—44,6 IV—29,9 и V—25,5%, получены 1,4-бис-диалкиламино-2-хлор-2-бутены с выходами 60—68%.

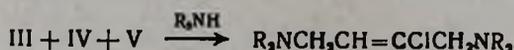


Таблица 2

Полиамины, полученные на основе 1,4-дихлор-2-бутена

R	Выход, %	Т. разм., °C	Анализ N, %		$[\eta]$ в $\text{CHCl}_3$ , 20°C
			найдено	вычислено	
$\text{CH}_3$	82,1	вязкий	16,40	16,80	0,09
$\text{C}_2\text{H}_5$	63,9	вязкий	14,00	14,40	0,1
<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	72,1	вязкий	12,41	12,61	0,098
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	84,8	70—83	12,96	12,61	0,078
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	72,0	вязкий	11,57	11,20	0,34*
<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	72,0	вязкий	11,60	11,20	0,052
$\text{C}_6\text{H}_{11}$	75,5	вязкий	9,34	9,27	0,07
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	77,1	вязкий	12,30	11,90	0,065
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	83,3	89—99	9,40	8,80	0,09
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2$	93,8	вязкий	12,49	12,38	0,12**

\* Молекулярный вес 46000 (определен методом комбинационного рассеяния света).

\*\* В метаноле.

Изучение взаимодействия I и III с первичными алифатическими аминами показало, что, вопреки [1], в зависимости от строения исходного амина основным или единственным направлением реакции является линейная поликонденсация, приводящая к линейно-растворимым полиаминам (табл. 2,3).

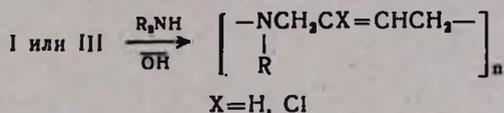


Таблица 3

Полиамины, полученные на основе 1,2,4-трихлор-2-бутена

R	Выход, %	Т. разм., °C	Анализ N, %		$[\eta]$ в $\text{CHCl}_3$ , 20°C
			найдено	вычислено	
$\text{CH}_3^*$	86,0	вязкий	11,8	11,8	0,16
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	72,8	вязкий	12,31	12,72	0,18
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	84,1	вязкий	10,1	9,61	0,086
$\text{C}_6\text{H}_{11}$	92,7	204—220	7,68	7,54	0,1
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	86,4	101—135	9,7	9,29	0,085
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	94,5	71—95	7,65	7,23	0,18
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2^{**}$	76,6	вязкий	9,12	9,12	0,09

\* Полимер высушен при комнатной температуре во избежание свивки.

\*\*  $[\eta]$  определена в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; получено также 16%, сшитого полимера.

Полиамины представляют собой в основном вязкие вещества, хорошо растворимые в хлороформе, метаноле, бензоле. Большинство полиаминов хорошо растворяется и в горячей воде.

### Экспериментальная часть

*Взаимодействие изомерных дихлор- и трихлорбутенов со вторичными аминами.* К 0,4 моля амина при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавлено 0,1 моля хлорида (в случае диметиламина в хлорид пропущен газообразный диметиламин, смесь перенесена в ампулу и оставлена в течение 2 суток). Смесь нагревалась на водяной бане 3 часа, затем была разбавлена небольшим количеством воды и подкислена соляной кислотой (в случае 3,4-дихлор-1-бутена из реакционной смеси на водяной бане отогнан образовавшийся хлоропрен). Из солянокислого раствора подщелочением и экстрагированием эфиром выделены аминные продукты реакции (табл. 1).

Идентичность аминов, полученных из I и II, III и смеси III, IV, V, доказана при помощи ГЖХ (хроматограф ЛХМ-8МД, детектор-катарметр, стальные колонки с ПДЭГС-10% по весу хроматона-Н, газ-носитель—гелий,  $l=2$  м,  $r=3$  ат) и отсутствием депрессии температуры плавления смеси пикратов.

Все синтезированные амины (за исключением 1,4-бис-пиперидино-2-хлор-2-бутена) описаны в [1—4].

1,4-бис-пиперидино-2-хлор-2-бутен: т. кип.  $121-122^{\circ}/4$  мм, т. пл.  $46,5-47^{\circ}$ . Найдено %: С 75,57; Н 11,86; N 12,97.  $C_{14}H_{26}N_2$ . Вычислено %: С 75,67; Н 11,71; N 12,61.

*Взаимодействие 1,4-дихлор-2-бутена и 1,2,4-трихлор-2-бутена с первичными алифатическими аминами.* К смеси 0,2 моля 10% водного раствора едкого натра и 0,1 моля амина при перемешивании в течение 20 мин. прикапано 0,1 моля дигалогенида. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение нескольких часов. Конец реакции определен по расходу взятой щелочи (титрованием). Полимерная масса декантирована, промыта несколько раз водой и растворена в хлороформе. Полимер выделен отгонкой хлороформа, промыт несколько раз эфиром и высушен в вакууме.

В случае растворимых в воде полиаминов водный слой отогнан досуха в вакууме. К остатку прибавлен метанол, хлористый натрий отфильтрован. Из фильтрата полимер выделен осаждением из эфира.

Характеристические вязкости полимеров определены при  $20^{\circ}$  модифицированным вискозиметром Уббелюде с висячим уровнем.

$\beta,\gamma$ -ՉՀԱԳԵՑԱՍ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XXVI. 1,3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ԵՎ ՔԼՈՐԱԳՐԵՆԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

ժ. Գ. ԳԵԳԵԼԻԱՆ, Ն. Գ. ՆՈՆԵԶԻԱՆ, Մ. Ի. ԲՈՇՆՅԱԿՈՎԱ Լ Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ տրանս-1,4-դիքլոր-2-բուտենը և տրանս-1,2,4-տրիքլոր-2-բուտենը երկրորդային ամինների հետ գոյացնում են 1,4-երկերրորդային ամիններ, իսկ առաջնային ամինների դեպքում՝ գծային լուծելի պոլիմերներ, 3,4-դիքլոր-1-բուտենը, 3,3,4-տրիքլոր-1-բուտենը և 2,3,4-տրիքլոր-1-բուտենը երկրորդային ամինների հետ փոխազդելիս առաջացնում են համապատասխան դիեններ, ինչպես նաև անոմալ նուկլեոֆիլ տեղակալման արդյունքներ՝ 1,4-երկերրորդային ամիններ:

THE SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF  
 $\beta,\gamma$ -UNSATURATED AMINES

XXVI. THE SYNTHESIS OF AMINES ON THE BASIS OF CHLORINATED PRODUCTS OF 1,3-BUTADIENE AND CHLOROPRENE

Zh. G. GEGELIAN, N. G. NONEZIAN, M. I. BOSHPYAKOVA  
and G. T. MARTIROSIAN

The interaction of trans-1,4-dichlorobutene-2 (I), 3,4-dichlorobutene-1 (II), trans-1,2,4-trichlorobutene-1 (III) and the mixture of 3,3,4-trichlorobutene-1 (IV) and 2,3,4-trichlorobutene-1 (V) with primary and secondary amines have been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malenttacht, J. Am. Chem. Soc., 73, 2118 (1951).
2. R. Willstater, H. Wirth, Ber., 4, 537 (1913).
3. В. О. Бабаян, ЖОХ, 34, 3197 (1964).
4. Ж. Г. Гегелян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 464 (1974).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОСТЫХ АМИНОЭФИРОВ

VII. ДИМЕТИЛАМИНОАЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ *n*-АЛКИЛБЕНЗГИДРОЛОВ

А. А. ГАМБУРЯН, Н. А. БАБИЯН, Л. М. САРКИСЯН и О. Л. МНДЖОЯН

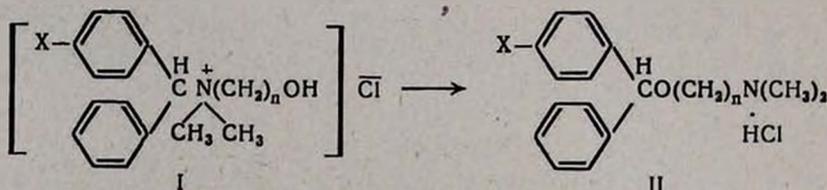
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1973

Из  $\omega$ -оксиалкил-*n*-алкилбензгидрилдиметиламмонийхлоридов I получены соответствующие бензгидриловые аминоэфиры II.

Табл. 2, библиограф. ссылок 10.

В продолжение работ по синтезу и фармакологическому исследованию замещенных бензгидриловых аминоэфиров [1] нагреванием при 175°  $\omega$ -оксиалкил-*n*-алкилбензгидрилдиметиламмонийхлоридов получены гидрохлориды диметиламиноалкиловых эфиров *n*-алкилзамещенных бензгидролов II.



$n=2, 3, 4$  X=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, включая *изо*-радикалы.

На примере получения диметиламиноэтиловых эфиров *n*-метил- и -этилбензгидролов были выделены или хроматографически обнаружены побочные продукты—добензгидриловые эфиры, бензгидролы, бензгидрилхлориды, *бис*-диметиламиноэтиловый эфир и диметиламиноэтанол. Полученные данные подтверждают возможное образование промежуточного оксониевого соединения [2]. Найдена оптимальная температура реакции для получения II при  $n=2$ , X=CH<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, составившая 185 и 165°, соответственно. В ИК спектрах I наблюдаются характерные поглощения в областях 2400—2800 и 3200—3500, аминоэфиров—1045, 1050, 1500 и 1600, добензгидриловых эфиров и *бис*-диметиламиноэтилового эфира—1060 и 1070 см<sup>-1</sup>.

Гидрохлориды синтезированных аминоэфиров исследовались на противосудорожную активность. Установлено, что соединения, содержащие в *пара*-положении этильный радикал, имеют выраженный противосудорожный эффект. Увеличение радикала приводит к снижению активности.

Таблица 1

## Аминоэфиры бензгидролов II

X	n	Выход, %	Т. кип., °C/ мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$R_f$	А н а л и з, %						Т. пл. солей, °C	
							С		Н		N		гидрохлорид	йодметилат
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
CH <sub>3</sub>	2	51,1	165—166/1*	1,0108	1,5438	0,64	80,49	80,25	8,41	8,60	4,95	5,19	153—155***	149—150
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	40,0	151—152/1**	1,0083	1,5472	0,62	80,27	80,52	9,10	8,89	5,20	4,92	161—163***	162—164
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	44,9	172—174,1	0,9968	1,5372	0,57	81,00	80,76	9,59	9,48	4,40	4,70	—****	134—136
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	42,7	169—170/1	0,9830	1,5358	0,55	81,10	80,98	9,56	9,38	4,75	4,49	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3	39,3	176—180,1	0,9832	1,5318	0,58	80,31	80,98	9,66	9,38	4,78	4,19	—	96—98
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4	36,2	165—166/1	0,9657	1,5219	0,54	80,91	81,18	9,12	9,60	4,59	4,90	—	87—90
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3	38,8	168—169/1	0,9790	1,5225	0,56	80,60	80,98	9,69	9,38	4,22	4,49	—	161—163
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3	39,4	175—177/2	0,9650	1,5280	0,57	81,20	81,18	10,00	9,60	4,60	4,30	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4	38,7	186—187,1	0,9633	1,5248	0,55	81,91	81,45	9,66	9,79	4,51	4,12	—	103—105
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3	45,4	177—178/1	0,9853	1,5351	0,56	81,75	81,18	9,36	9,60	3,98	4,30	123—125	179—181
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	3	47,5	190—191/1	0,9696	1,5262	0,57	81,88	81,45	10,10	9,79	4,61	4,12	—	—
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	4	46,3	192—195/1	0,9579	1,5280	0,54	81,36	81,03	9,60	9,98	3,95	3,96	—	—
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	3	46,7	183—184/1	0,9909	1,5319	0,60	81,60	81,45	9,48	9,79	4,38	4,12	—	161—163
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	4	45,4	187—189/1	0,9744	1,5315	0,58	80,99	81,03	9,49	9,98	3,85	3,96	129—131	167—170

\* [7]; \*\* [9]; \*\*\* [10]; \*\*\*\* гигроскопичны.

## Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрофотометре UR-20 с призмой для ласты в вазелиновом масле.

Хроматография осуществлялась на закрепленном слое силикагеля-гипса в двух подвижных фазах: а) *n*-бутанол—этанол—уксусная кислота—вода, 8:2:1:3; б) эфир—петролейный эфир, 3:2, с проявлением парами йода и реактивом Драгендорфа. В качестве контрольных веществ служили бензгидролы, бензгидрилхлориды, диметиламиноэтанол, а также синтезированные встречно дибензгидриловые эфиры [3] и *бис*-диметиламиноэтиловый эфир [4].

*Четвертичные аммониевые соли.* Смесь 0,1 моля бензгидрилхлорида и 0,1 моля аминоспирта оставлялась при комнатной температуре до образования твердого стекловидного продукта, который затем растворялся в 50—100 мл абс. спирта и переосаждался абс. эфиром. Полученные соли отфильтровывались, промывались абс. эфиром и высушивались в вакууме. Для  $X=CH_3$ ,  $n=2$ , т. пл. 104—106° [5],  $R_f=0,62$  (а). Для  $X=C_2H_5$ ,  $n=2$ , т. пл. 108—110° [6],  $R_f=0,58$  (а).

Незакристаллизовавшиеся аммониевые соли очищены указанным путем, хроматографированы и использованы в реакции.

Таблица 2

I	Побочные продукты реакции выход, %, т. кип., °C/1 мм	$R_f$	
		система растворителей	
		а	б
$X=CH_3$ $n=2$	<i>n</i> -метилбензгидрилхлорид—13,0; 142—143*****	—	0,90
	<i>n</i> -метилбензгидрол	—	0,83
	<i>n</i> -метилдибензгидриловый эфир	—	0,86
	диметиламиноэтанол—10,6; 35—40	0,37	—
	<i>бис</i> -диметиламиноэтиловый эфир	0,12	—
$X=C_2H_5$ $n=2$	<i>n</i> -этилбензгидрилхлорид — 18,0, 145—146*****	—	0,92
	<i>n</i> -этилбензгидрол	—	0,85
	<i>n</i> -этилдибензгидриловый эфир	—	0,87
	диметиламиноэтанол — 9,6; 36—43	0,29	—
	<i>бис</i> -диметиламиноэтиловый эфир	0,13	—

\*\*\*\*\* и \*\*\*\*\* [8].

*Диметиламиноалкиловые эфиры *n*-алкилзамещенных бензгидролов.* 0,05 моля четвертичной аммониевой соли нагревалось при 165—185° 30 мин. После добавления эфира смесь обрабатывалась 9—10% соляной кислотой, солянокислый слой экстрагировался эфиром, эфирный экстракт высушивался над сульфатом натрия. После отгонки растворителя оста-

ток перегонялся в вакууме. Выход *p*-алкилбензгидрилхлоридов 13—18%. Подщелочением солянокислого раствора насыщенным раствором поташа, экстрагированием эфиром, высушиванием над сульфатом натрия (табл. 2) и перегонкой получались азотсодержащие продукты реакции (табл. 1).

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆԱԵԹԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հ. Հ. ԳԱՄԲՈՒՐԻԱՆ, Ն. Ա. ԲԱԲԻՅԱՆ, Լ. Մ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Հ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ

պ-Ալկիլբենզհիդրիլ-ω-հիդրոքսիալկիլդիմեթիլամոնիումային քլորիդներից ստացված են համապատասխան բենզհիդրիլների ամինաեթերներ, որոնց կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակաց սինթեզի, ինչպես նաև իՎ սպեկտրոսկոպիայի միջոցով, իսկ մաքրությունը նրբաշերտ քրոմատագրաֆիայի օգնությամբ:

## STUDIES IN THE FIELD OF AMINOETHERS

### VII. DIMETHYLAMINOALKYL ETHERS OF *p*-ALKYLBENZHYDROLS

H. H. GAMBOURIAN, N. A. BABIYAN, L. M. SARKISSIAN and H. L. MNJOYAN

Using *p*-alkylbenzhydryl- $\omega$ -hydroxyalkyldimethyl ammonium chlorides corresponding benzhydryl aminoethers are obtained, the chlorides of which have been tested to determine their anticonvulsive activities.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Гамбурян, Н. А. Бабиан, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 24, 900 (1971).
2. Н. А. Бабиан, А. А. Гамбурян, Д. Х. Шаапун, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 28, 164 (1973).
3. И. И. Лапкин, О. М. Лапкина, ЖОХ, 25, 948 (1955).
4. A. Marxer, K. Miescher, Helv. Chem. Acta, 34, 924 (1951); [C. A., 46, 897 (1952)].
5. Англ. пат. 722.009 (1955). [C. A., 50, 2675 (1956)].
6. A. F. Harms, W. Th. Nauta, J. Med. Pharm. Chem., 21, 57 (1960); [C. A., 54, 8429 (1960)].
7. Швейц. пат. 264. 135 (1949). [C. A., 46, 140 (1952)].
8. E. D. Hughes, C. K. Ingold, Nazeer Ahmed Taher, J. Chem. Soc., 1940, 949; [C. A., 34, 6926 (1940)].
9. J. Büchl, Ch. Stuoler, R. Lieberher, H. Lauener, Helv. Chim. Acta, 34, 1657 (1951); [C. A., 46, 8071 (1952)].
10. M. Muraoka, T. Ito, T. MiLuma, Sh. Toyoshima, Chem. Pharm. Bull., 8, 860 (1960); [C. A., 55, 25996 (1961)].

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛ(АРИЛ)КРОТИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
 С ТРИ-*n*-БУТИЛБОРАНОМ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, С. М. МАРКАРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VIII 1973

Показано, что алкил(арил)кrotиловые эфиры взаимодействуют с три-*n*-бутилбораном при 150° с образованием бутена-1 и соответствующего ди-*n*-бутилалкокси(арокси)-борана. Обсуждается механизм реакции.

Табл. 1, библи. ссылки 9.

В одном из предыдущих исследований нами было показано, что простые эфиры, содержащие 3-метилбутен-2-ильную группу, реагируют с три-*n*-бутилбораном при 150° с образованием бутена-1,  $\alpha$ -изоамилена и ди-*n*-бутилалкоксиборана. Исключение составил трет.бутил-3-метил-бутен-2-ильный эфир, в случае которого был выделен и изомерный виниловый эфир с выходом 15% [1].

В настоящей работе установлено, что картина не меняется и при переходе к сходно построенным кrotиловым эфирам. Так, взаимодействие с три-*n*-бутилбораном эфиров I—IV при 150° в течение 30 час. привело к образованию 50% бутена-1 (считая на две бутильные группы) и соответствующего ди-*n*-бутилалкоксиборана. При этом часть исходного эфира и три-*n*-бутилборана без изменений возвращалась обратно. В случае же эфира IV с трет. бутильной группой одновременно наблюдалось образование ~10% продукта изомеризации—винилового эфира, идентифицированного превращением в 2,4-динитрофенилгидразон масляного альдегида.

Для образования продуктов расщепления при взаимодействии изучаемых  $\beta$ , $\gamma$ -непредельных эфиров с три-*n*-бутилбораном теоретически возможны следующие две схемы реакции.

Схема (А) включает в себя последовательное протекание реакции переалкилирования с образованием  $\beta$ -алкоксиборана и его разложения на олефин и диалкилалкоксиборан. Согласно же схеме (Б), имеет место промежуточное образование бор-кислородного комплекса с последующим его расщеплением по карбкатионному механизму.

В пользу первой схемы (А) говорят, с одной стороны, результаты, полученные Кестером [2], Михайловым с сотр. [3] и другими исследователями [4] по реакции переалкилирования триалкилборанов с олефина-



змеевиком приемнике вещество пропущено в газометр. Получено 758 мл (50% считая на 2 моля) бутена-1, чистота которого установлена ГЖХ (сравнением с известным образцом).

Перегонкой реакционной смеси получено 2,4 г (43%) ди-*n*-бутилтрет. бутоксиборана с т. кип. 83—87°/10,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4155. Получено также 1,1 г (31%) смеси исходного и изомерного винилового эфиров, перегнавшейся при 132—135°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4200. 1,2 г (24%) три-*n*-бутилборана вернулось обратно.

Взаимодействием 0,1382 г смеси эфиров с серноокислым 2,4-динитрофенилгидразином получено 0,0835 г гидразона масляного альдегида с т. пл. 119,5—120°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Выход продукта изомеризации составляет 10%.

Все остальные опыты проведены аналогично этому. Результаты приведены в таблице.

Взаимодействие три-*n*-бутилборана с эфирами I—IV

Таблица

R	Выделившийся газ, %	Вернувшийся три- <i>n</i> -бутилборан, %	Вернувшийся эфир, %	(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> BOR			Анализ, %						Литература
				т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	выход, %	найдено			вычислено			
							С	Н	В	С	Н	В	
CH <sub>3</sub>	50	25	22	62,5—65,5/10,5	1,4154	50	69,30	13,35	6,88	69,23	13,46	7,0	7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	56	22	12	72—75/10,5	1,4152	56	70,47	13,60	6,30	70,53	13,52	6,47	8,9
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	53	45**	—	112—115/4	1,4730	50	77,10	10,62	4,90	77,06	10,55	5,04	9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C*	50	24	31	83—87/10,5	1,4155	43	72,85	13,55	5,40	72,72	13,63	5,55	

\* В этом случае получено также 10% изомерного винилового эфира.

\*\* В смеси с исходным эфиром.

### ԱԼԿԻԼ(ԱՐԻԼ)ԿՐՈՏԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏՐԻ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Լ Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ ալկիլ(արիլ)կրոտիլ եթերները 150°-ում արի-ն-բուտիլբորանի հետ փոփազանցիս առաջացնում են բուտեն-1 և համապատասխան դի-ն-բուտիլալկոքսի(արոքսի)բորան: Քննարկված է ռեակցիայի մեխանիզմը:

THE INTERACTION OF ALKYL(ARYL)CROTYL ETHERS  
WITH TRI-*n*-BUTYLBORON

H. B. BAGHDASSARIAN, S. M. MARKARIAN and M. H. INJIKIAN

Previously it was established that ethers containing  $\gamma,\gamma$ -dimethylallyl groups produce butene-1,  $\alpha$ -isoamylene and di-*n*-butylalkoxyboron when heated with tri-*n*-butylboron at 150°C. In this work it has been shown that alkyl(aryl)crotyl ethers under the same conditions react with tri-*n*-butylboron to produce butene-1 and the corresponding di-*n*-butylalkoxy-(aroxy)boron.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 855 (1973).
2. R. Köster, Angew. Chem., 68, 383 (1956); App., 918, 31 (1958).
3. Б. М. Михайлов, М. Е. Куимова, Э. А. Шагова, ДАН СССР, 179, 1344 (1968); Б. М. Михайлов, М. Е. Куимова, Э. А. Шагова, Изв. АН СССР, серия хим., 1968, 548; Б. М. Михайлов, М. Е. Куимова, ЖОХ, 41, 1714 (1971).
4. H. C. Brown, B. C. Subba Rao, J. Am. Chem. Soc., 81, 6434 (1959); N. H. Nam, A. T. Russo, R. F. Nystron, Chem. Ind., 1963, 1876.
5. Б. М. Михайлов, А. Н. Блохина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1373.
6. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Silver, J. Chem. Soc., 1957, 1647.
7. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1756; Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, ДАН СССР, 136, 828 (1961).
8. W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, J. Chem. Soc., 1964, 740.
9. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 126, 675 (1959).

УДК 547.556.4+547.371

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛ(АРИЛ)- $\gamma,\gamma$ -ДИМЕТИЛАЛЛИЛОВЫХ  
 И -КРОТИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНОМ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, С. М. МАРКАРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VIII 1973

Установлено, что алкил(арил)- $\gamma,\gamma$ -диметилаллиловые и -кротилвые эфиры с тетра-*n*-бутилдибораном образуют  $\alpha$ -изоамилен, бутен-1 и соответствующий ди-*n*-бутилалкокси(арокси)боран.

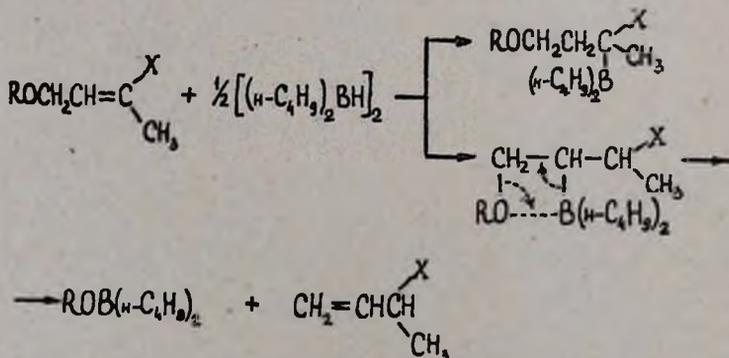
Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Ранее нами было установлено, что простые эфиры, содержащие кротильную или  $\gamma,\gamma$ -диметилаллильную группу, при 150° взаимодействуют с три-*n*-бутилбораном с выделением бутена-1 и образованием эквимольных количеств ди-*n*-бутилалкоксиборана и соответствующего алкена с концевой двойной связью [1,2]. Реакция протекает, по-видимому, через последовательные стадии переалкилирования-расщепления.

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено поведение эфиров I—VIII по отношению к тетра-*n*-бутилдиборану.

В литературе имеется сообщение Брауна с сотр. [3] о взаимодействии этил- и фенилкротилвых эфиров с дибораном. Ими было установлено, что при 0° в тетрагидрофуране происходит гидроборирование с образованием смеси  $\beta$ - и  $\gamma$ -алкоксиборанов с явным преобладанием первого изомера (~85:15). Уже при этой температуре наблюдается частичное расщепление  $\beta$ -алкоксиборана на олефин, которое впервые наблюдалось Б. М. Михайловым с сотр. [4].

Как и следовало ожидать, взаимодействие эфиров I—VIII с тетра-*n*-бутилдибораном привело к образованию таких же продуктов реакции, что и в случае три-*n*-бутилборана с примерно равными выходами. Реакция может быть успешно осуществлена при стоянии при комнатной температуре в течение 45 час. или при 100° в течение 10 час.



X=CH<sub>3</sub> (H); R = I (V) CH<sub>3</sub>, II (VI) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, III (VII) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, IV (VIII) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C;

В процессе реакции образуется также небольшое количество (6—16%) высококипящего продукта, соответствующего, по данным элементного и ИК спектрального анализов, а также по молекулярному весу (определенному криоскопически), продукту гидроборирования эфира. Его устойчивость к нагреванию говорит о нахождении бора в  $\gamma$ -положении к кислороду.

Результаты взаимодействия исследованных эфиров с тетра-*n*-бутилдибораном приведены в таблице, из которой видно, что в случае эфиров с фенильной и трет-бутильной группами выходы продуктов реакции ниже, чем в остальных случаях.

Изучение ИК спектров смеси эфира I и тетра-*n*-бутилдиборана по ходу реакции при комнатной температуре показало постепенное уменьшение интенсивности частоты дизамещенной кратной связи ( $1665\text{ см}^{-1}$ ) и увеличение частоты монозамещенной кратной связи ( $1640\text{ см}^{-1}$ ). Одновременно наблюдалось слабое поглощение в области  $2390\text{ см}^{-1}$ , присущее связи  $\text{B}_{\text{sp}^2}-\text{H}$ , интенсивность которого не менялась по ходу опыта. Это поглощение приписывается бор-кислородному комплексу.

Полученные спектральные данные, находящиеся в соответствии с предложенной схемой, свидетельствуют о том, что бор-кислородный комплекс не играет решающей роли в процессе реакции.

Полное же отсутствие в продуктах взаимодействия изучаемых эфиров с тетра-*n*-бутилдибораном изомерных виниловых эфиров говорит о том, что в эфирах в отличие от аминов (третичные амины, содержащие  $\beta,\gamma$ -непредельную группу, в аналогичных условиях не отщепляют алкен, а превращаются в соответствующие енамины [5], легкость разрыва связи C—элемент значительно превышает легкость разрыва C—H связи.

В заключение необходимо отметить, что взаимодействие простых эфиров с  $\beta,\gamma$ -непредельной группой с три-*n*-бутилбораном [1] и тетра-*n*-бутилдибораном может быть рекомендовано в качестве удобного препаративного способа получения хроматографически чистых олефинов с концевой двойной связью. С этой точки зрения особенно интересна реакция алкилкротиловых эфиров с три-*n*-бутилбораном, приводящая к образованию двойного мольного количества бутена-1 [1].

### Экспериментальная часть

*Взаимодействие метил- $\gamma,\gamma$ -диметилаллилового эфира с тетра-*n*-бутилдибораном. а). При нагревании.* К 7,3 г (0,073 моля) метил- $\gamma,\gamma$ -диметилаллилового эфира, находящегося в колбе с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлаждаемым до  $-60^\circ$ , небольшими порциями прибавлено 8,4 г (0,0619 моля) тетра-*n*-бутилдиборана. Наблюдается сильное саморазогревание смеси. После прибавления всего количества тетра-*n*-бутилдиборана реакционная смесь нагревалась 10 час. при  $100^\circ$ . В змеевиковом приемнике собралось 2,6 г (60%)  $\alpha$ -изоамилена, чистота которого установлена ГЖХ (сравнением с известным образцом).

И 5  
Выходист йст<sup>в</sup> тетра-*n*-бутилдиборана с эфирами I—VIII

Таблица

X	R	Условия опыта	Выделившийся			Дибутилалкоксидборан			Литература	γ-Алкоксидборан			Анализ, %			Мол. вес. (в бен- золе)	
			газ, %	Вернувшийся эфир, %	Вернувшийся тетра- <i>n</i> -бутил- диборан	т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	выход, %		т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	выход %	найдено вычислено				
													С	Н	В	найдено вычислено	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	20°, 45 час.	58	30	20	62,5—65,5/10,5	1,4154	50	7	110—112/3,5	1,4260	7,1	73,65	13,52	5,25	228	
		100°, 10 час.	60	28	19								56	9,2	74,33	13,71	4,86
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20°, 45 час.	65	28	22	72—75/10,5	1,4152	63	8,9	111—113/2,5	1,4246	5,0	74,45	13,63	4,95	238	
		100°, 10 час.	65	21	19								62	5,8	75,00	13,75	4,58
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	20°, 45 час.	55	40	20	112—115/4	1,4730	50	9	137—138/1,5	1,4912	4,5	78,88	11,38	3,65	289,7	
		100°, 10 час.	55	40	18								53	4,9	79,16	11,45	3,81
H	CH <sub>3</sub>	20°, 45 час.	40	42	28	83—88/10,5	1,4155	32	—	117—122/3	1,4315	10,3	75,35	13,55	4,45	268,5	
		100°, 10 час.	40	42	26								30	8,6	76,11	13,80	4,10
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20°, 45 час.	50	36	25	62,5—65,5/10,5	1,4154	50	7	95—98/4	1,4322	5,8	72,75	13,40	5,08	213,2	
		100°, 10 час.	49	37	27								45	5,9	73,58	13,67	5,18
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	20°, 45 час.	50	35	23	72—75/10,5	1,4152	50	8,9	95—96/2	1,4352	5,5	73,98	13,55	4,47	224,7
			100°, 10 час.	50	35	25								50	7,7	74,33	13,71
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20°, 45 час.	37	48	35	112—115/4	1,4730	36	9	141—144/2,5	1,5158	7,9	78,15	11,45	4,38	276	
		100°, 10 час.	37	50	35								31	8,0	78,83	11,31	4,01
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20°, 45 час.	38	40	27	83—88/10,5	1,4155	35	9	105—108/3	1,4368	16,0	74,87	13,92	3,95	256,6	
		100°, 10 час.	33	41	26								32	16,0	75,59	13,77	4,33

Перегонкой реакционной смеси получено обратно 1,85 г (28%) исходного эфира с т. кип 100—102°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4122 [6]; 5,4 г (56%) ди-*n*-бутилметоксиборана с т. кип. 62,5—65,5°/10,5 мм и 1,3 г (9,2%) высококипящего продукта.

Все остальные опыты с тетра-*n*-бутилдибораном при нагревании проводились аналогично этому. Результаты приведены в таблице.

б.) При комнатной температуре. Опыт проводился аналогично предыдущему при комнатной температуре с удалением образующихся газов током азота. Продолжительность опыта 45 час.

Все остальные опыты с тетра-*n*-бутилдибораном при комнатной температуре проводились аналогично этому. Результаты приведены в таблице.

ԱԼԿԻԼ (ԱՐԻԼ)- $\gamma,\gamma$ -ԴԻՄԵԹԻԼԱԼԻԼ ԵՎ -ԿՐՈՏԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ  
ՓՈՆԵԱԶԴԻՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԵՏՐԱԲՈՒՏԻԼԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կրոտիլ- կամ  $\gamma,\gamma$ -դիմեթիլալիլ խումբ պարունակող էթերների և տետրաբուտիլդիբորանի փոխազդեցությունից ստացվում են դիբուտիլալկոքսիբորան և ծայրային կրկնակի կապ պարունակող համապատասխան ալկեն:

THE INTERACTION OF ALKYL(ARYL)- $\gamma,\gamma$ -DIMETHYLALLYL-  
AND CROTYL ETHERS WITH TETRA-*n*-BUTYLDIBORON

H. B. BAGHDASSARIAN, S. M. MARKARIAN and M. H. INJIKIAN

Previously it was demonstrated that ethers containing  $\gamma,\gamma$ -dimethylallyl groups produce butene-1, di-*n*-butylalkoxyboron and the corresponding alkene with terminal double bond when heated with tri-*n*-butylboron for 30 hours under 150°C.

In the present work it has been shown that the above products can be obtained using the same ethers and tetra-*n*-butyldiboron under milder conditions, at 100°C in 10 hours, or at room temperature in 45 hours.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, Արմ. քիմ. շ., 28, 1116 (1975).
2. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Կ. Ս. Բադալյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, Արմ. քիմ. շ., 28, 855 (1973).
3. H. C. Brown, R. M. Gallivan, Jr. J. Am. Chem. Soc., 90, 2906 (1968).
4. Բ. Մ. Միխայլով, Ա. Ն. Բլոխինա, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 1373.
5. Գ. Բ. Բաղդասարյան, Կ. Ս. Բադալյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, Արմ. քիմ. շ., 28, 929 (1973).
6. Supniewski, Roczniki Chem., 7, 180 (1927).
7. Բ. Մ. Միխայլով, Լ. Ս. Վասիլև, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1756.
8. W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, J. Chem. Soc., 1964, 740.
9. Բ. Մ. Միխայլով, Վ. Ա. Վաвер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 126, 575 (1959).



## Экспериментальная часть

*Этиловые эфиры 3-хлор-4-алкоксибензилциануксусных кислот (II).* К алкоголяту, приготовленному из 5,75 г (0,25 г-ат) натрия в 80 мл безводного этанола, при перемешивании и 15° прибавлялось 113 г (1 моль) этилового эфира циануксусной кислоты, затем в течение 30 мин. 0,25 моля 3-хлор-4-алкоксибензилхлорида. Смесь кипятилась 10 час. Спирт отгонялся и остаток после добавления 100 мл воды экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт высушивался над серноокислым натрием, эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

Эфиры  $\alpha$ -циан- $\beta$ -арилпропионовых кислот II

R	Выход, %	Т. кип., °C/4 мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	58,5	215—216*	1,2529	1,5322	58,04	58,32	4,95	5,27	5,22	5,23
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62,6	219—222**	1,1894	1,5110	59,44	59,69	5,92	5,72	5,07	4,97
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	44,9	227—230	1,1779	1,5191	61,20	60,91	6,11	6,13	5,02	4,73
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	40,9	235—237	1,1479	1,5085	60,60	60,91	6,03	6,13	4,94	4,73
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	58,2	241—243	1,1529	1,5172	61,95	62,03	6,78	6,51	4,71	4,52
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	52,8	243—245	1,1167	1,5032	61,94	62,03	6,82	6,51	4,60	4,52
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	66,4	247—250	1,1315	1,5012	63,34	63,05	6,60	6,85	4,59	4,33
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	46,6	248—251	1,1246	1,4992	63,28	63,05	6,75	6,85	4,45	4,33

\* Т. пл. 62—64°; \*\* Т. пл. 60—61°.

*3-Хлор-4-алкоксибензилциануксусные кислоты (III).* К перемешиваемому раствору 6,4 г (0,16 моля) едкого натра в 50 мл воды при 25° добавлялось 0,08 моля II. Перемешивание продолжалось в течение часа при 25°, после чего смесь подкислялась 27 мл 4*n* соляной кислоты. Смесь перемешивалась 30 мин., выпавший осадок отфильтровывался, промылся холодной водой до нейтральной реакции и перекристаллизовывался из 50% уксусной кислоты (табл. 2).

*$\beta$ -(3-Хлор-4-алкоксифенил)пропионитрилы (IV).* Раствор 0,08 моля III в 60 мл диметилформамида кипятился 1,5 часа. По охлаждении раствор выливался в 60 мл воды, экстрагировался эфиром и сушился над серноокислым натрием. После отгонки эфира нитрилы перегонялись в вакууме.  $R_f$  в пределах 0,49—0,74 в тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе эфир—петролейный эфир (1:1), обнаружение—парами йода (табл. 3).

*$\beta$ -(3-Хлор-4-алкоксифенил)пропионовые кислоты (V).* К перемешиваемому раствору 0,05 моля IV в 15 мл этанола по каплям добавлялся раствор 8,4 г (0,15 моля) едкого кали в 20 мл 50% этанола. Смесь при

перемешивании кипятилась 5 час., растворитель отгонялся, остаток выливался в ледяную воду и подкислялся 15% соляной кислотой. Образовавшийся кристаллический осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из 50% уксусной кислоты (табл. 2).

Таблица 2

## Арилпропионовые кислоты III, V

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %							
				C		H		Cl		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	CN	86,2	132—134	54,86	55,12	4,53	4,20	—	—	5,62	5,84
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	97,1	179—180	56,69	56,81	4,71	4,77	—	—	5,89	5,52
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CN	96,9	157—158	58,20	58,32	5,01	5,28	—	—	5,56	5,23
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CN	94,8	143—144	58,03	58,32	5,22	5,28	—	—	5,34	5,23
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CN	93,4	160—161	59,89	59,69	5,58	5,72	—	—	5,17	4,97
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CN	96,4	54—55	58,98	59,69	5,64	5,72	—	—	4,69	4,97
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CN	95,2	157—158	60,99	60,91	6,06	6,13	—	—	4,95	4,73
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CN	87,6	42—45	60,80	60,91	6,34	6,13	—	—	4,99	4,73
CH <sub>3</sub>	H	93,4	116—118	56,11	55,94	5,24	5,16	16,41	16,51	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	78,9	93—95	57,63	57,77	5,67	5,73	15,32	15,50	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	82,7	70—71	59,48	59,39	6,14	6,23	14,72	14,61	—	—
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	80,9	45—47	59,22	59,39	6,34	6,23	14,56	14,61	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	82,0	65—67	60,71	60,82	6,52	6,67	13,67	13,81	—	—
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	85,9	58—60	60,63	60,82	6,57	6,67	13,71	13,81	—	—

Таблица 3

## Арилзамещенные пропионитрилы IV

R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	А н а л и з, %						R <sub>f</sub>
					C		H		N		
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub>	63,4	160—162	1,2002	1,5482	61,40	61,37	5,31	5,15	6,91	7,16	0,49
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73,8	167—169	1,1708	1,5478	62,86	63,01	6,01	5,77	6,39	6,68	0,58
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	79,1	174—176	1,1241	1,5304	64,28	64,42	6,43	6,30	6,56	6,26	0,64
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	69,5	177—179	1,1210	1,5302	64,64	64,42	6,42	6,30	6,51	6,26	0,66
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	73,4	182—184	1,0970	1,5278	66,04	65,67	6,54	6,78	6,01	5,89	0,69
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	63,6	185—187	1,1019	1,5213	65,51	65,67	7,00	6,78	5,73	5,89	0,71
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	58,9	192—195	1,0527	1,5082	67,14	66,97	7,08	7,22	5,88	5,57	0,74
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	83,4	194—197	1,0688	1,5052	67,23	66,97	7,73	7,22	5,91	5,57	—

$\beta$ -(3-ՔԼՈՐ-4-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ) ՊՐՈՊԻՈՆԱՔՐՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Բ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Սինթեզված են մի շարք  $\beta$ -(3-քլոր-4-ալկօքսիֆենիլ)պրոպիոնաթթուներ:THE SYNTHESSES OF  $\beta$ -(3-CHLORO-4-ALKOXYPHENYL)  
PROPIONIC ACIDS

P. R. HAKORIAN, T. R. HOVSEPIAN and H. A. HAROYAN

For the purposes of studying the analgesic, antipyretic and anti-inflammatory properties  $\beta$ -(3-chloro-4-alkoxyphenyl)propionic acids have been synthesised.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Q. Lambellin, N. P. Buu-Hoy, H. Broullhet, M. Qauter, C. Gillet, J. Roba, J. Thiriaux, *Arz. Forsch.*, 11, 1404 (1968).
2. G. Lambellin, J. Roba, C. Qillet, N. P. Buu-Hoy, *Arz. Forsch.*, 20, 610 (1970).
3. Q. Lambellin, J. Roba, C. Qillet, N. P. Buu-Hoy, *Arz. Forsch.*, 20, 618 (1970).
4. G. Lambellin, N. P. Buu-Hoy, G. Mees, J. Thiriaux, M. Huriaux, *Med. Pharmacol. Exptl.*, 15, 307 (1966); [*C. A.*, 65, 14306a (1966)].
5. А. А. Ароян, Т. Р. Овсеян, Р. Г. Мелик-Оганджян, В. В. Ледяев, *Арм. хим. ж.*, 22, 406 (1969).
6. А. А. Ароян, Т. Р. Овсеян, В. В. Ледяев, *Арм. хим. ж.*, 23, 1025 (1970).

**N'(3-ХЛОР-4-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)БИГУАНИДЫ И ИХ  
 ПРЕВРАЩЕНИЕ В 1,3,5-ТРИАЗИНЫ**

П. Р. АКОПЯН, Т. Р. ОВСЕПЯН и А. А. АРОЯН

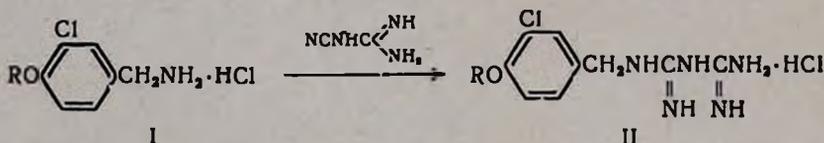
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1973

Синтезирован ряд N'(3-хлор-4-алкоксибензил)бигуанидов и соответствующих 1,3,5-триазинов.

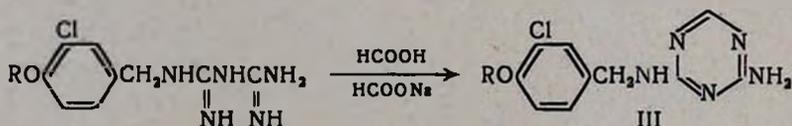
Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

В продолжение исследований в области синтеза производных бигуанида [1,2] мы предприняли синтез N'(3-хлор-4-алкоксибензил)бигуанидов общей формулы II. Выбор подобной структуры основан на том, что в ряду арилалкилпроизводных бигуанида хорошая активность замечена у бензилзамещенных бигуанидов, хотя и максимум эффективности достигается в случае β-фенэтильного заместителя. Замещение водорода в фенильном кольце галогеном или алкоксигруппами также приводит к активным структурам [3]. Синтез бигуанидов II осуществлен по схеме



Первичные амины I получены из 3-хлор-4-алкоксибензилхлоридов фталимидным методом [4]. Основания бигуанидов при pH 2—3 образуют кристаллические дигидрохлориды.

Циклизация бигуанидов II в 1,3,5-триазины III производилась под действием муравьиной кислоты при температуре кипения последней.



Для биологических испытаний из соединений III были получены гидрохлориды.

Строение синтезированных бигуанидов и триазинов подтверждено ИК и масс-спектрами. В ИК спектрах бигуанидов обнаружены полосы

поглощения  $-\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$  ( $3200-3500 \text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{C}=\text{N}$  ( $1690 \text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{C}=\text{C}$ -аром ( $1610 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ( $1260 \text{ см}^{-1}$ ) групп. В ИК спектрах триазинов появилась новая полоса в области  $1580 \text{ см}^{-1}$ , приписываемая колебаниям триазинового цикла. В масс-спектрах триазинов обнаружены интенсивные пики молекулярных ионов и некоторых фрагментов, подтверждающих строение этих веществ.

### Экспериментальная часть

*N'*(3-Хлор-4-алкоксибензил)бигуаниды (II). Смесь 0,01 моля гидрохлорида I, 0,84 г (0,01 моля) дигидрантиазида и 5 мл н. бутанола кипятилась 8 час. Через 2—3 часа выпавший осадок отфильтровывался, сушился и перекристаллизовывался из этанола или изопропилового спирта (табл. 1).

Таблица I

II · HCl

R	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
			Cl		N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\text{CH}_3$	70,4	170—172	23,88	24,27	23,90	23,96
$\text{C}_2\text{H}_5$	61,3	145—147	22,80	23,14	23,12	22,87
$\text{C}_3\text{H}_7$	74,5	124—126	22,54	22,15	22,20	21,87
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	90,4	150—152	21,59	22,15	22,05	21,87
$\text{C}_4\text{H}_9$	74,5	120—122	21,45	21,21	20,70	20,95
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	81,1	131—133	20,69	21,21	20,61	20,95
$\text{C}_5\text{H}_{11}$	88,4	153—155	20,01	20,35	19,97	20,10
<i>изо</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}$	80,3	127—130	20,16	20,35	20,19	20,10

*N'*(3-Хлор-4-алкоксибензил)бигуаниды (основания и дигидрохлориды). К раствору 0,01 моля II в 10 мл воды при охлаждении добавлялся 40% раствор едкого натра до полного осаждения основания (рН 9—10). Осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из этанола. Из оснований обработкой их спиртовых растворов насыщенным эфирным раствором хлористого водорода (рН 2—3) получены дигидрохлориды (табл. 2).

2-Амино-6-(3-хлор-4-алкоксибензил)амино-1,3,5-триазины (III). Смесь 0,01 моля основания бигуанида II, 0,68 г (0,01 моля) формиата натрия и 15 мл 85% муравьиной кислоты кипятилась 6 час. и через 2—3 часа, после добавления 10—15 мл воды, подщелачивалась при охлаждении 20% раствором едкого натра до рН 9—10. Выпавший осадок отфильтровывался, промывался водой, сушился и перекристаллизовывался из этанола (табл. 3).

Таблица 2

II

R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %						Дигидро-хлорид, т. пл. °C
			С		Н		N		
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	
CH <sub>3</sub>	85,9	151—153	47,75	47,97	4,98	5,52	26,87	27,38	209—211
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90,1	140—142	48,58	49,00	5,82	5,98	25,63	25,96	228—230
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	87,4	113—115	50,70	50,78	6,36	6,39	24,12	24,67	225—226
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	91,3	108—110	50,21	50,78	6,80	6,39	24,50	24,67	195—197
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	81,7	135—137	51,92	52,41	6,64	6,77	22,96	23,51	210—212
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	88,5	123—125	52,98	52,41	6,38	6,77	23,03	23,51	235—237
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	90,6	128—130	53,03	53,94	7,50	7,11	22,76	22,46	220—222
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	92,3	120—122	53,71	53,94	6,99	7,11	22,86	22,46	222—224

Таблица 3

III

R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %						Гидро-хлорид, т. пл. °C
			С		Н		N		
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	
CH <sub>3</sub>	85,6	230—232	50,01	49,73	4,21	4,55	25,99	26,36	240—242
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84,3	205—206	51,24	51,52	5,03	5,04	25,36	25,03	218—220
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	85,2	177—179	53,01	53,13	5,31	5,49	23,78	23,83	180—182
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	54,1	188—189	52,82	53,13	5,89	5,49	23,51	23,83	173—175
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	76,1	164—165	54,61	54,66	5,63	5,89	22,38	22,75	186—188
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	54,3	157—158	54,32	54,66	5,98	5,89	22,42	22,75	191—193
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	87,8	150—153	55,89	56,01	6,00	6,26	21,98	21,77	183—185
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	87,7	132—135	56,35	56,01	6,41	6,26	22,43	21,77	200—202

N'(3-բլոր-4-ալկոբսիբենզիլ)բիֆոնախիլենի եւ նրանց  
ֆոնաւրփոխը 1,3,5-Տրիւզիլենի

Պ. Ռ. ՀԱՎՈՐՑԱՆ, Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Սինթեզված են մի շարք N'(3-բլոր-4-ալկոբսիբենզիլ)բիֆոնախիլենի վեր-  
չինների ցիկլիզացիայով մրջնաթթվի հետ ստացված են համապատասխան  
1,3,5-տրիպիլենի:

THE N'-(3-CHLORO-4-ALKOXYBENZYL)BIGUANIDES  
AND THEIR CONVERSION INTO 1,3,5-TRIAZINES

P. R. HAKOPIAN, T. R. HOVSEPIAN and H. A. HAROYAN

For the purposes of studying the hypoglykemic and hypotensive properties the N'-(3-chloro-4-alkoxybenzyl)biguanides have been synthesised. By the cyclization of the latters with formic acid the corresponding 1,3,5-triazines have been also prepared.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Овсепян, Н. Н. Николаева, Н. О. Степанян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 26, 30 (1973).
2. Т. Р. Овсепян, А. С. Петросян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 25, 876 (1972).
3. S. L. Shapiro, V. A. Parrino, L. Freedman, J. Am. Chem. Soc., 81, 3728 (1959).
4. П. Р. Акопян, Т. Р. Овсепян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 26, 234 (1973).

ПРОИЗВОДНЫЕ ГУАНИДИНА

XVIII. N[β-(3-ХЛОР-4-АЛКОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛ]-И N[β-(3-ХЛОР-4-АЛКОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛ]-N',N'-ДИМЕТИЛГУАНИДИНЫ

П. Р. АКОПЯН, Т. Р. ОВСЕПЯН и А. А. АРОЯН

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

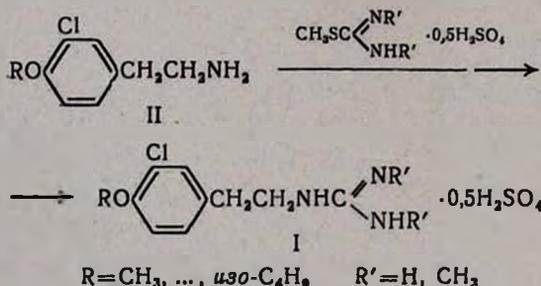
Поступило 31 I 1973

Для испытания гипотензивных свойств взаимодействием β-(3-хлор-4-алкоксифенил)-этиламина (II) с сернохлоридом S-метил- или S,N,N'-триметилизотиомочевинной синтезирован ряд замещенных гуанидинов I.

Табл. 3, библиографических ссылок 6.

Ранее сообщалось о синтезе производных гуанидина, имеющих различные заместители у атомов азота [1,2,3]. В поисках новых симпатолитических средств нам представлялось интересным получить соединение I.

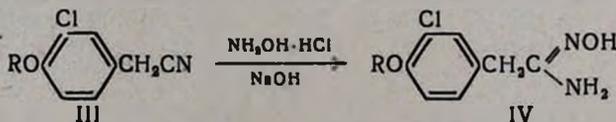
Синтез I осуществлялся взаимодействием β-(3-хлор-4-алкоксифенил)этиламина (II) с сернохлоридом S-метил- и S,N,N'-триметилизотиомочевинной по схеме



Исходные β-(3-хлор-4-алкоксифенил)этиламины II синтезированы гидрированием 3-хлор-4-алкоксибензилцианидов (III) [4] в автоклаве в присутствии стандартного промышленного катализатора никеля на окиси хрома в среде 10 н метанольного раствора аммиака [5].

Из-за сильной карбонизации при соприкосновении с воздухом амины II охарактеризованы в виде гидрохлоридов.

3-Хлор-4-алкоксибензилцианиды III были использованы также для синтеза ряда амидоксимов IV. Последние интересны с точки зрения испытания их антибактериальной активности [6].



## Экспериментальная часть

$\beta$ -(3-Хлор-4-алкоксифенил)этиламини (II). Через помещенную в автоклав смесь 0,1 моля 3-хлор-4-алкоксибензилцианида, 60 мл 10 н метанольного раствора аммиака, 4 г катализатора никеля на окиси хрома при 120—130° пропусклся водород под давлением 100—110 атм. После завершения гидрирования (5—6 час.) содержимое автоклава фильтровалось, метанол отгонялся, остаток перегонялся в вакууме. Гидрохлориды аминов, полученные их взаимодействием с эфирным раствором хлористого водорода, перекристаллизовывались из этанола (табл. 1).

Таблица 1

## Замещенные этиламини II

R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Т. пл. гидрохлорида, °C	А н а л и з, %							
				С		Н		Cl		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	76,6	102—105	252—253	48,93	48,67	5,67	5,90	31,65	31,92	6,51	6,30
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78,3	114—117	275—276	51,04	50,84	6,61	6,40	30,29	30,62	5,80	5,93
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	67,1	126—129	185—187	53,00	52,81	7,12	6,85	28,07	28,34	5,56	5,60
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	64,8	130—132	240—241	53,12	52,81	6,90	6,85	28,97	28,34	5,73	4,60
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	73,7	141—143	200—203	54,82	54,55	7,44	7,25	26,97	26,84	5,39	5,30
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	76,5	142—145	209—212	54,67	54,55	7,17	7,25	26,53	26,84	5,22	5,30
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	62,2	153—155	280—282	57,82	57,54	7,81	7,61	25,88	25,49	4,92	5,04
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	66,2	154—158	208—210	57,83	57,54	7,39	7,61	25,72	25,49	4,87	5,04

Сернокислые *N*-[ $\beta$ -(3-хлор-4-алкоксифенил)этил]гуанидины (I, R' = H). Раствор 0,01 моля II в 8 мл этанола и 1,39 г (0,01 моля) сернокислой *S*-метилизотиомочевины в 8 мл воды кипятится 3 часа. Через 2—3 часа выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из 50% этанола (табл. 2).

Сернокислые *N*-[ $\beta$ -(3-хлор-4-алкоксифенил)этил]-*N'*, *N''*-диметилгуанидины (I, R' = CH<sub>3</sub>) получены аналогично вышеописанному из 0,01 моля II и 1,87 г (0,01 моля) сернокислой *S,N,N'*-триметилизотиомочевины (табл. 2).

Гидрохлориды амидоксимов 3-хлор-4-алкоксифенилуксусной кислоты (IV). Смесь 0,01 моля III в 15 мл этанола, 0,69 г солянокислого гидроксилamina в 15 мл воды и 0,48 г (0,012 моля) едкого натра в 10 мл воды кипятится 5 час. Растворитель отгонялся, остаток экстрагировался эфиром, сушился над сернокислым натрием, фильтровался и обрабатывался эфирным раствором хлористого водорода. Выпавшие кристаллы отфильтровывались и перекристаллизовывались из этанола (табл. 3).

Таблица 2

## Гуанидины I

R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
				N		S	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	H	50,7	260—262	14,98	15,18	5,72	5,80
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	65,5	219—221	14,71	14,45	5,80	5,51
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	78,9	205—207	13,58	13,78	5,42	5,26
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	78,9	214—215	13,61	13,78	5,09	5,26
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	81,7	212—213	12,98	13,18	4,98	5,03
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	50,3	245—247	12,94	13,18	5,07	5,03
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	56,7	155—156	13,02	12,62	4,68	4,81
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	54,9	195—196	12,73	12,62	4,96	4,81
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	52,6	307—308	13,52	13,78	5,18	5,26
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	62,9	288—289	12,87	13,18	5,07	5,02
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	69,3	282—283	12,48	12,62	4,97	4,81
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	51,2	276—278	12,58	12,62	4,75	4,81
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	46,2	279—280	12,30	12,11	4,88	4,62
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	52,0	298—299	12,12	12,11	4,45	4,62
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	52,8	294—295	11,44	11,64	4,67	4,44
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	40,0	271—272	11,48	11,64	4,52	4,44

Таблица 3

## Гидрохлориды амидоксимов IV

R	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %							
			C		H		N		Cl	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	31,9	197—198	42,80	43,05	4,59	4,81	10,89	11,16	27,92	28,24
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	40,1	170—171	45,01	45,29	5,56	5,32	10,62	11,56	26,61	26,74
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	53,7	173—175	47,22	47,32	5,57	5,78	10,23	10,03	25,62	25,40
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	30,4	154—156	47,11	47,32	5,63	5,78	10,15	10,03	25,32	25,40
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	32,9	163—165	48,95	49,16	5,97	6,19	9,20	9,55	24,36	24,19
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	54,6	181—183	49,11	49,16	6,15	6,19	9,40	9,55	24,13	24,19

## ԳՈՒԱՆԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XVIII. N[ $\beta$ (3-ՔԼՈՐ-4-ԱԼԿՕՔՍԻՅՆԻԼ)ԷԹԻԼ]- ԵՎ  
N[ $\beta$ (3-ՔԼՈՐ-4-ԱԼԿՕՔՍԻՅՆԻԼ)ԷԹԻԼ]-N',N''-ԳԻՄՆԵԹԻԼԳՈՒԱՆԻԴԻՆՆԵՐ

Գ. Ռ. ՉԱԿՈՐՅԱՆ, Բ. Ռ. ՉՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ն. Ա. ՉԱՐՈՑԱՆ

$\beta$ -(3-Քլոր-4-ալկօքսիֆենիլ)էթիլամինների (II) փոխազդմամբ S-մեթիլ- և S<sub>1</sub>N<sub>1</sub>N'-տրիմեթիլիզոթիոմիզանյութի սուլֆատի հետ սինթեզված են մի շարք գուանիդիններ (I): 3-Քլոր-4-ալկօքսիբենզիլթիանիդներն օդտազործված են նաև մի շարք ամիդօքսիմների ստացման համար:

## GUANIDINE DERIVATIVES

XVIII. THE N-[ $\beta$ (3-CHLORO-4-ALKOXYPHENYL)ETHYL]- AND  
N-[ $\beta$ (3-CHLORO-4-ALKOXYPHENYL)ETHYL]-N',N''-DIMETHYLGUANIDINES

P. R. HAKOPIAN, T. R. HOVSEPIAN and H. A. HAROYAN

For the purposes of studying hypotensive properties substituted guanidines have been synthesised by the interaction of  $\beta$ -(3-chloro-4-alkoxyphenyl)ethylamines with S-methyl- or S<sub>1</sub>N<sub>1</sub>N'-threemethylisothioureasulfate.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. Р. Акопян, Т. Р. Овсепян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 26, 234 (1973).
2. Т. Р. Овсепян, П. Р. Акопян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 25, 42 (1972).
3. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, П. Р. Акопян, Арм. хим. ж., 23, 629 (1970).
4. А. А. Ароян, П. Р. Акопян, Т. Р. Овсепян, Арм. хим. ж., 24, 828 (1971).
5. А. Л. Минджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 157 (1961).
6. R. P. Mull, P. Schmidt, M. R. Dapero, Y. Higgins, M. J. Wetsbach, J. Am. Chem Soc., 80, 3769 (1958).

УДК 547.474.3.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭФИРОВ ГЛИЦИДНЫХ КИСЛОТ,  
 СОДЕРЖАЩИХ ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

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

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

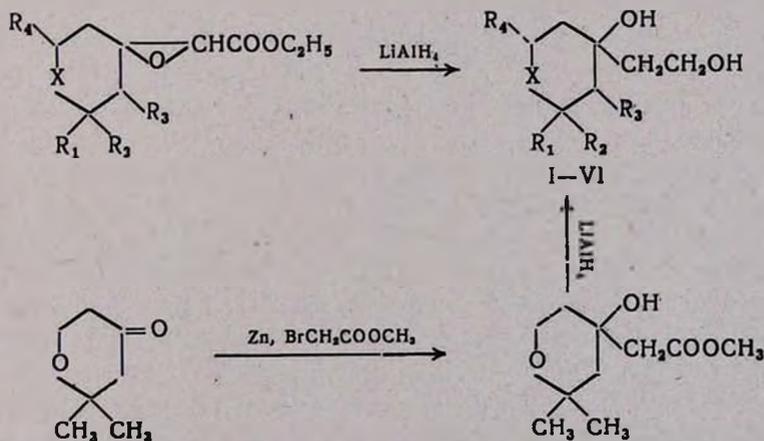
Поступило 22 II 1974

Синтезированы 1,3-диолы гетероциклического ряда и изучена направленность раскрытия этиленокисного кольца эфиров глицидных кислот.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

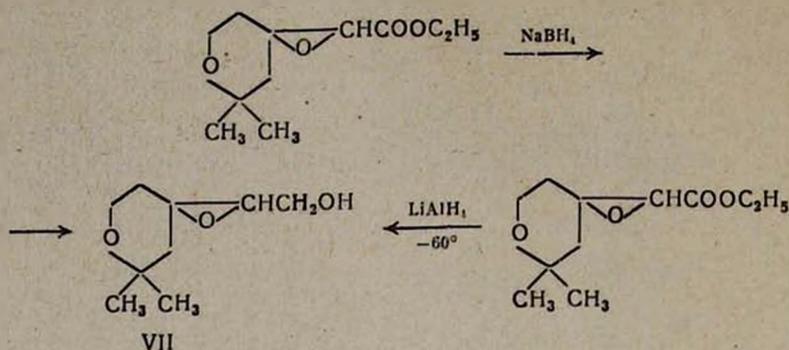
Настоящая работа посвящена синтезу 1,3-диолов тетрагидропиранового, пиперидинового и тетрагидротиапиранового рядов и изучению направленности раскрытия этиленокисного кольца полученных ранее эфиров глицидных кислот [1].

При восстановлении эфиров глицидных кислот алюмогидридом лития восстанавливаются обе (этиленокисная и карбоксильная) функциональные группы, причем этиленокисное кольцо раскрывается у наиболее богатого водородными атомами углеродного атома и продуктами реакции являются 1,3-диолы I—VI, строение которых доказано как с помощью встречного синтеза с использованием продукта реакции Реформатского, так и ГЖХ анализом и ИК спектрами.



При использовании боргидрида натрия селективно восстанавливается карбонильная группа и получается соответствующий глицидол VII, ко-

торый можно получить также гидрированием при  $-60^\circ$  алюмогидридом лития.



В ИК спектре отсутствует характерное поглощение сложноэфирной группы и вместо него появляется характерное для гидроксильной группы широкое поглощение с максимумом в области  $3450\text{ см}^{-1}$ .

#### Экспериментальная часть

Чистота полученных соединений проверена с помощью ГЖХ.

ГЖХ анализы выполнены на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза: силиконовый эластомер Е-301,6% на хроматоне N-AW 0,2—0,25 мм, обработанном ГМДС. Температура 120, 150°, колонка 1,2 м × 0,3 мм и 2,5 × 0,3 мм. Газ-носитель—азот, 0,9—1,2 л/час, скорость развертки—1 см/мин.

**2,2-Диметил-4-окси-4(β-оксиэтил)тетрагидропиран (I).** а) К охлажденному льдом раствору 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 200 мл сухого эфира по каплям прибавлен раствор 10,7 г (0,05 моля) 2-карбэтоксис-5,5-диметил-1,6-диоксапиро[2,5]октана в 20 мл эфира. По окончании восстановления при продолжении охлаждения по каплям последовательно прибавлены: 4 мл воды, 4 мл 15% раствора NaOH и 12 мл воды. После фильтрования перегонкой эфирного раствора извлечены продукты реакции.

Остальные 1,3-диолы получены аналогично, некоторые физико-химические данные приведены в таблице.

б) Из 1,9 г (0,05 моля) алюмогидрида лития в 100 мл сухого эфира и 10,1 г (0,05 моля) 2,2-диметил-4-окси-4(β-карбметоксиметил)тетрагидропирана в 20 мл сухого эфира получено 4,5 г (51,7%) 2,2-диметил-4-окси-4(β-оксиэтил)тетрагидропирана, т. кип. 129—131/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4800. Найдено %: С 62,00; Н 10,50. С<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 62,04; Н 10,41.

**2-Оксиметил-5-диметил-1,6-диоксапиро[2,5]октан (VII).** а) К суспензии 5,3 г (0,14 моля) боргидрида натрия в 50 мл раствора диоксана в соотношении 1:1 при комнатной температуре прикапано 21,4 г (0,1 моля) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксапиро[2,5]октан-2-карбоновой кислоты. Реакция закончилась через 30 мин. Перемешивание

Таблица

## Диолы I—IV

X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	А н а л и з, %							
								С		Н		N		S	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	82,6	136—137/4	1,4800	62,33	62,04	10,44	10,41				
O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	80,2	146—149/4	1,4810	62,82	63,80	11,06	10,71				
CH <sub>3</sub> -N	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	71,4	144—148/4	1,4940	63,79	64,18	11,30	11,30	7,16	7,48		
CH <sub>3</sub> -N	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	66,8	150—154/3	1,4930	66,04	65,63	11,37	11,52	7,14	6,96		
S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	94,3	91*	—	56,42	56,80	9,98	9,53			16,55	16,85
S	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	83,5	99*	—	56,40	56,80	9,79	9,53			16,87	16,85

\* Т, мл., С°.

продолжалось в течение часа, растворитель отогнан, остаток растворен в 20 мл воды и экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты объединены и высушены над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 8,7 г (50,6%) 2-оксиметил-5,5-диметил-1,6-диоксаспиро[2,5]октана, т. кип. 113—116°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4750. Найдено %: С 62,50; Н 9,65.  $C_9H_{16}O_3$ . Вычислено %: С 62,76; Н 9,36.

б) К охлажденному до  $-60^\circ$  раствору 10,7 г (0,05 моля) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро[2,5]октан-2-карбоновой кислоты в 50 мл сухого эфира при энергичном перемешивании в течение 2 час. при капан раствор 1,1 г (0,03 моля) алюмогидрида лития в 150 мл сухого эфира. После того как температура поднялась до  $-10^\circ$ , к смеси последовательно добавлены: 1 мл воды, 1 мл 15% раствора едкого натра и 3 мл воды. Эфирный раствор слит с осадка, осадок несколько раз промыт эфиром и отфильтрован, эфирный раствор высушен над сульфатом магния. Перегонкой остатка получено 2,4 г (28,0%) 2-оксиметил-5,5-диметил-1,6-диоксаспиро[2,5]октана, т. кип. 113—117°/2 мм  $n_D^{20}$  1,4740. Найдено %: С 63,12; Н 9,54.  $C_9H_{16}O_3$ . Вычислено %: С 62,76; Н 9,36.

### ՎԵՑԱՆԿԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐՈՎ ԳԼԻՑԻԿԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԿԱՆՅԱՆ

O,S,N-պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլերով գլիցիդային թթուների էսթերների և նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթի փոխազդեցությունից ստացված են համապատասխան գլիցիդային թթուների նատրիումական աղերը (I—VI), որոնց O,S-պարունակողները էկվիվալենտ քանակությամբ աղաթթվով մշակելուց և միաժամանակ ջրային գոլորշիներով թորելուց գոյանում են տետրահիդրոպիրանային և տետրահիդրոտիոպիրանային շարքի 4-ալդեհիդները (VII—X):

Լիթիում ալյումոհիդրիդի օգնությամբ գլիցիդային թթուների էսթերների վերականգնումից ստացված են համապատասխան 1,3-դիոլները (I—VI), 5,5-դիմեթիլ-1,6-դիօքսասպիրո[2,5]օկտան-2-կարբոնաթթվի էթիլէսթերի վերականգնումից նատրիումի բորհիդրիդով առաջանում է 2-օքսիմեթիլ-5,5-դիմեթիլ-1,6-դիօքսասպիրո[2,5]օկտան (VII):

### SOME TRANSFORMATIONS OF GLYCIDIC ACID ESTERS OF SIX-MEMBERED HETEROCYCLIC COMPOUNDS CONTAINING O, S AND N

R. H. KOUROYAN, S. A. MINASSIAN and S. H. VARDANIAN

On the basis of glycidic acid esters of six-membered heterocyclic compounds containing O, S and N the corresponding glycidol and 1,3-diols have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 25, 173 (1972).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОКСАЗОЛА

А. С. НОРАВЯН, Ш. П. МАМБРЕЯН И С. А. ВАРТАНЯН

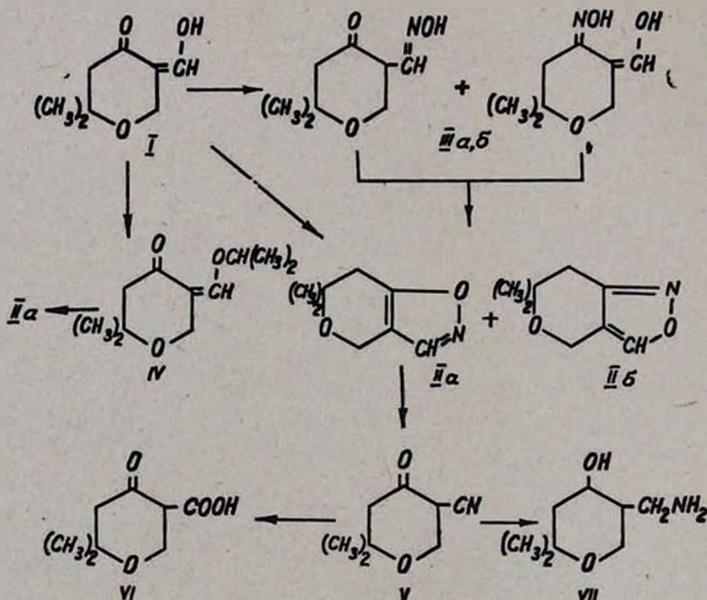
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1974

Взаимодействием 2,2-диметил-5-оксиметилтетрагидропиран-4-она с гидроксил-амингидрохлоридом получены производные изоксазола.

Библ. ссылок 2.

Изоксазолы обладают антибактериальными и антитуберкулезными свойствами. В работе синтезированы производные изоксазола структуры IIa и б.



Показано, что при взаимодействии I [1] с гидрохлоридом гидроксил-аминна при 70—80° в уксусной кислоте образуются продукты II (а, б), а при комнатной температуре в растворе метанола—продукты III (а, б), существующие, по ТСХ, в виде двух изомеров (а, б), III (а, б) были превращены в II (а, б). IIa растворяется в холодной щелочи, раскрывая

цикл и превращаясь в нитрил V, а IIб в этих условиях остается без изменений.

Взаимодействием IV с гидрохлоридом гидроксиламина при комнатной температуре получен изоксазол IIа, который обработкой холодным метилатом натрия превращен в V. Эфир IV получен взаимодействием I с бромистым изопропилом в основной среде.

При гидролизе и гидрировании V получают кислота VI и аминокислоту VII, соответственно.

### Экспериментальная часть

*6,6-Диметилтетрагидропирано(1,2-с)изоксазол II (а,б).* а) Смесь 15,6 г (0,1 моля) альдегида, 6,95 г (0,1 моля) гидроксиламингидрохлорида и 200 мл ледяной уксусной кислоты нагревалась при перемешивании при 70—80° 7—8 час. После удаления уксусной кислоты остаток разбавлялся водой, нейтрализовался бикарбонатом натрия, экстрагировался эфиром и высушивался над сульфатом магния. Перегонкой получено 13,2 г (76,0%) смеси изоксазолов II а, б с т. кип. 109—112°/7 мм  $p_D^{20}$  1,4870. Найдено %: С 62,40; Н 6,57; N 9,70.  $C_8H_{11}NO_2$ . Вычислено %: С 62,78; Н 7,12; N 9,15.  $R_{f_a} = 0,95$ ;  $R_{f_b} = 0,77$ .  $Al_2O_3$  II степени активности, метанол—эфир, 1 : 1.

б) Смесь 3,2 г оксимов III, 100 мл ледяной уксусной кислоты нагревалась при перемешивании при 70—80° 6 час. Обработкой, аналогичной предыдущей, получено 1,5 г (60%) смеси изоксазолов ( $R_{f_a} = 0,95$ ;  $R_{f_b} = 0,77$ ).

в) Смесь 30 г (0,15 моля) эфира IV, 20,85 г (0,30 моля) гидроксиламингидрохлорида и 100 мл метанола оставалась при комнатной температуре 20 час. Метанол удалялся. Обработкой, аналогичной предыдущей, получено 18 г (72,0%) изоксазола IIа с т. кип. 109—110°/7 мм,  $p_D^{20}$  1,4810,  $d_4^{20}$  1,0542,  $M_{RD}$  40,80, выч. 41,40,  $R_f = 0,95$ . Методом масс-спектрометрии найден  $M$  153 м/е. В ИК спектре найдены полосы поглощения для смеси IIа, б:  $\nu_{C-C}$  1620,  $\nu_{C-N}$  1650  $cm^{-1}$ .

*Оксим 2,2-диметил-5-формилтетрагидропиран-4-она IIIа, б.* Смесь 15,6 г (0,1 моля) альдегида I, 6,95 г (0,1 моля) гидрохлорида гидроксиламина и 200 мл метанола перемешивалась 20 час. при комнатной температуре. После удаления метанола остаток разбавлялся водой, нейтрализовался поташом, экстрагировался эфиром и высушивался над сернокислым магнием. Перегонкой получено 9,18 г (54%) смеси оксимов III с т. кип. 160—165°/4 мм,  $p_D^{20}$  1,4940. Найдено %: С 57,61; Н 6,80; N 9,56;  $C_8H_{13}NO_3$ . Вычислено %: С 58,30; Н 6,60; N 8,93.  $R_{f_a} = 0,86$  и 0,55.

В ИК спектре найдены полосы поглощения для смеси IIIа, б:  $\nu_{C-C}$  1620,  $\nu_{C-N}$  1650,  $\nu_{C=O}$  1720,  $\nu_{C-H}$  2720,  $\nu_{OH}$  3200—3600  $cm^{-1}$ .

*Изопропиловый эфир 2,2-диметил-5-оксиметилтетрагидропиран-4-она IV.* К кипящей в токе азота смеси 26,5 г (0,17 моля) альдегида,

1,36 г (0,25 моля) поташа и 260 мл ацетона в течение часа прибавлено 19 г (0,16 моля) изопрропилбромиды. Нагревание продолжалось еще 7 час., затем смесь охлаждалась, разбавлялась эфиром и фильтровалась, фильтрат высушивался над серноокислым магнием. Перегонкой получено 30,1 г (75,0%) эфира IV с т. кип.  $120^{\circ}/6$  мм;  $n_D^{20}$  1,4839,  $d_4^{20}$  1,0035,  $M_{RD}$  55,82, выч. 53,62. Найдено %: С 66,52; Н 9,29.  $C_{11}H_{18}O_3$ . Вычислено %: С 66,66; Н 9,59. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл.  $187^{\circ}$ . Найдено %: N 14,64.  $C_{11}H_{24}N_4O_7$ . Вычислено %: N 14,81. ИК спектр:  $\nu_{C-C}$  1620,  $\nu_{CO}$  1700  $cm^{-1}$ .

*Разделение изоксазолов IIa и IIб.* а) К перемешиваемой смеси 15 г изоксазолов II (а, б) и 200 мл абс. эфира при охлаждении прибавлено 0,19 г метилата натрия, растворенного в 10 мл метанола. Перемешивание продолжалось в течение часа. Смесь разбавлена 150 мл воды, эфирный слой отделен, обработан несколько раз 5% раствором КОН и высушен над серноокислым магнием. Перегонкой получено 3,1 г (20,0%) изоксазола IIб с т. кип.  $105^{\circ}/5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4865,  $d_4^{20}$  1,0842,  $M_{RD}$  40,68, выч. 41,82. Найдено %: С 62,52; Н 6,73; N 9,63.  $C_8H_{11}NO_3$ . Вычислено %: С 62,77; Н 7,12; N 9,15,  $R_f=0,77$ , М (методом масс-спектрометрии) 153 *m/e*. Водный слой при охлаждении подкислен конц. соляной кислотой, экстрагирован эфиром и высушен над серноокислым магнием. Перегонкой в вакууме получено 9,9 г (66,0%) нитрила V с т. кип.  $112-115^{\circ}/12$  мм,  $n_D^{20}$  1,4830,  $d_4^{20}$  1,0756,  $M_{RD}$  40,73, выч. 40,40.  $R_f=0,89$ . Найдено %: С 62,40; Н 6,57; N 9,70.  $C_8H_{11}NO_3$ . Вычислено %: С 62,73; Н 7,12; N 9,15. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл.  $177^{\circ}$ . Найдено %: N 19,83.  $C_{14}H_{17}N_5O_6$ . Вычислено %: N 20,0. ИК спектр:  $\nu_{C=O}$  1720,  $\nu_{C=N}$  2260  $cm^{-1}$ .

б) 10 г смеси сырого продукта, полученного из IV, перемешивалось в течение часа в 100 мл метанола, содержащего 19 г (0,5 моля) метилата натрия. Получено 5,9 г (58,0%) V с т. кип.  $112-115^{\circ}/12$  мм,  $n_D^{20}$  1,4830. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл.  $177^{\circ}$ .

*2,2-Диметил-5-карбокситетрагидропиран-4-он.* Смесь 3,45 г (0,002 моля) нитрила V, 10 мл 30% соляной кислоты нагревалась 4 часа при  $80-90^{\circ}$  с обратным холодильником. Разбавлением 15 мл воды, экстрагированием эфиром, высушиванием, удалением эфира и перегонкой получено 1,73 г (50%) кетокислоты VI с т. кип.  $124^{\circ}/4$  мм,  $n_D^{20}$  1,4970. Найдено %: С 55,63; Н 6,79;  $C_8H_{12}O_4$ . Вычислено %: С 55,81; Н 6,97; М (методом масс-спектрометрии) 172 *m/e*. ИК спектр:  $\nu_{CO}$  1720,  $\nu_{COOH}$  1740,  $\nu_{OH}$  3200—3600  $cm^{-1}$ .

*2,2-Диметил-5-аминометилтетрагидропиран-4-ол.* Из 17,3 г (0,1 моля) нитрила V, 11,1 г (0,3 моля) алюмогидрида лития по [2] получено 10,5 г (66,0%) аминокспирта VII с т. кип.  $134^{\circ}/8$  мм,  $n_D^{20}$  1,4690. Найдено %: С 60,58; Н 11,15; N 8,44.  $C_8H_{17}NO_2$ . Вычислено %: С 61,06; Н 10,68; N 8,80. Гидрохлорид гигроскопичен. М (методом масс-спектрометрии) 159. ИК спектр:  $\nu_{OH}$  3100—3600  $cm^{-1}$ .

## 6,6-ԴԻՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆՈ(1,2c)ԻԶՕՔՍՈԶՈԼԻ ՄԻՆԹԵԶ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Շ. Պ. ՄԱՄԲՐԵՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

2,2-Դիմեթիլ-5-օքսիմեթիլենտետրահիդրոպիրան-4-ոնի հիդրոքսիլամին-հիդրոքլորիդի փոխազդեցությամբ ստացված են II ա, Ե, 6,6-դիմեթիլտետրահիդրոպիրանոլ(1,2 c)ի դոքսազոլների խառնուրդ: Վերջիններս ստացված են նաև III ա, Ե, օքսիմերից և IV եթերից:

## SYNTHESIS OF 6,6-DIMETHYLTETRAHYDROPYRANO-(1,2c)ISOXAZOL

A. S. NORAVIAN, Sh. P. MAMBREYAN and S. H. VARTANIAN

A mixture of 6,6-dimethyltetrahydropyrano(1,2c)-isoxazols, a, Ե, has been synthesized by the interaction of 2,2-dimethyl-5-hydroxymethylenetetrahydropyran-4-on with hydroxylamine hydrochloride. These isoxasols have been also obtained from the corresponding oximes.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. С. Норавян, Ш. П. Мамберян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 27, 581 (1974).
2. L. H. Amundsen, J. Am. Chem. Soc., 73, 243 (1951).

## ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XXXVII. НЕКОТОРЫЕ 2-ЗАМЕЩЕННЫЕ 5-(3',4'-ДИМЕТОКСИБЕНЗИЛ)-  
И 5-(2-БРОМ-4',5'-ДИМЕТОКСИБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИНЫ

А. А. АРОЯН, М. С. КРАМЕР и А. Г. СААКЯН

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

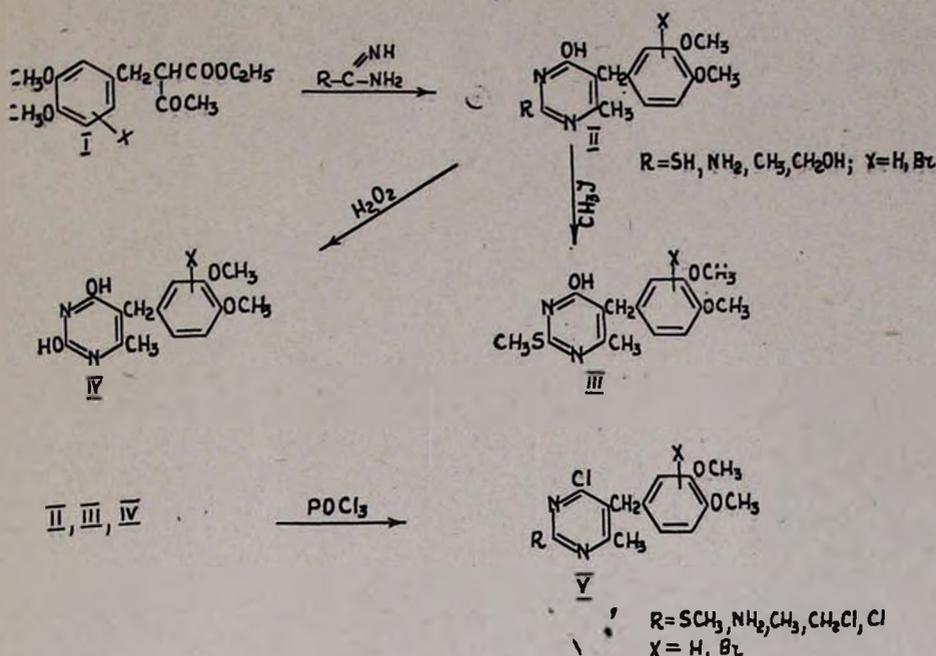
Поступило 31 VII 1973

Синтезированы 2-меркапто-,амино-,метил-,сксиметил-4-окси-6-метил-5-(3',4'-диметоксисбензил)- и 5-(2-бром-4',5'-диметоксисбензил)пиримидины и изучены некоторые их превращения.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В предыдущих сообщениях описан синтез различных 2-замещенных пиримидинов, содержащих в положении 5,4-алкоксибензильные и 2-алкокси-5-бромбензильные группы [1,2]. В продолжение исследований в этой области с учетом данных о биологической активности некоторых ди- и триалкоксибензилпиримидинов [3] получен ряд 5(3',4'-диметоксисбензил)- и 5(2-бром-4',5'-диметоксисбензил)пиримидинов. В качестве исходных веществ использованы 3,4-диметокси- и 2-бром-4,5-диметоксисбензилацетоуксусные эфиры I, полученные алкилированием ацетоуксусного эфира 3,4-диметокси- и 2-бром-4,5-диметоксисбензилхлоридами, соответственно. Последние в свою очередь синтезированы хлорметилированием вератрола и 4-бромвератрола [4,5]. При хлорметилировании первого в условиях, описанных в [4], нам удалось получить 3,4-диметоксисбензилхлорид лишь с 30—35% выходом, при применении же тройного избытка параформа были достигнуты 55—65% выходы.

Циклизацией I с тиомочевинной, гидрохлоридами гуанидина, ацетамидина и оксиацетамидина синтезированы пиримидины II. Действием йодистого метила в присутствии едкого кали на II ( $R=SH$ ) получены 2-метилмеркаптопроизводные III, окислением 30% перекисью водорода—урацилы IV. Окси- и диоксипиримидины нагреванием с избытком хлорокиси фосфора переведены в соответствующие хлорпроизводные V.



### Экспериментальная часть

**3,4-Диметокси- и 2-бром-4,5-диметоксибензилхлориды** получены по способу [4,5]. При хлорметилировании вератрола взят тройной избыток параформа по сравнению с [4]. Выход диметоксибензилхлорида 55—65%.

**3,4-Диметоксибензилацетоуксусный эфир (Ia).** К смеси 52 г (0,4 моля) ацетоуксусного эфира и 150 мл абс. этанола постепенно прибавлено 4,6 г (0,2 г-ат) натрия и по растворении последнего прикапано 37,3 г (0,2 моля) 3,4-диметоксибензилхлорида. Реакционная смесь нагревалась при перемешивании на водяной бане 18—20 час. Растворитель отогнан, к остатку прибавлена вода. Выделившийся маслянистый слой отделен от водного, последний экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки присоединены к основному слою и высушены над сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 19,8 г (35,5%) Ia, т. кип. 200—210°/1 мм,  $d_4^{20}$  1,1195;  $n_D^{20}$  1,5125,  $M_{rD}$  75,20, выч. 72,82. Найдено %: С 64,71; Н 7,70.  $C_{15}H_{20}O_5$ . Вычислено %: С 64,26; Н 7,54.

**2-Бром-4,5-диметоксибензилацетоуксусный эфир (Iб).** Аналогично из 52 г (0,4 моля) ацетоуксусного эфира, 4,6 г (0,2 г-ат) натрия и 53 г (0,2 моля) 2-бром-4,5-диметоксибензилхлорида в 200 мл абс. этанола получено 43,2 г (60,4%) Iб, т. кип. 215—220°/1 мм,  $d_4^{20}$  1,3587,  $n_D^{20}$  1,5398,  $M_{rD}$  83,16, выч. 81,68. Найдено %: С 50,10; Н 5,36; Br 22,62.  $C_{15}H_{19}BrO_5$ . Вычислено %: С 49,76; Н 5,19; Br 22,30.

**2-Меркапто-4-окси-6-метил-5(3',4'-диметоксибензил)- и 5-(2-бром-4',5'-диметоксибензил)пиридины (IIa).** Смесь 0,1 моля I, 7,6 г (0,1 мо-

ля) тиомочевины и метилата натрия, приготовленного из 6,9 г (0,3 г-ат) натрия в 150 мл метанола, нагревалась при перемешивании 6—8 час. После отгонки растворителя к остатку прибавлено 50 мл горячей воды. Водный раствор подкислен ледяной уксусной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтрованы, промыты водой и перекристаллизованы из метанола (табл. 1).

Таблица 1

## Оксипиримидины II, III, IV

R	X	Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %									
				С		Н		N		S		Br	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
SH	H	62,5	232—233	57,99	57,51	6,02	5,51	9,36	9,58	11,21	10,91	—	—
SH	Br	45,4	250—251	—	—	—	—	7,46	7,54	8,56	8,63	21,25	21,19
NH <sub>2</sub>	H	42,3	218—219	61,38	61,08	6,51	6,26	14,95	15,26	—	—	—	—
NH <sub>2</sub>	Br	97,2	283—284	47,98	47,47	4,84	4,55	11,54	11,86	—	—	22,51	22,62
CH <sub>3</sub>	H	70,8	183—184	66,41	65,97	7,00	6,61	10,49	10,21	—	—	—	—
CH <sub>3</sub>	Br	90,3	229—230	50,60	51,00	4,80	4,85	7,47	7,93	—	—	22,24	22,62
SCH <sub>3</sub>	H	80,6	149—150	59,11	58,80	6,31	5,92	9,52	9,14	10,12	10,46	—	—
SCH <sub>3</sub>	Br	64,5	210—211	—	—	—	—	7,78	7,27	8,81	8,92	20,99	20,74
OH	H	70,5	253—254	60,92	60,85	5,58	5,83	9,91	10,13	—	—	—	—
OH	Br	88,8	259—260	47,61	47,33	4,73	4,25	7,44	7,88	—	—	22,79	22,49

2-Амино-4-окси-6-метил-5-(3',4'-диметоксибензил)-и 5-(2-бром-4',5'-диметоксибензил)пиримидины (IIб). К раствору этилата натрия, приготовленному из 4,6 г (0,2 г-ат) натрия в 150 мл абс. этанола, последовательно прибавлено 9,5 г (0,1 моля) гидрохлорида гуанидина и 0,1 моля замещенного ацетоуксусного эфира I (X=H,Br). Смесь нагревалась при перемешивании 5—6 час. Растворитель отогнан, остаток растворен в небольшом количестве воды и подкислен ледяной уксусной кислотой. Кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из этанола (табл. 1).

2,6-Диметил-4-окси-5-(3',4'-диметоксибензил)-и 5-(2-бром-4',5'-диметоксибензил)пиримидины (IIв). К охлажденному раствору метилата натрия, приготовленному из 4,6 г (0,2 г-ат) натрия в 100 мл метанола, прибавлено 9,45 г (0,1 моля) гидрохлорида ацетамида и 0,1 моля ацетоуксусного эфира I (X=H,Br). Реакционная смесь нагревалась при перемешивании 3—4 часа. На следующий день растворитель был отогнан, остаток растворен в воде и осторожно подкислен ледяной уксусной кислотой до pH 6—7. Выпавшие кристаллы отфильтрованы, хорошо промыты водой, высушены и перекристаллизованы из этанола (табл. 1).

2-Оксиметил-4-окси-5-(2-бром-4',5'-диметоксибензил)-6-метилпиримидины (IIг). Получены аналогично из метилата натрия [0,6 г (0,026 г-ат) натрия в 50 мл метанола], 1,5 г (0,013 моля) гидрохлорида оксиацета-

мидина и 4,6 г (0,013 моля) Iб. Выход 2 г (46,5%), т. пл. 185—186°. Найдено %: С 49,20; Н 4,21; N 7,37, Br 21,87.  $C_{15}H_{17}BrN_2O_4$ . Вычислено %: С 48,79, Н 4,64; N 7,58; Br 21,78.

2-Метилмеркапто-4-окси-6-метил-5-(3',4'-диметоксибензил)- и 5-(2-бром-4',5'-диметоксибензил)пириимидины (III, X=H,Br). 0,01 Моля 2-меркаптопириимидина IIа (X=H,Br) нагревалось с 0,84 г (0,015 моля) едкого кали в 15 мл метанола и 1,4 г (0,01 моля) йодистого метила на водяной бане 10—15 мин. К охлажденной смеси прибавлена вода, выпавший осадок отфильтрован и перекристаллизован из этанола (табл. 1).

2,4-Диокси-6-метил-5-(3',4'-диметоксибензил)- и 5-(2-бром-4',5'-диметоксибензил)пириимидины (IV, X=H,Br). К смеси 0,02 моля 2-меркаптопириимидина IIа (X=H,Br) и раствора 3,2 г (0,08 моля) едкого натра в 20 мл воды осторожно прибавлено 10 мл 30% перекиси водорода з 8 мл воды. Смесь нагревалась на водяной бане 5—10 мин. Охлажденный раствор подкислен конц. соляной кислотой, выпавшие кристаллы отфильтрованы, промыты водой, высушены и перекристаллизованы из этанола (табл. 1).

2-Замещенные 4-хлор-6-метил-5-(3',4'-диметоксибензил)- и 5-(2-бром-4',5'-диметоксибензил)пириимидины (V, X=H,Br). Смесь 0,002 моля 2-замещенного 4-оксипириимидина IIб, в, г, III, IV (X=H,Br) и 3 г (0,02 моля) хлорокиси фосфора нагревалась при 110—115° 3—4 часа. После отгонки избытка хлорокиси фосфора остаток вылит на лед и экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты промыты 5% раствором едкого натра, водой и высушены над сульфатом натрия. После отгонки эфира выпадали кристаллы, перекристаллизовывающиеся из этанола (табл. 2). Чистота V доказана хроматографированием на тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе эфир—петролейный эфир, 7:3 (табл. 2).

Таблица 2

## Хлорпириимидины V

R	X	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %				R <sub>f</sub>
				Cl		Br		
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
SCH <sub>3</sub>	H	43,6	94—95	10,65	10,91	—	—	0,56
SCH <sub>3</sub>	Br	60,5	98—99	8,78	8,76	19,99	19,79	0,60
CH <sub>3</sub>	Br	93,3	117—118	19,13	19,53	21,18	21,50	0,52
NH <sub>2</sub>	H	75,4	194—195	12,41	12,06	—	—	0,50
NH <sub>2</sub>	Br	80,2	119—120	9,72	9,51	21,11	21,44	0,57
Cl	H	60,4	95—96	23,00	22,64	—	—	0,54
Cl	Br	54,3	124—125	18,15	18,08	20,00	20,38	0,64
CH <sub>2</sub> Cl	Br	54,7	118—119	17,54	17,46	20,03	19,62	0,55

## ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXXVII. 2-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ-5-(3',4'-ԴԻՄԵԹՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)- ԵՎ 5-(2-ԲՐՈՄ-4',5'-  
-ԴԻՄԵԹՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ) ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԵՐ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Մ. Ս. ԿՐԱՄԵՐ Ե Ա. Գ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

3,4-Դիմեթօքսի- և 2-բրոմ-4,5-դիմեթօքսիբենզիլացետոքացախաթթվի էթիլ էսթերները փոխազդելով թիոմիդանյութի, գուանիդինի, ալեոամիդինի և օքսիացետամիդինի հետ սինթեզվել են 2-մեթիլպատո-, ամինո-, մեթիլ-, օքսիմեթիլ-4-օքսի-5-(3,4-դիմեթօքսիբենզիլ)- և 5-(2-բրոմ-4,5-դիմեթօքսիբենզիլ)պիրիմիդիններ: Պիրիմիդինների 2-մեթիլպատոածանցյալները ռեակցիայի մեջ դնելով մեթիլոդիդի և շրժանի պերօքսիդի հետ ստացվել են համապատասխան 2-մեթիլթիո-2 և 2-օքսիպիրիմիդիններ: Որոշ մոնո- և դիօքսիպիրիմիդիններ տաքացնելով ֆոսֆորի օքսիդորիդի հետ վեր են ածվել համապատասխան գլոբիդինների:

## PYRIMIDINES DERIVATIVES

XXXVII. 2-SUBSTITUTED 5-(3',4'-DIMETHOXYBENZYL)- AND  
5-(2'-BROM-4',5'-DIMETHOXYBENZYL)PYRIMIDINES

H. A. HAROYAN, M. S. KRAMER and A. G. SAHAKIAN

2-Mercapto-, amino-, methyl-, oxymethyl-4-oxy-6-methyl-5-(3',4'-dimethoxybenzyl)- and 5-(2'-brom-4',5'-dimethoxybenzyl)pyrimidines are obtained by the cyclization of ethyl 3,4-dimethoxy- and 2-brom-4,5-dimethoxybenzyl acetoacetates. Corresponding 2-methylthio- and 2-oxy-pyrimidines are also synthesized by the action of methyl iodide and hydrogen peroxide on 2-mercaptopyrimidines.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Ароян, М. С. Крамер, Арм. хим. ж., 20, 218 (1967).
2. A. A. Ароян, М. С. Крамер, Арм. хим. ж., 22, 835 (1969).
3. A. Brossi, E. Grunberg, M. Hoffer, S. Tettel, J. Med. Chem., 14, 58 (1971).
4. К. В. Левина, С. И. Сергиевская, ЖОХ, 24, 905 (1963). А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, М. А. Юровская, ЖОХ, 33, 2011 (1963).
5. R. Quelet. Bull. Soc. Chim. France, 10, 46 (1953); C. A., 49, 1649h (1955).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XXXIX. СИНТЕЗ и МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
 ЗАМЕЩЕННЫХ 5-(3-КАРБЭТОКСИ-4-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИНОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, Р. Г. МИРЗОЯН, М. А. КАЛДРИКЯН и А. А. АРОЯН

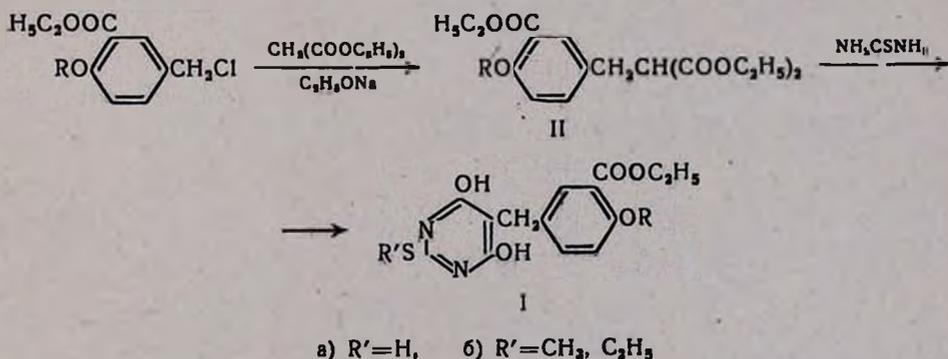
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1973

Взаимодействием 3-карбэтоксиг-4-алкоксибензилхлоридов с малоновым эфиром получены 3-карбэтоксиг-4-алкоксибензилмалоновые эфиры. Циклизацией последних с тиомочевинной синтезированы 2-меркапто-4,6-диокси-5-(3-карбэтоксиг-4-алкоксибензил)пиримидины, которые действием йодистых алкилов превращены в соответствующие 2-алкилтиопиримидины. Исследованы масс-спектры полученных соединений.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 7.

В исследованиях по химиотерапии злокачественных новообразований антиметаболитное направление получило значительное развитие, что послужило основой для синтеза ряда производных пиримидина [1—3]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена синтезу пиримидинов I по схеме



Структуры соединений Ia подтверждены данными масс-спектрометрии (рисунок).

В масс-спектрах Ia в области высоких массовых чисел присутствуют достаточно интенсивные пики ионов, массы которых соответствуют молекулярным весам Ia. Кроме того, при диссоциативной ионизации молекулярных ионов возникает ряд характеристических фрагментов, позволяющих однозначно идентифицировать соединения данного ряда.

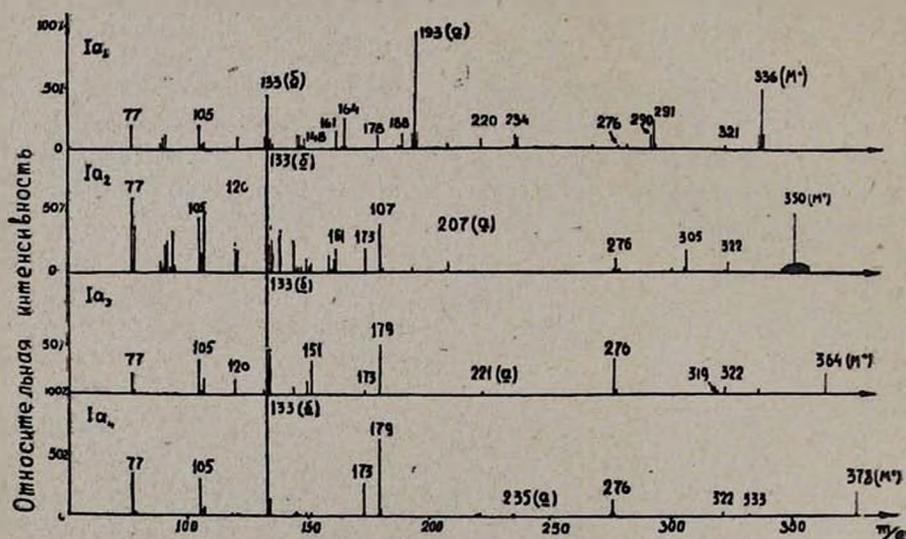
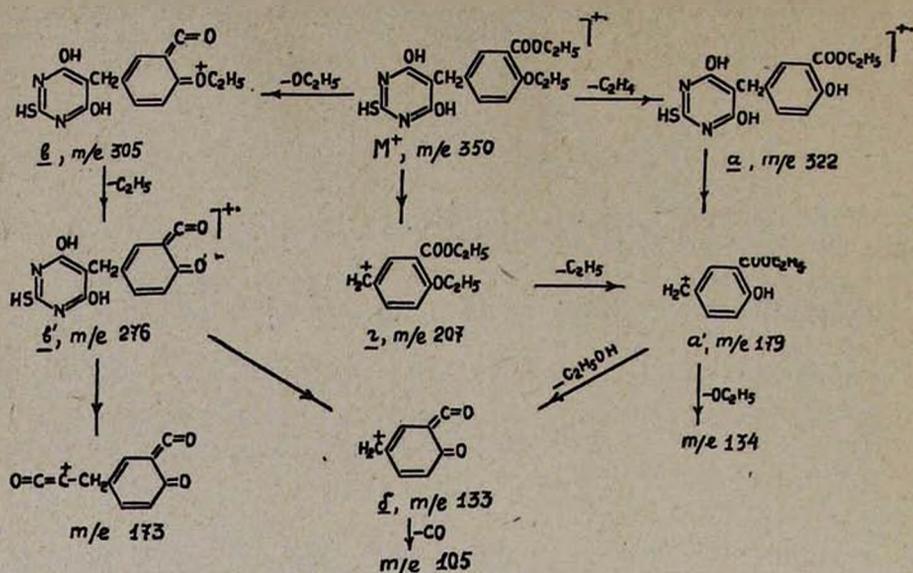


Рис. Масс-спектры 2-меркаптопиримидинов Ia.

Основные пути распада молекулярных ионов Ia подтверждены метастабильными переходами и сдвигами соответствующих пиков в спектрах изученных соединений. Отсутствие процесса выброса молекулы этилена из иона  $Ia_1$  показывает, что ион с  $m/e 322$  образуется элиминированием этилена из этоксиальной группы. Благодаря проявленному орто-эффекту [4—6] в случае  $Ia_1$  из молекулярного иона элиминируется молекула этанола. Аналогичный процесс практически не протекает в случае  $Ia_2$ — $Ia_4$ .

Алкилирование Ia йодистым алкилом в метаноле в присутствии едкого кали приводит к пиридинам Ib.

### Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе «МХ-1303» с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 50 эв и температуре 130—160°.

*Диэтиловые эфиры 3-карбэтокси-4-алкоксибензилмалоновых кислот (II).* К алкоголяту натрия, приготовленному из 2,3 г (0,1 г-ат) натрия и 80 мл безводного спирта, прибавляют 32 г (0,2 моля) малонового эфира и спустя 10 мин. 0,1 моля 3-карбэтокси-4-алкоксибензилхлорида [7]. Смесь при перемешивании кипятят в течение 9—10 час. Затем отгоняют спирт, остаток растворяют в воде и экстрагируют эфиром. Эфирный слой высушивают над безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

3-Карбэтокси-4-алкоксибензилмалоновые эфиры (II)

R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Анализ, %			
					С		Н	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	63,8	224—225	1,4965	1,1249	61,07	61,35	6,59	6,86
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71,0	215—217	1,4928	1,1140	61,91	62,28	7,28	7,15
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60,0	226—227	1,4950	1,1051	63,40	63,14	7,16	7,41
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	68,4	222—223	1,4952	1,0964	63,60	63,94	7,35	7,66
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	66,6	230—231	1,4938	1,0966	63,76	63,94	7,77	7,66

*2-Меркапто-4,6-диокси-5-(3-карбэтокси-4-алкоксибензил)пиридины (Ia).* Смесь 0,1 моля 3-карбэтокси-4-алкоксибензилмалонового эфира (II), 7,6 г (0,1 моля) тиомочевины и этилата натрия, приготовленного из 4,6 г (0,1 г-ат) натрия и 100 мл безводного спирта, нагревают при перемешивании в течение 6 час. Отгоняют спирт, прибавляют 100 мл воды и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из 50% этилового спирта (табл. 2).

*2-Алкилтио-4,6-диокси-5-(3-карбэтокси-4-алкоксибензил)пиридины (Ib).* 1,68 г (0,03 моля) едкого кали при нагревании растворяют в 80 мл безводного метанола. Затем прибавляют 0,03 моля 2-меркаптопиридина Ia, нагревают 5 мин. и отфильтровывают нерастворимую часть. После охлаждения к фильтрату прибавляют 5 г (0,036 моля) йодистого алкила и нагревают на водяной бане 10 мин. Прибавляют 100 мл воды и через 15 час. кристаллы отсасывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из уксусной кислоты (табл. 2).

Таблица 2

## 4,6-Диоксипиримидины Ia и Ib

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
				N		S	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	H	76,2	203—204	8,33	8,32	9,65	9,53
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	74,0	179—180	8,27	7,99	9,47	9,15
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	70,0	137—138	8,08	7,68	9,00	8,79
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	61,1	160—161	7,70	7,39	8,53	8,47
<i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	60,3	170—171	7,75	7,39	8,50	8,47
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	76,5	239—240	7,81	7,99	9,45	9,15
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	81,1	245—246	8,33	7,68	8,48	8,79
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	82,8	236—237	7,17	7,39	8,36	8,47
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	70,5	241—242	7,35	7,14	8,47	8,17
<i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	83,4	253—254	7,44	7,14	8,45	8,17
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50,3	220—221	7,41	7,68	8,99	8,79
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54,2	224—225	7,69	7,39	8,10	8,47

## ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXXIX. 3-ԿԱՐԲԷԹՕՔՍԻ-4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ր. Գ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

3-Կարբէթօքսի-4-ալկօքսիբենզիլմալոնաթթվի էսթերների (II) և թիոմիզանյութի փոխազդեցությամբ սինթեզված են համապատասխան 2-մերկապտոպիրիմիդիններ (I a): Վերջիններս ենթարկելով ալկիլյոդիդով ալկիլման ըստացվել են 2-ալկիլթիոպիրիմիդիններ (I b): Ուսումնասիրված է սինթեզված միացությունների մասս-սպեկտրները:

## PYRIMIDINE DERIVATIVES

## XXXIX. SYNTHESIS AND MASS-SPECTROMETRIC STUDIES OF 3-CARBETHOXY-4-ALKOXYBENZYLPIRIMIDINES

L. A. GRIGORIAN, R. G. MIRZOYAN, M. H. KALDRIKIAN and H. A. HAROYAN

By condensating diethyl 3-carbethoxy-4-alkoxybenzylmalonate with thiourea in the presence of alcoholic sodium ethoxide 2-mercapto-4,6-dihydroxypyrimidine has been prepared which is converted to the corresponding alkylthiopyrimidines by the action of alkyl iodide.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *L. R. Ltmazzi, R. J. Kulasavage, C. L. Pirani*, Blood, 1, 426 (1946); *W. H. Prussoff, W. L. Holmes, A. D. Welch*, Cancer Res., 14, 570 (1954); *R. Duschinsky, E. Plevan, K. Heidelberger*, J. Am. Chem. Soc., 79, 4559 (1957); *T. Okuda, C. C. Pridl*, J. Org. Chem., 23, 1738 (1958); *Л. Ф. Ларионов, Г. И. Платонова*, Вопросы онкологии, 1, 5, 36 (1955).
2. *А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджанян*, Арм. хим. ж., 20, 61 (1967).
3. *А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян*, Арм. хим. ж., 22, 341, 401 (1969); 23, 462 (1970).
4. *T. Acrel, H. E. Lumpkin*, Anal. Chem., 33, 386 (1961).
5. *G. Spitteller*, Monatsh., 92, 1147 (1961).
6. *А. А. Полянов, Р. А. Хмельницкий*, «Масс-спектрометрия в органической химии», Л., 1972, стр. 173.
7. *А. А. Ароян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 373 (1963).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123.13

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА В ОБЛАСТИ  
 ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА  
 МАКСИМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Е. А. ПОЛАДЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. А. МАНТАШЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 V 1974

Природа ряда интересных явлений, сопровождающих окисление углеводородов, таких как холодные пламена, отрицательный температурный коэффициент максимальной скорости (отк) в определенном интервале температур и другие, может быть разгадана с установлением детального химического механизма реакции. В свою очередь для химической конкретизации механизма необходимо обнаружить все промежуточные продукты реакции и изучить кинетику накопления их при различных условиях.

В работе поставлена задача провести наиболее полный анализ продуктов реакции окисления пропана в области отк максимальной скорости реакции.

Наиболее обстоятельный анализ продуктов данной реакции проведен ранее Штерном с сотрудниками [1] при 280 и 350° для смесей  $C_3H_8 + O_2$  и  $2C_3H_8 + O_2$ . Ими изучен также состав продуктов после окончания реакции для тех же смесей при температурах: 285, 300, 370, 420 и 465°. Применение современного высокочувствительного хроматографического анализа и других физико-химических методов позволило нам обнаружить ряд новых продуктов в ходе окисления пропана в области отк. Ими являются ацетон, пропионовый альдегид, окись пропилена, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый спирты, этан и бутены. Хроматографически также удалось разделить и идентифицировать муравьиную, уксусную, пропионовую, масляную и изомаляную кислоты, которые ранее были определены методом титрования как сумма кислот. Кроме того, хроматографически определено количество воды, образующейся в ходе реакции.

В таблице приводятся результаты анализа продуктов и реагентов при достижении максимальной скорости реакции для смеси  $C_3H_8 + O_2$  при различных температурах в области отк.

Опыты проводились на статической вакуумной установке при 350, 375, 390 и 415° в цилиндрическом кварцевом реакторе ( $d=6,9$  см,  $l=30$  см). Состав реагирующей смеси  $C_3H_8:O_2=1:1$ . Исходное давление в реакторе при всех температурах составляло 250 тор. Изменение давления в реакторе по ходу реакции фиксировалось стеклянным мембранным манометром. Для автоматического измерения давления к реактору был присоединен специальный датчик.

Анализ продуктов и исходных веществ производился как путем отбора реагирующей смеси непосредственно из зоны реакции при различных временах контакта, так и путем выбрасывания реагирующей смеси на разных стадиях превращения в ловушки, погруженные в жидкий азот. С целью отбора реагирующей смеси из зоны реакции реактор был снабжен отростком, на конце которого с помощью зажима плотно держалась силиконовая резинка. Через этот отросток шприцем вытягивалась проба объемом 0,5 мл и вводилась в заранее отградуированную колонку хроматографа. Шприц предварительно подогревался до 65° с тем, чтобы избежать конденсации на его поверхности продуктов реакции. Во всех опытах обеспечивалась герметичность шприца и реактора. Опыты показали, что при низких температурах (<350°) образуются незначительные количества перкислот. Органические перекиси не обнаруживаются. При высоких температурах наряду с приведенными в таблице продуктами образуются также малые количества бутенов.

Анализ продуктов и реагентов производился как хроматографическим, так и фотоэлектроколориметрическим методом.

Метан, этан, этилен, пропан, пропилен определялись на колонке длиной 3,6 м, диаметром 6 мм, наполненной силикагелем. Температура колонки 125°. Скорость газа-носителя—гелия 30 см<sup>3</sup>/мин, скорость водорода 30 см<sup>3</sup>/мин, скорость воздуха 200 см<sup>3</sup>/мин. Детектор пламенно-ионизационный. CO<sub>2</sub> анализировался на той же колонке. Детектором в этом случае служил катарометр.

Ацетальдегид, окись пропилена, ацетон, пропионовый альдегид, метиловый, этиловый, изопропиловый спирты разделялись на колонке, заполненной полисорбом, на поверхности которого осаждены 5% твина-60 и 2% от твина азе- кислоты [2]. Длина колонки 2,4 м,  $d=6$  мм,  $T_{кол.} = 65^\circ$ . Детектор пламенно-ионизационный. Скорость газа-носителя—гелия 30 см<sup>3</sup>/мин,  $V_{H_2} = 30$  см<sup>3</sup>/мин,  $V_{воздух} = 200$  см<sup>3</sup>/мин.

Анализ высших спиртов производился на той же колонке при  $T_{кол.} = 125^\circ$ .

Водород, кислород, окись углерода разделялись на колонке, заполненной молекулярными ситами 5 А.,  $l_{кол.}=3$  м,  $d=4$  мм,  $T_{кол.}=125^\circ$ . Детектор—катарометр, газ-носитель—аргон, скорость—30 см<sup>3</sup>/мин.

Разделение воды и кислот производилось на стеклянной колонке, заполненной полисорбом, обработанным твином-60 и 2% от твина азе- кислоты. Детектор—катарометр. Скорость газа-носителя—гелия 30

Таблица

Состав смеси в момент достижения максимальной скорости реакции для смеси  $C_3H_8:O_2 = 1:1$   
 при различных температурах,  $P_{реакт.} = 250 \text{ тор}$

T, °C	П р о д у к т, тор																										
	$C_3H_8$	$O_2$	$C_3H_6$	$C_2H_4$	$C_2H_2$	$CH_4$	$H_2$	$H_2O_2$	$CH_2O$	$CH_3CHO$	проп. амид.	ацетон	окис проп.	$CH_3OH$	$C_2H_5OH$	проп. сп.	изопр. сп.	бут. сп.	мур. к-та	изобут. сп.	укс. к-та	проп. к-та	масл. к-та	изомас. к-та	CO	$CO_2$	$H_2O$
350	55	3	15	4	0,5	2,2	0,2	3,5	2,8	3,2	0,2	0,4	~0,4	6,4	0,3	0,1	0,1	0,04	0,3	1,7	0,6	0,1	следы		25	3	30
375	62	17	13	5,6	1,1	3,5	0,8	5	3	2,5	—	0,3	~0,3	6	—	0,7	0,4	—	0,3	2,2	0,3	0,1	.	.	35	3	35
390	70	10	16	9	2,5	5	1	5,2	2,5	3	—	0,5	~0,4	7	—	0,6	1,2	—	0,4	1,5	0,3	—	.	.	40	4	35
415	65	2	18	14	4,1	6,5	2	5,5	1,8	2,5	—	0,7	~0,6	5	—	—	—	—	0,5	1	0,3	0,05	.	.	30	4	35

см<sup>3</sup>/мин. Анализ воды производился непосредственно из зоны реакции. Температура колонки при разделении воды 110°, кислот—140°.

При анализе кислот в колонку вводилась проба объемом 1 см<sup>3</sup>.

Бутены разделялись на колонке ( $l = 2$  м,  $d = 4$  мм), заполненной хромосорбом  $P$ , на котором осаждено силиконовое масло (10%). Детектор — пламенно-ионизационный.  $V_{\text{He}} = 30$  см<sup>3</sup>/мин,  $V_{\text{возд.}} = 200$  см<sup>3</sup>/мин,  $V_{\text{H}_2} = 30$  см<sup>3</sup>/мин.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>O определялись фотоколориметрически, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>—с применением титанового реактива, CH<sub>2</sub>O—с использованием хромотроновой кислоты.

Подробное исследование кинетических закономерностей накопления всех продуктов реакции будет предметом дальнейших наших исследований.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Я. Штерн, Сб. «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд. АН СССР, 1955.
2. Р. В. Паронян, В. К. Саркисян, ЖАХ, 19, 604 (1974).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

VI. ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ ЭФИРОВ *o*-НИТРОФЕНОЛА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ БЕНЗИЛХЛОРИДОВ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ИМИДАЗОЛИНА

А. А. АРОЯН, М. А. ИРАДЯН и Р. А. АРОЯН

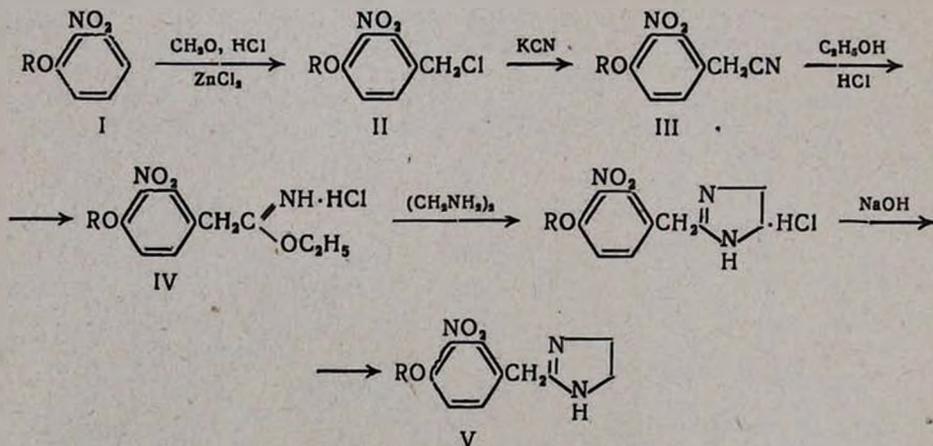
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1973

Исследовано хлорметилование *o*-алкоксинитробензолов. Полученные 4-алкокси-3-нитробензилхлориды применены для синтеза 2(4-алкокси-3-нитробензил)-2-имидазолинов.

Табл. 4, библиограф. ссылок 8.

В предыдущих работах описаны производные 2-бензилимидазолина, содержащие алкоксильные и галогенные заместители в бензильном радикале [1,2]. В настоящем исследовании с целью выяснения влияния нитрогруппы на гипотензивную активность нами получены 2(4-алкокси-3-нитробензил)-2-имидазолины по схеме



Условия реакции хлорметилования обеспечивают высокие выходы для метокси- и этоксипроизводных (92—95%); выход заметно понижается для 4-бутоксид- и 4-изобутоксид-3-нитробензилхлоридов.

Этим путем получить 4-изопропокси-3-нитробензилхлорид не удается; вместо него образуется 4-окси-3-нитробензилхлорид II (R=H). Об-

разование последнего может быть объяснено отщеплением изопропильной группы или в продукте реакции, или в исходном соединении. Специально поставленным опытом нами показано, что частичное отщепление (50—55%) изопропильной группы имеет место при насыщении смеси хлороформа и I ( $R = \text{изо-C}_3\text{H}_7$ ) хлористым водородом в присутствии хлористого цинка. Факт исключительного образования II ( $R = \text{H}$ ) при хлорметилировании говорит о том, что отщепление изопропильного остатка происходит и из продукта хлорметилирования II ( $R = \text{изо-C}_3\text{H}_7$ ). Отщепление изопропильного радикала наблюдалось ранее при хлорметилировании метилового эфира 2-изопропоксibenзойной кислоты [3,4] и кислотном гидролизе N-ацетил-4-изопропоксианилина [5].

Арилацетонитрилы III получены взаимодействием II с цианистым калием в водно-спиртовой среде. В абс. ацетоне в присутствии каталитических количеств йодистого натрия выходы III низкие (40—45%).

### Экспериментальная часть

Чистота соединений I, II, III проверена ТСХ на окиси алюминия II степени активности (проявление—парами йода).

*o*-Алкоксинитробензолы. Получены взаимодействием *o*-нитрофенолята калия с избытком соответствующего алкилгалогенида в абс. этаноле.

*4*-Алкокси-3-нитробензилхлориды (II). Смесь 0,111 моля *o*-алкоксинитробензола, 8,1 г (0,27 моля) параформа, 9 г безводного хлористого цинка и 100 мл абс. хлороформа при энергичном перемешивании насыщают сухим хлористым водородом, затем смесь перемешивают при комнатной температуре 3 часа. Содержимое колбы 2 раза промывают ледяной водой, высушивают над прокаленным серноокислым натрием и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

Нитробензилхлориды II

R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Т. пл., °C	$R_f^{**}$	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Анализ, %	
							C1	
							найде- но	вычис- лено
$\text{CH}_3^*$	92,4	151—153	87—88	0,61	—	—	17,30	17,59
$\text{C}_2\text{H}_5$	95,0	155—157	78—79	0,72	—	—	16,24	16,47
$\text{C}_3\text{H}_7$	82,9	157—159	45—46	0,80	—	—	15,16	15,43
$\text{C}_4\text{H}_9$	52,5	164—166	19—20	0,82	1,1968	1,5448	14,28	14,55
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	50,8	160—162	24—25	0,85	1,1422	1,5288	14,74	14,55

\* Т. пл. совпадает с данными [6].

\*\* ТСХ в системе абс. эфир—петролейный эфир, 1:1.

**Хлорметилирование 4-изопропокси-3-нитробензола.** Смесь 19,9 г (0,11 моля) I ( $R = \text{изо-C}_3\text{H}_7$ ), 8,1 г (0,27 моля) параформа, 9 г безводного хлористого цинка и 100 мл абс. хлороформа при перемешивании насыщают сухим хлористым водородом. Обработка аналогична предыдущей. Выход 4-окси-3-нитробензилхлорида 11 г (53,5%). Т. кип. 104—106°/1 мм, т. пл. 71—72° (из петролейного эфира) [8].

**4-Окси-3-нитробензилхлорид.** Смесь 15,3 г (0,11 моля) I ( $R = \text{H}$ ), 8,1 г (0,27 моля) параформа, 9 г хлористого цинка и 100 мл абс. хлороформа хлорметилировалась аналогично II. Выход II ( $R = \text{H}$ ) 11,5 г (55,8%).

**4-Метокси-3-нитробензилэтилэфир.** К алкоголяту натрия, полученному из 0,7 г (0,03 г-ат) натрия и 25 мл абс. этанола, добавляют 6 г (0,03 моля) II ( $R = \text{CH}_3$ ). Смесь нагревают на водяной бане 4—5 час. Затем отфильтровывают осадок, отгоняют этанол, добавляют 30 мл воды и экстрагируют эфиром. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 5,4 г (86,0%). Т. кип. 156—158°/2 мм,  $d_4^{20}$  1,1386,  $n_D^{20}$  1,5298. Найдено %: С 56,66; Н 6,05; N 6,43.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ . Вычислено %: С 56,87; Н 6,20; N 6,63. Хроматографировался эфир («Цвет»—1-84) на хроматоне силанизированном ДМЦС и пропитанном 5% силиконом ХЕ-60. Газ-носитель—гелий. Температура колонки 200°, длина—100 см.

**4-Алкокси-3-нитрофенилацетонитрилы (III).** Смесь 0,1 моля II, 125 мл этанола, 9,7 г (0,15 моля) цианистого калия, растворенного в 21 мл воды, кипятят 2 часа. После охлаждения раствор выливают в 500 мл воды, экстрагируют эфиром (этилацетатом в случае  $R = \text{CH}_3$ ). Эфирные экстракты сушат над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Перекристаллизовывают III из этанола (табл. 2).

Таблица 2

Нитрофенилацетонитрилы III

R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Т. пл., °C	$R_f^{**}$	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Анализ, %					
							найдено			вычислено		
							С	Н	N	С	Н	N
$\text{CH}_3^*$	60,7	179—182	87—88	0,55	—	—	56,20	4,17	15,00	56,20	4,19	14,58
$\text{C}_2\text{H}_5$	70,6	183—185	67—68	0,60	—	—	58,01	5,15	13,23	58,25	4,89	13,59
$\text{C}_3\text{H}_7$	65,5	186—188	40—41	0,67	—	—	60,27	5,62	12,95	60,00	5,49	12,72
$\text{C}_4\text{H}_9$	69,5	190—192	34—35	0,67	1,1326	1,5369	61,84	5,80	12,21	61,53	6,02	11,96
изо- $\text{C}_4\text{H}_9$	63,4	189—191	25—26	0,70	1,1793	1,5428	61,66	5,63	12,04	61,53	6,02	11,96

\* По данным [7], т. пл. 86—87°.

\*\* ТСХ в системе абс. эфир—петролейный эфир, 4:1.

**Гидрохлориды этиловых иминоэфиров 4-алкокси-3-нитрофенилуксусных кислот (IV).** В смесь 0,1 моля III, 4,6 г (0,1 моля) абс. этанола и 60 мл абс. эфира пропускают сухой хлористый водород до насыщения.

Раствор оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают на фильтре абс. эфиром (табл. 3).

Таблица 3

Гидрохлориды иминоэфиров IV								
R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
			най д е н о			в ы ч и с л е н о		
			C	H	N	C	H	N
CH <sub>3</sub>	75,6	133—134	48,28	5,79	10,38	48,00	5,50	10,19
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78,5	120—121	49,67	5,66	9,85	49,92	5,93	9,70
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	81,0	102—103	51,33	6,60	9,55	51,57	6,32	9,25
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	73,4	105—106	52,86	6,43	8,67	53,08	6,68	8,84

\* С разложением.

2-(4-Аллокси-3-нитробензил)-2-имидазолины (V). Смесь 0,05 моля IV, 3,3 г (0,055 моля) безводного этилендиамина и 50 мл абс. этанола нагревают на водяной бане 6—8 час. Затем этанол отгоняют, осадок гидрохлоридов V отсасывают и очищают кипячением в метилэтилкетоне. С целью получения свободных оснований V гидрохлориды растворяют в 35 мл воды и приливают к 60 мл 15—20% раствора едкого натра. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой и сушат на воздухе (табл. 4).

Таблица 4

Имидазолины V										
R	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub> <sup>o</sup>	А н а л и з, %						Т. пл. гидрохлоридов, °C
				най д е н о			в ы ч и с л е н о			
				C	H	N	C	H	N	
CH <sub>3</sub>	49,5	148—149	0,46	55,88	5,60	18,15	56,16	5,57	17,86	238—239
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48,6	99—100	0,51	58,01	6,01	16,88	57,82	6,06	16,86	217—218
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	43,8	89—90	0,57	59,10	6,22	15,74	59,30	6,51	15,96	194—195
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	42,4	50—51	0,61	60,41	6,82	15,03	60,63	6,91	15,15	168—169

\* ТСХ в системе абс. метанол—абс. ацетон, 1:6.

**ԻՄԻԴԱԶՈՒԻ ԱԾԱՆՑԱԼՆԵՐ**

VI. օ-ՆԻՏՐՈՅԵՆՈՒԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻՆՈՒՄԸ ԵՎ ՍՍԱՑՎԱԾ ԲԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ 2-ԻՄԻԴԱԶՈՒԻՆԻ ԱԾԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՀԱՄԱՐ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ Ե Հ. Հ. ՀԱՐՈՅԱՆ

Հետազոտված է օ-ալկոքսիմիտրոբենզոլների քլորմեթիլումը: Ստացված 4-ալկոքսի-3-միտրոբենզիլքլորիդները կիրառված են 2-(4-ալկոքսի-3-միտրոբենզիլ)-2-իմիդազոլինների սինթեզի համար:

## IMIDAZOLE DERIVATIVES

VI. CHLOROMETHYLATION OF *O*-NITROPHENOL ETHERS AND APPLICATION OF PREPARED BENZYLCHLORIDES IN THE SYNTHESIS OF 2-IMIDAZOLINE DERIVATIVES

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

The chloromethylation of *o*-alkoxynitrobenzenes has been performed. The products have been used for the synthesis of 2-(4-alkoxy-3-nitrobenzyl)-2-imidazolines.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Арм. хим. ж., 23, 185 (1970).
2. М. А. Ирадян, Р. А. Ароян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 26, 850 (1973).
3. А. А. Ароян, Л. В. Хажакян, А. В. Арутюнян, Т. Л. Григорян, Арм. хим. ж., 17, 177 (1964).
4. А. А. Ароян, Н. С. Большакова, Арм. хим. ж., 22, 601 (1969).
5. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Арм. хим. ж., 22, 140 (1969).
6. Пат США, 1, 887, 396 [С. А., 27, 1359<sup>с</sup> (1933)].
7. Richard, H. F. Manske, M. Kulka, Can. J. Research, 28B, 443 (1950); [С. А., 45, 2469a (1951)].
8. K. Auwers, B., 39, 3163 (1906).

ՀՅՁԽԱՅՈՒՐ և ՖԻԳԻԿԱԿՈՑ ԲԻՄԻՄ

Բեյլերյան Ն. Մ., Պոզոսյան Ժ. Ա. — Բենգոլիպերօքսիդ — ամինասպիրտ համակարգով հարուցված զանգվածում մեթիլմեթազերիլատի պոլիմերացման կինետիկան . . . . . 83

Նդոյան Ռ. Վ., Բեյլերյան Ն. Մ., Արամյան Պ. Վ., Ֆանրադյան Ս. Հ., Դանիելյան Վ. Հ. — Ջրի ազդեցութունը վինիլացետատի կինետիկայի և տարրական ալկաների արագության հաստատունների վրա տարբեր լուծիչներում . . . . . 88

ՍՑՕՐԳԱՑԱԿԱՆ և ԿՈՆԱԼԻՍԻԿ ԲԻՄԻՄ

Գալֆայան Ն. Գ., Թառայան Վ. Մ., Եսպոզնիկովա Գ. Ն. — Ոսկու և սուրբանաջրածնական թթվի սեպտիկայի սուսպենզիայի ստացումը . . . . . 94

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

Հովոբյան Ա. Մ., Ասյամազյան Վ. Ս., Կոնկովա Ս. Գ. — Ուսումնասիրություններ դիվինիլացետատի և նրա հալոգենածանցյալների քիմիայի բնագավառում: XIX. 2,3,4,5-Տետրաքլոր-4,5,6-հեքսատրիենի դինեյային սինթեզը ու դոյացող ազոլկանների փոխարկումները . . . . . 101

Գեգեկյան Ժ. Գ., Նոնեզյան Ն. Գ., Բոշնյակովա Մ. Ի., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Զ-Չհալոգենած միներալի սինթեզ և փոխարկումներ: XXVI. 1,3-Բուտադիենի և քլորապրենի քլորացման պրոդուկտների հիման վրա ամինների սինթեզ . . . . . 107

Գամբուրյան Հ. Հ., Ռաբիյան Ն. Ա., Սարգսյան Լ. Մ., Մեջոյան Հ. Լ. — Հետազոտություններ ամինաթերապիայի բնագավառում . . . . . 112

Բաղդասարյան Հ. Բ., Մարգարյան Ս. Մ., Ինեիկյան Մ. Հ. — Ալիլի(արիլ)կրոտիլ եթերների փոխազդեցությունը արհ-6-բուտիլբրոմանի հետ . . . . . 116

Բաղդասարյան Հ. Բ., Մարգարյան Ս. Մ., Ինեիկյան Մ. Հ. — Ալիլի(արիլ)-7,7-դիմեթիլալիլ- և -կրոտիլ եթերների փոխազդեցությունը տետրա-6-բուտիլդիբրոմանի հետ . . . . . 120

Հակոբյան Պ. Ռ., Հովսեփյան Թ. Ռ., Հարոյան Հ. Ա. — Զ-(3-Քլոր-4-ալիլօքսիֆենիլ)պրոպիոնաթթուների սինթեզ . . . . . 124

Հակոբյան Պ. Ռ., Հովսեփյան Թ. Ռ., Հարոյան Հ. Ա. — N'(3-Քլոր-4-ալիլօքսիբենզիլ)բիգուանիդներ և նրանց փոխարկումը 1,3,5-տրիպլինների . . . . . 128

Հակոբյան Պ. Ռ., Հովսեփյան Թ. Ռ., Հարոյան Հ. Ա. — Գուանիդինի ածանցյալներ: XVIII. N[β(3-Քլոր-4-ալիլօքսիֆենիլ)էթիլ] և N[β(3-քլոր-4-ալիլօքսիֆենիլ)էթիլ]-N',N'-դիմեթիլգուանիդիններ . . . . . 132

Հարոյան Հ. Ա., Իրադյան Մ. Ա., Հարոյան Հ. Հ. — Իմիդազոլի ածանցյալներ: VI. օ-Ներթոֆենոլի եթերների քլորմեթիլումը և ստացված բենզիլքլորիդների կիրառումը 2-իմիդազոլինի ածանցյալների սինթեզի համար . . . . . 136

Կուլոյան Ռ. Հ., Մինասյան Ս. Ա., Վարդանյան Ս. Հ. — Վեցնադամանի հետերոցեկլենոլ գլիցերոյային թթուների էսթերների մի քանի փոխարկումներ . . . . . 141

Նարավյան Ա. Ս., Մամբրեյան Ե. Պ., Վարդանյան Ս. Հ. — 6,6-Դիմեթիլտետրա-հիդրօպիրան(1,3c)իզօքսազոլի սինթեզ . . . . . 146

Հարոյան Հ. Ա., Կրամեր Մ. Ս., Սահակյան Ա. Գ. — Պերիմիդինի ածանցյալներ: XXXVII. 2-Ցեզապիլված 5-(3',4'-դիմեթօքսիբենզիլ)- և 5-(2-բրոմ-4',5'-դիմեթօքսիբենզիլ)պերիմիդիններ . . . . . 150

Գրիգորյան Լ. Ա., Միրզայան Ռ. Գ., Կալդրիկյան Մ. Հ., Հարոյան Հ. Ա. — Պերիմիդինի ածանցյալներ: XXXIX. 3-հարբեթօքսի-4-ալիլօքսիբենզիլպերիմիդինների սինթեզը և մասս-սպեկտրոմետրիկ հետազոտությունը . . . . . 155

ԿԱՐՑ ԽԱՂԱՐԱՑՈՒՄՆԵՐ

Փայադյան Ե. Ա., Գիլգորյան Գ. Լ., Մանրաշյան Ա. Հ. — Պրոդուկտների անալիզը պրոպանի թերմիկ օքսիդացման սեպտիկայում արագության բացասական չեմոստատիկանային զործակցի տիրույթում . . . . . 160

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр -

## Общая и физическая химия

<i>Бейлерян Н. М., Погосян Ж. А.</i> — Кинетика полимеризации метилметакрилата в массе, инициированной системой перекись бензоила—аминоспирт <sup>2</sup> . . . . .	83
<i>Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Арамян П. В., Фарадян В. А., Даниелян В. А.</i> — О влиянии воды на кинетику и константы скоростей элементарных актов полимеризации винилацетата в разных растворителях . . . . .	88

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>Шапошникова Г. Н., Галфаян Н. Г., Тараян В. М.</i> — Исследование взаимодействия золота(III) с рубезановодородной кислотой . . . . .	94
---	----

## Органическая химия

<i>Акопян А. Н., Асламазян В. С., Конькова С. Г.</i> — Исследования в области химии дивинилацетилена и его галоидпроизводных. XIX. Изучение диенового синтеза 2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 и превращений полученных аддуктов . . . . .	101
<i>Гогелян Ж. Г., Нонезян Н. Г., Бошнякова М. И., Мартиросян Г. Т.</i> — Синтез и превращения β,γ-непредельных аминов. XXVI. Синтез аминов на базе продуктов хлорирования бутадиена-1,3 и хлоропрена . . . . .	107
<i>Гамбурян А. А., Бабиян Н. А., Саркисян Л. М., Мнджоян О. Л.</i> — Исследования в области простых аминэфиров. VII. Диметиламиноалкиловые эфиры <i>n</i> -алкилбензгидролов . . . . .	112
<i>Багдасарян Г. Б., Маркарян С. М., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие алкил(арил)критиловых эфиров с три- <i>n</i> -бутилбораном . . . . .	116
<i>Багдасарян Г. Б., Маркарян С. М., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие алкил(арил)-γ,γ-диметилаллиловых и -критиловых эфиров с тетра- <i>n</i> -бутилдйбораном . . . . .	120
<i>Акопян П. Р., Овсепян Т. Р., Ароян А. А.</i> — Синтез β-(3-хлор-4-алкоксифенил)пропионовых кислот . . . . .	124
<i>Акопян П. Р., Овсепян А. А., Ароян А. А.</i> — N'-(3-Хлор-4-алкоксипенил)-бигуаниды и их превращение в 1,3,5-триазины . . . . .	128
<i>Акопян П. Р., Овсепян Т. Р., Ароян А. А.</i> — Производные гуанидина. XVIII. N[β-(3-Хлор-4-алкоксифенил)этил]- и N[β-(3-хлор-4-алкоксифенил)-этил]-N',N"-диметилгуанидины . . . . .	132
<i>Ароян А. А., Ирадян М. А., Ароян Р. А.</i> — Производные имидазола. VI. Хлорметилирование эфиров <i>o</i> -нитрофенола и применение полученных бензилхлоридов в синтезе производных 2-имидазолина . . . . .	136
<i>Куроян Р. А., Минасян С. А., Вартамян С. А.</i> — Восстановление эфиров глицидных кислот, содержащих шестичленные гетероциклы . . . . .	141
<i>Нораян А. С., Мамбреян Ш. П., Вартамян С. А.</i> — Синтез производных изоксазола . . . . .	146
<i>Ароян А. А., Крамер М. С., Саакян А. Г.</i> — Производные пиримидина. XXXVII. Некоторые 2-замещенные 5-(3',4'-диметоксибензил)-и 5-(2-бром-4',5'-диметоксибензил)пиримидины . . . . .	150
<i>Григорян Л. А., Мирзоян Р. Г., Калдрикиян М. А., Ароян А. А.</i> — Производные пиримидина. XXXIX. Синтез и масс-спектрометрическое исследование замещенных 5-(3-карбэтокси-4-алкоксипенил)пиримидинов . . . . .	155

## Краткие сообщения

<i>Поладян Е. А., Григорян Г. Л., Манташян А. А.</i> — Анализ продуктов окисления пропана в области отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции . . . . .	160
--	-----

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

<i>Beylerian N. M., Poghosian J. A.</i> —Kinetics of Methylmethacrylate Bulk Polymerization Initiated by Benzoyl Peroxide-Aminoalcohol System	83
<i>Eghoyan R. V., Beylerian N. M., Aramian P. V., Faradjan S. H., Daniellian V. H.</i> —The Influence of Water on the Kinetics of Polymerization of Vinylacetate in Various Solutions . . . . .	88

## Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Galfayan N. G., Shaposhnikova G. N., Tarayan V. M.</i> —Studies of the Reaction Between Gold and Roubenohydrogen Acid . . . . .	94
--	----

## Organic Chemistry

<i>Hakopian A. N., Aslamazian V. S., Konkova S. G.</i> —Studies on Divinylacetylene and Its Halogen Derivatives. XIX. Studies in Diene Synthesis of 2,3,4,5-Tetrachlorohexatriene-1,3,5 and the Conversions of the Resulting Adducts . . . . .	101
<i>Gegellan Zh. G., Nonezian N. G., Boshnyakova M. I., Martirosian G. T.</i> —The Synthesis and Conversions of $\beta,\gamma$ -Unsaturated Amines. XXVI. The Synthesis of Amines on the Basis of Chlorinated Products of 1,3-Butadiene and Chloroprene . . . . .	107
<i>Gambourlian H. H., Bablyan N. A., Sarkissian L. M., Mnjoyan H. L.</i> —Studies in the Field of Aminoethers. VII. Dimethylaminoalkyl Ethers of <i>p</i> -Alkylbenzhydrols . . . . .	112
<i>Baghdassarian H. B., Markarian S. M., Injikian M. H.</i> —The Interaction of Alkyl(aryl)Crotlyl Ethers with tri- <i>n</i> -Butylboron . . . . .	116
<i>Baghdassarian H. B., Markarian S. M., Injikian M. H.</i> —The Interaction of Alkyl(aryl)- $\gamma,\gamma$ -dimethylallyl- and -crotlyl Ethers with tetra- <i>n</i> -butyl-diboron . . . . .	120
<i>Hakopian P. R., Housepian T. R., Haroyan H. A.</i> —The Syntheses of $\beta$ -(3-chloro-4-alkoxyphenyl) Propionic Acids . . . . .	124
<i>Hakopian P. R., Housepian T. R., Haroyan H. A.</i> —The N'-(3-Chloro-4-alkoxybenzyl)Biguanides and Their Conversion into 1,3,5-Triazines . . . . .	128
<i>Hakopian P. R., Housepian T. R., Haroyan H. A.</i> —Guanidine Derivatives. XVIII. The N-[ $\beta$ -(3-Chloro-4-alkoxyphenyl)ethyl]- and N-[ $\beta$ -(3-Chloro-4-alkoxyphenyl)ethyl-N',N'-dimethylguanidines . . . . .	132
<i>Haroyan H. A., Iradian M. A., Haroyan H. H.</i> —Imidazole Derivatives. VI. Chloromethylation of <i>o</i> -Nitrophenol Ethers and Application of Prepared Benzylchlorides in the Synthesis of 2-Imidazoline Derivatives . . . . .	136
<i>Kouroyan R. H., Minassian S. A., Vardanian S. H.</i> —Some Transformations of Glycidic Acid Esters of Six-membered Heterocyclic Compounds Containing O, S and N . . . . .	141
<i>Noravlian A. S., Mambreyan Sh. P., Vartanian S. H.</i> —Synthesis of 6,6-Dimethyltetrahydropyrano(1,2c)isoxazol . . . . .	146
<i>Haroyan H. A., Kramer M. S., Sahakian A. G.</i> —Pyrimidines Derivatives. XXXVII. 2-Substituted 5-(3',4'-Dimethoxybenzyl)- and 5-(2'-Brom-4',5'-dimethoxybenzyl)Pyrimidines . . . . .	150
<i>Grigorian L. A., Mtrzoian R. G., Kaldrikian M. H., Haroyan H. A.</i> —Pyrimidine Derivatives. XXXIX. Synthesis and Mass-spectrometric Studies of 3-Carboethoxy-4-alkoxybenzylpyrimidines . . . . .	155

## Short Communications

<i>Poladian Ye. H., Grigorian G. L., Mantashian A. H.</i> —Analysis of the Products of Oxydation of Propan in the Region of Negative Temperature Coefficient of Maximal Velocity of the Reaction . . . . .	160
--	-----