ISSN 0515-9628

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

Химический журнал Армении

Chemical Journal of Armenia

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բադանյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան *(գլխ. խմբագիր)*, Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Բ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Ջուխաջյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան *(պատ. քարտուղար)*, Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян (зам. главного редактора), *С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян* (глав. редактор), *Т. В. Кармоян, М. Г. Манвелян, Л. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян, Л. Г. Мелконян, В. А. Мнацаканян, В. М. Тараян, С. Л. Тер-Даниелян* (ответ. секретарь), *Г. А. Чухаджян*

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.6+547.361+547.292

О КИНЕТИКЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ—ТРИЭТАНОЛАМИН

Р. М. АКОПЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и И. М. ОГАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 IV 1974

Изучена кинетика полимеризации акриламида в воде, инициированной системой персульфат—триэтаноламин. Определена скорость инициирования методом ингибирования и из зависимости обратной величины средней степени полимеризации от $[P]_0^{1/2}$.

Рис. 2, табл. 5, библ. ссылок 18

Несмотря на то, что система $S_2O_8^{2-}$ — $(HOC_2H_4)_3N$ имеет прикладное значение для синтеза полиакриламида, ее влияние на кинетику процесса мало изучено [1—4].

Фото- и радиационная полимеризации акриламида (АА) в воде изучены Дейнтоном и сотр. [5, 6], по данным которых отношение $k_p : k_{обр}^{1/2}$ не зависит от способа инициирования и pH среды.

Громовым [7] показано, что скорость полимеризации АА уменьшается в порядке вода>формамид>диметилформамид>тетрагидрофуран.

Кинетика полимеризации АА в воде сложна, т. к. зависимость суммарной скорости от концентрации инициатора и мономера во многом зависит от природы инициатора. Скорость полимеризации АА в воде выражается обобщенным уравнением

$$W_n = k[J]^{\alpha}[M]^{\beta}, \qquad (1)$$

где $0{,}35 < \alpha \leqslant 0{,}50$ и $1 \leqslant \beta \leqslant 2$ [5, 6, 8—15]

В настоящей работе изложены кинетические данные, полученные при полимеризации АА в воде, инициированной системой $S_2O_8^{2-}$ — $(HOC_2H_4)_3N$. Согласно нашим данным [16, 17], эта система является источником свободных радикалов при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

W_n определялась дилатометрически. Дилатометр заполнялся под вакуумом (10^{-1} *тор*). Температура поддерживалась с точностью ±0,05°. Скорость инициирования определялась методом ингибирования. В качестве ингибитора брался 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (RNO·).

W_n определялась с учетом того, что объем сокращается на $7{,}85\cdot10^{-4}$ *мл* при 100% конверсии $5{,}2\cdot10^{-5}$ *молей* АА [12]. Среднечисловой молекулярный вес рассчитывался по формуле $[\eta]_{30^\circ(H_2O)} = 6{,}8\cdot10^{-4}\,\overline{M}_n^{0{,}66}$. $[\eta]$ определялась в присутствии нитрата калия.

Данные по изучению влияния начальных концентраций АА (M), персульфата (P) и триэтаноламина (A) на W_n при 25° приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

$[P]_0 = 2\cdot10^{-3}$, $[A] = 2\cdot10^{-2}$ *моль/л*

$[M]_0$, *моль/л*	0,25	0,375	0,50	0,75
$\operatorname{tg}\gamma = \frac{d(\Delta h_t)^*}{dt}$, *см/мин*	0,16	0,25	0,34	0,50

* (Δh_t) — текущее изменение высоты мениска в капилляре дилатометра. $\Delta h_t = h_t - h_0$, где h_0 и h_t — показания высот мениска при $t = 0$ и t. $d(\Delta h_t)/dt$ — текущая скорость в стационарной области процесса.

Таблица 2

$[A]_0 = 2\cdot10^{-2}$, $[M]_0 = 0{,}25$ *моль/л*

$[P]_0\cdot10^3$, *моль/л*	0,4	0,6	1,0	2,0
$\operatorname{tg}\gamma\cdot10^3$	0,72	0,82	1,2	1,6

Таблица 3

$[P]_0 = 2\cdot10^{-3}$, $[M]_0 = 0{,}25$ *моль/л*

$[A]_0\cdot10^2$, *моль/л*	0,6	1,0	2,0	4,0	6,0	10,0
$\operatorname{tg}\gamma\cdot10^3$	0,80	1,1	1,60	2,5	2,6	4,0

На основании данных табл. 1—3

$$W_n = k_{эф}[P]_0^{1/2}[A]_0^{1/2}[M]_0, \qquad (2)$$

что совпадает с классическим уравнением скорости радикальной полимеризации в стационарной области.

Таким образом,

$$k_{эф} = k_p\,(k_{ин} : k_{обр}^{1/2}). \qquad (3)$$

Из (2) следует, что

$$W_{ин} = k_{ин}[P]_0[A]_0. \qquad (4)$$

Для проверки этого предположения и расчета $k_{ин}$, а следовательно, и $k_p : k_{обр}^{1/2}$ по (3) нами определялась $W_{ин}$ методом ингибирования.

Из табл. 4 следует, что

$$\tau = a[\mathrm{RNO}\cdot], \qquad (5)$$

где τ—продолжительность индукционного периода.

Таблица 4

$[P]_0 = 2\cdot10^{-3}$, $[A]_0 = 2\cdot10^{-2}$, $[M]_0 = 0{,}25$ *моль/л*

$10^3\cdot[\mathrm{RNO}\cdot]_0$, *моль/л*	2,5	5,0	7,5	10,0
τ, *мин*	5	11	16	22

$$W_{ин} = \frac{[\mathrm{RNO}\cdot]_0}{\tau} = 5\cdot10^{-6}\ M\ мин^{-1},$$

при $[P]_0 = 2\cdot10^{-3}$ и $[A]_0 = 2\cdot10^{-2}$ *моль/л*.

Из зависимости τ^{-1} от $[P]_0\cdot[A]_0$ при постоянстве $[\mathrm{RNO}\cdot]_0$ и $[M]_0$ установлено, что

$$\tau^{-1} = b[P]_0[A]_0 \qquad (6)$$

и

$$k_{ин} = \frac{[\mathrm{RNO}\cdot]_0}{\tau[P]_0[A]_0} = 2\cdot10^{-3}\ M^{-1}\ сек^{-1} \text{ при } 25°. \qquad (7)$$

Температурная зависимость W_n АА определялась на основании рис. 1. Из (2) следует, что при неглубоких превращениях

$$k_{эф} = \frac{2{,}3}{[P]_0^{1/2}\cdot[A]_0^{1/2}} \cdot \frac{\lg [M]_0/[M]_t}{t} \qquad (8)$$

$$= 6{,}3\cdot10^6 \exp(-8200/RT)\ мин^{-1}. \qquad (9)$$

В отсутствие триэтаноламина $E_{эф} = 16{,}2$ *ккал/моль*. Из (9) следует, что при 25°

$$k_p : k_{обр}^{1/2} = \frac{k_{эф}}{k_{ин}^{1/2}} = \frac{6.24}{(0{,}125)^{1/2}} = 17{,}8\ M^{-1/2}\ мин^{-1/2} \qquad (10)$$

Зависимость средней степени полимеризации (P) АА от концентрации исходных веществ определялась при помощи общеизвестного уравнения

$$P_n^{-1} = \frac{(1+\lambda)\cdot k_{обр}}{k_p^2 [M]_0^2} W_n + C_x \frac{[X]_0}{[M]_0}$$

$$\approx 2 \frac{k_{обр} \cdot k_{эф} [A]_0^{1/2} \cdot [P]_0^{1/2}}{k_p^2 [M]_0} + C_x \frac{[X]_0}{[M]_0} \qquad (11)$$

В (11) $\lambda \approx 1$ [18].

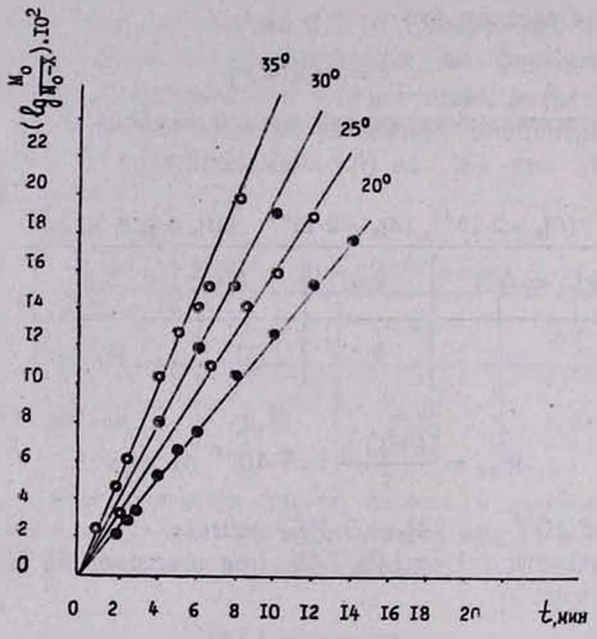


Рис. 1. Зависимость функции $\lg \frac{[M]_0}{[M]_0 - x}$ от времени в минутах при различных температурах. Условия опытов: $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$, $[M]_0 = 0{,}25$ *моль/л*.

Таблица 5

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, $t = 25°$

$[M]_0$, *моль/л*	0,25	0,375	0,50	0,75
$\overline{M}_n \cdot 10^{-4}$	5,8	9,0	12,0	18,0
$\overline{P}_n^{-1} \cdot 10^4$	12,3	8,0	6,0	4,0
$[M]_0 : \overline{P}_n \cdot 10^4$	3,1	3,0	3,0	3,0

Нетрудно показать, что $\overline{M}_n$ линейно растет с увеличением $[M]_0$ (табл. 3); этот факт находится в полном согласии с вышеприведен-

ными кинетическими данными. Согласно (11), отношение $[M]_0 : \overline{P}_n$ может быть постоянным в том случае, если мономер практически не передает цепи. Поэтому в дальнейшем в (11) C_M не будет учитываться.

При отсутствии $C_{S_2O_8^{2-}}$ из (11) следует линейная зависимость между $\overline{P}_n^{-1}$ и $[P]_0^{1/2}$, что хорошо выполняется (рис. 2). Таким образом,

$$\overline{P}_n^{-1} = 2\frac{k_{обр}}{k_p^2} k_{эф} \frac{[A]_0^{1/2}}{[M]_0} [P]_0^{1/2} + C_A \frac{[A]_0}{[M]_0} \qquad (12)$$

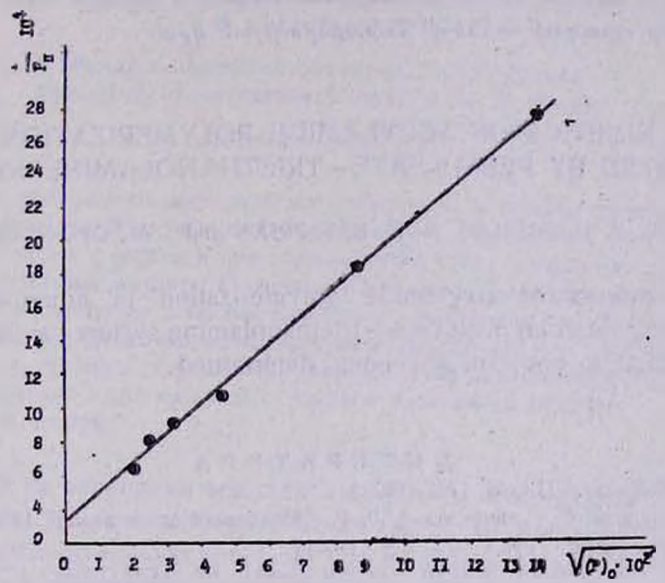


Рис. 2. Зависимость обратной величины среднечисловой степени полимеризации от $[P]_0^{1/2}$. Условия опытов: $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$, $[M]_0 = 0{,}25$ *моль/л*, $t = 25°$.

[В (11) C_{H_2O} не учтен, т. к. вода очень плохой передатчик цепи]. Согласно рис. 2,

$$C_A \frac{[A]_0}{[M]_0} \cong 5 \cdot 10^{-4}$$

и

$$2\frac{k_{обр}}{k_p^2} k_{эф} \frac{[A]_0^{1/2}}{[M]_0} = 1{,}7 \cdot 10^{-2}.$$

Отсюда, $k_p : k_{обр}^{1/2} = 19{,}4\ M^{-1/2}\ мин^{-1/2}$ при 25°. Пользуясь (3), получаем $k_{ин} = 1{,}7 \cdot 10^{-3}\ M^{-1}\ сек^{-1}$. Значения $k_p : k_{обр}^{1/2}$ и $k_{ин}$, определенные методом ингибирования и из зависимости $\overline{P}_n^{-1} = f([P]_0^{1/2})$, сходятся.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ–ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ի. Մ. ՕՀԱՆՅԱՆ

Ինհիբիցման եղանակով որոշված է պերսուլֆատ-տրիէթանոլամին համակարգով ջրային լուծույթում ակրիլամիդի պոլիմերացման հարուցման արագությունը և նրա կախումը առանձին բաղադրիչների կոնցենտրացիաներից։ Պարզված է պոլիմերացման արագության կախումը պերսուլֆատի, ամինասպիրտի և ակրիլամիդի սկզբնական կոնցենտրացիաներից և ջերմաստիճանից։ Ցույց է տրված, որ ամինասպիրտն ազդում է շղթայի աճի և հատման տնօրինարար արագությունների հարաբերության վրա։

KINETICS OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION INITIATED BY PERSULFATE—TRIETHANOLAMINE SYSTEM

R. M. HAKOPIAN, N. M. BEYLERIAN and I. M. OHANIAN

The kinetics of acrylamide polymerization in aqueous solutions initiated by potassium persulfate—triethanolamine system has been studied and the initiation constant has been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Н. Савицкая*, ЖПХ, 32, 1797 (1959).
2. *А. А. Филиппов, С. Г. Файнгольд, Л. Г. Айзенберг*, Кокс и химия, 1960, 7.
3. Пат США 3002960; [РЖХ 19 II 676 (1962)].
4. *H. Kiuchi, M. Nishio*, Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 1476 (1965); [C. A., 62, 5338 (1965)].
5. *F. S. Dainton, W. D. Sisley*, Trans. Far. Soc., 59, 1369 (1963).
6. *D. J. Currie, F. S. Dainton, W. S. Watt*, Polymer, 6, 45 (1965).
7. *М. Ф. Громов*, Канд. дисс., М., ин-т им. Карпова, 1969.
8. *F. S. Dainton and Others*, Trans. Far. Soc., 53, 476, 489, 499, 666 (1953).
9. *C. Hsia-Chen*, J. Poly. Sci., A-3, 1107, 1155 (1965).
10. *S. Toppet, G. Delzenne*, J. Poly. Sci., A-2, 1069 (1964).
11. *E. Cavell, A. Mecks*, Makr. Chem., 78, 145, 178 (1964); J. Poly. Sci., A-1, 4, 54 (1966).
12. *J. P. Riggs*, Dissertation, Cornell University, 1964.
13. *J. Gezy, H. Nasr*, Kolor Ert (Hungary), 12, 138 (1970).
14. *Р. П. Меликсетян*, Канд. дисс., ЕГУ, 1973.
15. *Н. М. Бейлерян, Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 26, 805 (1973).
16. *О. А. Чалтыкян, А. Л. Самвелян, Н. М. Бейлерян*, ДАН Арм. ССР, 39, 35 (1964).
17. *Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян*, ДАН Арм. ССР, 40, 149 (1970); Арм. хим. ж., 24, 370 (1971).
18. *C. H. Bamford, R. W. Dyson, G. C. Eastmond*, Polymer, 10, 385 (1969).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 541.127+678.644'142+678.762.3

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИИЗОПРЕНА ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ. II

А. А. САЯДЯН, Ал. Ал. БЕРЛИН, В. В. АРХАНГЕЛЬСКИЙ
и Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

Институт химической физики АН СССР, Москва
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 19 VI 1974

Проведено экспериментальное изучение зависимости константы скорости деструкции (k) от длины цепи M на двух системах полимер—растворитель в θ-точке. Константа деструкции падает с ростом M значительно слабее, чем в хороших растворителях.

Экспериментальные результаты хорошо согласуются с полученной на основе термодинамического рассмотрения зависимостью k от M, рассчитанной на ЭВМ. Сделан вывод о зависимости констант скоростей деструкции макромолекул от их длины, а также о существенном влиянии термодинамических параметров системы, в частности, параметра набухания α, на процессы с участием полимерных молекул.

Рис. 4, библ. ссылок 7.

В [1—3] на основании термодинамического анализа был сделан вывод о влиянии длины полимерной молекулы на ее реакционную способность. Экспериментальную проверку этих результатов удобнее всего провести; измеряя зависимость констант скоростей реакций от длины участвующих в них макромолекул.

В [4] нами была изучена зависимость константы скорости деструкции (k) от молекулярного веса (M) на системе полиэтиленоксид—хороший растворитель при различных условиях и методах инициирования деструкции. Было показано, что с увеличением M в хорошем растворителе k уменьшается, а также что в термодинамически идентичных растворителях наблюдаются одинаковый характер зависимости и одна и та же величина эффекта. Для доказательства термодинамического характера эффекта следует показать также, что чем лучше растворитель, тем сильнее зависимость k от M и, что в θ-растворителе константа деструкции не зависит от длины цепи или наблюдается наиболее слабая зависимость. Обычно зависимость параметра набухания α от молекулярного веса макромолекулы M в хорошем растворителе имеет вид $\alpha = bM^c$, где b и c—константы, зависящие от системы полимер—растворитель. Вода является наилучшим в термодинамическом смысле растворителем для полиэтиленоксида (ПЭО), причем показатель степени c в зависимости α от M близок в этом случае к максимально возможному теоретическому значению $c=0{,}1$. Поэтому при изучении системы ПЭО—вода должна наблю-

даться более сильная зависимость k от M, чем в случае системы ПЭО—бензол. Экспериментальные кривые кинетики деструкции для этой системы приведены на рис. 1.

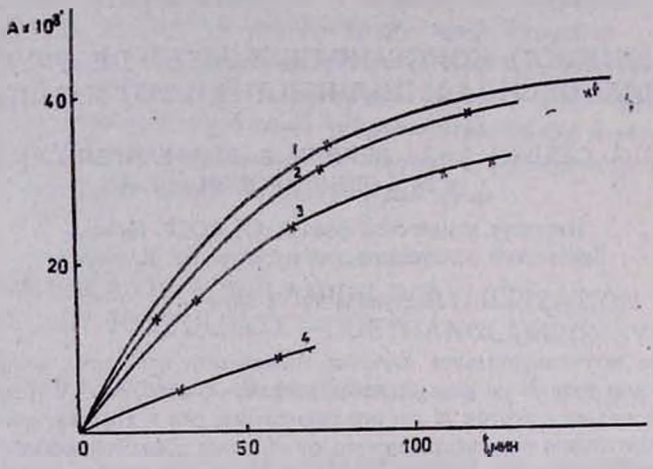


Рис. 1. Экспериментальные кривые кинетики деструкции для системы ПЭО—вода; $t = 45°$, фотодеструкция. $1 - M_0 = 3{,}6 \cdot 10^5$; $2 - M_0 = 6{,}4 \cdot 10^5$; $3 - M_0 = 1{,}5 \cdot 10^6$; $4 - M_0 = 2{,}6 \cdot 10^6$. Величина $A = \dfrac{[\eta]_0 - [\eta]}{[\eta_0]\, M_0}$ [4].

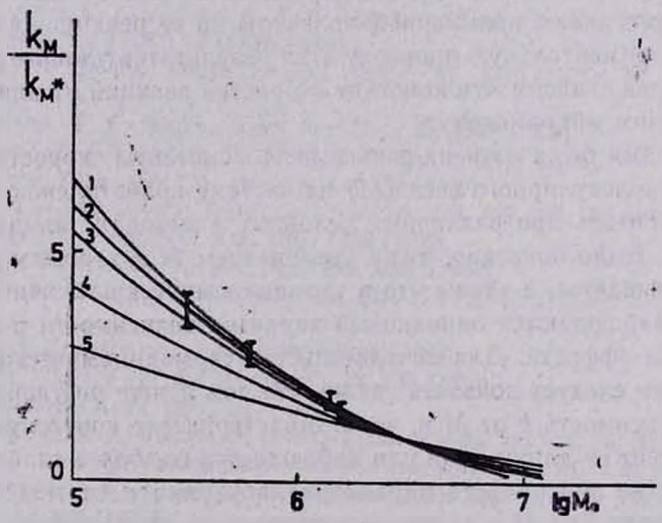


Рис. 2. Теоретические кривые и экспериментальные результаты для системы ПЭО—вода; $t = 45°$, фотодеструкция. $1 - \xi = 1{,}0$; $2 - \xi = 0{,}95$; $3 - \xi = 0{,}9$; $4 - \xi = 0{,}75$; $5 - \xi = 0{,}55$.

На рис. 2 приведены теоретические кривые зависимости $k(M)/k(M^*)$, т. е. приведенных или относительных констант [4] от $\lg M_0$, а также экс-

периментальные данные для системы ПЭО—вода—45°—облучение. Как видим, при $\xi=0{,}95\div1$ теоретическая кривая хорошо описывает эксперимент, что также указывает на определяющую роль термодинамических эффектов. Параметр ξ связывает изменение k с изменением свободной энергии [4]. Для сравнения на рис. 3 приведены соответствующие зависимости для системы ПЭО—бензол и ПЭО—вода (кр. 1 и 3). В воде (лучшем растворителе) зависимость гораздо сильней, чем в бензоле. При измерениях мы пользовались уравнением [5]

$$[\eta]^{45^\circ} = 6{,}9\cdot10^{-5}\,M^{0{,}81}.$$

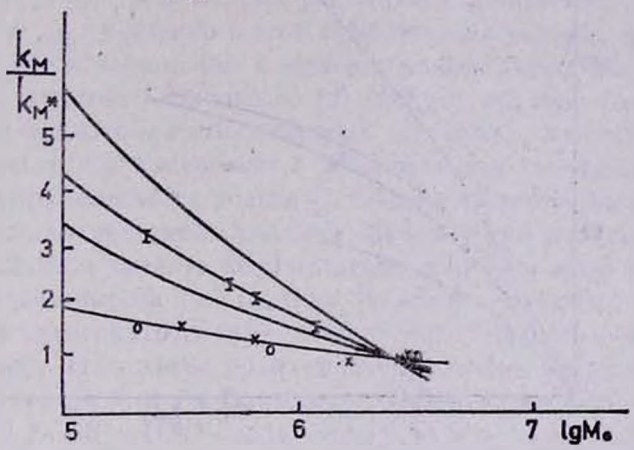


Рис. 3. Зависимость приведенных констант скоростей от молекулярного веса для систем: 1 — ПЭО—вода; 2 — ПИ—толуол; 3 — ПЭО—бензол; 4 — ПЭО—θ-точка. ○ — ПЭО—бензол — 20,5% гептана, $t=25°$, фотодеструкция; × — ПЭО—вода—0,45 M K_2SO_4. $t=35°$, фотодеструкция.

Для этой системы было найдено, что $c=0{,}1033$, а $a=0{,}41$. Эти величины мы и использовали при расчете теоретических зависимостей [1].

Нами была изучена также система полиизопрен (ПИ)—толуол при 41°. Реакция инициировалась низкотемпературным инициатором—перкадоксом. Для этой системы

$$[\eta]^{20^\circ}_{\text{толуол}} = 2{,}00\cdot10^{-4}\,M^{0{,}728}\ [6].$$

Толуол является «хорошим» растворителем для ПИ, и вязкость при 41° мало отличается от вязкости при 30°. В этом случае, исходя из значения $c=0{,}076$, следовало ожидать промежуточной зависимости приведенной константы деструкции от $\lg M_0$. Зависимость $k(M)/k(M^*)$ от $\lg M_0$ для системы ПИ-толуол приведена на рис. 3. Как видим, эта зависимость для системы ПИ-толуол более сильная, чем для системы ПЭО-бензол, и более слабая, чем для системы ПЭО-вода, как и следовало ожидать. Отсутствие данных по зависимости $[\eta]_0$ от M не позволило нам провести расчет теоретических кривых для этой системы. Экспериментальные кривые кинетики деструкции ПИ для разных начальных M_0 даны на рис. 4.

В свете описанных выше теоретических выводов и их экспериментального подтверждения наибольший интерес представляет изучение подобных зависимостей в θ-условиях. Но прежде мы остановимся более подробно на теоретической стороне проблемы.

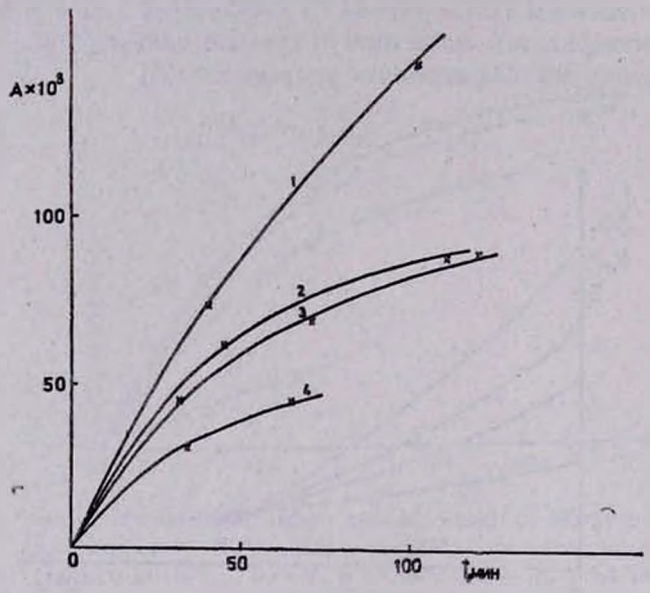


Рис. 4. Экспериментальные кривые кинетики деструкции для системы ПИ—толуол, $t = 41°$, деструкция свободнорадикальным инициатором—перкадоксом. $1 — M_0 = 2{,}3 \cdot 10^5$; $2 — M_0 = 5{,}2 \cdot 10^5$; $3 — M_0 = 6{,}9 \cdot 10^5$; $4 — M_0 = 1{,}2 \cdot 10^6$.

В работах [1—3] все результаты были получены на основе решеточной модели раствора полимера. Их можно получить также, сделав, лишь ряд общих предположений (см. приложение), на основе которых можно получить все уравнения в [1—3], а также известное уравнение Флори для равновесной степени набухания α

$$\alpha_j^5 - \alpha_j^3 = C_2 \sqrt{j}\,. \qquad (1)$$

Коэффициенты, фигурирующие в соответствующих уравнениях, и будут зависеть от выбора модели.

Вывод о том, что в θ-точке константы скоростей не должны зависеть от длины, был ранее сделан нами на основе решеточной модели. Аналогичный вывод можно сделать на основе вышесказанного. Согласно этому выводу, существуют определенные условия для данной системы полимер—растворитель, при которых размеры клубков молекул всех длин одновременно становятся равными невозмущенным, т. е. $\alpha_j \to 1$ при $C_2 \to 0$ (ур. 1). Анализ показывает, что подобный вывод является следствием пренебрежения членами порядка v_j^3 и выше в разложении свободной энергии. Учет этих членов с точностью до членов порядка v_j^4

включительно (см. приложение), приводит к следующему выражению для равновесной степени набухания:

$$\alpha_j^5 - \alpha_j^3 = C_2\sqrt{j} + 2\frac{C_3}{\alpha_j^3} + 3\frac{C_4}{\alpha_j^6\sqrt{j}} \qquad (2)$$

Как величина, так и знак коэффициентов C_i ($i = 1, 2...$) зависят от выбора системы полимер—растворитель и внешних условий, однако в разных моделях они будут иметь различный вид. Так, на основе решеточной модели растворов полимеров эти коэффициенты получены в работе [7].

Обычно в теории полимерных растворов ограничиваются членами разложения по v_j^2, и именно в этом приближении условие $C_2=0$ соответствует θ-точке и обращению в единицу коэффициента набухания α_j одновременно для всех j. Однако из (2) следует, что если $C_2=0$, а C_3 и C_4 отличны от нуля, то и в этих условиях α_j может зависеть от j [7]. Таким образом, и при измерениях в θ-точке может проявиться зависимость k от j (уменьшение k с ростом j). Однако практическое отсутствие экспериментальных значений C_3 и C_4 в разбавленных растворах в θ-условиях не позволяет оценить количественно величину этого эффекта.

Наличие зависимости k от j можно объяснить также тем, что в действительности экспериментальные условия не в точности соответствовали θ-условиям. Наложение обоих факторов может привести к более сильной зависимости k от j в θ-условиях. Две системы: ПЭО—бензол—20,5% гептана, $t=25°$ и ПЭО—вода—0,45 М K_2SO_4, $t=35°$ были изучены нами в θ-условиях [5]. Зависимости констант скоростей деструкции от молекулярного веса в этих условиях приведены на рис. 3 (кр. 4). Там же, для сравнения даны аналогичные зависимости для всех изученных систем. Как видим, и в θ-условиях наблюдается зависимость k от M, однако существенно более слабая. Изменение k с M для обеих систем одинаковое. Эффект не зависит от конкретного растворителя, природы инициирования деструкции и определяется термодинамикой системы.

Приложение

Рассмотрим физически бесконечно малый сферический элемент объема δV внутри клубка и будем считать концентрацию полимерных сегментов v_j внутри этого объема малой и равномерно распределенной по объему. Тогда, ограничиваясь несколькими членами разложения свободной энергии $\delta(\Delta f)$ по v_j, можно написать

$$\delta(\Delta f) \simeq \left(\sum_{i=1}^{4} C_i' v_j^i\right) dV.$$

Поскольку

$$v_j \sim j\beta^3 \exp\{\beta^2 s^2\},$$

где $\beta^2 \sim 1/\alpha_j^2 \cdot j$, а s — расстояние от центра клубка до сферического слоя, интегрируя $\delta(\Delta f)$ по всему объему получим

$$\int_V \delta(\Delta f) = \Delta f \sim \sum_{i=1}^{4} C_i' \int_0^{\infty} s^2 v_j^i ds \sim \sum_{i=1}^{4} C_i' (j\beta^3)^i \int_0^{\infty} s^2 e^{-\beta^3 s^3/4} ds \sim \sum_{i=1}^{4} C_i' \frac{(j\beta^3)^i}{\beta^3 j^{3/4}}$$

$$\Delta f \simeq C_1 j + C_2 \frac{\sqrt{j}}{\alpha_j^3} + C_3 \frac{1}{\alpha_j^3} + C_4 \frac{1}{\alpha_j^9 \sqrt{j}} \qquad (3)$$

Для нахождения уравнения для равновесной степени набухания продифференцируем (3) по α_j и положим

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial \alpha_j} = 0,$$

отсюда

$$\alpha_j^5 - \alpha_j^3 = C_2 \sqrt{j} + 2\frac{C_3}{\alpha_j^3} + 3\frac{C_4}{\alpha_j^6 \sqrt{j}}. \qquad (2)$$

Ограничиваясь членами разложения $\sim v_j^2$, из (2) и (3) легко получить выражение для свободной энергии смешения полимерных сегментов с растворителем

$$\Delta f_c(j) = C_1 j + (\alpha_j^2 - 1).$$

С учетом выражения для конфигурационной энтропии мы получим выражение для свободной энергии клубка в растворителе, аналогичное выражению из [1] на основе решеточной модели

$$\Delta f(j) = C_1 j + \frac{5}{2}(\alpha_j^2 - 1) - \ln \alpha_j^3 \qquad (*)$$

Из (*) могут быть получены все остальные соотношения в [1]. Следовательно, они носят общий характер, не зависят от выбора конкретной модели и зависят лишь от трех, сделанных при выводе (*), допущений: возможности приближения функции распределения сегментов макромолекул гауссовой; правомерности пренебрежения членами порядка v_j^3 и выше в разложении свободной энергии в ряд по v_j, возможности пренебрежения связанностью сегментов в цепочку, т. е. корреляцией плотностей сегментов в элементарных объемах внутри макромолекулы.

ՊՈԼԻԷԹԻԼԵՆՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՊՈԼԻԻԶՈՊՐԵՆԻ ԴԵՍՏՐՈՒԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԻ ԿԱԽՈՒՄԸ ՇՂԹԱՅԻ ԵՐԿԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻՑ

Ա. Հ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ, Ալ. Ալ. ԲԵՌԼԻՆ, Վ. Վ. ԱՐԽԱՆԳԵԼՍԿԻ և Ն. Ս. ԵՆԻԿՈԼՈՊՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ լավ լուծիչներում պոլիմերների դեստրուկցիայի հաստատունը նվազում է պոլիմերի մոլեկուլյար կշռի (M-ի) աճմամբ, ընդ որում լուծիչի լավացումից այդ կախումը ուժեղանում է։ Ուսումնասիրված է նաև պոլիմեր-լուծիչ երկու տարբեր համակարգերի Θ-կետում K-ի կախումը M-ից։

Նկատված է, որ այս դեպքում ևս M-ի աճմամբ դեստրուկցիայի հաստատունը նվազում է, սակայն շատ ավելի պակաս չափով։ Ստացված արդյունքների հիման վրա արված են եզրակացություններ լուծույթներում, պոլիմերների դեստրուկցիոն պրոցեսներում K-ի և M-ի կախվածության, ինչպես նաև հատակարդի թերմոդինամիկայի ազդեցության վերաբերյալ։

THE DEPENDENCE OF POLYETHYLEHOXIDE AND POLYISOPRENE DESTRUCTION RATE CONSTANTS ON THE CHAIN LENGTH

A. H. SAYADIAN, Al. Al. BERLIN, V. V. ARCHANGELSKI
and N. S. ENICOLOPIAN

The dependence of the destruction rate constant on the chain length for various polymer-solvent systems has been studied under different conditions. It has been shown that in a good solvent the destruction rate constant decreases with increasing chain length. The experimental data are in a good agreement with theoretical predictions based on thermodynamical consideration.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ал. Ал. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян,* Высокомол. соед., А 11, 1893 (1969).
2. *Ал. Ал. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян,* Высокомол. соед., Б 12, 16 (1970).
3. *Ал. Ал. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян,* Высокомол. соед., А 12, 2572 (1970)
4. *А. А. Саядян, Ал. Ал. Берлин, В. З. Компаниец, Н. С. Ениколопян,* Арм. хим. ж., 28, 186 (1975).
5. *R. Lewis,* J. Appl. Polym. Sci, 1, 56 (1959).
6. *R. Kollard,* J. of Research National Bureau of stand., 69, 33 (1965).
7. *T. Orofino, P. Flory,* J. Chem. Phys., 26, 1067 (1957).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 541.64:547.322

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА ЦЕПИ УНДЕКАНТИОЛОМ-1 ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

Р. В. БАГДАСАРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 4 IX 1973

Исследованы коэффициенты переноса цепи ундекантиолом-1 при разных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Установлено, что с понижением температуры от 55 до 10° расход ундекантиола-1 (как регулятора молекулярных цепей) по конверсиям увеличивается примерно в 1,5 раза. По мере повышения температуры константа переноса цепи уменьшается от 1,06 при 10° до 0,55 при 55°. Варьируя температуру эмульсионной полимеризации хлоропрена, можно достигнуть значения константы переноса цепи, близкого к единице, тем самым способствуя хорошему регулированию МВС.

Рис. 5, библ. ссылок 7.

При эмульсионной полимеризации диенов меркаптаны, тиокислоты, полисульфиды и др. сернистые соединения обычно применяются для регулирования молекулярно-весового состава (МВС) полимера [1], от которого зависят основные его физико-механические и эксплуатационные свойства. Отсутствие регуляторов приводит к образованию нерастворимых, трудно обрабатываемых продуктов.

Процесс регулирования МВС полимеров меркаптанами объясняется механизмом передачи цепи [2]. Согласно Смиту [3], в гомогенной системе скорости расхода регулятора и мономера подчиняются уравнению

$$\frac{d \lg R}{d \lg m} = \frac{k_3}{k_2} = \overline{C}, \qquad (I)$$

где R и m — количества непрореагировавших регулятора и мономера. Отношение констант скоростей переноса и роста цепей K_3/K_2 Майо [2] назвал константой переноса и обозначил символом $\overline{C}$.

При проведении полимеризации в негомогенной системе, например в эмульсии, можно было ожидать более сложного соотношения. Однако, когда скорости диффузии мономера и регулятора соизмеримы и достаточно велики для того, чтобы система находилась в равновесии, отношение R/m в реакционных центрах и эмульгированных каплях одинаково (как это наблюдается в случае эмульсионной полимеризации) и константа переноса цепи может быть рассчитана по той же формуле (1).

Как показано в [4], константа переноса цепи первичными меркаптанами увеличивается с уменьшением их молекулярного веса.

В настоящей работе с целью правильного выбора температуры и меркаптана нами определены константы переноса цепи ($\overline{C}$) для ундекантиола-1 при разных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Экспериментальная часть и обсуждение

Исследование кинетики полимеризации хлоропрена проводилось дилатометрически [5]. Полимеризация хлоропрена изучалась при температурах от 10 до 55° в присутствии персульфата калия (0,6% от мономерной фазы). В качестве регулятора служил ундекантиол-1, вносимый в мономерную фазу в эквимольных количествах (0,02 *г.экв*/1000 *г* хлоропрена), в качестве эмульгатора—алкилсульфонат натрия (Е-30). Концентрация непрореагировавшего меркаптана (R) определялась амперометрическим титрованием [6], а непрореагировавшего мономера (m)—из данных выхода полимера (измеренных по сухому остатку), значения $\overline{C}$ определялись графически по наклону кривых зависимости lg % непрореагировавшего меркаптана ($\lg R$) от 2—lg% непрореагировавшего хлоропрена ($2-\lg m$).

Чистота хлоропрена проверялась хроматографически [7]. Надсернокислый калий марки «х. ч.» предварительно перекристаллизовывался, дисперсионная среда—дистиллированная вода.

На рис. 1 приведена зависимость конверсии хлоропрена от времени эмульсионной полимеризации при разных температурах. Как видно из рисунка, с увеличением температуры скорость полимеризации закономерно растет. При 10° конверсия за 300 мин. доходит до 60%, при 55° за 60 мин.—до 95%. Скорость полимеризации на стационарном этапе эмульсионной полимеризации при 10° составляет 0,20, при 55°—2,57 (конверсия) %/*мин.*, т. е. во втором случае процесс полимеризации протекает примерно в 13 раз быстрее.

Из рис. 2 видно, что с понижением температуры от 55 до 10° расход ундекантиола-1 по конверсии увеличивается примерно в 1,5 раза. По ходу процесса меркаптан при высоких температурах расходуется неравномерно (рис. 2, кр. 3—5), при этом ундекантиол-1 с большей скоростью расходуется после исчезновения капель мономера. После окончания процесса примерно 10—20% меркаптана остаются непрореагировавшими и придают полимеру неприятный запах.

Линейный ход кривой расхода ундекантиола-1 наблюдается при 10 и 20° (рис. 2, кр. 1,2). При этом он расходуется равномерно на всех этапах эмульсионной полимеризации, обеспечивая регулирование молекулярных цепей до конца процесса. Заслуживает внимания тот факт, что в конце процесса не остается непрореагировавшего ундекантиола-1.

Согласно рис. 3, скорость расходования ундекантиола-1 падает с уменьшением температуры; так, при 55° она составляет 1,43, а при 10°— 0,21, т. е. падает примерно в 7 раз. Из рис. 1 и 3 видно, что с увеличением температуры хлоропрен расходуется в 2 раза быстрее ундекантиола-1, что приводит к ухудшению регулирующей способности последнего.

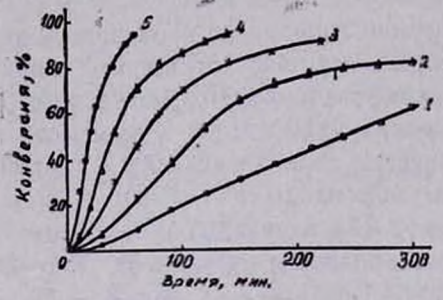


Рис. 1. Зависимость конверсии хлоропрена от времени эмульсионной полимеризации при разных температурах: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 55°.

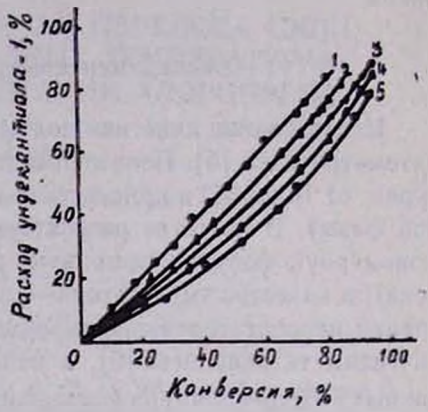


Рис. 2. Зависимость расхода ундекантиола-1 от конверсии при разных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена: 1 —10; 2 —20; 3 —30; 4 — 40; 5 — 55°.

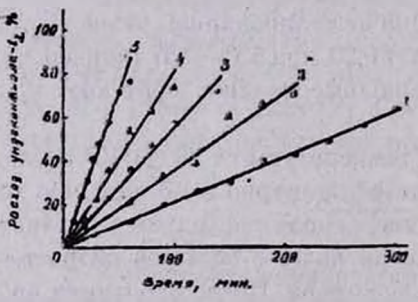


Рис. 3. Зависимость расхода ундекантиола-1 от времени при разных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена; 1 —10; 2 —20; 3 —30; 4 — 40; 5 — 55°.

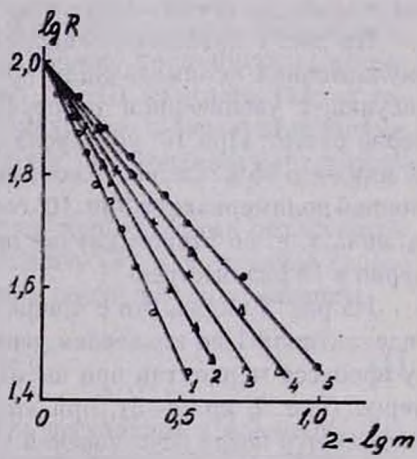


Рис. 4. Зависимость lg % непрореагировавшего ундекантиола-1 (lg R) от 2 — lg % непрореагировавшего хлоропрена (2 — lg m) при разных температурах эмульсионной полимеризации: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 55°.

Из рис. 4 и 5 видно, что по мере увеличения температуры уменьшается константа переноса цепи от 1,06 при 10° до 0,55 при 55°.

Наилучшим регулятором является ундекантиол-1, т. к. $\overline{C} \approx 1$ при 10° (рис. 4 и 5). На наш взгляд, $\overline{C}=1$ не может служить доказательством того, что регулятор полностью расходуется на реакцию передачи цепи. Если $\overline{C}>1$, значит сродство его больше к слою эмульгатора, и он в основном должен израсходоваться до исчезновения мономерной фазы. Если же $\overline{C}<1$, значит сродство регулятора больше к объему частиц и он в основном расходуется на конечном этапе полимеризации.

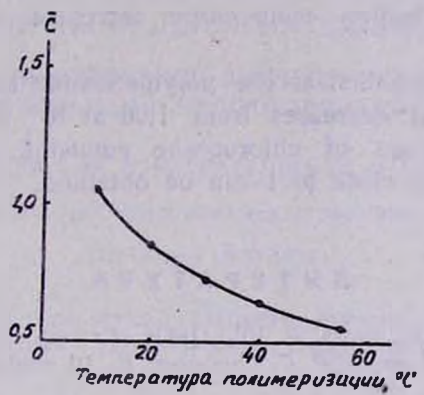


Рис. 5. Зависимость константы переноса цепи ($\overline{C}$) ундекантиолом-1 от температуры эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Таким образом, варьируя температуру эмульсионной полимеризации хлоропрена, можно достигнуть значения константы переноса цепи, близкого к единице, тем самым способствуя хорошему регулированию МВС.

Из данных измерений следует, что ундекантиол-1 целесообразно использовать при низкотемпературной полимеризации хлоропрена.

ՈՒՆԴԵՑԻԼՄԵՐԿԱՊՏԱՆԻ ՇՂԹԱՅԻ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՏԱՐԲԵՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐԻ ԴԵՊՔՈՒՄ՝ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ

Յույց է տրված, որ քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման, կալիումի պերսուլֆատով հարուցված, ջերմաստիճանի իջեցման հետ մեկտեղ (55 մինչև 10°) ունդեցիլմերկապտանի ծախսը ըստ կոնվերսիայի մեծանում է մոտ 1,5 անգամ։ Ջերմաստիճանի մեծացման հետ մեկտեղ օրինաչափ կերպով բնկնում է շղթայի փոխանցման գործակցի մեծությունը 1,06/10° մինչև 0,55/55°։ Փոփոխելով քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ջերմաստիճանը կարելի է հասնել այն բանի, որ շղթայի փոխանցման գործակցի արժեքը մոտենա մեկի, դրանով իսկ ապահովել մոլեկուլային կշռի բաշխման լավ կարգավորում։

DETERMINATION OF CHAIN TRANSFER COEFFICIENTS BY UNDECANTHIOL-1 IN CHLOROPRENE EMULSION POLYMERIZATION AT VARIOUS TEMPERATURES

R. V. BAGHDASSARIAN

The chain transfer coefficients of chloroprene emulsion polymerization have been studied by undecanthiol-1 at various temperatures. A decrease of polymerization temperature increases undecanthiol-1 consumption.

It has been shown that as the polymerization temperature rises the chain transfer constant decreases from 1,06 at 10° to 0,55 at 55°. Thus varying the temperature of chloroprene emulsion polymerization the chain transfer constant close to 1 can be obtained.

ЛИТЕРАТУРА

1. *N. L. Semon*, Cem. Eng. News, 21, 1613 (1943); *Kramer*, Ind. Eng. Chem., 34, 243 (1942); *А. Л. Клебанский, Р. С. Сорокина*, Тр. III конференции по высокомол. соед. М., 1947, стр. 10.
2. *J. Flory*, J. Am. Chem. Soc., 59, 241 (1937); *J. M. Kolthoff*, J. Am. Chem. Soc., 67, 1672 (1945); 69, 441 (1947); *W. J. Dall, J. K. Miller*, J. Polymer Sci., 5, 669 (1950).
3. *W. V. Smith*, J. Am. Chem. Soc., 68, 2059 (1946).
4. *Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. ж., 20, 401 (1967).
5. *Г. Д. Бережной*, Канд. дисс., М., 1962.
6. *Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунатянц*, Арм. хим. ж., 19, 402 (1966).
7. *Л. Г. Мелконян, К. А. Кургинян, И. Б. Хачванкян*, Научно-техн. сб. ГНТК Сов. Мин. Арм. ССР, серия химия и хим. техн., 1962, 11.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.512

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXIII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЛКОКСИКАРБЕНОВ К АЛКЕНАМ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМ

Н. М. МОРЛЯН, Ж. Л. БАГРАТУНИ и Ш. О. БАДАНЯН

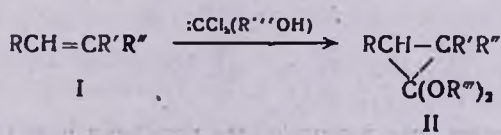
Ереванский завод химических реактивов

Поступило 15 V 1974

Разработан метод получения кеталей замещенных циклопропанонов на основе реакции алкенов и их производных с дигалокарбенами в среде протонных растворителей. Табл. 1, библ. ссылок 6.

Известно, что реакции дигалокарбенов с олефинами, приводящие к производным дигалоциклопропанов, успешно протекают в апротонных растворителях и воде [1—5].

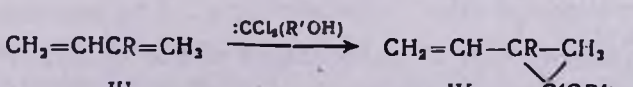
Интересно было проследить реакцию дигалокарбенов с олефинами в таких протонных растворителях, как спирты. Оказалось, что дихлоркарбен гладко присоединяется в различных спиртах к изобутилену, циклогексену, акрилонитрилу, этиловым эфирам акриловой и метакриловой кислот, хлористому аллилу, виниловым эфирам и винилацетату, приводя, вопреки ожиданию, не к функционально замещенным дихлорциклопропанам, а к производным циклопропанона—кеталям II.



I II

R=H, R′=CH_3, CN, $COOC_2H_5$, CH_2Cl, OC_2H_5, $OCOCH_3$;
R″=H, CH_3, R‴=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9.

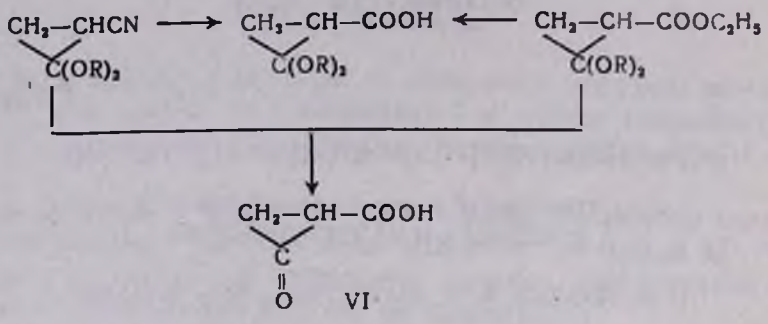
Аналогично протекает реакция и с различными диенами [хлоропрен, изопрен]. При этом были выделены и охарактеризованы кетали винилциклопропанонов IV.



III IV

R=CH_3, Cl, R′=CH_3, C_2H_5, C_3H_7.

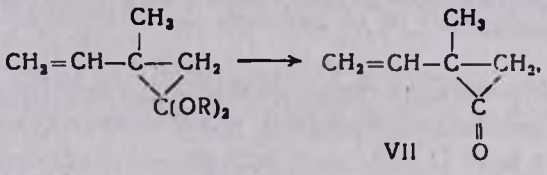
Строение полученных продуктов было установлено на примере аддуктов акриловой кислоты и акрилонитрила гидролизом в замещенные циклопропаны V и VI, не изменяющиеся при длительном нагревании в водных или водно-спиртовых растворах щелочей:



VI

$R=CH_3$, C_3H_7.

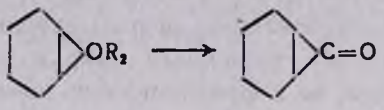
Далее диметил- и диэтилкетали 2-винил-2-метилциклопропанона были превращены в 2-метил-2-винилциклопропанон (VII) по схеме:



VII

$R=CH_3$, C_2H_5

а соответствующие метил- и бутилкетали—в норкаранон VIII

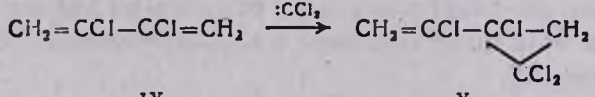


VIII

$R=CH_3$, C_2H_5

Диэтилкеталь циклопропанона (II, $R=R'=R''=H$) был идентифицирован встречным синтезом [6].

Следует отметить, что в изучаемых условиях нам удалось получить аддукт 2,3-дихлорбутадиена-1,3, гладко образующего производное трихлорциклопропана при проведении реакции в апротонных средах



IX X

Образование кеталей циклопропанона можно представить протекающим как путем алкоголиза первоначально образующихся дихлорциклопропанов, так и через промежуточное образование диалкоксикарбенов.

Все наши попытки провести алкоголиз синтезированных дихлорциклопропанов до кеталей циклопропанона оказались безуспешными. Исходя из этого, наряду с другими альтернативами мы склонны предполагать, что в условиях эксперимента образовавшийся дихлоркарбен путем последовательных реакций превращается в диалкоксикарбен, присоединяющийся далее к кратным связям алкенов с образованием кеталей циклопропанона.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК спектров.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20.

Синтез кеталей функционально замещенных циклопропанов. К алкоголяту, приготовленному из 2,8 *г* (0,12 *г-ат)* натрия в 30 *мл* абс. спирта, при охлаждении до 10—15° в атмосфере азота прибавлено 0,1 моля непредельного соединения, растворенного в 60 *мл* гептана. Затем в реакционную смесь внесено 21,06 *г* (0,11 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты таким образом, чтобы температура не поднималась выше—5°. Смесь перемешивалась при 0° 3—4 часа. На следующий день реакционная смесь разбавлена 70—80 *мл* воды, экстрагирована эфиром, высушена над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме.

Константы полученных кеталей II, IV приведены в таблице.

Пропилкеталь циклопропанонкарбоновой кислоты. а) 6,3 *г* пропилкеталя 2-цианоциклопропанона и 20 *мл* 50% серной кислоты кипятились 30 мин., затем экстрагировались эфиром и высушивались над хлористым кальцием. Получено 2,7 *г* (84, 3%) V, т. кип. 88—89°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4170, d_4^{20} 0,9802, MR_D 51,86, выч. 51,80. Найдено %: C 58,70; H 9,47. $C_{10}H_8O_4$. Вычислено %: C 59,40; H 8,9. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 2865 с, 2820 сл., 1725 с., 1435 ср., 1390 сл. 1130 с., 1060 сл., 1025 сл., 990 сл., 950 ср.

б) Смесь 3 *г* пропилкеталя карбэтоксициклопропанона и 2 *мл* 50% едкого натра нагревалась при 80° 30—40 мин. После нейтрализации 2% соляной кислотой выделено 1,7 *г* (85,0%) V; т. кип. 110°/17 *мм*, n_D^{20} 1,4180, d_4^{20} 0,9812. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 2870 ср., 2820 с., 1720 сл., 1470 сл., 1425 сл., 1370 сл., 1120 сл., 1060 сл., 1025 сл., 990 сл., 950 сл.

Карбоксициклопропанон. а) Смесь 5 *г* метилкеталя цианоциклопропанона и 10 *мл* 50% серной кислоты кипятилась 2 часа. Выделено 3,1 *г* (77,5%) VI, т. пл. 138—140°. Найдено %: C 46,20; H 4,40. $C_4H_4O_3$. Вычислено %: C 48,00; H 4,00. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 2850 сл., 1745 сл., 1420 с 1380 сл., 1190 сл., 1020 сл., 960 сл., 860 ср.

б) Аналогично из 0,5 *г* метилкеталя карбэтоксициклопропанона в присутствии 3 *мл* 50% серной кислоты получено 0,1 *г* (50%) VI, т. пл. 138°. Проба смешения с предыдущим образцом не дала депрессии. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 2860 сл., 1755 ср., 1440 с., 1385 сл., 1190 сл., 1160 сл., 1020 см., 960 сл., 860 ср.

Кетали замещенных циклопропанов $RCH(CR'R')C(OR'')_2$

Таблица

R	R′	R″	R‴	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ, %: найдено C	найдено H	найдено Cl	найдено N	вычислено C	вычислено H	вычислено Cl	вычислено N	ИК спектр, *см*$^{-1}$: СОС	ИК спектр, *см*$^{-1}$: циклопропановое кольцо
H	H	H	C_2H_5	16,3	112*	1,3420	0,0863	65,10	10,70	—	—	64,60	10,70	—	—	1130 сл 1080 сл	1030 ср
H	H	$COOC_2H_5$	CH_3	30,8	80—81/17	1,3980	0,9932	54,95	8,10	—	—	55,17	8,04	—	—	1120 с 10880 ср	1035 ср
H	H	$COOC_2H_5$	C_3H_7	42,1	102/30	1,4120	0,9395	63,10	9,87	—	—	62,60	9,56	—	—	1120 с 1075 сл	1020 ср
H	CH_3	$COOC_2H_5$	CH_3	33,5	76/6	1,4010	0,9780	57,05	8,20	—	—	54,40	8,70	—	—	—	—
H	H	$OCOCH_3$	CH_3	29,3	175—176	1,3950	1,0120	52,15	7,90	—	—	52,50	7,50	—	—	—	—
H	H	OC_4H_9	CH_3	44,8	71/8	1,4060	0,9045	62,52	10,95	—	—	62,07	10,34	—	—	1130 сл 1060 сл	1025 сл
H	H	CH_2Cl	CH_3	34,0	70/8	1,3810	0,9687	47,10	7,80	22,67	—	47,70	7,30	22,92	—	1130 ср 1080 сл	1020 с
H	H	CN	CH_3	77,1	49—50/2	1,3915	0,9312	56,01	6,89	—	11,36	56,70	7,08	—	11,02	1120 с 1080 ср	1015 ср
H	H	CN	C_2H_5	36,9	171—172	1,3985	0,9383	61,70	9,30	—	8,78	61,93	8,30	—	9,03	1120 с 1080 ср	1015 ср
H	H	CN	C_3H_7	91,4	78/5	1,4090	0,9189	56,82	11,32	—	9,11	57,10	11,77	—	9,47	1130 с 1080 сл	1020 ср
H	Cl	$CH=CH_2$**	CH_3	21,5	45/25	1,4250	1,0356	51,34	6,90	21,69	—	51,90	6,80	21,84	—	1130 ср 1080 сл	1035 ср
H	CH_3	$CH=CH_2$**	CH_3	36,0	93—94/45	1,4100	0,9078	68,01	9,45	—	—	64,00	9,90	—	—	1120 сл 1080 ср	1020 ср
H	CH_3	$CH=CH_2$**	C_2H_5	21,8	32—34/7	1,4361	0,9125	36,07	4,15	—	—	36,50	3,87	—	—	—	—
тетраметилен		H	CH_3	20,0	80/10	1,3950	0,9052	68,80	10,70	—	—	66,20	10,20	—	—	1120 сл 1080 сл	1030 с
тетраметилен		H	C_4H_9	75,0	89—90/7	1,4210	0,9336	74,80	11,45	—	—	75,00	11,60	—	—	1125 сл 1060 ср	1025

* По литературным данным, т. кип. 120—121°; n_D^{20} 1,3980; d_4^{20} 0,8664 [3]. ** ИКС, $\nu_{-CH=CH_2}$ 1635; 3030, 3095; $\nu_{CH=CH_2}$ 920, 980 *см*$^{-1}$.

2-Метил-2-винилциклопропанон. а) Смесь 1,5 *г* метилкеталя-2-метил-2-винилциклопропанона и 5 *мл* 50% серной кислоты нагревалась при 80° 30 мин. Выделено 0,53 *г* (55,2%) VII, т. кип. 62—64°/45 *мм*; n_D^{20} 1,3700; d_4^{20} 0,8021; MR_D 27,05, выч. 27,25. Найдено %: C 74,82; H 9,01. C_6H_7O. Вычислено %: C 75,00; H 8,40.

б) Аналогично из 1,4 *г* этилкеталя 2-метил-2-винилциклопропанона выделено 0,67 *г* (83,7%) VII, т. кип. 62—64°/45 *мм*, n_D^{20} 1,3765, d_4^{20} 0,8056.

Норкаранон-7. а) Смесь 3 *г* бутилкеталя норкаранона-7 и 10 *мл* 50% серной кислоты нагревалась при 80—85° 30 мин. Выделено 1,1 *г* (78,5%) VIII, т. кип. 72—74°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4060, d_4^{20} 0,9134, MR_D 29,02, выч. 30,13. Найдено %: C 77,3; H 9,50. $C_7H_{10}O$. Вычислено %: C 77,80; H 9,20. б) Вышеописанным способом из 2 *г* метоксикеталя норкаранона-7 получен 1 *г* (72,4%) VIII; т. кип. 71—72°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4080, d_4^{20} 0,9101, MR_D 29,26, выч. 30,13. Найдено %: C 77,5; H 9,45. $C_7H_{10}O$. Вычислено %: C 77,8; H 9,20. ИК спектр, $см^{-1}$: 2970 ср., 2885 ср., 1760 с., 1465 с., 1410 с., 1380, ср., 1325 сл., 1270 с., 1190 сл., 1020 ср., 940 с.

1,1,2-Трихлор-2-хлорвинилциклопропан. Аналогично из 54 *г* (0,12 моля) сухого метилата натрия, 80 *мл* сухого гептана, 12,3 *г* (0,1 моля) IX и 21,06 *г* (0,11 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты получено 7,5 *г* (36,8%) X, т. кип. 92—94°/20 *мм*, n_D^{20} 1,5000, d_4^{20} 1,4519, MR_D 41,53, выч. 42,09. Найдено %: C 29,34; H 2,1; Cl 69,1. $C_6H_3Cl_5$. Вычислено %: C 29,10; H 1,9; Cl 68,93.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

XXIII. ԴԻԱԼԿՕՔՍԻԿԱՐԲԵՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԱԼԿԵՆՆԵՐԻՆ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻՆ

Ն. Մ. ՄՈՐԼՅԱՆ, Ժ. Լ. ԲԱԳՐԱՏՈՒՆԻ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Մշակվել է ֆունկցիոնալ տեղակալված ցիկլոպրոպանի կետալների ստացման եղանակ, հիմնված ալկենների և նրանց ածանցյալների ու կարբեններների փոխազդեցության ռեակցիայի վրա պրոտոնային լուծիչներում։

THE REACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXIII. THE ADDITION OF DIALKOXY CARBENES TO ALKENES AND THEIR DERIVATIVES

N. M. MORLIAN, Zh. L. BAGRATUNI and Sh. H. BADANIAN

A new method has been developed for the preparation of substituted ketales of cyclopropanones by means of the reaction of alkenes with dihalocarbenes in the presence of protonic solvents.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Г. Розанцев, А. А. Файнзельберг, С. С. Новиков.* Усп. хим., 34, 177 (1965).
2. *E. Chinoporos,* Chem. Rev., 63, 235 (1963).
3. *C. Köbrich,* Angew. Chem., 84, 557 (1972).
4. *R. Barler et Vo-Quang,* Bull. Soc. chem. de France 1969, 3729.
5. *W. Kirmse,* Carben chemistry, 2 Aufl. Academic Press, N.-Y., 1971.
6. *M. F. Dull, P. C. Abend,* Am. Chem. Soc., 81, 2588 (1959); *S. M. Meelvain, P. L. Weyna,* J. Am. Chem. Soc., 81, 2579 (1959).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 547.77

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

XIV. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ 3-(β-ОКСИ-β-МЕТИЛПРОПИЛ)-ПИРАЗОЛИНА

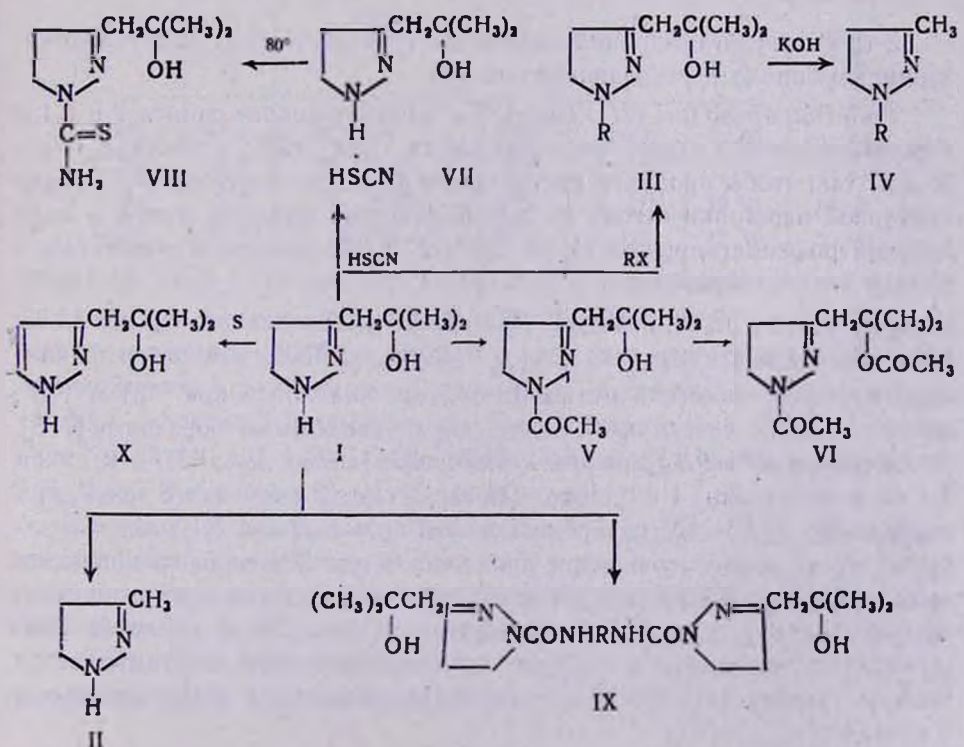
Э. Г. ДАРБИНЯН, М. А. ЭЛИАЗЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 VII 1974

Изучены некоторые химические превращения 3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолина. Табл. 2, библ. ссылок 8.

Ранее циклизацией диметилвинилэтинилкарбинола с гидразингидратом нами был получен 3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолин (I) [1, 2]. Настоящая работа посвящена изучению различных превращений последнего. Алкилированием I получено N-алкильное производное III, отщеплением ацетона от I и III—пиразолины II и IV.



Умеренное ацилирование I уксусным ангидридом привело к 1-ацетил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолину (V), который был ацилирован далее в диацильное производное VI.

При смешении эфирных растворов пиразолинового спирта I и роданистоводородной кислоты выделилась соль VII в виде трудно кристаллизующегося масла; термическая обработка последней в бензоле привела к 1-тиокарбамил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолину (VIII) [3].

Пиразолиновый спирт I, как бифункциональное соединение, может взаимодействовать с диизоцианатами как по NH группе пиразолинового ядра, так и по третичной гидроксильной группе. Было найдено, что при комнатной температуре в безводной эфирной среде реакция направляется исключительно в сторону N-карбамилзамещенных пиразолиновых спиртов IX без затрагивания гидроксильной группы [4]. В более жестких условиях пиразолиновый спирт I образует с диизоцианатами продукты олигомеризации за счет одновременного участия NH и OH групп в миграционной сополимеризации.

Дегидрирование I в присутствии серы протекает в мягких условиях (100—110°), приводя к 3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолу (X) с хорошими выходами [5].

Строение полученных соединений установлено встречным синтезом и данными ИК спектроскопии.

Экспериментальная часть

3-(β-Окси-β-метилпропил)пиразолин (I) получали из диметилвинилэтинилкарбинола и гидразингидрата [6].

3-Метилпиразолин (II). Смесь 7 *г* пиразолинового спирта I и 0,1 *г* порошкообразного едкого кали нагревали при 125° в вакууме (65—50 *мм*) так, чтобы продукты расщепления медленно перегонялись. После повторной перегонки отгона из легкой фракции выделен ацетон в виде 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл. 126—127°). Высококипящая фракция—чистый 3-метилпиразолин с т. кип. 50—52°/10 *мм*; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9820. Найдено %: N 33,43; MR_D 24,37. $C_4H_8N_2$. Вычислено %: N 33,33; MR_D 24,70. ИК спектр, $см^{-1}$: $\nu_{C=N}$ 1620, ν_{N-H} 3300. Пикрат и фенилкарбамат полученного 3-метилпиразолина плавились при 151 и 110°, соответственно, и не давали депрессии с заведомыми образцами [7, 8].

Алкилирование 3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолина (III). К смеси 0,1 моля пиразолина I и 0,11 моля поташа, слегка смоченного водой, при нагревании до 50—80° и перемешивании прикапывали 0,1 моля алкилбромида, после чего нагревание продолжали еще 3 часа до прекращения выделения углекислого газа. Смесь обрабатывали водой, экстрагировали эфиром, экстракт сушили над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Физико-химические константы полученных 1-алкил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолинов (III) приведены в табл. 1.

Щелочное расщепление 1-алкил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолинов (IV). Смесь 0,1 моля пиразолинового спирта III и 1—5 вес. % (от пиразолина) порошкообразного едкого кали нагревали при 120—130° в вакууме (15—20 *мм*) так, чтобы продукты расщепления медленно перегонялись. После повторной перегонки были получены 1-алкил-3-метилпиразолины (IV), физико-химические свойства которых приведены в табл. 2.

Таблица 1

Производные пиразолина III

R	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	N, % найдено	N, % вычислено
C_2H_5	47,0	76—77/3	1,4769	0,9621	16,15	16,44
C_3H_7	43,4	97—99/3	1,4781	0,9451	15,43	15,19
C_4H_9	53,9	88—89/2	1,4792	0,9537	14,48	14,12
$C_{10}H_{21}$	70,9	168/2	1,4770	0,8921	10,23	9,63

Таблица 2

Производные пиразолина IV

R	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	N, % найдено	N, % вычислено
C_2H_5	84,0	142—143	1,4596	0,8891	25,00	24,96
C_3H_7	63,4	75—76/22	1,4595	0,8678	22,80	22,81
C_4H_9	92,0	77—78/16	1,4605	0,8474	19,91	19,98
$C_{10}H_{21}$	81,0	167/15	1,4668	0,8637	12,50	12,03

1-Ацетил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолин (V). К 5 *г* пиразолина I осторожно прибавляли 10 *г* уксусного ангидрида, после окончания экзотермической реакции смесь разгоняли в вакууме. Получено 6,1 *г* (95,3%) 1-ацетил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолина (V) с т. кип. 130—132°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5041, d_4^{20} 1,0983. Найдено %: N 15,54; MR_D 49,66. $C_9H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: N 15,19; MR_D 49,62.

Ацетат 1-ацетил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолина (VI). Нагреванием до кипения 3,2 *г* пиразолина V, 0,2 *г* ацетата натрия и 15 *мл* уксусного ангидрида в течение 3 час. получено 2 *г* (51,2%) ацетата 1-ацетил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолина (VI) с т. кип. 136°/2 *мм*; n_D^{20} 1,4950, d_4^{20} 1,1089. Найдено %: N 12,04; MR_D 59,49. $C_{11}H_{18}N_2O_3$. Вычислено %: N 12,37; MR_D 59,48.

1-Тиокарбамил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолин (VIII). Смешивали эфирные растворы 5,9 *г* (0,1 моля) роданистоводородной кислоты и 14,6 *г* (0,1 моля) пиразолина I. При этом роданистоводородная соль VII выделяется в виде светло-желтого масла. Эфирный слой сливали и прибавляли 250 *мл* бензола. Смесь кипятили до полного растворения VII. После охлаждения реакционного раствора выпадали розовые кристаллы, которые отфильтровывали и сушили. Получено 16,5 *г* (82,2%) 1-тиокарбамил-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолина (VIII) с т. пл 130—131° (из бензола). Найдено %: N 20,60; S 15,81; C 47,71; H 7,66. $C_8H_{15}N_3OS$. Вычислено %: N 20,87; S 15,90; C 47,74; H 7,51. ИК спектр, *см* $^{-1}$: $\nu_{C=N}$ 1600, $\nu_{C=S}$ 1500, ν_{O-H} 3260—4500.

2,4-Толуилендикарбамил-N-бис-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолин [R=C_6H_3 (*n*-CH_3)]. К раствору 14,2 *г* (0,1 моля) пиразолина I в 25 *мл* абс. эфира при перемешивании прикапывали раствор 8,8 *г* (0,05 моля) 2,4-толуилендиизоцианата в 25 *мл* эфира. На следующий день выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили. Получено 23 *г* (99%) *бис*-пиразолинового спирта IX с т. пл. 164° (из хлорбензола). Найдено %: N 18,35. $C_{23}H_{34}N_6O_4$. Вычислено %: N 18,31. ИК спектр, *см*$^{-1}$: $\nu_{C=O}$ 1650.

Гексаметилендикарбамил-N-бис-3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолин (IX, R=$(CH_2)_6$—). Аналогично предыдущему из 14,2 *г* (0,1 моля) пиразолина I и 8,4 *г* (0,05 моля) гексаметилендиизоцианата получено 22 *г* (97,3%) *бис*-пиразолинового спирта IX с т. пл. 102—103° (из смеси этанол—эфир). Найдено %: N 18,14. $C_{22}H_{40}N_6O_4$. Вычислено %: N 18,50.

3-(β-Окси-β-метилпропил)пиразол (X). Смесь 14,2 *г* пиразолина I и 3,4 *г* тонкоизмельченной серы нагревали при 100—110° до окончания выделения сероводорода (~7 час.). Продукт разгоняли в вакууме. Получено 10 *г* (71,5%) 3-(β-окси-β-метилпропил)пиразола (X) с т. кип. 132—135°/2 *мм*, т. пл. 83—84° (из бензола) [5]. Найдено %: N 20,25. $C_7H_{12}N_2O$. Вычислено %: N 19,98.

ԱԶՈԼՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XIV. ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 3-(β-ՕՔՍԻ-β-ՄԵԹԻԼՊՐՈՊԻԼ)ՊԻՐԱԶՈԼԻՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Մ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

3-(β-Օքսի-β-մեթիլպրոպիլ)պիրազոլինի կիրառման հնարավոր ճանապարհներ գտնելու նպատակով ուսումնասիրված են նրա մի քանի քիմիական փոխարկումները։

SYNTHESIS OF AZOLS AND THEIR POLYMER DERIVATIVES

XIV. SYNTHESIS ON THE BASIS OF 3-(β-OXI-β-METHYLPROPYL)PYRASOLIN

E. G. DARBINIAN, M. A. ELIAZIAN and S. G. MATSOYAN

Transformations of 3-(β-oxy-β-methylpropyl)pyrasolin have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян,* Авт. свид. СССР № 199899; Бюлл. изобр. № 9 (1967).
2. *Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацоян,* Арм. хим. ж., 23, 180 (1970).
3. *С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян,* Авт. свид. СССР, № 380657; Бюлл. изобр. № 21 (1973).
4. *С. Г. Мацоян, Э Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, А. А. Саакян,* Авт. свид. СССР № 327198; Бюлл. изобр. № 5 (1972).
5. *С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян,* Авт. свид. СССР № 237905; бюлл. изобр. № 9 (1969).
6. *С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян,* Сб. «Синтезы гетероциклических соединений», Изд. АН Арм ССР, Ереван, 1972, стр. 66.
7. *J. Elquero, R. Jacquier,* Bul. Soc. chim. France, 1965, 769.
8. *А. Н. Кост, В. В. Ершов,* ЖОХ, 27, 1722 (1957).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 547.811.7+547.822.1

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2-ДИМЕТИЛ-4-ФОРМИЛ-4-β-ЦИАНОЭТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНА

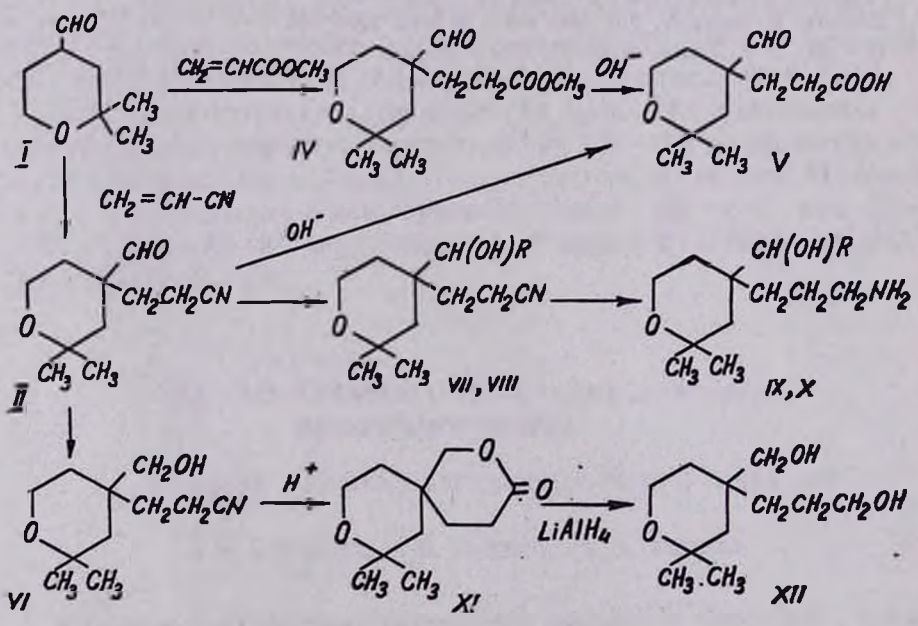
А. С. НОРАВЯН, Р. А. КУРОЯН, Э. С. САРКИСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 15 II 1974

Цианоэтилированием 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана синтезирован 2,2-диметил-4-формил-4-β-цианоэтилтетрагидропиран и изучены некоторые его превращения. Библ. ссылок 3.

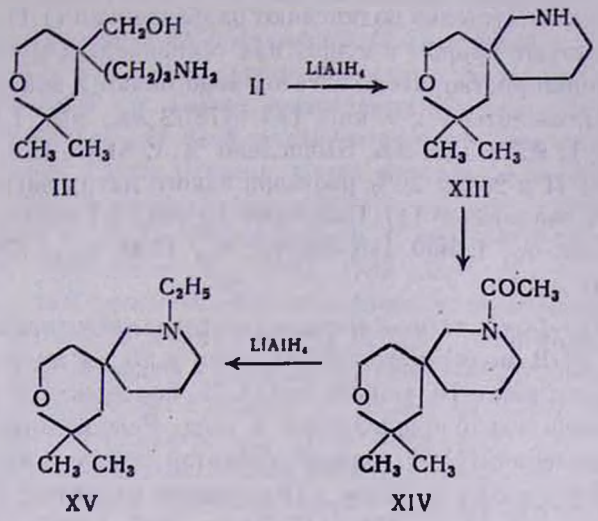
Настоящее исследование посвящено синтезу и некоторым превращениям производных тетрагидропирана II и IV по схеме



VII, IX $R=C_2H_5$; VIII, X $R=C_6H_5$;

Восстановление II алюмогидридом лития привело к спирту III.

При восстановлении в присутствии никеля Ренея под давлением и при нагревании имела место циклизация с образованием пиперидинового кольца (XIII). Амин XIII через амид XIV переведен в амин XV.



Экспериментальная часть

2,2-Диметил-4-формил-4-β-цианоэтилтетрагидропиран (II). К смеси 10 *г* (0,07 моля) альдегида I [1,2], 20 *мл* сухого бензола и 0,56 *г* (0,01 моля) едкого кали при перемешивании прикапывают 10 *г* (0,19 моля) акрилонитрила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 50°. Смесь кипятят 4 часа, охлаждают, экстрагируют эфиром, экстракт сушат над сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 11,5 *г* (83,9%) II с т. кип. 142°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4730. Найдено %: C 67,58; H 8,30; N 7,44. $C_{11}H_{17}NO_2$. Вычислено %: C 67,66; H 8,77; N 7,16. ИК спектр: $\nu_{C=O}$ 1720, ν_{CN} 2290 ν_{CH} 2720 *см*$^{-1}$.

2,2-Диметил-4-оксиметил-4-γ-аминопропилтетрагидропиран (III). Гидрированием 2 *г* (0,01 моля) II 1,14 *г* (0,03 моля) алюмогидрида лития по [3] получают 1,6 *г* (77,6%) аминоспирта III с т. кип. 176—178°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4920. ИК спектр: ν_{OH} 3200—3600 *см*$^{-1}$. Гидрохлорид, т. пл. 89—90° (из смеси эфир-ацетон). Найдено %: N 5,97; Cl 15,04. $C_{11}H_{23}NO_2 \cdot HCl$. Вычислено %: N 5,88; Cl 14,92.

Метиловый эфир 2,2-диметил-4-формилтетрагидропиран-4-пропионовой кислоты (IV). Из 3 *г* (0,02 моля) альдегида I и 4,5 *г* (0,05 моля) метилового эфира акриловой кислоты аналогично получению II получают 3,48 *г* (72,6%) эфира IV с т. кип. 133—135°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4650, d_4^{20} 1,0217, MR_D 61,66, выч. 58,72. Найдено %: C 63,48; H 8,65. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 63,13; H 8,83. ИК спектр: $\nu_{C=O}$ 1720, ν_{CH} 2720, ν_{COO} 1740 *см*$^{-1}$.

2,2-Диметил-4-формилтетрагидропиран-4-пропионовая кислота (V). а) Смесь 5 *г* (0,02 моля) IV и 20 *мл* 10% раствора едкого натра кипятят

5 час., затем при охлаждении подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над сернокислым магнием.

После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 3 *г* (64,6%) кислоты V с т. кип. 175—178°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4850. Найдено %: C 61,37; H 8,52. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 61,66; H 8,46. б) Смесь 4 *г* (0,02 моля) II и 20 *мл* 20% раствора едкого натра нагревают 5 час. Обрабатывают аналогично (а). Получают 3 *г* (68,2%) кислоты V с т. кип. 177—179°/2,5 *мм*, n_D^{20} 1,4850. ИК спектр: ν_{CO} 1720, ν_{COO} 1740, ν_{CH} 2720, ν_{OH} 3500—3600 $см^{-1}$.

2,2-Диметил-4-оксиметил-4-β-цианоэтилтетрагидропиран (VI). К раствору 0,38 *г* (0,01 моля) натрийборгидрида в 20 *мл* воды при перемешивании прикапывают 10 *г* (0,05 моля) II, поддерживая температуру 20—25°. Перемешивание продолжают 3 часа. Реакционную смесь подкисляют разбавленной (1:3) соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над сернокислым магнием. Перегонкой получают 10 *г* (99,0%) оксинитрила VI с т. кип. 174—175°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4835. Найдено %: C 67,31; H 10,20; N 7,16. $C_{11}H_{19}NO_2$. Вычислено %: C 66,96; H 9,71; N 7,09. ИК спектр: ν_{OH} 3200—3600, ν_{CN} 2260 $см^{-1}$.

2,2-Диметил-4-β-цианоэтилтетрагидропиран-4-этилкарбинол (VII). К эфирному раствору 6 *г* (0,03 моля) II при —5—0° прикапывают эфирный раствор реактива Гриньяра, приготовленного из 0,8 *г* (0,03 моля) магния и 3,6 *г* (0,03 моля) бромистого этила. Смесь перемешивают 3 часа. Осадок разлагают водой до полного растворения и добавляют небольшое количество соляной кислоты. Экстрагируют эфиром, сушат, перегоняют. Выход 3,8 *г* (58,8%). Т. кип. 164—166°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4800. Найдено %: C 70,11; H 10,69; N 7,93. $C_{13}H_{23}NO_2$. Вычислено %: C 69,28, H 10,28; N 6,21.

2,2-Диметил-4-β-цианоэтилтетрагидропиран-4-фенилкарбинол (VIII). Из 6 *г* (0,03 моля) II и реактива Гриньяра, приготовленного из 0,8 *г* (0,03 моля), магния и 4,7 *г* (0,03 моля) бромбензола, аналогично вышеописанному, получают 5,2 *г* (61,9%) оксинитрила VIII. Т. кип. 216—219, 5°/3 *мм*. Найдено %: C 74,67; H 8,62; N 5,48. $C_{17}H_{23}NO_2$. Вычислено %: C 74,32; H 8,47; N 5,12.

2,2-Диметил-4-γ-аминопропилтетрагидропиран-4-этилкарбинол (IX). Гидрированием 2,25 *г* (0,01 моля) оксинитрила VII, 0,38 *г* (0,01 моля) алюмогидрида лития по [3] получают 1,7 *г* (74,5%) аминоспирта IX с т. кип. 180—182°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4900. Найдено %: C 67,49; H 12,06; N 6,39. $C_{13}H_{27}NO_2$. Вычислено %: C 67,07; H 11,80; N 6,10.

2,2-Диметил-4-γ-аминопропилтетрагидропиран-4-фенилкарбинол (V). Гидрированием 2,73 *г* (0,01 моля) оксинитрила VIII, 0,38 *г* (0,01 моля) алюмогидрида лития по [3] получают 2,6 *г* (94,8%) аминоспирта X с т. кип. 191—192°/3 *мм*, т. пл. 56—57° (из эфира). Найдено %: C 73,20; H 9,61; N 5,24. $C_{17}H_{27}NO_2$. Вычислено %: C 73,63; H 9,80; N 5,04. Гидрохлорид, т. пл. 83—84° (из смеси эфир-ацетон). Найдено %: N 4,63, Cl 11,52. $C_{17}H_{27}NO_2 \cdot HCl$. Вычислено %: N 4,46; Cl 11,30.

3-Оксо-8,8-диметил-2,9-диоксаспиро(5,5)-ундекан (XI). Смесь 6 *г* (0,03 моля) VI, 27,5 *г* 98% серной кислоты и 30 *мл* бензола нагревают на водяной бане 5 час. После охлаждения раствор нейтрализуют 5% раствором NaOH до pH 4—5, экстрагируют эфиром, сушат над сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 3,2 *г* (53,3%), т. кип. 154—157°/1,5 *мм*, n_D^{20} 1,4915. Найдено %: C 66,72; H 9,68. $C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 66,96; H 9,71. M=198 (масс-спектрально). ИК спектр: ν_{CO} 1740—1745 $см^{-1}$.

2,2-Диметил-4-оксиметил-4-γ-оксипропилтетрагидропиран (XII). Гидрированием 2,2 *г* (0,01 моля) лактона XI 1,9 *г* (0,05 моля) алюмогидрида лития по [3] получают 1,4 *г* (62,5%) гликоля XII с т. кип. 188°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4910. Найдено %: C 65,55; H 11,21. $C_{11}H_{23}O_3$. Вычислено %: C 65,34; H 10,95. ИК спектр: ν_{OH} 3100—3600 $см^{-1}$.

8,8-Диметил-2-аза-9-окса-(5,5)-ундекан (XIII). 10 *г* (0,05 моля) II в 100 *мл* сухого спирта восстанавливают в металлической бомбе при 100 *атм* и 60° в течение 7,5 часа в присутствии никелевого катализатора Ренея. После удаления спирта остаток перегоняют в вакууме. Выход 4,36 *г* (46,5%), т. кип. 118—120°/7 *мм*, n_D^{20} 1,4865, d_4^{20} 0,9857, MR 52,74, выч. 53,84. Найдено %: C 72,38; H 12,20; N 7,53. $C_{11}H_{21}NO$. Вычислено %: C 72,09; H 11,54; N 7,63. M=183 (масс-спектрально). ИК спектр: ν_{OH} 3250—3450 $см^{-1}$. Гидрохлорид, т. пл. 167—168° (из эфира). Найдено %: N 6,10; Cl 16,59. $C_{11}H_{21}NO \cdot HCl$. Вычислено %: N 6,39; Cl 16,22.

2-Ацетил-8,8-диметил-2-аза-9-окса-[5,5]-ундекан (XIV). Смесь 3,66 *г* (0,02 моля) XIII, 4,04 *г* (0,04 моля) ангидрида уксусной кислоты и 20 *мл* бензола нагревают при 75° 3 часа. После отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме. Выход 3,87 *г* (86,0%), т. кип. 151—155°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4960. Найдено %: C 69,52; H 9,96; N 6,30. $C_{13}H_{23}NO_2$. Вычислено %: C 69,20; H 10,28; N 6,21. ИК спектр: ν_{CO} 1650 $см^{-1}$.

2-Этил-8,8-диметил-2-аза-9-окса-(5,5)-ундекан (XV). Гидрированием 3 *г* (0,01 моля) XIV 1,9 *г* (0,05 моля) алюмогидрида лития по [3] получают 1,93 *г* (68,9%) *XV* с т. кип. 98—100°/2,5 *мм*, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 0,9426, MR_D 53,20, выч. 53,41. Найдено %: C 74,28; H 11,62; N 6,59. $C_{13}H_{25}NO$. Вычислено %: C 73,93; H 11,84, N 6,63. Гидрохлорид, т. пл. 186—187° (из эфира). Найдено %: N 5,77; Cl 14,30. $C_{13}H_{25}NO \cdot HCl$. Вычислено %: N 5,65; Cl 14,68.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼ-4-β-ՑԻԱՆԷԹԻԼՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Ռ. Ա. ԿՈՒՐՈՑԱՆ, Է. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

2,2-Դիմեթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանի (I) ցիանէթիլացմամբ ըստացված է 2,2-դիմեթիլ-4-β-ցիանէթիլտետրահիդրոպիրանը (II)։ II-ի և IV-ի հիդրոլիզից ստացված է V թթուն։ II-ի հիդրումից լիթիումի ալյումահիդրիդով ստացված է III ամինասպիրտը, իսկ նատրիումի բորհիդրիդով՝ VI օքսի-

Նիտրիլը, Վերջինս ծծմբական թթվի ներկայությամբ ենթարկված է հիդրոլիզի, Ստացված պրոդուկտի բորումից անջատված է XI լակտոնը, որի հիդրումից ստացված է XII գլիկոլը, II-ից Գրինյարի ռեակտիվի փոխազդմամբ սինթեզված են VII, VIII օքսինիտրիլները, որոնք հիդրված են համապատասխան ամինաալիրտների (IX, X), ճնշման տակ ջրածնի ներկայությամբ տաքացնելիս II-ից ստացված է ցիկլիկ պրոդուկտ (VIII), Վերջինիս և քացախաթթվի անհիդրիդի փոխազդեցությունից առաջացած XIV ամիդը հիդրված է համապատասխան ամինի (XV),

THE SYNTHESIS OF 2,2-DIMETHYL-4-FORMYL-4-β-CYANOETHYLTETRAHYDROPYRANE AND ITS TRANSFORMATIONS

A. S. NORAVIAN, R. A. KUROYAN, E. S. SARKISSIAN and S. H. VARTANIAN

Cyanoethylation of 2,2-dimethyl-4-formyltetrahydropyrane leads to 2,2-dimethyl-4-formyl-4-β-cyanoethyltetrahydropyrane in good yield. A number of transformations of this compound are described.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. А. Куроян, С. Л. Минасян, С. А. Вартанян*, Арм. хим. ж., 27, 173 (1974).
2. *С. А. Вартанян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян*, Арм. хим. ж., 24, 182 (1971).
3. *Z. H. Anundsen*, J. Am. Chem. Soc., 73, 243 (1951).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 542.91+541.63+547.822.3

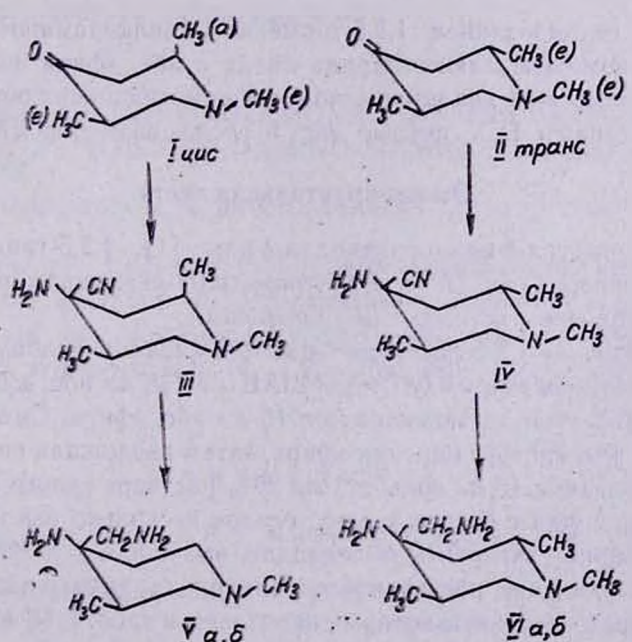
ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ 1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-АМИНО-4-АМИНОМЕТИЛПИПЕРИДИНОВ

А. О. ТОСУНЯН, М. Р. БАГДАСАРЯН и С. А. ВАРТАНЯН
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

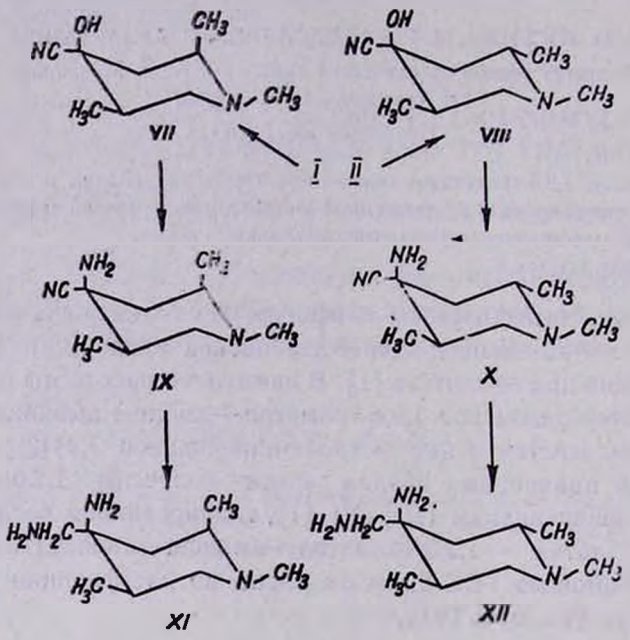
Поступило 22 II 1974

Синтезированы 1,2,5-триметил-4-амино-4-аминометилпиперидины и изучены их конфигурации. Гидрированием 1,2,5-триметил-4-диалкиламино-4-цианопиперидинов получен ряд 1,2,5-триметил-4-диалкиламино-4-аминометилпиперидинов.
Табл. 2, библ. ссылок 2.

Ранее нами были изучены конфигурации геометрических изомеров 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты и промежуточных соединений при ее синтезе [1]. В настоящей работе мы изучали конфигурации стереоизомеров 1,2,5-триметил-4-амино-4-аминометилпиперидинов. Взаимодействием *цис-* и *транс*-пиперидинов I, II [2] с хлористым аммонием и цианистым калием были получены 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианопиперидины (III, IV) [1], гидрированием последних алюмогидридом лития —1,2,5-триметил-4-амино-4-аминометилпиперидины (V, VI). С помощью ТСХ были выделены по две фракции из каждого стереоизомера (Va, б) и (VIa, б):



Конфигурация последних была установлена встречным синтезом. Пропусканием тока аммиака через метанольные растворы оксинитрилов с аксиальным расположением VII, VIII при 60° были получены соответствующие *цис-* и *транс*-аминонитрилы IX, X, а их гидрированием алюмогидридом лития—*цис-* и *транс*-диамины пиперидинового ряда. По данным ТСХ и т. пл. пикратов, они оказались идентичными с Va и VIa.



Далее гидрированием 1,2,5-триметил-4-диалкиламино-4-цианопиперидинов с помощью алюмогидрида лития в абс. эфире получен целый ряд 1,2,5-триметил-4-диалкиламино-4-аминометилпиперидинов, оказавшихся, по данным ТСХ, смесью *цис-* и *транс-* изомеров XIII—XIX.

Экспериментальная часть

1,2,5-Триметил-4-цианопиперидин-4-олы [1], 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианопиперидины [1] и 1,2,5-триметил-4-диалкиламино-4-цианопиперидины получены по известным прописям.

Гидрирование 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианопиперидинов. К охлажденному льдом раствору 0,087 моля $LiAlH_4$ в 135 *мл* абс. эфира прибавили смесь 0,072 моля аминонитрила в 15 *мл* абс. эфира. Смесь нагревали 14 час. при температуре кипения эфира, затем разложили последовательным прибавлением 13 *мл* воды и 3 *мл* 20% раствора едкого натра. Эфирный раствор слили с белого осадка, осадок несколько раз промыли абс. эфиром. Эфирные экстракты объединили, высушили над сульфатом магния. После удаления растворителя получили диамины пиперидинового ряда, выходы и константы которых приведены в табл. 1, R_f и т. пл. пикратов разделенных конформеров—в табл. 2.

Таблица 1

Выходы и физико-химические константы аминопиперидинов

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. пл. пикратов, °С	R_f
V	37,5	109—112/9	1,4780	0,9109	224—225	—
Va	—	—	—	—	228—229	0,71
Vб	—	—	—	—	232—233	0,81
IX	36,1	108—110/8	1,4730	0,9215	229	0,71
VI	39,1	98—102/9	1,4765	0,9087	233—234	—
VIa	—	—	—	—	236—237	0,72
VIб	—	—	—	—	239—240	0,84
X	35,4	98—100/8	1,4750	0,9206	236—237	0,71

[1] Система растворителей: бутанол—уксусная кислота—вода, 4 : 1 : 5; проявление—парами йода.

1,2,5-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-4-ԱՄԻՆԱ-4-ԱՄԻՆԱՄԵԹԻԼՊԻՊԵՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՈՒ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ, Մ. Ռ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

1,2,5-Տրիմեթիլ-4-պիպերիդոնների (I, II) փոխազդմամբ ամոնիումի քլորիդի և կալիումի ցիանիդի հետ ստացված են 1,2,5-տրիմեթիլ-4-ամինա-4-ցիանպիպերիդիններ (III, IV), որոնք փոխարկվել են համապատասխան դիամինների (V, VI)։ Նրբաշերտ քրոմատագրաֆիայի օգնությամբ յուրաքանչյուր իզոմերից անջատված են երկու կոնֆորմերներ (V а, б) և (VI а, б)։ Համատատված է վերջիններիս կոնֆիգուրացիան։

SYNTHESIS AND CONFORMATIONAL INVESTIGATIONS IN THE SERIES OF 1,2,5-TRIMETHYL-4AMINO-4-AMINOMETHYLPIPERIDINES

H. H. TOSSUNIAN, M. R. BAGHDASSARIAN and S. H. VARTANIAN

A series of 1,2,5-trimethyl-4-amino-4-aminometylpiperidines are obtained by the hydration of 1,2,5-trimethyl-4-amino-4-cyanpiperidines.

By the aid of chromatography two conformers are separated from each *cis*- and *trans*-isomers of 1,2,5-trimethyl-4-amino-4-aminomethyl-piperidine.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. О. Тосунян, В. Н. Мадакян, Р. Г. Мирзоян, С. А. Вартанян*, Арм. хим. ж., 28, 216 (1975).
2. *И. Н. Назарова, Н. И. Швецов*, Изв. АН СССР, 1959, 2161.

Таблица 2

1,2,5-Триметил-4-аминометил-4-замещенные пиперидины

Заместитель	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	R_f^*	Т. пл. пикратов, °С	Анализ, % C найдено	C вычислено	H найдено	H вычислено	N найдено	N вычислено
NH_2	32,8	106—109/12	1,4720	0,9249	0,75 0,83	222—223	62,85	63,11	12,47	12,35	23,56	24,53
$N(CH_3)_2$	21,8	92—95/8	1,4770	0,8947	0,64 0,62	156—157	66,70	66,27	12,81	12,64	21,35	21,06
$N(C_3H_5)_3$	35,5	103—105/8	1,4810	0,8993	0,81 0,77	215—216	69,01	68,66	12,63	12,41	14,11	14,08
$N(C_4H_9)_3$	30,2	106—108/8	1,4750	0,8866	0,77 0,84	127—128	71,89	72,02	13,01	13,11	14,44	14,82
	33,4	112—115/12	1,4760	0,9735	0,83 0,77	212—213	65,01	64,68	11,38	11,27	17,53	17,41
NHC_6H_5	64,12	165—167/6	1,5020	0,9561	0,79 0,67	154—155	71,67	71,09	12,85	12,32	16,38	16,58
	20,4	107—109/12	1,4730	0,9137	0,84 0,82	203—204	70,45	70,80	12,21	12,20	16,98	17,55

* ТСХ осуществлена на пластинках с незакрепленным слоем окиси алюминия II степени активности в системе бутанол : уксусная кислота : вода, 4 : 1 : 5. Проявление — парами йода.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 542.91+547.824

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ШЕСТИЧЛЕННЫХ НАСЫЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ 4-КЕТОНОВ

Р. С. ВАРТАНЯН, В. Н. ЖАМАГОРЦЯН и В. Ф. КУЧЕРОВ

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

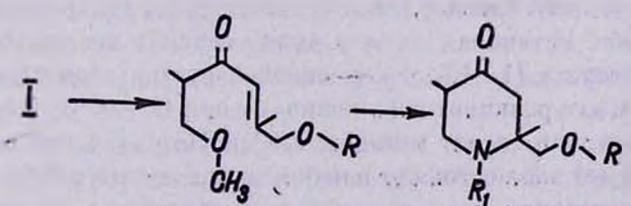
Поступило 5 V 1974

Получен ряд шестичленных гетероциклических 4-кетонов, содержащих 2-алкил-(арил)оксиметильную группировку.
Табл. 2, библ. ссылок 4.

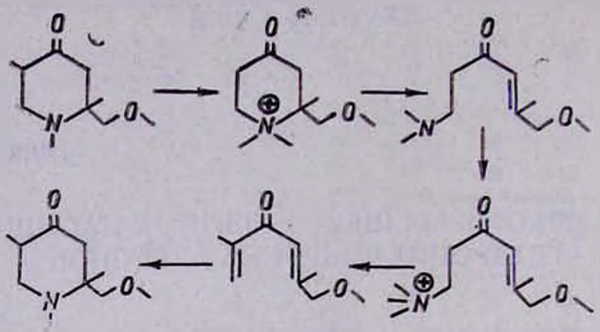
Известно, что пиперидиновое кольцо является структурной основой широкого ряда анальгетиков. С другой стороны, в фармакологической практике широко распространены такие активные группировки, как β-аминоэфирная и аналогичные ей. С целью объединить в одной молекуле две заведомо известные физиологически активные группировки синтезирован ряд новых гетероциклических 4-кетонов.

В качестве исходных соединений были использованы карбинолы I [1,2], гладко изомеризующиеся в соответствующие β-метоксивинилкетоны II.

Полученные β-метоксивинилкетоны были внесены в реакцию циклизации с первичными аминами и аммиаком с образованием соответствующих пиперидонов III.



Синтез III был осуществлен также по схеме



Показано, что все полученные пиперидоны III представляют собой смесь двух стереоизомеров.

Синтезированы также 2-метил- и 2,5-диметил-2-метоксиметилтетрагидропиран-4-оны (VIII) и 2,5-диметил-2-метоксиметилтетрагидротиопиран-4-он (IX) циклизацией соответствующих β-метоксивинилкетонов водой и сероводородом. Синтез тетрагидропиран-4-онов был осуществлен также непосредственной циклогидратацией карбинолов I. Замечено, что как циклогидратация, так и циклизация в тетрагидропиран-4-оны протекают с трудом.

Согласно [3,4], шестичленные гетероциклические кетоны-4 взаимопревращаемы. В условиях, указанных авторами, нам удалось осуществить превращение тетрагидропиран-4-она и тетрагидротиопиран-4-она в соответствующий пиперидон-4. Обратных превращений осуществить не удалось.

Экспериментальная часть

Чистота и индивидуальность всех полученных соединений проверялись методом ГЖХ на набивных стеклянных колонках. В качестве твердого носителя использован хроматон N-AW-ДМCS, жидкой фазы—5% силикона ХЕ-60, а также хромосорб W, 10% лукопрена Г-1000.

Винилкетоны II. Смесь 0,1 моля карбинола I в 4,5-кратном по объему количестве абс. метанола, 1 капли конц серной кислоты и каталитического количества (1—1,5 *г*) сернокислой ртути (периодически добавляемой в процессе реакции) перемешивают при 40—45° 3—4 часа (за точным ходом реакции следят методом ГЖХ). По окончании реакции раствор сливают, метанол отгоняют в небольшом вакууме, нейтрализуют разбавленным раствором соды и продукт экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя продукт перегоняют в вакууме. Для всех β-метоксивинилкетонов (II), константы которых приведены в табл. 1, характерны следующие частоты поглощения в ИК спектрах:

—C=C— в области 1600, $\rangle$C=O — 1680 $см^{-1}$.

Пиперидоны-4 (III). Смесь 0,1 моля β-метоксивинилкетона и 0,25 моля 15% водного раствора первичного амина (или 30% раствора аммиака) в запаянной ампуле нагревают 4 часа при 50°. Избыток амина отгоняют в небольшом вакууме. Остаток подкисляют конц. соляной кислотой и экстрагируют непрореагировавший кетон эфиром. Водный слой нагревают 30 мин. с обратным холодильником на кипящей водяной бане для разложения частично образующегося амина пиперидона, охлаждают, нейтрализуют 40% раствором едкого натра и тщательно экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя продукт перегоняют в вакууме. Константы полученных пиперидонов приведены в табл. 2. Для всех пиперидонов характерна частота поглощения в ИК спектрах в области 1725 $см^{-1}$.

Таблица 1

$R_1COCH=C(CH_3)CH_2OR$

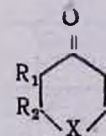
R	R_1	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ, % найдено C	Анализ, % найдено H	Анализ, % вычислено C	Анализ, % вычислено H
CH_3	$CH_3OCH_2CH(CH_3)$	82,0	82—83/3	1,4530	0,9652	64,32	9,51	64,49	9,74
C_2H_5	$CH_3OCH_2CH(CH_3)$	61,5	73—74/1,5	1,4560	0,9558	66,11	10,13	66,97	10,06
изо-C_3H_7	$CH_3OCH_2CH(CH_3)$	58,0	78—80/1,5	1,4508	0,9479	67,38	10,48	67,25	10,35
C_6H_5	$CH_3OCH_2CH(CH_3)$	72,0	123—124/1	1,5078	1,0329	72,47	8,01	72,55	8,12
CH_3	циклогексенил-1	56,3	115—116/1,5	1,5418	1,0412	74,26	9,23	74,19	9,34

Тетрагидропиран-4-оны (VIII). а) К перемешиваемой при 75° смеси 75 *мл* 7% серной кислоты и 1 *г* сульфата ртути медленно добавляют 0,1 моля соответствующего карбинола I. Перемешивание продолжают при 75° 14—18 час. (за точным ходом реакции следят методом ГЖХ). Продукт экстрагируют эфиром, эфирный экстракт промывают разбавленным раствором соды, водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя продукт перегоняют в вакууме. Константы полученных пиранонов VIII приведены в табл. 2.

Для всех пиранонов характерна полоса поглощения в ИК спектре в области 1735 $см^{-1}$.

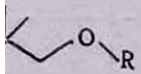
в) Смесь 0,1 моля β-метоксикетона II в 100 *мл* 7% серной кислоты и 1 *г* сернокислой ртути перемешивают при 75° 10 час. После обработки вышеописанным способом получен соответствующий пиранон VIII.

Тетрагидротиопиран-4-он (IX). К раствору 100 *мл* 90% метанола и 7 *г* серной кислоты, насыщенному сероводородом, при —10° прибавляют 0,1 моля β-метоксивинилкетона. Смесь нагревают в стальном автоклаве 28 час. при 80—85°. После отгонки метанола продукт реакции экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт нейтрализуют раствором соды, про-



X	R	R_1	R_2	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}
N—CH_3	CH_3	CH_3	H	65,0	76—78/1	1,4660	0,9882
N—CH_3	C_2H_5	CH_3	H	78,8	80—81/1	1,4629	0,9707
N—CH_3	*изо*-C_3H_7	CH_3	H	71,4	86—87/1	1,4608	0,9420
N—H	CH_3	CH_3	H	40,0	75—76/1,5	1,4583	1,0020
N—C_2H_5	CH_3	CH_3	H	47,6	101—102/5	1,4640	0,9675
изо-C_3H_7	CH_3	CH_3	H	45,6	98—100/3	1,4625	0,9511
N—CH_3	CH_3	тетраметилен		55,0	116—118/1,5	1,4998	1,0411
N—CH_3	C_6H_5	CH_3	H	47,2	164—165/2	1,4980	—
O	CH_3	H	H	23,2	73—74/2	1,4552	1,0386
O	CH_3	CH_3	H	19,8	64—65/1	1,4590	1,0869
S	CH_3	CH_3	H	33,3	96—98/3	1,4940	1,0562

Таблица 2



Анализ, %						Т. пл., °С		
найдено			вычислено			гидрохлорид	ДНФГ	пикрат
C	H	N	C	H	N			
64,55	10,35	7,62	64,82	10,33	7,56	134—135	207—209	191—192
66,35	10,72	7,14	66,29	10,62	7,03	136—137	207—209	162—163
67,52	10,79	6,71	67,56	10,87	6,57	125—126	96—98	175—176
63,21	10,09	8,24	63,17	10,00	8,18	145—146	203—205	210—211
66,21	10,53	7,11	66,29	10,62	7,03	164—165	222—223	163—164
67,51	10,80	6,66	67,56	10,87	6,57	89—90	318—320*	—
69,30	10,30	6,28	69,23	10,29	6,22	161—162	300	165—166
72,79	8,47	5,71	72,84	8,55	5,66	141—142	105—106	158—160
69,80	9,00	—	69,74	8,92	—	—	201—203	—
67,80	9,40	—	62,76	9,36	—	—	300	—
57,50	8,60	17,0**	57,41	8,56	17,03**	—	146—147	—

мывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя продукт перегоняют в вакууме. Константы IX приведены в табл. 2.

Расщепление йодметилата 1,2,5-триметил-2-метоксиметил-4-пиперидона. Йодметилат получают взаимодействием 0,01 моля пиперидина с 0,015 моля йодистого метила в ацетоне, т. пл. 165—166°. 1 *г* йодметилата растворяют в минимальном количестве воды, добавляют эфир и при охлаждении медленно добавляют поташ. Продукт тщательно высаливают, объединенные эфирные вытяжки промывают водой и пропускают через колонку с окисью алюминия. После отгонки растворителя индивидуальный (ГЖХ) продукт V без дальнейшей обработки вводят во взаимодействие с йодистым метилом и получают VI с т. пл. 90—92°

2-Метоксиметилпропенилизопропенилкетон (VII). Расщеплением йодметилата VI описанным способом получают индивидуальный продукт VII, введением которого без дальнейшей обработки в циклизацию с первичными аминами получен соответствующий пиперидон-4.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱԳԵՑԱՑ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ 4-ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ռ. Ս.ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐՑՅԱՆ և Վ. Ֆ. ԿՈՒՉԵՐՈՎ

α-Ալկիլ(արիլ)օքսիվինիլէթինիլկարբինոլներից մեթանոլի միջավայրում խիտ ծծմբական թթվի և սնդիկի սուլֆատի առկայությամբ ստացված են վինիլկետոններ։ Վերջիններիս փոխազդմամբ ջրի, ծծմբաջրածնի և առաջնային ամինների հետ սինթեզված են համապատասխան տետրահիդրո-4-թիոպիրանոններ, տետրահիդրո-4-պիրանոններ և 4-պիպերիդոններ։ Ցույց է տված, որ տետրահիդրո-4-պիրանոնի, ինչպես նաև տետրահիդրո-4-թիոպիրանոնի և առաջնային ամինների փոխազդմամբ առաջանում են 4-պիպերիդոններ։

SYNTHESIS OF SOME SIXMEMBERED SATURATED HETEROCYCLIC 4-KETONES

R. S. VARTANIAN, V. N. ZHAMAGORTSIAN and V. F. KOUCHEROV

Some 6-membered saturated 4-ketons have been obtained by means of the isomerisation of some methylalkoxymethyl-isopropenylethinyl carbinoles and cyclization of the corresponding β-methoxyvinylketones.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. С. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, В. Ф. Кучеров*, Арм. хим. ж., 27, 117 (1974).
2. *Р. С. Вартанян, Н. В. Казарян, В. Ф. Кучеров*, Арм. хим. ж., 27, 295 (1974).
3. *С. А. Вартанян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян*, Арм. хим. ж., 20, 921 (1967).
4. *С. А. Вартанян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян*, ХГС, 1970, 670.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 547.876

2-β-АЦИЛ(КАРБАМОИЛ)ОКСИЭТИЛОКСИ(ЭТИЛТИО)-4,6-*бис*-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-*симм*-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. Г. АГАДЖАНЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

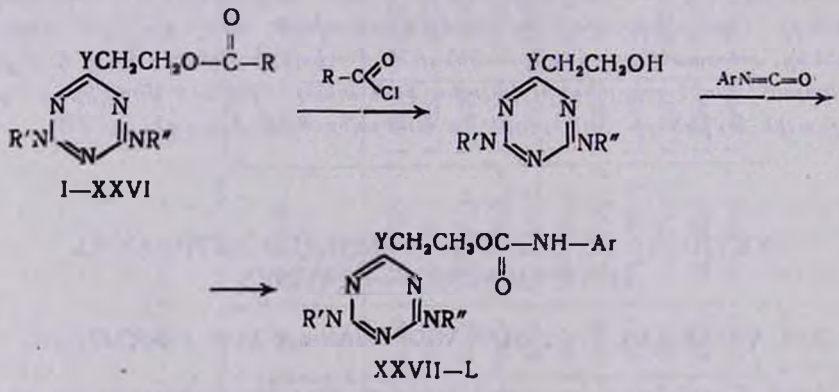
Поступило 12 V 1974

Синтезированы 2-β-ацил(карбамоил)оксиэтилокси(этилтио)-4,6-*бис*-алкил(диалкил)-амино-*симм*-триазины.

Табл. 4, библ. ссылок 5.

Сложные эфиры физиологически активных карбоновых кислот, содержащих в качестве спиртового компонента замещенные *симм*-триазины, мало изучены [1,2].

Настоящее сообщение посвящено синтезу и изучению 2-β-ацил(карбамоил)оксиэтилокси(этилтио) - 4,6 - *бис* - алкил(диалкил)амино - *симм*-триазинов по схеме



I—XXVI

XXVII—L

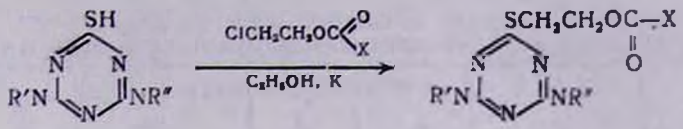
$R'=R''=H(C_2H_5)$, $H(C_3H_7$-*изо*$)$ Y=O, S

$R'=R''=(CH_2)_3$, $(C_2H_5)_2$ X=R, NHAr

$R=H(C_2H_5)$, $R''=H(C_3H_7$-*изо*$)$ $R=CH_3$, C_6H_5, 2,4-$Cl_2C_6H_3$

Ar=C_6H_5, *о*, *м*, *п*-ClC_6H_4

Некоторые 2-β-ацил(карбамоил)оксиэтилтио-4,6-*бис*-алкиламино-*симм*-триазины синтезированы также взаимодействием β-хлорэтилацетата и β-хлорэтил-N-арилкарбамата с 2-тио-4,6-*бис*-алкиламино-*симм*-триазинами по схеме



XV и XXXIX

Строение полученных соединений доказано ИК спектроскопически. Найдены полосы поглощения, характерные для следующих групп: ν_{C-O-C} 1190, 1239, $\nu_{C=O}$ 1735, ν_{NH} 3200 $см^{-1}$.

По данным предварительных испытаний, полученные соединения обладают гербицидной активностью, которая резко усиливается при добавлении 5—10% активаторов (симазина, атразина). При норме расхода 1 *кг/га* по действующему началу некоторые из полученных соединений вызывают в течение 7 дней полную гибель растений горчицы белой, щирицы обыкновенной и овса.

Экспериментальная часть

Чистота полученных соединений проверена ТСХ на окиси алюминия II степени активности (ацетон: гексан=20:80 или 10:90), проявитель—пары йода.

2-β-Ацетилоксиэтилокси-4,6-бис-этиламино-симм-триазин (I). а) К смеси 7 *г* (0,1 моля) пиридина, 22,7 *г* (0,1 моля) 2-β-оксиэтилокси-4,6-*бис*-этиламино-*симм*-триазина [3] в 50 *мл* абс. бензола при охлаждении и перемешивании прикапывают 8 *г* (0,1 моля) хлористого ацетила. После 4 час. нагревания к реакционной смеси добавляют 15 *мл* воды, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт промывают водой и затем высушивают над б/в сернокислым магнием. После удаления растворителя получают 23,2 *г* (86,1%) I. Найдено %: N 25,67. $C_{11}H_{19}N_5O_3$. Вычислено %: N 26,02. Т. пл. 80—82° (70% этанол).

Аналогично получены другие 2-β-ацилоксиэтилокси (этилтио)-4,6-*бис*-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазины (табл. 1,2). б) К этилату калия, полученному из 0,78 *г* (0,2 *г-ат*) калия и 8 *мл* абс. этанола, прибавляют 4 *г* (0,02 моля) 2-тио-4,6-*бис*-этиламино-*симм*-триазина и после 30 мин. перемешивания при комнатной температуре полностью отгоняют спирт. К полученному меркаптиду приливают 10 *мл* ДМФ, 2,5 *г* (0,02 моля) β-хлорэтилацетата с т. кип. 139—141° [4], смесь нагревают при 140° 4 часа. По окончании реакции приливают 20 *мл* воды и отсасывают выпавший осадок 2-β-ацетилоксиэтилтио-4,6-*бис*-этиламино-*симм*-триазина (XV) с выходом 2,5 *г* (87,7%), т. пл. 80—82° (гексан). Найдено %: N 24,66; S 11,58. $C_{11}H_{19}N_5O_2S$. Вычислено %: N 24,56; S 11,22.

Аналогично получены другие 2-β-ацилоксиэтилтио-4,6-*бис*-алкил-(диалкил)амино-*симм*-триазины, физико-химические константы которых совпадают с константами эфиров, полученных вышеописанным способом.

Таблица 1

2-β-Ацилоксиэтилокси-4,6-*бис*-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазины I—XIV

R′	R″	R	Выход, %	Т. пл., °С	N, % найдено	N, % вычислено
NHC_2H_5	NHC_2H_5	CH_3	86,1	80—82	25,67	26,02
NHC_2H_5	NHC_3H_7	»	84,8	89—90	24,41	24,73
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	»	89,2	58—60	25,94	26,02
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	»	92,3	200°/2 *мм*	21,42	21,53
NHC_3H_7	NHC_3H_7	»	86,5	92—94	23,66	23,56
NHC_2H_5	NHC_2H_5	C_6H_5	84,6	143—145	21,45	21,14
NHC_2H_5	NHC_3H_7	»	90,0	166—167	20,47	20,17
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	»	84,5	105—107	21,01	21,14
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	»	67,2	235°/5 *мм*	18,21	18,08
NHC_3H_7	NHC_3H_7	»	83,7	133—135	19,67	19,49
NHC_2H_5	NHC_2H_5	2,4-Д	93,0	94—96	16,41	16,27
NHC_2H_5	NHC_3H_7	»	79,7	98—99	15,92	15,79
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	»	93,0	104—105	16,21	16,27
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	»	86,4	сироп	14,79	14,40

Таблица 2

2-β-Ацилоксиэтилтио-4,6-*бис*-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазины XV—XXVI

R′	R″	R	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, % найдено N	S	Cl	вычислено N	S	Cl
NHC_2H_5	NHC_2H_5	CH_3	87,7	80—82	24,66	11,58	—	24,56	11,22	—
NHC_2H_5	NHC_3H_7	»	80,1	76—78	23,61	11,07	—	23,41	10,70	—
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	»	97,0	82—83	25,11	11,36	—	24,56	11,22	—
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	»	68,0	203—205/2 *мм*	20,82	9,69	—	20,52	9,38	—
NHC_2H_5	NHC_2H_5	C_6H_5	97,7	83—84	20,64	9,60	—	20,17	9,22	—
NHC_2H_5	NHC_3H_7	»	82,3	91—92	19,68	8,61	—	19,39	8,86	—
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	»	97,6	79—80	19,69	9,46	—	20,17	9,22	—
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	»	94,0	63—65	16,94	8,18	—	17,36	7,94	—
NHC_2H_5	NHC_2H_5	2,4-Д	67,2	148—149	15,64	7,01	15,46	15,69	7,17	15,91
NHC_2H_5	NHC_3H_7	»	73,1	104—105	15,44	6,49	15,82	15,21	6,95	15,43
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	»	94,1	75—77	16,01	7,51	16,23	15,69	7,17	15,91
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	»	91,6	65—67	14,38	6,02	14,36	13,94	6,37	14,14

2-β-Фенилкарбамоилоксиэтилокси-4,6-бис-этиламино-симм-триазин (XXVII). а) К 1,2 *г* (0,01 моля) фенилизоцианата, растворенного в 5 *мл* абс. бензола, приливают маленькими порциями 2,27 *г* (0,01 моля) 4,6-*бис*-этиламино-*симм*-триазинил-2-оксиэтанола и прикапывают 2 капли

пиридина. На следующий день выпавший осадок XXVII отсасывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 3 *г* (88,2%), т. пл. 146—147°. Найдено %: N 24,17. $C_{16}H_{22}N_6O_3$. Вычислено %: N 24,27.

Таблица 3

2-β-Арилкарбамоилоксиэтилокси-4,6-*бис*-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазины XXVII—XXXVIII

R	R′	Ar	Выход, %	Т. пл., °С	N, % найдено	N, % вычислено
NHC_2H_5	NHC_2H_5	C_6H_5	88,2	146—147	24,17	24,27
NHC_2H_5	NHC_3H_7	»	93,3	104—106	22,89	23,33
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	»	88,4	139—140	24,46	24,27
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	»	89,5	76—78	20,61	20,99
NHC_2H_5	NHC_2H_5	$3\text{-}ClC_6H_4$	93,7	122—124	22,45	22,07
NHC_2H_5	NHC_3H_7	»	86,2	78—80	21,36	21,29
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	»	85,8	113—114	21,69	22,07
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	»	91,3	119—121	19,12	19,24
NHC_2H_5	NHC_2H_5	$3\text{-}ClC_6H_4$	83,3	124—125	22,40	22,07
NHC_2H_5	NHC_3H_7	»	91,6	113—115	21,14	21,29
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	»	83,5	168—170	22,37	22,07
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	»	82,1	123—125	19,44	19,24

Таблица 4

2-β-Арилкарбамоилэтилокситио-4,6-*бис*-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазины XXXIX—L

R	R′	Ar	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, % найдено N	S	Cl	вычислено N	S	Cl
NHC_2N_5	NHC_2H_5	C_6H_5	82,8	99—101	23,46	9,00	—	23,20	8,83	—
NHC_2H_5	NHC_3H_7	»	81,0	90—91	22,57	8,87	—	22,34	8,51	—
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	»	66,0	116—117	23,39	8,61	—	23,20	8,83	—
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	»	71,4	95—97	20,27	7,44	—	30,09	7,65	—
NHC_2H_5	NHC_2H_5	$3\text{-}ClC_6H_4$	95,4	87—89	20,79	8,53	8,59	21,18	8,07	8,95
NHC_2H_5	NHC_3H_7	»	90,2	74—75	20,67	8,27	8,21	20,46	7,79	8,64
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	»	90,8	81—85	21,39	8,46	9,19	21,18	8,07	8,95
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	»	70,4	75—77	19,00	7,43	8,11	18,56	7,07	7,84
NHC_2H_5	NHC_2H_5	$4\text{-}ClC_6H_4$	80,8	102—103	21,57	8,19	9,21	21,18	8,07	7,95
NHC_2H_5	NHC_3H_7	»	94,2	67—69	20,71	7,84	8,85	20,46	7,79	8,64
$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	»	70,6	187—189	21,50	8,32	9,34	21,18	8,07	8,95
$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	»	50,0	126—128	18,79	7,44	8,17	18,56	7,07	7,84

б) Смесь 1,1 *г* (0,005 моля) β-хлорэтил-N-фенилкарбамата с т. пл. 47—49° [5], 2,4 *г* (0,01 моля) меркаптида калия, 4,6-*бис*-этиламино-*симм*-триазинила-2 в 20 *мл* ДМФ нагревают при 145—150° 5 час. Затем приливают 40 *мл* воды, выделившееся масло экстрагируют и сушат над б/в сернокислым магнием. После отгонки растворителя густой сироп протирают петролейным эфиром или гексаном и отсасывают 3 *г* (82,8%) 2-β-фенилкарбамоилоксиэтилтио-4,6-*бис*-этиламино-*симм*-триазина (XXXIX) с т. пл. 99—101°. Найдено %: N 23,46; S 9,00. $C_{16}H_{22}N_6O_2S$. Вычислено %: N 23,20; S 8,83.

Аналогично получены и другие 2-β-арилкарбамоилоксиэтилокси (или этилтио)-4,6-*бис*-алкил (диалкил) амино-*симм*-триазины, физико-химические константы которых приведены в табл. 3,4.

2-β-ԱՑԻԼ(ԿԱՐԲԱՄՈՒԼ)ՕՔՍԻԷԹԻԼՕՔՍԻ (ԷԹԻԼԹԻՈ)-4,6-ԲԻՍ-ԱԼԿԻԼ(ԴԻԱԼԿԻԼ)ԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Լ. Հ. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

β[-4,6-բիս-Ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-օքսի(թիո)]-էթանոլների և կարբոնական թթուների քլորանհիդրիդների կամ արիլիզոցիանատների փոխազդեցությամբ ստացվել են 2-β-ացիլ(կարբամոիլ)օքսիէթիլօքսի(էթիլթիո)-4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները։

2-β-ACYL(CARBOMOYL)OXYETHYLOXY(ETHYLTHYO)-4,6-*bis*-ALKYL(DIALKYL)AMINO-*sim*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, L. H. AGHAJANIAN and K. A. ELIAZIAN

2-β-acyl (carbomoyl) oxyethyloxy (ethylthyo) - 4,6- *bis*-alkyl (dialkyl)-amino-*sim*-triazines has been prepared by the interaction of β[4,6-*bis*-alkyl(dialkyl)amino-*sim*-triazinyl-2-oxy(thyo)ethanols and chloroanhydryds of carbonic acids or arylisocyanates.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Довлатян, К. А. Элиазян,* Арм. хим. ж., 24, 354 (1971).
2. *В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Дж. А. Мецбурян,* Арм. хим. ж., 24, 264 (1971).
3. *В. В. Довлатян, Л. Г. Агаджанян, К. А. Элиазян,* Арм. хим. ж., 27, 238 (1974).
4. Справочник химика, М., 1964, стр. 1132.
5. *Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков.* Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., 1962, стр. 465.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 547.791

СИНТЕЗ 2,2-ДИОКСО-4-ХЛОР-1,2,3-ОКСАТИАЗОЛА-Δ^3, ЕГО 5,5-ДИМЕТИЛПРОИЗВОДНОГО И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. С. МИРЗОЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 4 VII 1974

Синтезированы производные 1,2,3-оксатиазола-Δ^3 и изучены некоторые их превращения.

Табл. 1, библ. ссылок 1.

Недавно нами было установлено, что хлористый тионил с цианогидринами альдегидов и кетонов образует производные 1,2,3-оксатиазола-Δ^3 [1]. В продолжение этих исследований интересно было изучить поведение цианогидринов альдегидов и кетонов по отношению к хлористому сульфурилу. Оказалось, что и сульфурилхлорид с цианогидринами образует не соединения с открытой цепью—цианалкилхлорсульфонаты, а продукты их внутримолекулярной циклизации—2,2-диоксо-4-хлор-1,2,3-оксатиазол-Δ^3 (I) и его 5,5-диметилпроизводное (II).

Под действием воды соединения I, II образуют смеси в различной степени гидролизованных продуктов. Тем не менее в сравнительно мягких условиях удалось из соединения II получить существующий, по-видимому, в двух таутомерных формах первичный продукт гидролиза III.

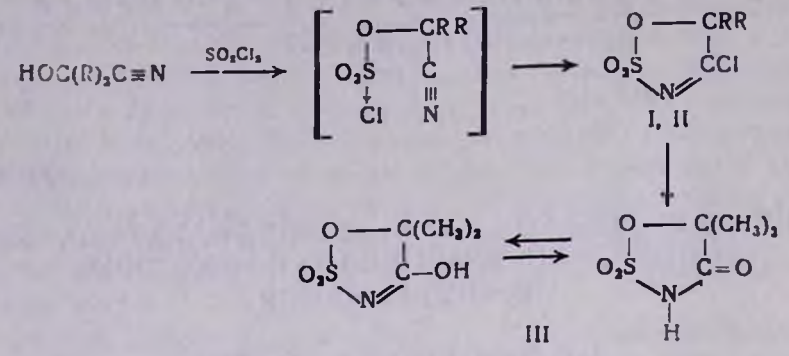
Соединения I, II чувствительны к влаге. Поэтому они были переведены в сравнительно устойчивые соли с уротропином IV, V, триалкиламинами VI, VII и тиомочевиной VIII, IX.

Аналогично ранее полученным оксатиазолам I, II под действием алифатических и ароматических аминов превращаются в 4-диалкил(арил)аминопроизводные X—XVII.

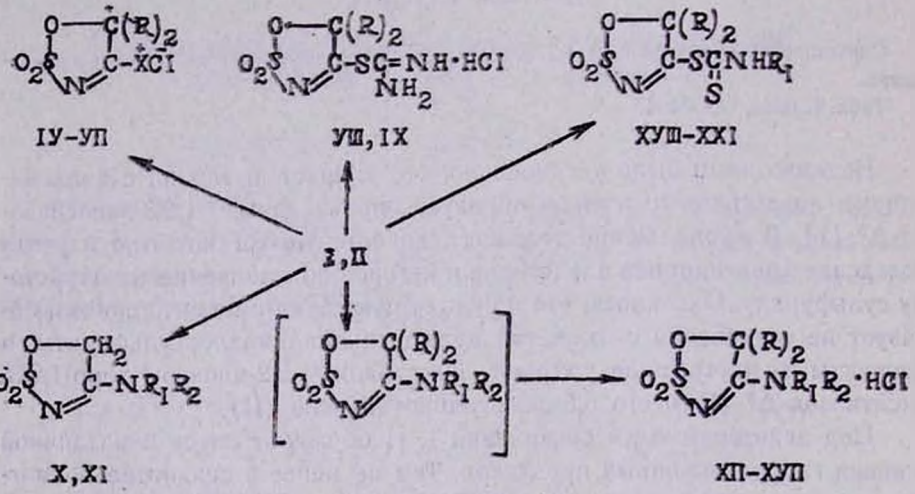
I, II легко конденсируются также с метил(арил)дитиокарбаматами натрия в ацетоне, образуя ожидаемые тиокарбамоилтиопроизводные XVIII—XXI.

На примере соединения XXI ($R=CH_3$, $R_1=C_6H_5$) была показана принципиальная возможность синтеза указанных дитиокарбаматов взаимодействием VI с фенилдитиокарбаматом натрия.

Соединения V, VI с аминами реагируют только в присутствии щелочей



I, R=H, II. R=CH_3.



IV, V. R=H; CH_3. X=$(CH_2)_6N_4$. VI, VII. R=CH_3; X=$N(CH_3)_3$; $N(C_2H_5)_3$.
VIII, IX. R=H; CH_3. X, XI. R_1=H, R_2=C_6H_5; O—ClC_6H_4. XII. R=H, R_1=R_2=C_2H_5.
XIII. R=H. R_1=H, R_2=O—ClC_6H_4. XIV. R=CH_3, R_1=R_2=C_2H_5.
XV—XVII. R=CH_3, R_1=H, R_2=C_6H_5; *o*-ClC_6H_4; *m*-ClC_6H_4.
XVIII, XIX. R=H, R_1=CH_3; C_6H_5. XX, XXI. R=CH_3, R_1=CH_3; C_6H_5.

Экспериментальная часть

2,2-Диоксо-4-хлор-1,2,3,-оксатиазол-Δ^3 *(I).* Смесь 4,8 *г* (0,035 моля) сульфурилхлорида, 4 *мл,* абс. эфира и 2 *г* (0,035 моля) гликонитрила перемешивают 3 часа при —10—5°. Выпавший осадок отфильтровывают и обрабатывают абс. эфиром. Выход 3,7 *г* (67,6%), т. пл. 52° (с разл.). Найдено %: Cl 22,35; N 9,34; S 20,87. $C_2H_2ClNO_3S$. Вычислено %: Cl 22,83; N 9,10; S 20,61. ИК спектр, $см^{-1}$: $\nu_{C=N}$ 1615—1640, ν_{SO_2} 1122, 1157.

2,2-Диоксо-4-хлор-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазол-Δ^3 (II). Смесь 5,4 *г* (0,04 моля) сульфурилхлорида и 3,4 *г* (0,04 моля) свежеперегнанного ацетонциангидрина оставляют на 2 дня при комнатной температуре, затем под вакуумом удаляют не вошедшие в реакцию сульфурилхлорид и ацетонциангидрин. Остаток обрабатывают 10 *мл* абс. эфира, отфильтровывают, из фильтрата удаляют растворитель. Получают 6,2 *г* (84,5%) II. Найдено %: Cl 18,9; N 8,0; S 17,61. $C_4H_6ClNO_3S$. Вычислено %: Cl 19,35; N 7,65; S 17,45. R_f =0,6. ТСХ на Al_2O_3 (актив II) в системе ацетон—гексан, 2:3. ИК спектр, *см*$^{-1}$: $\nu_{C=N}$ 1615—1633.

2,2,4-Триоксо-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолидин (III). Смесь 2,2 *г* (0,012 моля) II и 8 *мл* воды перемешивают 2 часа при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, обрабатывают эфиром и получают 0,8 *г* (43,0%) III, т. пл. 85°. Найдено %: N 8,73; S 19,76. $C_4H_7NO_4S$. Вычислено %: N 8,5; S 19,4. ИК спектр, *см*$^{-1}$: ν_{CO} 1685—1705, ν_{NH} 3191, ν_{SO_2} 1150, ν_{OH} 3240.

Продукт присоединения I, II к уротропину (IV, V). К 1,6 *г* (0,01 моля) I в 8 *мл* хлороформа добавляют 1,4 *г* (0,01 моля) уротропина в 10 *мл* хлороформа. На следующий день смесь отфильтровывают, фильтр обрабатывают хлороформом. Выход IV 2,8 *г* (93,5%), т. пл. 180° (с разл.). Найдено %: Cl 11,36; N 23,32; S 9,87. $C_8H_{14}ClN_5O_3S$. Вычислено %: Cl 11,7; N 23,02; S 10,05. ИК спектр, *см*$^{-1}$: $\nu_{C=N}$ 1611—1630, ν_{SO_2} 1118—1150.

Аналогично из 6,3 *г* (0,034 моля) II и 4,8 *г* (0,34 моля) уротропина в 36 *мл* хлороформа получен V. Выход 9,2 *г* (83,0%), т. пл. 152° (с разл.). Найдено %: Cl 9,76; N 20,87; S 10,01. $C_{10}H_{18}ClN_5O_3S$. Вычислено %: Cl 10,07; N 21,1; S 9,66. R_f=0,7. ТСХ на Al_2O_3 (актив. II) в системе ацетон—гексан, 1:4. ИК спектр, *см*$^{-1}$: $\nu_{C=N}$ 1615—1630, ν_{SO_2} 1122, 1157.

Хлористый триметил-2,2-диоксо-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазолил-Δ^3-4-аммоний (VI). К 3,7 *г* (0,02 моля) II в 10 *мл* ацетона при охлаждении льдом постепенно прибавляют 1,4 *г* триметиламина в 15 *мл* ацетона. На следующий день смесь отфильтровывают, фильтр обрабатывают ацетоном. Выход 3,1 *г* (64,0%) (табл.), R_f =0,6. ТСХ на Al_2O_3 (актив. II) в системе бензол—гексан, 1:9.

Аналогично получен VII. R_f=0,25. ТСХ на Al_2O_3 (актив. II) в системе ацетон—гексан, 2:3 (атбл.).

Хлористый-S-[2,2-диоксо-1,2,3-оксатиазолил-Δ^3-4]-тиуроний (VIII). К 0,8 *г* (0,01 моля) тиомочевины в 16 *мл* ацетона при охлаждении ледяной водой и перемешивании прибавляют 1,6 *г* (0,01 моля) I в 4 *мл* ацетона. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 час, затем отфильтровывают, фильтр промывают 10 *мл* абс. ацетона. Выход 1,9 *г* (81,5%), т. пл. 36—38°. Найдено %: Cl 15,03; N 18,52; S 27,4. $C_3H_6ClN_3O_3S_2$. Вычислено %: Cl 15,32; N 18,15; S 27,63.

Аналогично из 1,5 *г* (0,008 моля) II и 0,6 *г* (0,008 моля) тиомочевины в 14 *мл* ацетона получен IX. Выход 1,8 *г* (91%), т. пл. 40—42°. Найде-

Таблица

Диоксооксатиазолы VI, VII и X—XXI

Соединение	R	X	Выход, %	R_f	Т. пл., °С	Анализ, % найдено Cl	N	S	вычислено Cl	N	S
VI	CH_3	$N(CH_3)_3Cl$	64,0	0,60	110	14,96	12,00	13,46	14,60	11,60	13,20
VII	CH_3	$N(C_2H_5)_3Cl$	61,0	0,25	165*	12,10	9,63	10,76	12,40	9,80	11,20
X	H	NHC_6H_5	72,8	0,8	102	—	13,67	14,89	—	13,21	15,10
XI	H	$NH(O-ClC_6H_4)$	70,0	0,70	116	14,20	11,44	12,45	14,40	11,30	12,90
XII	H	$N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$	74,7	—	78—80	15,30	—	14,36	15,60	12,30	14,05
XIII	H	$NH(O-ClC_6H_4) \cdot HCl$	76,1	—	179—180	25,61	10,03	11,46	25,20	9,90	11,30
XIV	CH_3	$N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$	60,1	0,50	105	13,90	10,57	12,83	13,85	10,90	12,47
XV	CH_3	$NH(C_6H_5) \cdot HCl$	64,7	0,85	168	12,63	10,51	—	12,80	10,10	11,50
XVI	CH_3	$NH(O-ClC_6H_4) \cdot HCl$	62,0	0,90	200*	22,47	—	10,89	22,90	9,10	10,28
XVII	CH_3	$NH(m-ClC_6H_4) \cdot HCl$	63,1	0,76	162	23,41	9,47	10,20	22,90	9,10	10,28
XVIII	H	$S-CSNHCH_3$	69,0	0,67	90—91	—	12,12	42,74	—	12,40	42,40
XIX	H	$S-CSNHC_6H_5$	66,0	0,85	114—115	—	10,01	33,60	—	9,70	33,30
XX	CH_3	$S-CSNHCH_3$	65,2	—	30—31	—	11,32	37,35	—	11,00	37,60
XXI	CH_3	$S-CSNHC_6H_5$	60,2	0,74	134—135	—	9,20	30,74	—	8,86	30,38

* Плавится с разложением.

R_f — ТСХ на Al_2O_3 (актив. II). Система: ацетон—гексан, 3:7 (XI, XIV); вода—гексан, 1:9 (XV); ацетон—бензол—гексан, 5:3:2 (XVI—XVII); ацетон—гексан, 1:4 (XVIII—XX).

но %: Cl 13,43; N 16,32; S 24,84. $C_5H_{10}ClN_3O_3S_2$. Вычислено %: Cl 13,68; N 16,20; S 24,62.

2,2-Диоксо-4-фениламино-1,2,3-оксатиазол-Δ^5 (X). К 2,5 *г* (0,16 моля) I в 10 *мл* ацетона при охлаждении льдом и перемешивании прибавляют 3 *г* (0,032 моля) анилина в 5 *мл* ацетона. Смесь перемешивают 2 часа при комнатной температуре. Продукт реакции отфильтровывают и обрабатывают водой. Выход 3 *г* (72,8%) (табл.). $R_f = 0{,}8$. ТСХ на Al_2O_3 (актив II) в системе ацетон-гексан, 1:4. ИК спектр, *см*$^{-1}$: $\nu_{C=N}$ 1605—1630, ν_{SO_2} 1122—1157, $\nu_{C_6H_5}$ 764, 1518, 1576.

Аналогично получен XI (табл.).

Гидрохлорид 2,2-диоксо-4-фениламино-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазола-Δ^3 (XV). а) К 1,1 *г* (0,006 моля) II в 10 *мл* ацетона при охлаждении льдом и перемешивании прикапывают 1,2 *г* (0,012 моля) анилина в 5 *мл* ацетона. Смесь перемешивают 2 часа при комнатной температуре и отфильтровывают. К фильтрату добавляют эфирный раствор хлористого водорода до прекращения образования мути. Выпавшие кристаллы отфильтровывают.

Гидрохлориды XII—XVII получены аналогично (табл.). б) К смеси 2,4 *г* (0,01 моля) VI и 6 *мл* воды при охлаждении ледяной водой и перемешивании прибавляют 0,9 *г* (0,01 моля) анилина и 0,4 *г* (0,01 моля) натрия в 2 *мл* воды. Затем перемешивают 2 часа при комнатной температуре и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат над прокаленным сернокислым натрием и отфильтровывают. К фильтрату добавляют эфирный раствор хлористого водорода и отфильтровывают XV.

Аналогично из V с выходом 64% получен XV. Смешанная проба с предыдущим образцом не дает депрессии температуры плавления.

2,2-Диоксо-4-фенилтиокарбамоилтио-5,5-диметил-1,2,3-оксатиазол-Δ^3 (XXI). а) К 0,9 *г* (0,005 моля) II в 6 *мл* ацетона при охлаждении прибавляют 1,2 *г* (0,005 моля) фенилдитиокарбамата натрия в 12 *мл* ацетона. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа, затем отфильтровывают. Фильтрат обрабатывают водой, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход 0,9 *г* (60,2%).

Аналогично получены XVIII—XX (табл.). б) К 2,4 *г* (0,01 моля) VI в 8 *мл* ацетона при комнатной температуре и перемешивании прикапывают раствор 2,5 *г* (0,01 моля) фенилдитиокарбамата натрия в 10 *мл* ацетона. Смесь кипятят 2 часа, добавляют воду, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 1,7 *г* (54%), т. пл. 133°. Найдено %: N 8,43; S 30,0. $C_{11}H_{12}N_2O_3S_3$. Вычислено %: N 8,86; S 30,38.

2,2-ԴԻՕՔՍԱ-4-ՖԵՆԻԼ-1,2,3-ՕՔՍԱԹԻԱԶՈԼ-Δ^3-Ը, ՆՐԱ 5,5-ԴԻՄԵԹԻԼԱՆԱԼՅԱԼԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Ռ. Ս. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է սուլֆուրիլքլորիդի ռեակցիան գլիկոլոնիտրիլի և ացետոնցիանհիդրինի հետ, որը բերել է 2,2-դիօքսո-4-քլոր-1,2,3-օքսաթիազոլ

-Δ^3-ի ածանցյալների առաջացման։ Կատարվել են վերջիններիս մի շարք փոխարկումներ։

THE SYNTHESIS OF 2,2-DIOXO-4-CHLORO-1,2,3-OXATHIAZOLE-Δ^3 AND ITS 5,5-DIMETHYL-DERIVATIVE AND THEIR CONVERSIONS

V. V. DOVLATIAN and R. S. MIRZOYAN

The reactions of sulphuril chloride with glycolonitrile and acetone cyanhydrine and the conversions of the reaction products 2,2-dioxo-4-chloro-1,2,3-oxathiazole-Δ^3 and its 5,5-dimethyl-derivative have been studied. The resulting products 2,2,4-threeoxo-5,5-dimethyl-1,2,3-oxathiazolidine, urothropine and thiuroniume salts, 2,2-dioxo-4-methyl(fenyl) thiocarbamoilthio-1,2,3-oxathiazoles-Δ^3, alkyl-, arylaminoproducts and their hydrochlorides have been isolated and characterized.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Довлатян, Р. С. Мирзоян,* Арм. хим. ж., 28, 233 (1975).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 547.388.1

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

VIII. КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНИЛИЗОПРОПИЛ- и ГОМОВЕРАТРИЛАМИНОВ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ β-ЗАМЕЩЕННЫХ α,β-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ

Э. А. МАРКАРЯН и Г. К. АЙРАПЕТЯН

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

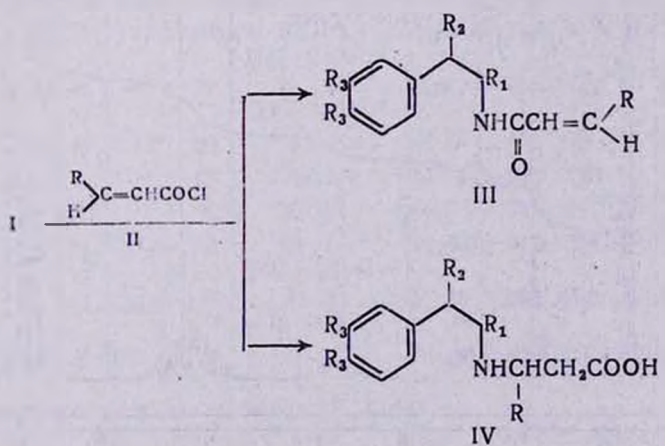
Поступило 22 II 1974

Изучена конденсация хлорангидридов непредельных кислот с фенилизопропиламинами и гомовератриламином. Выявлено, что наряду с амидами III образуются соответствующие аминокислоты IV. Получены дибромпроизводные амидов VI.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 6.

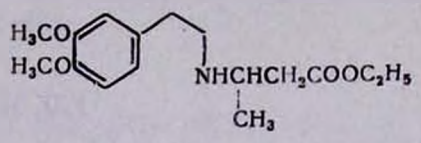
В синтезах некоторых сложных арилалкиламинов [1—3] и производных изохинолинов [4] ключевыми веществами, как правило, являются замещенные амиды. Настоящая работа посвящена получению ненасыщенных амидов III конденсацией гомовератриламина и фенилизопропиламинов I с хлорангидридами акриловой, кротоновой, коричной и диметоксикоричной кислот II.

Было показано, что в обычных условиях [5] в случае двух первых хлорангидридов параллельно идет присоединение по двойной связи, приводящее к β-аминокислотам IV.

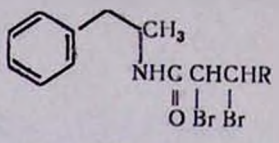


Строение аминокислот IV, помимо элементного анализа, подтверждено ИК и масс-спектрами.

Этерификацией IV получен соответствующий аминоэфир V.



V



VI

$R = CH_3$, C_6H_5, $C_6C_3(OCH_3)_2$

С целью повышения выходов амидов III ($R = H, CH_3$) и предотвращения образования аминокислот IV нами исследованы различные температурные условия для конденсации I и II. Найдено, что в интервале 0—5° присоединения по двойной связи не происходит и выходы амидов достигают 70—94%. Применение пиридина вместо избытка применяемого амина приводит к понижению выходов на 10—25%. Чистота полученных амидов проверена ТСХ. В ИК спектрах всех амидов III четко различаются поглощения C=C связи (1665—1675), C=O амида (1625—1635) и ароматического кольца (1600—1605 $см^{-1}$). Последнее иногда проявляется в виде плеча на несколько расширенной полосе амидного карбонила. Наличие этих групп подтверждается также химическими сдвигами (δ. м. д.) в спектрах ПМР III ($R = R_2 = R_3 = H$, $R_1 = CH_3$); для протона при двойной связи рядом с карбонилом—квартет при 5,50, для двух других протонов при двойной связи—дублеты при 6,30 *(цис-)* и при 7,98 *(транс-)*, для ароматических протонов—синглет при 7,1 (рис.) Амиды III подвергнуты бромированию в дибромпроизводные VI, в ИК спектрах которых положение амидного карбонила смещено в сторону больших частот [6].

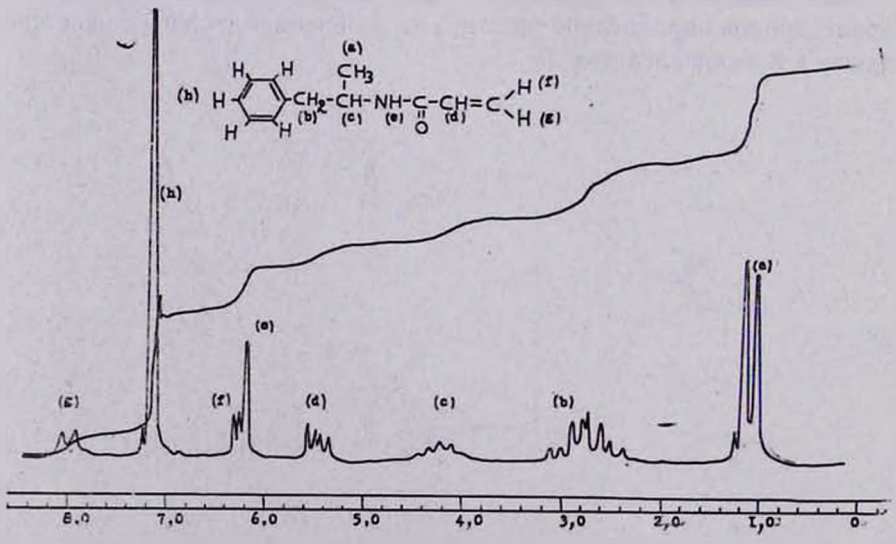


Рис. ПМР спектр амида III ($R = R_2 = R_3 = H$, $R_1 = CH_3$).

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на спектрометре «Varian» в четыреххлористом углероде при 60 *мгц*, внутренний эталон—тетраметилсилан, ИК спектры на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле. Масс-спектры сняты на спектрометре МХ-1303 прямым вводом при 100°. ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности, подвижная фаза—бензол—ацетон (4:1).

Амиды III ($R=C_6H_5$, $C_6H_3(OCH_3)_2$). К 0,1 моля хлорангидрида II в 150 *мл* абс. бензола при перемешивании прикапывают смесь 0,1 моля амина I и 0,1 моля сухого пиридина в 150 *мл* абс. бензола. Смесь кипятят 6 час, затем подщелачивают 10% раствором карбоната натрия до pH 9—10. Бензольный слой промывают водой, подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:10) до pH 2—3, снова промывают водой. После отгонки растворителя амид кристаллизуют из абс. эфира и перекристаллизовывают из смеси бензол—петролейный эфир (1:2). Амиды на ТСХ выявляют одно пятно (табл.). Спектр ПМР III ($R=C_6H_5$, $R_1=CH_3$, $R_2=R_3=H$), химические сдвиги (б. м. д.): 1,10 (CH_3-); 2,90 (-CH_2-); 4,40 ($CH_3-\underset{H}{C}-$): 6,20 $\left(\diagup C=\underset{H}{C}-CO-\right)$; 6,45 ($H-\underset{|}{N}-CO-$); 7,20 и 7,40 (H-аром) и 7,80 $\left(-\underset{H}{C}=C-CO\text{-}транс\right)$.

Таблица

Амиды III

R	R_1	R_2	R_3	Выход, %	Т. пл., °С, (т. кип., °С/*мм*)	Анализ, % найдено C	H	N	вычислено C	H	N	R_f
H	CH_3	H	H	86	67—68 (147—150/1)*	75,37	8,13	7,22	75,68	7,94	7,35	0,50
CH_3	CH_3	H	H	77	66—67 (136—140/0,4)	76,51	8,63	6,81	76,80	8,42	6,94	0,50
C_6H_5	CH_3	H	H	94	149—150	81,25	7,45	5,11	81,47	7,21	5,27	0,65
$C_6H_3(OCH_3)_2$	CH_3	H	H	98	148—149	73,43	6,94	4,42	73,82	7,12	4,34	0,30
C_6H_5	H	CH_3	H	90	93—94	81,07	7,20	5,50	81,47	7,21	5,27	0,80
H	H	H	CH_3O	76	55—57 (191—192/1)	66,46	7,34	5,85	66,36	7,28	5,95	0,35
CH_3	H	H	CH_3O	70	80—81 (170—171/1)	57,75	8,00	5,41	67,44	7,68	5,61	0,30
C_6H_5	H	H	CH_3O	94	121—122	73,45	6,41	4,81	73,28	6,79	4,49	0,40

* Кристаллизуется при стоянии, n_D^{20} 1,5400.

III ($R=H,CH_3$). К смеси 0,05 моля хлорангидрида II ($R=H,CH_3$) и 1 *г* гидрохинона в 150 *мл* абс. бензола при перемешивании и охлаждении прикапывают 0,1 моля амина I в 100 *мл* абс. бензола, поддерживая тем-

пературу 0—5°. Перемешивают при этой температуре 2 часа, затем 4 часа при комнатной. Обработку проводят аналогично предыдущей. Масс-спектр III ($R=R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3O$) дает молекулярный ион $M^+=235$ и следующие осколки: m/e=153 [M-82. $(CH_3O)_2C_6H_3-\overset{+}{C}H_2-$]; m/e = 55 (M-180, $-\overset{\|}{\underset{O}{C}}-CH=CH_2$).

IV ($R=H, CH_3$). Конденсируют 0.1 моля хлорангидрида II ($R=H$, CH_3) с 0,2 моля амина I в 150 *мл* абс. бензола. Смесь кипятят 7 час., затем подщелачивают 10% раствором карбоната натрия до pH 9—10. Бензольный и водный слои отделяют.

Бензольный слой промывают разбавленной соляной кислотой (1:10), водой и после отгонки растворителя амид кристаллизуют или перегоняют в вакууме. Выход 20—45%. Водно-щелочной раствор промывают бензолом, подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:10) до pH 2—3 и воду отгоняют досуха в вакууме водоструйного насоса на водяной бане. Остаток—гидрохлорид аминокислоты, перекристаллизовывают из абс. метанола или переводят в аминоэфир. Для получения свободной аминокислоты гидрохлорид обрабатывают безводным пиридином, добавляют бензол, гидрохлорид пиридина фильтруют и растворитель отгоняют. Аминокислоту кристаллизуют из абс. метанола.

IV ($R=R_1=CH_3$, $R_2=R_3=H$). Выход 20%, т. пл. 158—159°. Найдено %: C 70,48; H 8,54; N 6,25. $C_{13}H_{19}NO_2$. Вычислено %: C 70,58; H 8,62. N 6,34.

IV ($R=CH_3$, $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3O$). Выход 25%, т. пл. 68—69°. Найдено %: N 5,32. $C_{14}H_{21}NO_4$. Вычислено %: N 5,24. Масс-спектр: m/e=180 ($C_{10}H_{14}NO_2$—аминная часть), m/e=87 ($C_4H_7O_2$—кислотная часть). Пикрат, т. пл. 174—175° (из спирта). Найдено %: N 11,26. $C_{14}H_{21}NO_4 \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$. Вычислено %: N 11,29.

Гидрохлорид IV ($R=R_2=R_3=H$, $R_1=CH_3$). Выход 20%, т. пл. 139—141°. Найдено %: Cl 12,61; N 5,85. $C_{12}H_{17}NO_2 \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 12,49; N 5,74.

Этерификация IV ($R=CH_3$, $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3O$). Гидрохлорид аминокислоты растворяют в абс. спирте, фильтруют, добавляют 1—2 капли конц. серной кислоты и кипятят с обратным холодильником 6 час. Спирт отгоняют, добавляют 20—25 *мл* воды, подщелачивают 10% раствором карбоната натрия до pH 9—10. Экстрагируют эфиром и сушат над сернокислым натрием. После отгонки растворителя обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода и выделяют гидрохлорид аминоэфира с т. пл. 97—98°. Выход 70%. Найдено %: N 4,52; Cl 10,91. $C_{15}H_{23}NO_4 \cdot HCl$. Вычислено %: N 4,41; Cl 11,12. ИК спектр, $см^{-1}$: 3200—3400 (широкая полоса, ассоциированная $>N-H$); 1730 $\left(-C\begin{matrix}=O\\ -O\end{matrix}\right)$; 1605 (ароматическое кольцо). Масс-спектр аминоэфира V дает молекулярный ион $M^+=295$.

Получение дибромида VI ($R=CH_3$). К раствору 6,5 *г* (0,032 моля) амида III в 100 *мл* хлороформа при освещении эл. лампой в 300 *вт* и перемешивании прикапывают 6,2 *г* (0,038 моля) брома, поддерживая температуру 28—30°. Перемешивание при освещении продолжают еще 2 часа. Растворитель отгоняют, добавляют 50 *мл* бензола и снова отгоняют. Повторяют эту процедуру до обесцвечивания отгона. Красноватые кристаллы промывают на фильтре петролейным эфиром до обесцвечивания. Дибромид перекристаллизовывают из смеси хлороформ-петролейный эфир (1:1). Т. пл. 112—114°. Выход 95%. Чистота проверена ТСХ, R_f 0,45. Найдено %: N 3,46; Br 43,95. $C_{13}H_{17}Br_2NO$. Вычислено %: N 3,85; Br 44,02. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 3300 (>N—H); 1700 (—C(=O)).

Аналогично получены:

VI ($R=C_6H_5$). Т. пл. 126—127°, выход 86%. Найдено %: N 2,26; Br 30,49. $C_{18}H_{19}Br_2NO$. Вычислено %: N 2,66; Br 30,43. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 3340 (>N—H); 1670 (—C(=O)).

VI [$R=C_6H_5(OCH_3)_2$]. Т. пл. 163°, выход 90%. Найдено %: N 2,70; Br 33,05. $C_{20}H_{23}Br_2NO_3$. Вычислено %: N 2,89; Br 32,90. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 3280 (>N—H); 1670 (—C(=O)).

ԱՐԻԼԱԼԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

VIII. ՖԵՆԻԼԻԶՈՊՐՈՊԻԼ- ԵՎ ՀՈՄՈՎԵՐԱՏՐԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑԻԱՆ β-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ α,β-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Գ. Կ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ֆենիլիզոպրոպիլամինները և հոմովերատրիլամինը (I) կոնդենսացվել են ակրիլա-, կրոտոնա-, դարչնա- և դիմեթօքսիդարչնաթթուների քլորանհիդրիդների (II) հետ և ստացվել համապատասխան ամիդներ (III)։ Ապացուցված է, որ ակրիլ- և կրոտոնաթթուների դեպքում ամիդների հետ միաժամանակ ստացվում են նաև ամինաթթուներ (IV)։

DERIVATIVES OF ARYLALKYLAMINES

VIII. THE CONDENSATION OF PHENYLISOPROPYL- AND HOMOVERATRILAMINES WITH β-SUBSTITUTED α,β-UNSATURATED ACID CHLORIDES

E. A. MARKARIAN and G. K. HAIRAPETIAN

By condensation of phenylisopropylamines and homoveratrylamine with unsaturated acid chlorides the unsaturated amides have been ob-

tained. It has been shown that during condensation of homoveratrylamine with acrylic and crotonic acid chlorides, the corresponding aminoacids are produced. Subsequent bromination of the unsaturated amides lead to the corresponding dibromoacids.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян,* Авт. свид. 203694, Бюлл. изобр. № 21, 1966.
2. *А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, А. В. Казарян,* Арм. хим. ж., 22, 325 (1969).
3. *А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян,* Арм. хим. ж., 24, 791 (1971).
4. *А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Э. С. Марашян,* ХГС, 1971, 637.
5. *А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. А. Алексанян, Г. А. Хоренян, Р. С. Балаян, Ж. С. Арустамян,* Арм. хим. ж., 24, 703 (1971).
6. *Л. Беллами,* «Новые данные по ИК спектрам сложных молекул», Изд. «Мир», М., 1971, стр. 195.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 547.841+547.333.2+541.69

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

*IX. НЕКОТОРЫЕ N-АРИЛАЛКИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫЕ (1,4-БЕНЗОДИОКСАН-2)-1-ЭТИЛАМИНА

Э. А. МАРКАРЯН, С. О. ВАРТАНЯН, О. М. АВАКЯН и А. С. ЦАТИНЯН

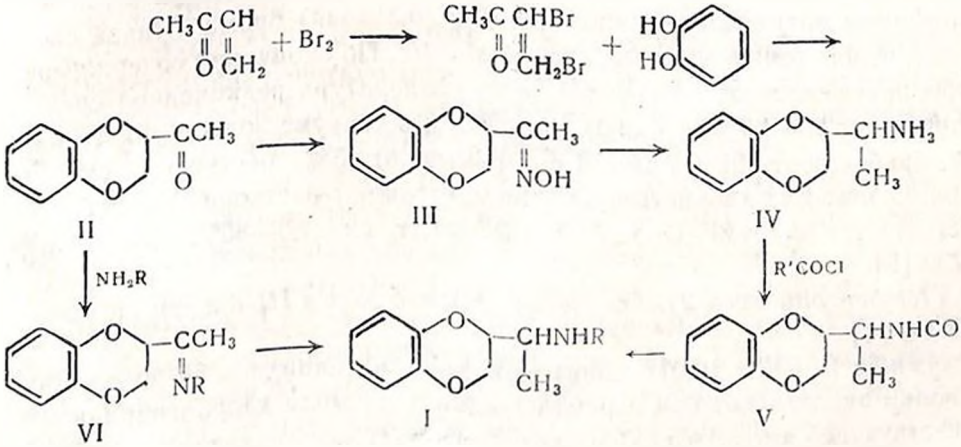
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VII 1974

С целью изучения биологических свойств взаимодействием (1,4-бензодиоксан-2)-1-этиламина (IV) с хлорангидридами арилалкилкарбоновых кислот получены амиды V, восстановленные алюмогидридом лития (АГЛ) в амины I. Конденсацией (1,4-бензодиоксан-2)метилкетона (II) с арилалкиламинами получены основания Шиффа VI, которые восстановлены АГЛ в амины I.

Табл. 2, библ. ссылок 7.

Известно, что аминометильные производные 1,4-бензодиоксана-2 проявляют адреполитическую активность [2]. С целью исследования фармакологических свойств синтезированы аналоги этих соединений строения I, содержащие в α-положении бензодиоксанового ядра метильную группу. Заместителями у азота являются арилалкильные остатки, эффективность которых при действии на адренореактивные системы показана нами ранее [3]. Синтез осуществлен двумя путями согласно схеме



* См. сообщение VIII [1].

По первому пути конденсацией пирокатехина с 3,4-дибромбутаноном-2 получен II с 72% выходом [4]. Оксим последнего восстановлен АГЛ в IV [4]. Конденсацией IV с хлорангидридами замещенной бензойной, фенил- и дифенилуксусных и пропионовых кислот получены амиды V, восстановленные АГЛ в амины I. По второму пути I получены восстановлением оснований Шиффа VI, образующихся при взаимодействии II с фенилизопропил-, гомовератрил-, бензгидриламинами и с 4-фенил-2-аминобутаном. 3,4-Дибромбутанон-3 получен бромированием метилвинилкетона в хлороформе с 80% выходом. Известные в литературе [5,6] методы синтеза многостадийны и обеспечивают выходы порядка 40—45%.

Конечные амины исследовались газо-жидкостной и тонкослойной (на окиси алюминия) хроматографией. Однако наличие диастереоизомеров этими методами выявить не удалось. Лишь на силуфоловой пластинке в системе бутанол—уксусная кислота—вода (4:5:1) нами обенаружено два пятна, соответствующих диастереоизомерам для соединений, имеющих два асимметричных центра и три пятна—для соединений, имеющих три асимметричных атома углерода.

Изучено симпатолитическое и адренолитическое действия гидрохлоридов конечных аминов I по методу [7]. Установлено, что они обладают кратковременной симпатолитической активностью и не оказывают заметного адренолитического влияния. Исключение составляет дифенилпропил(1,4-бензодиоксан-2)-1-этиламин, проявляющий умеренное, но устойчивое симпато- и адренолитическое действия, а вещества с фенилизобутильным, диметоксифенилэтильным и -пропильным остатками к тому же проявляют и адреномиметическое действие.

Экспериментальная часть

Метилвинилкетон получен по [8].

3,4-Дибромбутанон-2. К 35 *г* (0,5 моля) метилвинилкетона в 100 *мл* хлороформа прикапывают медленно 80 *г* (0,5 моля) брома с такой скоростью, чтобы температура не превышала 10°. По окончании содержимое колбы перемешивают до тех пор, пока температура реакционной среды не достигнет 20—25°. Отгоняют хлороформ в вакууме водоструйного насоса, прибавляют 100 *мл* эфира и промывают 5% раствором едкого натра. Сушат над хлористым кальцием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 96 *г* (80%), т. кип. 86—88°/11 *мм*, n_D^{20} 1,5290 [5].

(1,4-Бензодиоксан-2)метилкетон (II), его оксим III и амин IV получены по [4].

Амиды V. К 2 *г* (0,011 моля) амина и 1 *мл* пиридина в 50 *мл* абс. бензола прикапывают при перемешивании 0,011 моля хлорангидрида соответствующей кислоты в 30 *мл* абс. бензола. Смесь кипятят 8—10 час., охлаждают, промывают разбавленной (1:1) соляной кислотой, 5% раствором карбоната натрия и водой. Отгоняют растворитель, остаток кри-

сталлизуют из ацетона и перекристаллизовывают из смеси ацетон-эфир (1:1) (табл. 1). Чистота проверена ТСХ на окиси алюминия II степени активности. Подвижная фаза абс. бензол—абс. ацетон (4:1). Одно пятно, R_f в пределе 0,52—0,67. ИК спектры (на приборе UR-20 в вазелиновом масле), *см*$^{-1}$: 1250—1290 (аром —O—R); 1600 (C=C аромат); 1640 (—N—C—); 3270 (NH).

Таблица 1

Амиды V

R′	Выход, %	Т. пл., °C	N, % найдено	N, % вычислено
$CH_2C_6H_5$*	85	128—129	4,92	4,70
$CH_2CH_2C_6H_5$	77	135—136	4,36	4,50
$C_6H_3(OCH_3)_2$	84	132—133	4,27	4,07
$CH_2CH_2C_6H_3(OCH_3)_2$	86	138—139	3,26	3,76
$CH(C_6H_5)_2$	82	139—141	3,75	3,48
$CH_2CH(C_6H_5)_2$	81	145—146	3,82	3,61

* Найдено %: C 72,51; H 6,35. Вычислено %: C 72,71; H 6,41.

Амины I. а). К 0,76 *г* (0,02 моля) АГЛ в 25 *мл* абс. эфира при перемешивании прикапывают 0,01моля амида V в 80 *мл* абс. эфира. Смесь кипятят 10—12 час. Затем при охлаждении прикапывают 15 *мл* 5% раствора едкого натра, смесь фильтруют, осадок промывают эфиром, сушат над сернокислым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

б). Бензольный раствор 0,04 моля кетона II и 0,04 моля соответствующего амина кипятят в аппарате Дина-Старка до прекращения выделения воды (8 час.). Отгоняют растворитель, остаток растворяют в абс. эфире и восстанавливают АГЛ аналогично предыдущему.

ИК спектры, *см*$^{-1}$: 1600 (C=C аромат), 3350 (-NH). Хроматография на силуфоловой пластинке в системе бутанол—уксусная кислота—вода (4:5:1) обнаружила наличие двух и трех пятен (табл. 2).

ТСХ на окиси алюминия II степени активности, подвижная фаза метанол—бутанол (1:6), одно пятно, R_f в пределах 0,53—0,68. ГЖХ на приборе «Хром-3» хромосорб 30/60 с 15% силиконом Е-301, длина колонки 1 *м*, расход гелия 50 *мл/мин*. Т. исп.—225°, т. термостата 200°. Время выхода 2,5 мин. Хроматография выявила один компонент.

Гидрохлориды перекристаллизованы из смеси абс. метанол—абс. эфир (1:3).

Таблица 2

Амины I

R*	Выход, %	Т. кип., °С/ *мм*	n_D^{20}	N, % найдено	N, % вычислено	Т. пл. гидрохлоридов, °С	R_f
$CH_2CH_2C_6H_5$	64	180—181/2	1,5558	4,87	4,94	142—143	0,52—0,71
$CH(CH_3)CH_2C_6H_5$	70	205—206/2	1,5468	4,37	4,70	146—147	0,31; 0,39; 0,70
$CH_2CH_2CH_2C_6H_5$	73	185—187/2	1,5456	4,54	4,70	148—149	0,60; 0,76
$CH(CH_3)CH_2CH_2C_6H_5$	68	210—211/2	1,5672	4,39	4,49	160—161	0,40; 0,46; 0,80
$CH_2C_6H_3(OCH_3)_2$	60	200—202/2	1,5536	4,02	4,25	180—181	0,39; 0,53
$CH_2CH_2C_6H_3(OCH_3)_2$	75	204—205/2	1,5480	4,39	4,28	183—184	0,51; 0,70
$CH_2CH_2CH_2C_6H_3(OCH_3)_2$	62	208—209/2	1,5470	3,83	3,91	190—191	0,32; 0,60
$CH(C_6H_5)_2$	78	194—195/2	1,5648	4,22	4,05	135—136	0,53; 0,73
$CH_2CH(C_6H_5)_2$	70	198—199/2	1,5719	3,69	3,88	141—142	0,42; 0,70
$CH_2CH_2CH(C_6H_5)_2$	72	204—205/2	1,5782	3,62	3,75	155—156	0,51; 0,82

* Найдено %: C 76,48, H 7,36. Вычислено %: C 76,31, H 7,47.

ԲԵՆԶՈԴԻՕՔՍԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

IX. (1,4-ԲԵՆԶՈԴԻՕՔՍԱՆ-2)-1-ԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ N-ԱՐԻԼԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Հ. Մ. ԱՎԱԳՅԱՆ և Ա. Ս. ՑԱՏԻՆՅԱՆ

(1,4-Բենզոդիօքսան-2)-1-էթիլամինի (IV) և արիլալկիլկարբոնաթթուների քլորանհիդրիդների փոխազդմամբ ստացված են ամիդներ (V), որոնք վերականգնված են մինչև համապատասխան ամիններ (I)։ (1,4-Բենզոդիօքսան-2)մեթիլկետոնի (II) և արիլալկիլամինների փոխազդմամբ ստացված են Շիֆֆի հիմքեր (VI), որոնք փոխարկվել են ամինների (I)։

BENZODIOXAN DERIVATIVES

IX. SOME N-ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES OF (1,4-BENZODIOXAN-2)-1-ETHYLAMINE

E. A. MARKARIAN, S. O. VARTANIAN, H. M. AVAKIAN and A. S. TSATINIAN

It has been shown that (1,4-bensodioxan-2)-1-ethylamine with arylalkylcarboxylic acid chlorides produced amides which subsequently have been reduced to amines by means of lithium aluminium hydride. Condensation of (1,4-benzodioxan-2)methylketone with arylalkylamines leads to Schiff bases which have been reduced to the corresponding amines. The hydrochlorides of the obtained amines display sympatholytic and adrenolytic activities.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. А. Маркарян, С. О. Вартанян,* Арм. хим. ж., 27, 506 (1974).
2. *F. T. Prunty, H. J. Swan,* Lancet 258, 759 (1950); [С. А., 44, 6523 (1950)].
3. *А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян,* Арм. хим. ж., 24, 792 (1971).
4. *S. Kline,* Бельг. пат. 643.853 (1964); [С. А., 63. 9958 (1965)].
5. *F. Schlottebeck,* Ber., 42, 2563 (1909).
6. *А. А. Петров,* ЖОХ, 11, 723 (1941).
7. *О. М. Авакян,* Биол. ж. Армении, 21, 8 (1968).
8. *М. И. Фарберов, Р. С. Миронов, И. М. Орлов,* ЖПХ, 26, 654 (1963).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 547.745:547.747

РЕАКЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ С N-АРИЛИМИДАМИ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. Г. АГБАЛЯН и К. К. ЛУЛУКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 III 1974

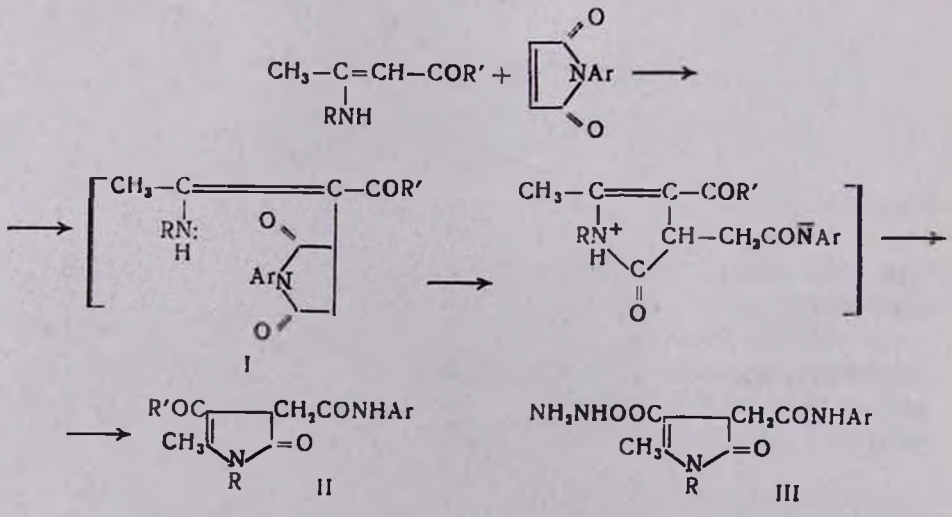
Показано, что при взаимодействии аминопроизводных ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с N-фенил- и N-(*п*-метоксифенил)имидами малеиновой кислоты образуются ариламиды замещенных Δ^2-пирролинон-5,4-уксусных кислот.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии енаминов различного строения с ангидридами непредельных дикарбоновых кислот образуются производные Δ^2-пирролинона-5 [1].

Настоящее исследование посвящено изучению реакции акцепторно-сопряженных первичных и вторичных енаминов, аминопроизводных ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с N-фенил- и N-(*п*-метоксифенил)-имидами малеиновой кислоты.

Взаимодействие изучаемых енаминов с имидами как при комнатной температуре, так и при нагревании реакционной смеси на водяной бане привело к образованию производных Δ^2-пирролинона-5, вопреки Робсону и Маркусу [2], которые сообщили о получении продукта Михаелевского присоединения при реакции N-фенилимида малеиновой кислоты с N-метиламинокротоновым эфиром.



Строение полученных веществ II установлено с помощью данных ИКС, ЯМР, масс-спектроскопии и химическим путем.

В ИК спектрах имеются полосы поглощения, характеризующие амидный карбонил (1680—1690 $см^{-1}$) и карбонилы сопряженной сложноэфирной или кетонной групп (1700—1710 и 1720—1730 $см^{-1}$). В ПМР спектре II ($R=CH_3$, $R'=OC_2H_5$, $R''=C_6H_5$) найден синглет NH протона $CONHC_6H_5$ группы, расположенный при 8,25 м. д., а в спектре II ($R=CH_2C_6H_5$, $R'=OC_2H_5$, $R''=C_6H_4OCH_3$)—синглет NH протона $CONHC_6H_4OCH_3$ группы при 10 м. д.

В масс-спектре II ($R=H$, $R'=OC_2H_5$, $R''=C_6H_5$) наряду с пиком молекулярного иона M^+ 302 найдены осколочные ионы с m/e 257, 256, 229, 227, 210, 209, 181, 137, 109, 94, 93, (метастабильные ионы m* 218,7; 144,6; 103,7). Такая фрагментация подтверждает образование циклической структуры.

Установлено, что синтезированные соединения не титруются растворами минеральных кислот подобно енаминам, а при взаимодействии с гидразингидратом образуют гидразиды III, но не дигидразиды, которые неизбежно образовались бы из соединений структуры I.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборе UR-10 в виде суспензий в вазелиновом масле. Спектры ПМР получили на приборе «Varian» 60 *Мгц* в $CDCl_3$ в присутствии ТМС. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303.

N-Ариламиды 1-алкил-2-метил-3-карбэтокси(3-ацетил)-Δ^2-пирролинон-5,4-уксусных кислот (II). К смеси 0,01 моля енамина и 0,01 моля соответствующего имида малеиновой кислоты добавили 20 *мл* сухого эфира. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 3—6 час., с образовавшихся осадков декантировали эфир. Осадки перекристаллизовывали, либо переосаждали из растворителей, указанных в таблице.

Взаимодействие с гидразингидратом. 0,45 *г* (0,015 моля) I и 0,5 *мл* гидразингидрата нагревали на водяной бане 4 часа. Получили 0,3 *г* (75%) гидразида III ($R=H$; $Ar=C_6H_5$) с т. пл. 240° (спирт). Найдено %: N 18,98. $C_{14}H_{16}N_4O_3$. Вычислено %: N 19,35. ИК спектр, $см^{-1}$: C=O 1650, NH 3180, 3320.

Аналогично с выходом 45,2% получили гидразид III ($R=CH_3$; $Ar=C_6H_5$), т. пл. 87—88° (вода). Найдено %: N 19,06. $C_{15}H_{18}N_4O_3$. Вычислено %: N 18,52. ИК спектр, $см^{-1}$: C=O, 1650—1680, N H, 3160, 3350.

С выходом 42,3% получили гидразид III ($R=C_6H_5$ $Ar=n$-$CH_3OC_6H_4$), т. пл. 102—103°. Найдено %: N 14,43. $C_{21}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: N 14,19.

С выходом 41% получили гидразид III ($R=CH_2C_6H_5$, $Ar=n$-$CH_3OC_6H_4$), т. пл. 109—111°. Найдено %; N 13,60. $C_{22}H_{24}N_4O_4$. Вычислено %: N 13,71.

Таблица

Производные Δ²-пирролинона-5 (II)

Ar	R	R′	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)	Анализ, % найдено C	найдено H	найдено N	вычислено C	вычислено H	вычислено N
C_6H_5	H	OC_2H_5	40.0	147 (спирт)	63,68	6,25	9,34	63,56	6,00	9,26
C_6H_5	CH_3	OC_2H_5	87.1	91 (водн. сп.)	64,17	6,01	9,17	64,54	6,37	8,85
C_6H_5	C_6H_5	OC_2H_5	64,0	74 (водн. сп.)	69,82	5,92	7,71	69,82	5,86	7,39
C_6H_5	$CH_2C_6H_5$	OC_2H_5	51.3	141 (спирт)	70,26	6,10	7,13	70,39	6,16	7,13
C_6H_5	CH_2CH_2CN	OC_2H_5	37.1	134 (спирт)	64,32	5,92	12,18	64,22	5,95	11,82
C_6H_5	H	CH_3	55.5	222 (абс. спирт)	65,92	5,84	8,84	66,28	5,92	10,28
C_6H_5	CH_3	CH_3	38,0	174 (спирт)	67,89	6,85	9,65	67,44	6,33	9,78
C_6H_5	C_6H_5	CH_3	84,2	170 (ацетон)	72,78	5,35	7,78	72,41	5,78	8,03
C_6H_5	$CH_2C_6H_5$	CH_3	59,1	110 (хлористый метилен—петролейный эфир)	72,83	5,70	8,16	72,92	6,12	7,72
n-$CH_3OC_6H_4$	H	OC_2H_5	76.5	132 (спирт)	61,38	6,08	8,10	61,44	6,06	8,42
n-$CH_3OC_6H_4$	CH_3	OC_2H_5	57,8	152 (спирт)	62,29	6,93	8,39	62,42	6,40	8,08
n-$CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	OC_2H_5	40.6	167 (спирт)	68,09	5,95	6,30	67,23	5,92	6,85
n-$CH_3OC_6H_4$	$CH_2C_6H_5$	OC_2H_5	67,5	141 (спирт)	68,19	6,35	6,15	68,23	6,20	6,62
n-$CH_3OC_6H_4$	CH_2CH_2CN	OC_2H_5	46,1	142 (спирт)	62,37	5,96	10,70	62,34	6,01	10,90
n-$CH_3OC_6H_4$	H	CH_3	49,8	125—127 (водн. сп.)	63,71	6,25	9,03	63,58	6,00	9,26
n-$CH_3OC_6H_4$	CH_3	CH_3	59,8	132 (водн. сп.)	64,75	6,24	8,50	64,52	6,37	8,75
n-$CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	CH_3	48.0	119 (водн. сп.)	69,74	5,43	7,33	69,84	5,86	7,40
n-$CH_3OC_6H_4$	$CH_2C_6H_5$	CH_3	56.1	125 (водн. сп.)	71,11	6,19	7,12	70,41	6,14	7,13

ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԻԱԿՑԻԱՆ ՄԱԼԵԻՆԱԹՔՎԻ N–ԱՐԻԼԻՄԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ և Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ացետաքացախաթթվի և ացետիլացետոնի ամինաածանցյալների փոխազդեցությունը մալեինաթթվի N-ֆենիլ- և N(պ-մեթօքսի-

ֆենիլ) իմիդների հետ բերում է տեղակալված Δ²-պիրոլինոն-5,4-քացախաթթուների արիլամիդներին։

REACTIONS OF PRIMARY AND SECONDARY ENAMINES WITH N-ARYLIMIDES OF MALEIC ACID

S. G. AGHBALIAN and K. K. LULUKIAN

It has been shown that by the interaction of aminoderivatives of acetylacetone and ethylacetoacethat with N-phenyl- and N-(*n*-methoxyphenyl)imides of maleic acid arylamides of substituted Δ²-pyrrolinon-5,4-acetic acids have been obtained.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсесян*, Арм. хим. ж., 22, 40 (1969);23 741, 918 (1970).
2. *J. H. Robson, E. Markus*, Chem. and Ind , 1970, 1022.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 542.91+542.924+547.491.8

СИНТЕЗ И СЕРНОКИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ γ-ХЛОРКРОТИЛ-БЕНЗИЛ(АЛКИЛ)ИЗОЦИАНУРАТОВ

Г. Т. ЕСАЯН, А. А. БАБАЯН, Г. А. ИСАЯН, Р. С. МКРТЧЯН и С. Р. АПИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Кироваканский химический комбинат им. А. Мясникяна

Поступило 30 VII 1973

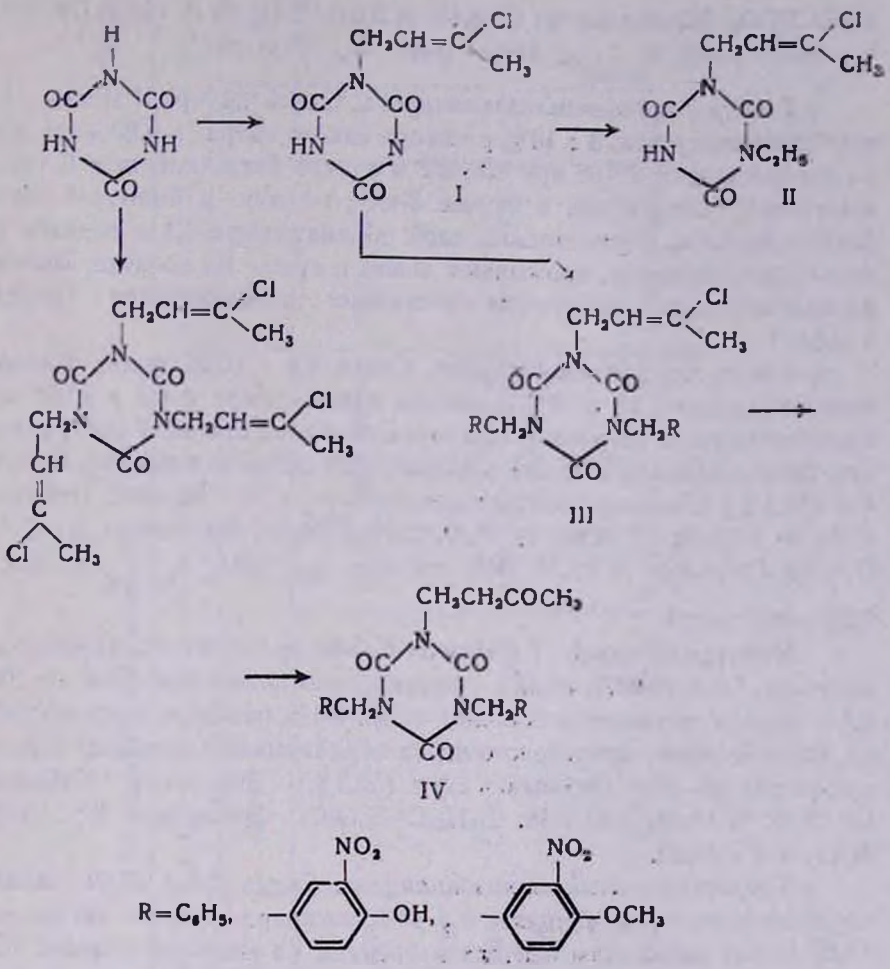
Синтезирован ряд γ-хлоркротилдибензил(этил)изоциануратов и изучена их реакция с серной кислотой.
Табл. 2, библ. ссылок 4.

В продолжение исследований по синтезу изоциануратов [1,2] в настоящей статье описываются синтез и сернокислотный гидролиз γ-хлоркротилдибензил(замещенный бензил)- и γ-хлоркротилэтилизоциануратов.

Исходный γ-хлоркротилизоцианурат получен взаимодействием циануровой кислоты с 1,3-дихлорбутеном-2 в водно-щелочной среде [2]. Попытка применить мольное соотношение компонентов 1:1 аналогично синтезу β-оксиэтилизоцианурата [3] оказалась безуспешной. Наилучший выход γ-хлоркротилизоцианурата (23%) был получен при соотношении компонентов 1:4.

Взаимодействие γ-хлоркротилизоцианурата с бензилхлоридами в водно-щелочной среде привело к образованию γ-хлоркротилдибензилизоциануратов, а в случае этилбромида—к моноэтилпроизводному. Строение последнего подтверждено образованием медноаммиачной комплексной стоящей статье описываются синтез и сернокислотный гидролиз γ-хлоркротилэтилбензилизоцианурата в водно-щелочной среде.

Сернокислотным гидролизом γ-хлоркротилдибензилизоциануратов получены соответствующие кетоны. В случае γ-хлоркротилэтилизоцианурата выделить продукт сернокислотного гидролиза нам не удалось.



Экспериментальная часть

Индивидуальность синтезированных соединений проверена ТСХ на пластинках «силуфол UV-254»; проявитель—пары йода.

γ-Хлоркротилизоцианурат. К перемешиваемой при 80—85° смеси 12,9 *г* (0,1 моля) циануровой кислоты и 16 *г* 10% раствора едкого натра прибавляют в течение 10—15 мин. 50 *г* (0,4 моля) 1,3-дихлорбутена-2. Нагревание и перемешивание продолжают еще 2 часа. Осадок *трис-(γ*-хлоркротил)изоцианурата отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход 21,1 *г* (57%), т. пл. 56—57° (из этанола) [2], после многократных перекристаллизаций из этанола и петролейного эфира т. пл. 78—80°. Щелочной слой подкисляют соляной кислотой, осадок отфильтровывают, обрабатывают теплым этанолом и фильтруют. После удаления основной части растворителя из фильтрата выпадает 5 *г* (23%) γ-хлоркротилизоцианурата, т. пл. 209—210°. Найдено %: C 38,40; H 3,69; Cl 16,60; N. 19,27.

$C_7H_8ClN_3O_3$. Вычислено %: C 38,62; H 3,67; Cl 16,30; N 19,31. ИК спектр: ν_{NH} 3483—3418, $\nu_{>C=C<^{Cl}}$ 1670—1660, ν_{CO} 1700 *см*$^{-1}$.

γ-Хлоркротилдибензилизоцианураты. Смесь 2,2 *г* (0,01 моля) γ-хлоркротилизоцианурата, 8 *г* 10% раствора едкого натра и 0,02 моля хлорида перемешивают 1 час при 80—85° в случае бензилхлорида, 6 час. при комнатной температуре, в случае 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов. Органический слой обрабатывают 0,1 *н* водным раствором диметиламина, промывают водой и сушат на воздухе. Выходы и физико-химические константы смешанных изоциануратов приведены в табл. 1.

γ-Хлоркротилэтилизоцианурат. Смесь 4,3 *г* (0,02 моля) γ-хлоркротилизоцианурата, 16 *г* 10% раствора едкого натра и 4,3 *г* (0,04 моля) бромистого этила нагревают при перемешивании при 40° 7 час. Реакционную смесь отфильтровывают и подкисляют соляной кислотой. Получают 4 *г* (75,5%) γ-хлоркротилэтилизоцианурата, т. пл. 88—90°. Найдено %: C 44,04; H 4,88; Cl 14,06; N 17,07. $C_9H_{12}ClN_3O_3$. Вычислено %: C 44,00; H 4,92; Cl 14,42; N 17,10. ИК спектр: ν_{CO} 1700; $\nu_{>C=C<^{Cl}}$ 1650; ν_{NH} 3640—3530 *см*$^{-1}$.

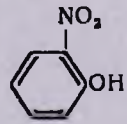
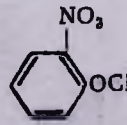
Медноаммиачный 1,1′-диэтил-5,5′-ди-(γ-хлоркротил)цианурат. К раствору 1,8 *г* (0,0075 моля) γ-хлоркротилэтилизоцианурата в 100 *мл* 0,5 *н* водного аммиака добавляют 11 *мл* 5,4% раствора сернокислой меди. Осадок светло-фиолетового цвета обрабатывают кипящим спиртом и сушат при 65—70°. Получают 2,3 *г* (52,3%) комплекса. Найдено %: Cl 12,13; N 19,68; Cu 11,02. $C_{18}H_{28}Cl_2N_8O_6C_4$. Вычислено %: Cl 12,07; N 19,18; Cu 10,89.

γ-Хлоркротилэтилбензилизоцианурат. Смесь 2,4 *г* (0,01 моля) γ-хлоркротилэтилизоцианурата, 8 *г* 10% раствора едкого натра и 2,5 *г* (0,02 моля) хлористого бензила нагревают на кипящей водяной бане 2 часа. Смолистый осадок очищают обработкой 0,5 *н* водным раствором диметиламина. Получают 2,4 *г* (72,7%) γ-хлоркротилэтилбензилизоцианурата, т. пл. 76—77° (из этанола). Найдено %: C 57,64; H 5,62; Cl 10,25; N 12,64. $C_{16}H_{18}ClN_3O_3$. Вычислено %: C 57,22; H 5,40; Cl 10,55; N 12,51. ИК спектр: ν_{CO} 1700; $\nu_{аром}$ 1600, 778—780; $\nu_{>C=C<^{Cl}}$ 1660 *см*$^{-1}$. ТСХ в системе хлороформ—серный эфир (20 : 1), R_f=0,66.

Сернокислотный гидролиз γ-хлоркротилдибензил(этил)изоциануратов. Смесь 2 *г* хлоркротильного производного и 5 *мл* конц. серной кислоты оставляют при комнатной температуре 3—4 дня. Затем к реакционной смеси прибавляют лед, нейтрализуют поташом и экстрагируют бензолом. Оставшуюся после удаления бензола полужидкую массу очищают промыванием горячей водой. Выходы и физико-химические константы полученных кетонов приведены в табл. 2.

Таблица 1

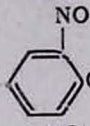
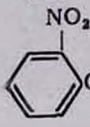
γ-Хлоркротилизоцианураты (III)

R	Выход, %	Т. пл., °С	R_f^*	ИКС		Анализ, %: найдено				вычислено			
				$см^{-1}$	группа	C	H	Cl	N	C	H	Cl	N
	74,6	92—93	0,66	1700 1650	CO C=C(Cl)	63,42	5,14	8,98	10,25	63,41	5,02	8,91	10,56
	67,3	120	0,70	1675 1650 3468	CO C=C(Cl) OH	48,59	3,20	6,56	13,20	48,52	3,46	6,82	13,47
	45,5	110	0,45	1695 1650	CO C=C(Cl)	50,23	4,24	6,44	12,90	50,43	4,05	6,47	12,78

* ТСХ — в хлороформе.

Таблица 2

(Бутанон-3-ил)дибензилизоцианураты (IV)

R	Выход, %	Т. пл., °С	R_f**	ИКС		Анализ, % найдено			Анализ, % вычислено			Т. пл. семикарбазона, °С
				$см^{-1}$	группа	C	H	N	C	H	N	
	33,3	*	—	—	—	66,24	5,20	11,01	66,50	5,54	11,08	—***
	75,0	120—122	0.67	1690 3452	CO OH	50,60	3,64	14,10	50,31	3,78	13,97	135
	16,7	137—140	0,62	—	—	52,10	4,66	13,53	52,18	4,37	13,23	51—53

* Вязкая жидкость, перегоняется с разложением, очищается теплым петролейным эфиром.

** ТСХ — в хлороформе.

*** Полужидкая масса, очистить не удалось.

γ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼԴԻԲԵՆԶԻԼ(ԱԼԿԻԼ)ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԾԾՄԲԱԹՓՎԱՅԻՆ ՀԻԴՐՈԼԻԶԸ

Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ, Ա. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Ա. ԻՍԱՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Ս. Ռ. ԱՓԻՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ցիանուրաթթուն 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի հետ ջրային հիմքի ներկայությամբ առաջացնում է մոնո- և տրիս-γ-քլոր-կրոտիլիզոցիանուրատ։ Մոնո-γ-քլորկրոտիլիզոցիանուրատի փոխազդեցությամբ բենզիլ և 3-նիտրո-4-օքսի, 3-նիտրո-4-մեթօքսի խմբերով տեղակալված բենզիլքլորիդների և էթիլբրոմիդի հետ ջրային հիմքի ներկայությամբ սինթեզված են դիբենզիլ-, դի(3-նիտրո-4-օքսիբենզիլ)-, դի(3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլ)- և էթիլ-γ-քլորկրոտիլիզոցիանուրատներ։ Վերջինիս կառուցվածքը հաստատված է քիմիական փոխարկումներով։

Ուսումնասիրված է նաև սինթեզված դիբենզիլ- և էթիլ -γ-քլորկրոտիլիզոցիանուրատների ծծմբաթթվային հիդրոլիզը, որը բերել է համապատասխան կետոնների առաջացման։

SYNTHESIS AND HYDROLYSIS γ-CHLORCROTHYLDIBENZYL-(ALKYL)ISOCIANURATES

H. T. YESSAYAN, A. H. BABAYAN, G. A. ISSAYAN, R. S. MKRTCHIAN and S. R. APINIAN

The synthesis of dibenzyl-, di(3-nitro-4-oxybenzyl)-, di(3-nitro-4-methoxybenzyl)- and ethyl-γ-chlorcrothyl isocianurates have been described. The compounds are obtained by the action of mono-γ-chlorcrothylisocianurate on benzylchlorides and ethyl bromide in aqueous sodium hydroxide solutions. Hydrolysis produces the corresponding keto-compounds.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян,* Арм. хим. ж., 24, 932 (1971).
2. *Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, Г. А. Исаян,* Авт. свид. СССР, 381 668 (1973); Бюлл. изобр. 1973, 22, стр. 69.
3. Spencer Chemical Co, Англ. пат., 961624 (1964).
4. *A. Benrath,* Z. anorg. Chem., 151, 31 (1926); *J. L. Pomot, E. Luzarreta, R. Becaime,* Англ. пат., 907800 (1962); [C. A., 58, 3841 (1963)].

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.315.2'261'113:66.097.3:66.095.262.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРИЗОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

С. В. САЯДЯН, Д. В. МЕЛИКЯН, К. Н. НАЗАР и И. С. БОШНЯКОВ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 8 VIII 1973

Ранее нами было показано [1], что полимеризация хлоропрена под влиянием комплексного катализатора $Al(C_2H_5)_3$-$TiCl_4$ протекает по радикальному механизму. На свободнорадикальный механизм полимеризации в присутствии комплексных катализаторов указывается и в работе [2]. Имеющиеся в литературе данные о хлоризопрене относятся к его полимеризации в эмульсии в присутствии радикальных инициаторов [3].

В настоящей работе изучалась полимеризация хлоризопрена в *н*-гептане, бензоле и толуоле в присутствии каталитической системы $Al(C_2H_5)_3$-$TiCl_4$. Полимеризация проводилась в токе сухого, очищенного от кислорода, азота.

Из табл. 1 видно, что увеличение концентрации $Al(C_2H_5)_3$ или $TiCl_4$ приводит к возрастанию скорости полимеризации. Полимеры, полученные в *н*-гептане, не растворимы в бензоле, хлорбензоле, CCl_4. По-видимому, в этом случае образуется полимер структуры 1,2-звеньев. Такие полимеры легко структурируются и переходят в нерастворимое состояние. Добавление регулятора свободнорадикальной полимеризации, *н*-додецилмеркаптана, в количестве 0,1 мол. % привело к получению растворимого полимера (табл. 2). В табл. 2 приведены данные по влиянию ингибиторов радикальных процессов на полимеризацию хлоропрена. НДФА и НДМА резко уменьшают скорость полимеризации в *н*-гептане и бензоле.

На основании приведенных результатов можно сделать предположение о свободнорадикальном механизме полимеризации хлоризопрена в *н*-гептане, бензоле и толуоле под влиянием $Al(C_2H_5)_3$-$TiCl_4$. Это предположение подтверждается данными ИК спектров и физико-механических испытаний вулканизованных образцов полимеров, полученных в бензоле под влиянием каталитической системы $Al(C_2H_5)_3$-$TiCl_4$ и в эмульсии в присутствии персульфата калия в качестве радикального ини-

циатора. Спектры полимеров (снятые на ИКС-14А), полученных в растворе и эмульсии, идентичны.

Таблица 1

Полимеризация хлоропрена под влиянием $Al(C_2H_5)_3$—$TiCl_4$. Концентрация мономера = 1,86 *моль/л*, время полимеризации 4 часа, $t = 40°$

Растворитель	$TiCl_4 \cdot 10^2$, *моль/л*	$Al(C_2H_5)_3 \cdot 10^2$, *моль/л*	Выход полимера, %	Растворитель полимера
н-Гептан	0,9	0,75	7	не растворим
	1,8	0,75	16	»
	1,8	1,50	22	»
	1,8	3,0	65	»
	3,6	6,0	98	»
Бензол	0,9	0,75	~3	растворим
	1,8	0,75	6	»
	1,8	1,50	13	»
	1,8	3,0	20	»
	3,6	6,0	36	»
Толуол	0,9	0,75	следы	растворим
	1,8	1,50	12	»
	1,8	3,0	15	»
	3,6	6,0	20	»

Таблица 2

Влияние добавок *н*-додецилмеркаптана (ДДМ), N-нитрозодифениламина (НДМА) на полимеризацию хлоризопрена в растворе. $[TiCl_4] = 1{,}8 \cdot 10^{-2}$, $[Al(C_2H_5)_3] = 3{,}0 \cdot 10^{-1}$ *моль/л*, концентрация мономера = 1,86 *моль/л*, концентрация добавок = 0,1 мол. %, время полимеризации 4 часа, $t = 40°$

Растворитель	Добавка	Выход полимера, %	Растворитель полимера
н-Гептан	без	65	не растворим
	ДДМ	50	растворим
	НДФА	следы	—
	НДМА	»	—
Бензол	без	20	растворим
	НДФА	следы	—
	НДМА	следы	—

Данные физико-механических испытаний вулканизатов ненаполненных смесей, изготовленных из этих полимеров, также показывают идентичность их свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. С. Бошняков, К. Н. Назар, С. В. Саядян,* Арм. хим. ж., 26, 696 (1973).
2. *N. Yanazaki, S. Kambara,* J. Polymer. Sci., C22, 75 (1968).
3. *И. Г. Ставицкий,* Сб. статей «Синтез и полимеризация изопрена, хлоропрена и др.», Главкаучук, М., 1938, стр. 38.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 547.362+543.422

О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В АЦЕТИЛЕНОВЫХ ОКСИЭФИРАХ

А. В. МУШЕГЯН, Р. К. АЛИЕВ и Р. С. ВАРТАНЯН

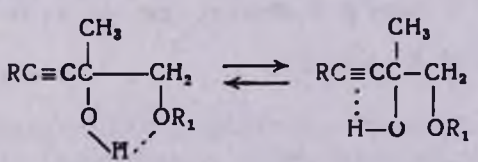
Ереванский государственный университет,
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 III 1974

В реакциях ацетиленовых и винилацетиленовых карбинолов, полученных конденсацией терминальных ацетиленовых соединений с эфирами оксиацетона [1,2] были замечены некоторые аномалии по сравнению с реакциями аналогичных соединений, не содержащих эфирной группировки. Это явление можно было бы объяснить наличием внутримолекулярной водородной связи (ВВС) между водородным атомом гидроксильной группы и эфирным кислородом.

Ранее было показано, что в α-ацетиленовых карбинолах наблюдается ВВС типа π-комплекса, обусловленная взаимодействием водородного атома гидроксильной группы с π-электронами тройной связи. В случае метилхлорметилвинилэтинилкарбинола было установлено наличие ВВС не только за счет ацетиленовой связи, но и за счет электроотрицательного атома хлора [3]. Нами показано, что применяя температурную зависимость соотношения интенсивностей дублета валентных колебаний гидроксильной группы, возможно рассчитать энергию конформационного перехода между двумя стабилизированными формами.

На энергию ВВС изученных спиртов могли оказывать влияние заместители как при эфирном атоме кислорода, так и при тройной связи. Поэтому были рассмотрены два ряда соединений: первый—с постоянным заместителем при эфирном атоме кислорода и различными заместителями при тройной связи, второй—с сохранением заместителя при тройной связи и изменением эфирного заместителя (табл.).



Таблица

Энергия ВВС оксиэфиров

R	R_1	*H*, *ккал/моль*
H	CH_3	2,3
$H_2C=CH$	CH_3	2,4
$H_2C=C(CH_3)$	CH_3	1,8
	CH_3	2,5
$H_2C=C(CH_3)$	C_2H_5	2,5
$H_2C=C(CH_3)$	*изо*-C_3H_7	2,1
$H_2C=C(CH_3)$	$C_6H_5CH_2$	3,2
$H_2C=C(CH_3)$	$H_2C=CH-CH_2$	2,1
$H_2C=C(CH_3)$	*n*-$CH_3C_6H_4$	3,0

Частоты дублетов валентного колебания гидроксильной группы получались одинаковыми для всех соединений. Высокочастотное поглощение было равно 3595*см*$^{-1}$, низкочастотное—3575 *см*$^{-1}$. Сумма интенсивностей полос поглощения дублета при изменении температуры оставалась постоянной, что позволяло работать по описанной методике [3]. Работа в аррениусовских координатах графическим методом не исключает субъективных ошибок при проведении линии для расчета угла наклона, поэтому угол наклона был вычислен с помощью среднеарифметических величин. Работа выполнена на приборе ИКС-14 с помощью термостатированной кюветы. Температура определялась с точностью до ±2° в интервале 20—65°. Толщина кюветы 4 *мм*. Концентрация растворов в CCl_4 0,02 *моль/л* (при такой концентрации не наблюдалось полос, которые могли бы быть приписаны межмолекулярно ассоциированной гидроксильной группе).

Таким образом, полученные значения энергии ВВС изученных карбинолов, очевидно, в определенной мере объясняют неспособность наших систем к участию в некоторых типичных реакциях ацетиленовых карбинолов за счет гидроксильной группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. С. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, В. Ф. Кучеров*, Арм. хим. ж., 27, 117 (1974).
2. *Р. С. Вартанян, Н. В. Казарян, В. Ф. Кучеров*, Арм. хим. ж., 27, 295 (1974).
3. *А. В. Мушегян, Р. С. Алиев, С. В. Мирзоян*, Арм. хим. ж., 26, 437 (1973).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 542.953+547.314.188+665.666.24

КАТАЛИЗИРУЕМАЯ *бис*-АРЕНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ КОБАЛЬТА КОНДЕНСАЦИЯ 1-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ж. Г. ГЕГЕЛЯН и А. А. ГАЛЕЧЯН

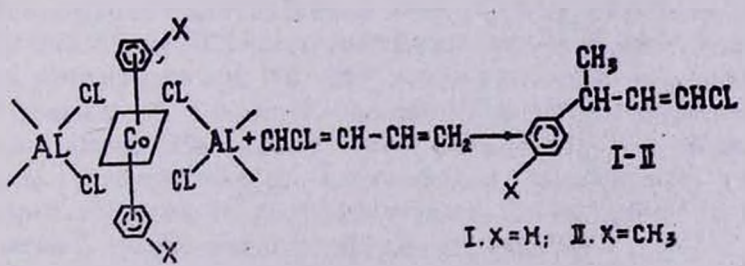
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 26 VI 1974

Ранее было показано [1], что под влиянием *бис*-ареновых комплексов кобальта типа $Co(AlCl_4)_2 \cdot C_6H_5X$ происходит конденсация хлоропрена и 2,3-дихлорбутадиена с ароматическим компонентом каталитической системы.

При взаимодействии 1-хлор-1,3-бутадиена с бензольным и толуольным раствором *бис*-аренового комплекса нами выделены продукты конденсации с 48 и 52% выходами, соответственно. На хроматограмме продукты конденсации выходят двумя близко расположенными пиками в обоих случаях в процентных соотношениях 75:25.

В спектре ЯМР продуктов конденсации наблюдается дублет метильной группы $CH_3-\underset{|}{CH}$ (1,3 м. д.), мультиплет метинового протона $-\underset{|}{CH}-C_6H_5$ (—4 м. д.), квартет группы —CH=CH—(5,8 м. д), на который, по всей вероятности, накладывается сигнал от геометрического изомера той же группы и интенсивный сигнал от протонов бензольного кольца (7,2 м. д). Эти данные свидетельствуют о том, что в процессе имеет место 4,3-присоединение ароматического углеводорода к 1-хлор-1,3-бутадиену с образованием 1-хлор-3-арил-1-бутенов.



I. X=H; II. X=CH₃

На основании данных ИКС и получением терефталевой кислоты при окислении продукта конденсации 1-хлор-1,3-бутадиена с толуолом установлено, что алкилирование толуола происходит исключительно в *пара*-положение.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ полученных продуктов производился на хроматографе ЛХМ-8МД, детектор-катарометр, стальные колонки с ПДЭГС-10% по весу хроматона-Н, газ-носитель—гелий, $l=2$ *м*, $p=3$ *атм.*, $t_{кол}=180$—200°.

Конденсация 1-хлор-1,3-бутадиена с бензолом и толуолом. Раствор *бис*-аренового комплекса готовили из 0,26 *г* б/в $CoCl_2$ и 1,1 *г* $AlCl_3$ в 100 *мл* бензола (толуола) [2].

К гомогенному раствору катализатора прикапывали 0,2 моля 1-хлор-1,3-бутадиена, стабилизированного гидрохиноном. Температура самопроизвольно повышалась до 50—60°. По снижении температуры до комнатной отгонялся растворитель и фракционировались продукты реакции. Все операции производились в атмосфере азота.

1-Хлор-3-фенил-1-бутен. Из 100 *мл бис*-аренового комплекса и 17,7 *г* (0,2 моля) 1-хлор-1,3-бутадиена получено 16 *г* (48%) 1-хлор-3-фенил-1-бутена; т. кип. 76—77°/5 *мм;* n_D^{20} 1,5300, d_4^{20} 1,0445, MR_D 49,17, выч. 49,22. Найдено %: C 72,54; H 6,63; Cl 21,33. $C_{10}H_{11}Cl$. Вычислено %: C 72,07; H 6,60; Cl 21,33. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1630, 1802, 1880, 1950.

1-Хлор-3-п-толил-1-бутен. Из 100 *мл бис*-аренового комплекса и 17,7 *г* (0,2 моля) 1-хлор-1,3-бутадиена получено 18,8 *г* (52%) 1-хлор-3-*п*-толил-1-бутена, т. кип. 93—94°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5285, d_4^{20} 1,0418, MR_D 53,37, выч. 53,79. Найдено %: C 73,03; H 7,29; Cl 19,66. $C_{11}H_{13}Cl$. Вычислено %: C 73,13; H 7,20; Cl 19,06. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1885, 1780. Окислением 1-хлор-3-*п*-толил-1-бутена по [3] выделена терефталевая кислота, сублимирующаяся при 300°.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. А. Чухаджян, Ж. Г. Гегелян, Э. Л. Саркисян, Г. Т. Мартиросян*, Арм. хим. ж., 26, 4121 (1973).
2. *J. C. Balas, H. E. Dela Mare, D. O. Schissler*, J. Polimer Sci., A3, 2243 (1965) *E. O. Fischer, H. H. Linder*, J. Organometal chem., 1, 307 (1964).
3. Препарат. орг. химия. Изд. «Химия», М., 1959, стр. 675.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

УДК 547.751

1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-ДЕКАГИДРОИЗОИНДОЛО(1,2-а)-ИНДОЛО(2,3-с)АЗЕПИН и ЕГО 7-МЕТИЛПРОИЗВОДНОЕ

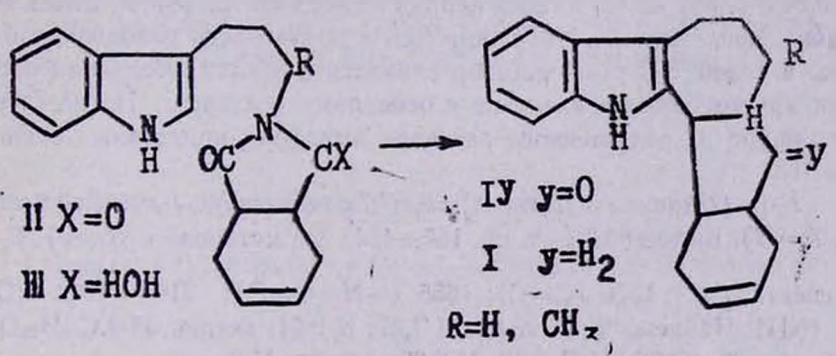
С. А. ПОГОСЯН, А. Г. ТЕРЗЯН, С. Р. ОВАКИМЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 5 V 1974

Синтезированы 1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-декагидроизоиндоло(1,2-а)индоло(2,2-с)азепин и его 7-метилпроизводное.
Библ. ссылок 1.

Ранее был описан синтез [1] пентациклического основания 2(3)-хлордекагидроизоиндоло(1,2-а)индоло(2,3-с)азепина. В настоящем сообщении описывается синтез по той же схеме еще двух оснований этого ряда I.



Конденсация гомотриптамина и его α-метилпроизводного с ангидридом Δ^4-циклогексен-1,2-*цис*-дикарбоновой кислоты проводилась сплавлением компонентов при 180—200° в токе азота. Частичное восстановление N-замещенных имидов II в оксиимидины III производилось алюмогидридом лития. Циклизация оксиимидинов III в пентациклические лактамы IV осуществлялась кипячением их подкисленных этанольных растворов. Лактамы IV восстанавливались в основания I алюмогидридом лития в эфирно-тетрагидрофурановом растворе.

Оба основания I с реактивом Эрлиха не дают окрашивания, что подтверждает образование азепинового кольца С.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе «UR-20». ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности, хлороформ—ацетон (8,5:1,5), проявитель—пары йода.

Имиды Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II). Смесь 0,1 моля исходного амина и 16,7 *г* (0,11 моля) ангидрида Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты нагревалась 3 часа в токе азота при180—200°. Охлажденная густая масса темно-коричневого цвета растворялась в эфире. Обычной обработкой получались II. N-[γ-(Индолил-3′)пропил]-имид Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II, R=H), выход 84,4%, т. пл. 111—112° (из метанола с углем), R_f 0,64. ИК спектр (вазелиновое масло), *см*$^{-1}$: 1580 (C=C); 1700, 1780 (O=C—N—C=O); 3420 (NH). Найдено %: C 73,90; H 6,30; N 8,85. $C_{19}H_{20}O_2N_2$. Вычислено %: C 74,26; H 6,20; N 9,09.

N-[α-Метил-γ-(индолил-3′)пропил]имид Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II, R=CH_3). Выход 84%, т. пл. 106—108° (из эфира). R_f 0,65. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1625 (C=C), 1700; 1775 (O=C—N—C=O), 3390 (NH). Найдено %: C 74,21; H 6,66; N 9,05. $C_{20}H_{22}O_2N_2$. Вычислено %: C 74,53; H 6,63; N 8,69.

Оксифталимидины III. К раствору 0,015 моля имида II, растворенного в сухом эфире, при равномерном кипении по каплям прибавлялся раствор 0,24 *г* (0,007 моля) алюмогидрида лития в 50 *мл* эфира. Смесь кипятилась 1 час, после чего охлаждалась и разлагалась разбавленной щелочью и водой. Эфирный раствор сливался с осадка, последний промывался эфиром, присоединенным к основному раствору. После отгонки части эфира из высушенного раствора выпадали кристаллы оксиимидина III.

N-[γ-(Индолил-3′)пропил]-3a,4,7,7a-тетрагидро-1-оксифталимидин (III, R=H). Выход 86,2%, т. пл. 159—161° (из метанола с углем). R_f 0,2. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1570 (C=C); 1655 (—$\overset{|}{N}$—C=O); 3160—3200 (OH); 3420 (NH). Найдено %: C 73,84; H 7,37; N 9,01; активн. H-2.$C_{19}H_{22}O_2N_2$. Вычислено %: C 73,54; H 7,09; N 9,03; активн. H-2.

N-[α-Метил-γ-(индолил-3′)пропил]-3a,4,7,7a-тетрагидро-1-оксифталимидин (III, R=CH_3). Выход 93%; т. пл. 149—150° (из метанола). R_f 0,24. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1590 (C=C); 1660 (—$\overset{|}{N}$—C=O); 3190—3210 (OH); 3420 (NH). Найдено %: C 74,26; H 7,90; N 8,50; активн. H-2. $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Вычислено %: C 74,04; H 7,41; N 8,64; активн. H-2.

Лактамы IV. Раствор 0,01 моля оксиимидина III и 1 *мл* соляной кислоты в 160 *мл* этанола кипятился 24 часа. После отгонки части этанола и охлаждения раствора выпадали светло-розовые кристаллы, которые отфильтровывались и перекристаллизовывались из метанола (с углем).

5-Оксо-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-декагидроизоиндоло(1,2-a)индоло(2,3-c)азепин (IV, R=H). Выход 68,7%; игольчатые, бесцветные кристаллы, т. пл. 263—264°. R_f 0,65. ИК спектр (в вазелиновом масле), *см*$^{-1}$. 1640

(C=C), 1675 (—N—C=O); 3280 (NH). Найдено %: C 79,00; H 7,12; N 9,10. $C_{19}H_{20}ON_2$. Вычислено %: C 78,82; H 6,84; N 9,58.

5-Оксо-7-метил-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-декагидроизоиндоло(1,2-a)индоло(2,3-c)азепин (IV, R=CH₃). Выход 75,0%; т. пл. 253—254°. R_f 0,85. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1585 (C=C); 1680 (—N—C=O); 3290 (NH). Найдено %: C 77,90; H 7,26; N 9,48. $C_{20}H_{22}ON_2$. Вычислено %: C 78,43; H 7,18; N 9,15.

Основания I. К раствору 0,1 моля алюмогидрида лития в 200 *мл* эфира при перемешивании прикапывался раствор 0,012 моля пентациклического лактама IV в 150 *мл* сухого тетрагидрофурана. Кипячение смеси продолжалось 18 час. Получаемое обычной обработкой вещество светло-желтого цвета сушилось в вакууме над едким кали.

1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-Декагидроизоиндоло(1,2-a)индоло(2,3-c)азепин (I, R=H). Выход 81,5%, аморф. R_f 0,71. ИК спектр (в хлороформе), *см*$^{-1}$: 1635 (C=C); 3480 (NH). Найдено %: C 82,21; H 8,30; N 10,07. $C_{19}H_{22}N_2$. Вычислено %: C 81,97; H 7,34; N 10,07. Цитрат, т. пл. 136—140° (с разл.). Найдено %: C 63,82; H 6,34; N 6,11. $C_{25}H_{30}N_2O_7$. Вычислено %: C 63,82; H 6,42; N 5,95.

7-Метил-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-декагидроизоиндоло(1,2-a)индоло(2,3-c)азепин (I, R=CH₃). Выход 87,5%, аморф. R_f 0,80. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1630 (C=C); 3480 (NH). Найдено %: C 82,21; H 8,40; N 10,27. $C_{20}H_{24}N_2$. Вычислено %: C 82,14; H 8,27; N 9,58. Цитрат, т. пл. 123° (с разл.). Найдено %: C 64,41; H 6,87; N 6,04. $C_{26}H_{32}N_2O_7$. Вычислено %: C 64,44; H 6,65; N 5,78.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. А. Погосян, А. Г. Терзян, О. И. Бакунц, Г. Т. Татевосян*, Арм. хим. ж., 24, 153 (1973).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 4, 1975

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.3142:546.98=546.92

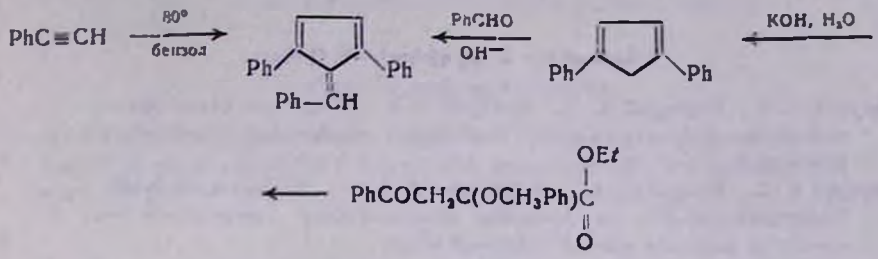
ПРЕВРАЩЕНИЕ АЦЕТИЛЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТИОННЫХ *бис*-АРЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Недавно было описано получение катионных ареновых комплексов палладия. При взаимодействии $PdCl_2$ с $AlCl_3$ в бензоле по методу Фишера образуются два биядерных сэндвич бензол-металл комплекса $PdAl_3Cl_7C_6H_6/_2$ (а) и $PdAlCl_4C_6H_6/_2$ (б) [1].

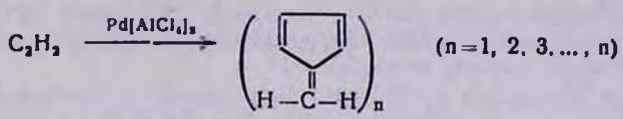
Эти комплексы применены нами для превращений ацетиленовых соединений. Оказалось, что бензольный раствор комплекса (а) полимеризует фенилацетилен в желтый, описанный ранее полифенилацетилен [2] (выход 60%); наряду с ним образуется и темно-бордовое кристаллическое вещество (выход 10%). При переходе к комплексу (б) в аналогичных условиях выход полифенилацетилена уменьшается (30%) и основным продуктом реакции становится темно-бордовое маслянистое вещество. Его бензольный раствор хроматографировали на γ-Al_2O_3 и экстрагировали гексаном: получается темно-бордовый кристаллический продукт с температурой плавления 82°. Молекулярный вес продукта, определенный масс-спектроскопически, составляет 306 и соответствует тримеру фенилацетилена. Однако ни одному из трифенилбензолов, получаемых тримеризацией фенилацетилена, ни по химическим, ни по физическим свойствам полученный продукт не соответствовал. Подробное исследование строения продукта показало, что он является циклическим изомером тримера фенилацетилена—трифенилфульвеном.

В УФ спектре наблюдаются максимумы при 2500 и 3200—3300 Å, характерные для циклопентадиенового кольца, сопряженного с бензилиденовой группировкой, т. е. фульвена, содержащего фенильную группу в положении 6 [3].

Положение остальных фенильных групп нам не удалось установить методом ЯМР, т. к. спектры дают широкий сигнал при 7,5 *ppm* в результате наложения сигналов протонов фенильных групп и циклопентадиенового кольца. Измерения с помощью ЯМР^{13}С (Н-90, Брукер физик, 25000 накоплений) также не дали удовлетворительных результатов. Положение фенильных групп и строение полученного нами продукта, как 1,4,6-трифенилфульвена, было доказано встречным синтезом [4].



Ацетилен при взаимодействии с бензольным раствором (б) при 20° образует темно-красную вязкую массу, растворимую в бензоле. На воздухе, и даже в атмосфере азота, полученная масса быстро чернеет и переходит в труднорастворимый черный полимер.



В УФ спектре темно-бордового продукта обнаруживается максимум при 265 *нм*, характерный для фульвенов [5].

По-видимому, в случае ацетилена образуется фульвен, который постепенно уплотняется, образуя полимеры фульвена.

Винилацетилен под влиянием (а) и (б) полимеризуется в нерастворимый порошок желтого цвета.

ЛИТЕРАТУРА

1. *G. Allegra, G. Tettamanti Casgrande, A. Immirzi, L. Porri, G. Vitulli*, J. Am. Chem. Soc., 28, 289 (1970).
2. *А. А. Берлин, М. И. Черкашин*, Высокомол. соед., 6, 1773 (1964).
3. *I. H. Day*, Chem. Rev., 53, 167 (1953).
4. *Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. М. Тонян, В. А. Матосян*, ЖОрХ., 10, 9 (1974).
5. *R. Hollenstein und W. von Philipsborn, R. Vogeli, M. Neuenschwander*, Helv. Chim. Acta, 56, 847 (1973).

Г. А. ЧУХАДЖЯН,
Ж. И. АБРАМЯН,
Г. М. ТОНЯН,
Н. А. БАЛЮШИНА

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 30 VII 1974

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Էջ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Հակոբյան Ռ. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ., Օհանյան Ի. Մ. — *Կալիումի պերսուլֆատ—տրիէթանոլամին համակարգով հարուցված ակրիլամիդի պոլիմերացման կինետիկան* . . . 263

Սայադյան Ա. Հ., Բեռլին Ալ. Ալ., Արխանգելսկի Վ. Վ., Ենիկոլոպյան Ն. Ս. — *Պոլիէթիլենօքսիդի և պոլիկապրոնի դեստրուկցիայի արագության հաստատունի կախումը շղթայի երկարությունից* . . . 269

Բաղդասարյան Ռ. Վ. — *Ունդեցիլմերկապտանի շղթայի գործակցի որոշումը տարբեր ջերմաստիճանների դեպքում՝ քլորոպրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ* . . . 276

Օրգանական քիմիա

Մոռլյան Ն. Մ., Բագրատունի Ժ. Լ., Բաղանյան Շ. Հ. — *Չհագեցած միացությունների ռեակցիաները։* XXIII. *Դիալկօքսիկարբենների միացման ռեակցիան ալկիններին և նրանց ածանցյալներին* . . . 281

Դարբինյան Է. Գ., Էլիազյան Մ. Ա., Մացոյան Ս. Գ. — *Ազոլների ածանցյալների և նրանց հիման վրա պոլիմերների սինթեզ։* XIV. *Սինթեզներ 3-(β-օքսի-β-մեթիլպրոպիլ)պիրազոլի հիման վրա* . . . 287

Նորավյան Ա. Ս., Կուռոյան Ռ. Ա., Սարգսյան Է. Ս., Վարդանյան Ս. Հ. — *2,2-Դիմեթիլ-4-ֆորմիլ-4-β-ցիանէթիլտետրահիդրոպիրանի սինթեզ և նրա քիմիական փոխարկումները* . . . 292

Թոսունյան Հ. Հ., Բաղդասարյան Մ. Ռ., Վարդանյան Ս. Հ. — *1,2,5-Տրիմեթիլ-4-ամինա-4-ամինամեթիլպիպերիդինների սինթեզ ու կոնֆորմացիոն ուսումնասիրություն* . . . 297

Վարդանյան Ռ. Ս., Ժամագործյան Վ. Ն., Կուչերով Վ. Ֆ. — *Մի քանի հագեցած հետերոցիկլիկ 4-կետոնների սինթեզ* . . . 301

Դովլաթյան Վ. Վ., Աղաջանյան Լ. Հ., Էլիազյան Կ. Ա. — *2-β-Ացիլ(կարբամոիլ)-օքսիէթիլօքսի(էթիլթիո)-4,6-բիս-ալկիլ(դիալկիլ)ամինո-սիմ-տրիազիններ* . . . 306

Դովլաթյան Վ. Վ., Միրզոյան Ռ. Ս. — *2,2-Դիօքսո-4-քլոր-1,2,3-օքսաթիազոլ-Δ^3-ը, նրա 5,5-դիմեթիլածանցյալը և նրանց որոշ փոխարկումները* . . . 311

Մարգարյան Է. Ա., Հայրապետյան Գ. Կ. — *Արիլալկիլամինների ածանցյալներ։* VIII. *Ֆենիլիզոպրոպիլ- և հոմովերատրիլամինների կոնդենսացիան β-տեղակալված α,β-չհագեցած թթուների քլորանհիդրիդների հետ* . . . 317

Մարգարյան Է. Ա., Վարդանյան Ս. Օ., Ավագյան Հ. Մ., Ծատինյան Ա. Ս. — *Բենզոդիօքսանի ածանցյալներ։* IX. *(1,4-Բենզոդիօքսան-2)-1-էթիլամինի մի քանի* N-*արիլալկիլամինաածանցյալներ* . . . 323

Աղբալյան Ս. Գ., Լալուկյան Կ. Կ. — *Առաջնային և երկրորդային ենամինների ռեակցիան մալեինաթթվի* N-*արիլիմիդների հետ* . . . 328

Իսայան Հ. Տ., Բաբայան Ա. Հ., Իսայան Գ. Ա., Մկրտչյան Ռ. Ս., Ափինյան Ս. Ռ. — *γ-Քլորկրոտիլդիբենզիլ(ալկիլ)իզոցիանուրատների սինթեզը և ծծմբաթթվային հիդրոլիզը* . . . 332

Կարճ հաղորդումներ

Սայադյան Ս. Վ., Մելիքյան Դ. Վ., Նազար Կ. Ն., Բոշնյակով Ի. Ս. — *Քլորոպրենի պոլիմերիզացիան՝ կոմպլեքս կատալիզատորների ազդեցության տակ* . . . 336

Մուշեղյան Ա. Վ., Ալիև Ռ. Կ., Վարդանյան Ռ. Ս. — *Ացետիլենային օքսիեթերներում ներմոլեկուլային ջրածնական կապի մասին* . . . 341

Մարտիրոսյան Գ. Թ., Չուխաջյան Գ. Ա., Գնգեկյան Ժ. Գ., Գալստյան Ա. Ա. — *Կոբալտի բիս-արենային կոմպլեքսով կատալիզվող 1-քլոր-1,3-բուտադիենի կոնդենսացիան արոմատիկ ածխաջրածինների հետ* . . . 343

Պողոսյան Ս. Ա., Թերզյան Ա. Դ., Հովակիմյան Ս. Ռ., Թադևոսյան Գ. Տ. — *1,4,4a, 5,7,8,9,14,14b,11c-Դեկահիդրոիզոինդոլո(1,2-a)ինդոլո (2,3-c) ազեպին և նրա 7-մեթիլածանցյալը* 315

Նամակներ խմբագրությանը

Չուխաջյան Գ. Ա., Աբրահամյան Ժ. Ի., Տոնյան Գ. Մ., Բալյուշինա Ն. Ա. — *Ացետիլենների փոխարկումներ պալլադիումի բիս-արենային կոմպլեքսների ազդեցության տակ* 348

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Оганян И. М. — О кинетике полимеризации акриламида, инициированной системой персульфат калия — триэтаноламин 263

Саядян А. А., Берлин Ал. Ал., Архангельский В. В., Ениколопян Н. С. — Зависимость констант скоростей деструкции полиэтиленоксида и полиизопрена от длины цепи. II. 269

Багдасарян Р. В. — Определение коэффициентов переноса цепи ундекантиолом-1 при разных температурах эмульсионной полимеризации хлоропрена 276

Органическая химия

Морлян Н. М., Багратуни Ж. Л., Баданян Ш. О. — Реакция непредельных соединений. XXIII. Присоединение диалкоксикарбенов к алкенам и их производным 282

Дарбинян Э. Г., Элиазян М. А., Мацоян С. Г. — Синтез производных азолов и полимеров на их основе. XIV. Синтезы на основе 3-(β-окси-β-метилпропил)пиразолина 287

Норавян А. С., Куроян Р. А., Саркисян Э. С., Вартанян С. А. — Синтез и превращения 2,2-диметил-4-формил-4-β-цианоэтилтетрагидропирана 292

Тосунян А. О., Багдасарян М. Р., Вартанян С. А. — Исследования в ряду 1,2,5-триметил-4-амино-4-аминометилпиперидинов 297

Вартанян Р. С., Жамагорцян В. Н., Кучеров В. Ф. — Синтез некоторых шестичленных насыщенных гетероциклических 4-кетонов 301

Довлатян В. В., Агаджанян Л. Г., Элиазян К. А. — 2-β-Ацил (карбамоил) оксиэтилокси(этилтио)-4,6-*бис*-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазины . 306

Довлатян В. В., Мирзоян Р. С. — Синтез 2,2-диоксо-4-хлор-1,2,3-оксатиазола-Δ^3, его 4,5,5-диметилпроизводного и некоторые их превращения 311

Маркарян Э. А., Айрапетян Г. К. — Производные арилалкиламинов. VIII. Конденсация фенилизопропил- и гомовератриламинов с хлорангидридами β-замещенных α,β-непредельных кислот 317

Маркарян Э. А., Вартанян С. О., Авакян О. М., Цатинян А. С. — Производные бензодиоксана. IX. Некоторые N-арилалкиламинопроизводные (1,4-бензодиоксан-2)-1-этиламина 323

Агбалян С. Г., Лулукян К. К. — Реакция первичных и вторичных енаминов с N-ариламидами малеиновой кислоты 328

Есаян Г. Т., Бабаян А. А., Исаян Г. А., Мкртчян Р. С., Апинян С. Р. — Синтез и сернокислотный гидролиз γ-хлоркротилдибензил(алкил)изоциануратов 332

Краткие сообщения

Саядян С. В., Меликян Д. В., Назар К. Н., Бошняков Н. С. — Полимеризация хлоризопрена под влиянием комплексных катализаторов . . . 335
Мушегян А. В., Алиев Р. К., Вартанян Р. С. — О внутримолекулярной водородной связи в ацетиленовых оксиэфирах 341
Мартиросян Г. Т., Чухаджян Г. А., Гегелян Ж. Г., Галечян А. А. — Катализируемая *бис*-ареновыми комплексами кобальта конденсация 1-хлор-1,3-бутадиена с ароматическими углеводородами 343
Погосян С. А., Терзян А. Г., Ованесян С. Р., Татевосян Г. Т. — 1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-Дехагидроизоиндоло(1,2-a)индоло(2,3-c)азепин и его 7-метилпроизводное 345

Письма в редакцию

Чухаджян Г. А., Абрамян Ж. Н., Тонян Г. М., Балюшина Н. А. — Превращение ацетиленов под влиянием *бис*-ареновых комплексов палладия 348

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Hakopian R. M., Beylerian N. M., Ohanian I. M. — Kinetics of Acrylamide Polymerization Initiated by Persulfate—Triethanolamine System . . . 263
Sayadian A. H., Berlin Al. Al., Archangelski V. V., Enicolopian N. S. — The Dependence of Polyethylenoxide and Polyisoprene Destruction Rate Constants on the Chain Length 269
Baghdassarian R. V. — Determination of Chain Transfer Coefficients by Undecanthiol-1 in Chloroprene Emulsion Polymerization at Various Temperatures 276

Organic Chemistry

Morlian N. M., Bagratuni Zh. L., Badanian Sh. H. — The Reaction of Unsaturated Compounds. XXIII. The Addition of Dialkoxy Carbenes to Alkenes and Their Derivatives 281
Darbinian E. G., Eliazian M. A., Matsoyan S. G. — Synthesis of Azols and Their Polymer Derivatives. XIV. Synthesis on the Basis of 3-(β-oxi-β-methylpropyl)pyrasolin 287
Noravian A. S., Kuroyan R. A., Sarkissian E. S., Vartanian S. H. — The Synthesis of 2,2-Dimethyl-4-Formyl-4-β-Cyanoethyltetrahydropyrane and Its Transformations 292
Tossunian H. H., Baghdassarian M. R., Vartanian S. H. — Synthesis and Conformational Investigations in the Series of 1,2,5-Trimethyl-4-amino-4-aminomethylpiperidines 297
Vartanian R. S., Zhamagortsian V. N., Koucherov V. F. — Synthesis of Some Sixmembered Saturated Heterocyclic 4-ketones 302
Dovlatian V. V., Aghajanian L. H., Eliazian K. A. — 2-β-Acyl(carbomoyl)-oxyethyloxy(ethylthyo)-4,6-*bis*-alkyl(dialkyl)amino-*sim*-Triazines . . . 306
Dovlatian V. V., Mirzoyan R. S. — The Synthesis of 2,2-dioxo-4-chloro-1,2,3-oxathiazole-Δ^3 and Its 5,5-Dimethyl Derivative and Their Conversions 311
Markarian E. A., Hairapetian G. K. — Derivatives of Arylalkylamines. VIII. The Condensation of Phenylisopropyl- and Homoveratrylamines with β-Substituted α,β-Unsaturated Acid Chlorides 317

Markarian E. A., Vartanian S. O., Avakian H. M., Tsatinian A. S. — Benzodioxan Derivatives. IX. Some N-Arylalkylamine Derivatives of (1,4-benzodioxan-2)-1-ethylamine 323
Aghbalian S. G., Lulukian K. K. — Reactions of Primary and Secondary Enamines with N-Arylimides of Maleic Acid 328
Yessayan H. T., Babayan A. H., Issayan G. A., Mkrtchian R. S., Apinian S. R. — Synthesis and Hydrolisis γ-chlorcrothyldibenzyl(alkyl)isocianurates 332

Short Communications

Sayadian S. V., Melikian D. V., Nazar K. N., Boshniakov I. S. — Polymerisation of Chloropren by Means of Complex Compound Catalysts . . 338
Mushegian A. V., Aliev R. K., Vartanian R. S. — Intramolecular Hydrogen Bonding in Acetylenic and Vinylacetylenic Carbinoles 341
Martirossian G. T., Chukhajian G. A., Gegelian Zh. G., Galechian A. A. — Condensation of 1-chloro-1,3-butadiene with Aromatic Hydrocarbons Catalysed by *bis*-Arenic Complex Compounds of Cobalt 343
Poghossian S. A., Terzian A. G., Hovakimian S. R., Tatevossian G. T. — 1,4,4,4a,5,7,8,9,14b,14c-Decahydroisoindolo(1,2-a)-indolo(2,3-c)azepine . . 345

Letters to the Editor

Chukhajian G. A., Abramian Zh. J., Tonian G. M., Baljushina N. A. — Transformations of Acetylenic Compounds by Means of *bis*-Arenic Complex Compounds of Polladium 348