

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Основан в 1947 г.  
Выходит 12 раз в год

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իննիկյուն (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մալախոսյան, Ա. Կ. Գիլենյան,  
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանիկյան (պատ. քարտուղար)

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадинян (зам. глав. редактора),  
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Икџижикян (зам. глав. редактора),  
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян,  
В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրություն հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-06-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барикаутян, 24г, тел. 56-06-31

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.71

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ ПЛАВЛЕНИЯ  
 НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИ-  
 ЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Г. Г. ГРИГОРЯН и К. Э. ХАЧАТУРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 IX 1977

В статье приведены экспериментальные данные по температуре, энтальпии и энтропии плавления для некоторых классов неорганических и органических веществ.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Фазовые переходы первого рода представляют практический интерес, поскольку тепловое действие этих процессов можно использовать для энергетических целей в стационарных, переносных установках и в летательных аппаратах.

Нами экспериментально были исследованы различные классы как неорганических, так и органических соединений. Взятые твердые вещества должны были обладать химической устойчивостью при фазовых переходах, максимальной массовой плотностью ( $\gamma$ ), наибольшими тепловыми эффектами ( $\Delta H_{\text{пл}}$ ) при фазовых переходах, наименьшей температурой плавления, безопасностью и максимальной изобарной теплоемкостью.

Литературные данные по этому вопросу [1—7] приведены в табл. 1. При выборе соединений для исследований мы исходили также из таких качественных характеристик как энергия связи, строение и коэффициент упаковки.

Определение температуры, энтальпии и энтропии плавления проводилось с помощью дифференциального сканирующего калориметра «DSC-1B» фирмы «Perkin—Elmer». В качестве эталонов применялись сверхчистые индий, свинец, олово. Температурная шкала калибровалась с применением первых двух из них (т. пл. индия 429, свинца 605°K), с помощью олова производилась калибровка шкалы для энтальпии.

Энтальпию и энтропию плавления веществ находили [8] по формуле

$$T_{\text{пл}} \cdot \Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - V_{\text{пл}} \cdot \Delta P = \Delta H_{\text{пл}}$$

При  $\Delta P = 0$  имеем

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}}$$

Таблица 1

Соединение	Т. пл., °К	$\Delta H$ , кал/г	$\Delta S$ , кал/г·град
Гидроокись лития	735	220,41	0,300
Трехйодистая сурьма	444	11,15	0,025
Перекись бария	523	79,20	0,151
Борный ангидрид	773	86,76	0,112
Хлорное железо	577	63,08	0,109
Перекись калия	762	63,64	0,033
Димер хлористого алюминия	465	62,60	0,135
Фтористый галлий	660	57,63	0,087
Четыреххлористая платина	600	53,41	0,089
Гиоперекись калия	703	48,40	0,069
Хлористый германий	700	45,10	0,064
Фтористое олово	660	42,96	0,065
Фтористый торий	720	34,02	0,047
Пятихлористая сурьма	445	38,63	0,087
Пятифтористый хром	750	37,17	0,050
Семиокись теллура	393	35,48	0,090
Хлористый бериллий	688	26,62	0,039
Пятихлористый протактиний	574	33,04	0,058
Пятихлористый ниобий	483	31,42	0,065
Пятихлористый молибден	580	30,76	0,053
Треххлористый индий	615	30,28	0,042
Хлористый цинк	556	29,16	0,052
Фтористое серебро	708	27,34	0,039
Гидроокись бария	681	26,80	0,039
Хромовый ангидрид	460	61,00	0,133
Алюминий	932	94,81	0,102
Углекислый натрий	632	75,47	0,119
Углекислый калий	523	47,10	0,090
Углекислый литий	998	121,62	0,122
Хлористый йод	300	17,12	0,057
Иодистый висмут	482	16,12	0,024
Иодистый натрий	933	41,33	0,044
Иодистый калий	958	42,77	0,045
Иодистый рубидий	913	29,06	0,032
Иодистый цезий	894	26,15	0,029
Натрий	371	27,00	0,073
Гидроокись калия	592	34,74	0,067
Гидроокись рубидия	518	20,78	0,040
Гидроокись цезия	496	7,30	0,015
Гидроокись натрия	573	39,38	0,069
Гексафторалюминат лития	785	124,70	0,159
Двугидрат едкого натра	286	50,78	0,188
Трехгидрат едкого натра	289	53,27	0,184
Бромистый литий	923	38,30	0,041
Бромистый калий	1014	58,42	0,058
Бромистый цезий	908	25,86	0,028
Хлорная ртуть	550	15,3	0,028
Азотнокислое серебро	483	17,69	0,037
Хлористый марганец	927	72,00	0,078
Хлористый магний	987	108,00	0,109

Таблица 2

Соединение	Т. пл., °К	$\Delta H$ , кал/г	$\Delta S$ , кал/г·град
<i>n</i> -Валериановая кислота	240	41,28	0,172
2,5-Диметилтиофен	55	17,48	0,053
Гексаметилдиамин	313	83,19	0,265
Диметилкадмий	543	13,19	0,024
Тетраметилметан	530	10,30	0,019
Тетраэтилметан	513	18,90	0,073
Диэтилсилан	463	22,28	0,048
Тетрагидроборат германия	471	35,40	0,075
<i>n</i> -Бутил-2,4,6-тринитробензоат	395	28,80	0,073
<i>n</i> -Гексил-2,4,6-тринитробензоат	402	36,20	0,090
<i>n</i> -Октил-2,4,6-тринитробензоат	396	36,70	0,067
1,8-Диметилнафталин	365	24,80	0,068
1,4,5,8-Тетраметилнафталин	383	31,80	0,083
Дифенилдиэтилгерманий	420	16,00	0,040
Диметилглиоксим	511	29,30	0,057
N-Фенил- $\alpha$ -нафтилнитрозоамин	350	9,18	0,026
<i>n</i> -Третбутил фениловый эфир бензойной кислоты	343	14,45	0,042
Карбазилламин	418	21,90	0,052
N-Фенил- $\alpha$ -нафтиламин	321	23,17	0,072
Бензальзамин	358	20,45	0,057
<i>n</i> -Третбутилфенол	363	21,04	0,058
N-Фенил- <i>m</i> -метоксифениламин	307	5,83	0,019
Дифенилфениламинокарбоновая к-та	512	24,88	0,049
$\alpha,\alpha$ -Аминофенилуксусная к-та	560	4,44	0,008
5-Бензальбарбитуровая к-та	546	26,22	0,048
<i>o</i> -Оксифенилминодиуксусная к-та	438	32,56	0,071
<i>o</i> -Ацетиламидобензойная к-та	451	29,30	0,065
<i>n</i> -Метоксibenзойная к-та	368	24,56	0,067
Тиосалициловая к-та	433	31,00	0,072
Гидразид фуран-2-карбоновой к-ты	345	26,41	0,077
1,3-Диамил-5-карбэтоксиметилизоцианурат	320	12,74	0,040
1-Фенил-2-аминопиразол	355	18,54	0,052
2-Амино-4-фенилтиофен	418	27,45	0,066
1,3-Диамилизоцианурат	330	25,18	0,076
Диэтил- $\gamma$ -бутиролактон	425	30,53	0,072
2-Метил-3-( $\gamma,\gamma$ -дихлораллил)-4-хлорхинолин	349	13,78	0,039
N-Бутиламино- $\alpha$ -аминобутиролактан	440	7,40	0,017
Трибензиламин	364	12,50	0,034
N-Бензилсалицилальдимин Ni(II)	505	11,61	0,023
N-Фенилсалицилальдимин Ni(II)	550	7,51	0,014
Ферроцен	450	29,01	0,065
Ферродерон	320	83,74	0,262
$\gamma$ -Фенил- $\beta$ -валеролактон	355	15,73	0,045
5,5-Диметил-3-морфолино-3-формилдигидрофенол	370	23,30	0,063
5,5-Диметил-3-пирролидино-2-формилдигидрофенол	431	24,62	0,057
5,5-Диметил-3-метокси-2-формилдигидрофенол	360	30,21	0,084

Экспериментальные значения  $\Delta H_{пл}$  находили по формуле

$$\Delta H_{пл} = \frac{\Delta H_{эт} \cdot m_{эт} \cdot f_{пр} \cdot R_{эт}}{m_{пр} \cdot f_{эт} \cdot R_{пр}}$$

где для олова  $\Delta H = 14,5 \text{ ккал/г}$ , навеска эталона  $m_{эт} = 4,9 \text{ г}$ ,  $f_{эт}$  — площадь пика кривой плавления,  $R_{эт}$  — чувствительность прибора при измерении эталона,  $m_{пр}$ ,  $f_{пр}$ ,  $R_{пр}$  — величины, относящиеся к пробе. Полученные данные приведены в табл. 2.

В настоящей работе нами использованы некоторые критерии, рассмотренные в работе Браут [9].

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՈՐՈՇ ԴԱՍՆԵՐԻ ՊԻՆԻ ԵՅՈՒԹԵՐԻ  
ՀԱՄԱՆ ԷՆՏՀԱԼՊԻԱՅԻ ԵՎ ԷՆՏՐՈՊԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Գ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ Ե Վ. Է. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

Բերված են օրգանական և անօրգանական որոշ նյութերի հալման էնտ-  
հալպիայի և էնտրոպիայի փորձնական տվյալները

## INVESTIGATION OF THE ENTHALPY AND ENTROPY OF MELTING OF CERTAIN INORGANIC AND ORGANIC SOLID SUBSTANCES

G. G. GRIGORIAN and K. E. KHACHATOURIAN

Experimental data of the enthalpy and entropy of melting of certain inorganic and organic solid substances have been presented.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Справочник химика, т. I, II, Изд. «Химия», М., 1971.
2. Термические константы веществ, под ред. В. П. Глушко, ВИНТИ, вып. 1—5.
3. Сборник физических констант, под ред. Я. Г. Дорфмана, С. Э. Фриша, 1937.
4. Термические свойства неорганических веществ, под ред. А. П. Зефирова, Атомиздат, М., 1965.
5. Дж. Перри, Справочник инженера-химика, Изд. «Химия», М., 1969.
6. N. A. Lange, G. M. Forder, Handbook of Chemistry, 1949.
7. G. D. Helgman, Handbook of Chemistry and Phys., 1964.
8. К. Э. Хачатурян, Основы термодинамики и теории горения. Изд. ВМА им. А. Н. Крылова, т. I, 1951 г., т. II, 1953 г., т. III, 1956 г.
9. Р. Браут, Фазовые переходы, Изд. «Мир», М., 1967.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.242

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ  
 ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ  
 Se (IV), Te (IV) и Au (III) НА КОЛОНКАХ  
 С ОКИСЬЮ АЛЮМИНИЯ

Д. С. ГАЙБАКЯН и Р. Т. ЕГИҚЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 XII 1976

Метод хроматографии на бумаге был использован для прогнозирования возможности разделения смеси некоторых органических веществ на целлюлозосодержащих колонках [1]. Такой подход для разделения Se, Te и Au в литературе отсутствует. Целью настоящей работы является изучение сорбционного поведения ионов селена (IV), теллура (IV) и золота (III) в растворах гидроокиси натрия и соляной кислоты методом хроматографии на тонком слое окиси алюминия для прогнозирования возможности их колоночного разделения.

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

Экспериментальная часть

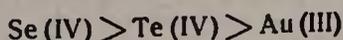
В настоящей работе использована окись алюминия для хроматографии (МРТУ 6—09—5296—68). Для улучшения скорости потока жидкости через колонку продажную окись алюминия просеивали через сито диаметром пор 200 *mesh* и оставшуюся на сите фракцию тщательно отмывали от мелких частиц декантацией с водой до получения прозрачного раствора после взбалтывания и отстаивания в течение 15—20 сек.

Для приготовления 0,1M растворов HCl, содержащих по 1 мг/мл Se (IV), Te (IV) и Au (III), использовали соли Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> и кислоту H<sub>3</sub>AuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. При исследовании сорбции в динамических условиях применяли колонки размером 1×10 см, наполненные окисью алюминия. Промывные растворы (скорость пропускания 1 мл/мин) собирали фракциями по 5 мл; в аликвотах определяли Se (IV), Te (IV) и Au (III) фотометрически [2, 3]. Методика ТСХ описана в [4].

Обсуждение результатов

Найденные методом ТСХ величины R<sub>f</sub> Se (IV), Te (IV) и Au (III) представлены в табл. 1 и 2. Данные табл. 1 показывают, что при приме-

нении в качестве подвижной фазы растворов NaOH различной концентрации Au (III) остается на стартовой линии, а Se (IV) и Te (IV) в зависимости от концентрации щелочи мигрируют по слою различно. По убыванию величины  $R_f$  ионов наблюдается следующий ряд:



В солянокислых растворах (табл. 2) Se (IV) при всех изученных концентрациях HCl остается на месте нанесения, Te (IV) и Au (III) в зависимости от концентрации HCl продвигаются по слою различно. «Хвосты» зоны Te (IV) исчезают только в концентрированных растворах HCl.

*Таблица 1*  
Зависимость  $R_f$  ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) от концентрации NaOH в подвижной фазе методом ТСХ на окис алюминия

NaOH, моль/л	$R_f$		
	Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
0,00	0	0	0
0,10	0	0	0
0,30	0,33	0,21	0
0,75	0,50	0,42	0
1,00	0,65	0,54	0
1,50	0,69	0,51	0
2,00	0,71	0,59	0
3,00	0,77	0,64	0
4,50	0,80	0,72	0
6,00	0,86	0,78	0

*Таблица 2*  
Зависимость  $R_f$  ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) от концентрации HCl в подвижной фазе методом ТСХ на окис алюминия

HCl, моль/л	$R_f$		
	Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
0,10	0	0	0
0,60	0	0	0; 0,60
1,50	0	0	0; 0,72
3,00	0	0—0,72	0; 0,78
4,50	0	0—0,42	0; 0,80
5,40	0	0—0,54	0; 0,90
6,00	0	0—0,76	0; 0,93
12,0	0—0,11	0,97	0,99

Таблица 3

Сорбция Se (VI), Te (IV) и Au (III) на колонках на окиси алюминия в зависимости от концентрации растворов NaOH

NaOH, моль/л	С о р б ц и я		
	Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
$10^{-5}$	поглощается	поглощается	поглощается
$10^{-3}$	.	.	.
$10^{-1}$	вымывается	вымывается	.
3,00	.	.	.
6,00	.	.	.

Таблица 4

Сорбция Se (IV), Te (IV) и Au (III) на колонках на окиси алюминия в зависимости от концентрации растворов HCl

HCl, моль/л	С о р б ц и я		
	Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
0,00	поглощается	поглощается	поглощается
0,10	.	.	вымывается
4,00	.	.	.
5,00	.	вымывается	.
12,00	.	.	.

Результаты исследования сорбции Se (IV), Te (IV) и Au (III) на окиси алюминия из щелочных и солянокислых растворов в динамических условиях приведены в табл. 3 и 4. При содержании в растворах  $<0,1M$  NaOH (табл. 3) эти ионы поглощаются на окиси алюминия полностью. Вымывание Se (IV) и Te (IV) с колонки начинается при концентрации щелочи  $\geq 0,1M$ , между тем Au (III) вплоть до  $6M$  NaOH остается поглощенным. Полученная закономерность аналогична наблюдаемой при использовании метода ТСХ на окиси алюминия. Таким образом, для полного разделения Se (IV), Te (IV) и Au (III) методом ТСХ с использованием в качестве подвижной фазы щелочи необходимо предварительно промыть слой сорбента—окиси алюминия,  $0,1M$  раствором HCl. На колонке в аналогичных условиях картина другая (табл. 3). Причиной малой подвижности ионов золота в щелочной среде являются их гидролиз при низкой концентрации щелочи ( $\leq 0,5M$ ) и хорошая сорбция ауриатов на окиси алюминия при высоких концентрациях NaOH ( $\leq 6M$ ). Таким образом, хроматографическое поведение Au (III) на колонке и в тонком слое несколько отлично. Вероятнее всего, низкая его подвижность на тонком слое сорбента при использовании  $0,1M$  раствора HCl и полное вымывание с колонки являются следствием отсутствия предварительной обработки слоя сорбента на пластинке раствором HCl той же кон-

центрации и частичного изменения фракционного состава окиси алюминия. Такое предположение подтверждается тем, что после предварительного пропускания 0,1М раствора HCl через сорбент на пластинке, просушивания и при последующем хроматографировании  $R_f$  для Au (III) значительно возрастает.

Интересно отметить, что Se (IV) и Te (IV) в 0,1—6М щелочных растворах на тонком слое разделяются в отличие от колоночного способа (табл. 1). Это отличие в поведении рассматриваемых ионов еще раз указывает на большую разрешающую способность ТСХ по сравнению с колоночным вариантом.

В табл. 4 приведены данные по сорбции ионов в солянокислых средах динамическим способом. В этом случае ионы трех элементов можно отделить друг от друга. Так, если через колонку, наполненную окисью алюминия и предварительно промытую 0,1М раствором HCl, пропустить смесь Se (IV), Te (IV) и Au (III), то первые два поглощаются, а Au (III) вымывается. При промывании колонки 5—12М раствором HCl Te (IV) десорбируется. Перед вымыванием Se (IV) 3М раствором NaOH через колонку следует пропустить дистиллированную воду до слабнокислой реакции.

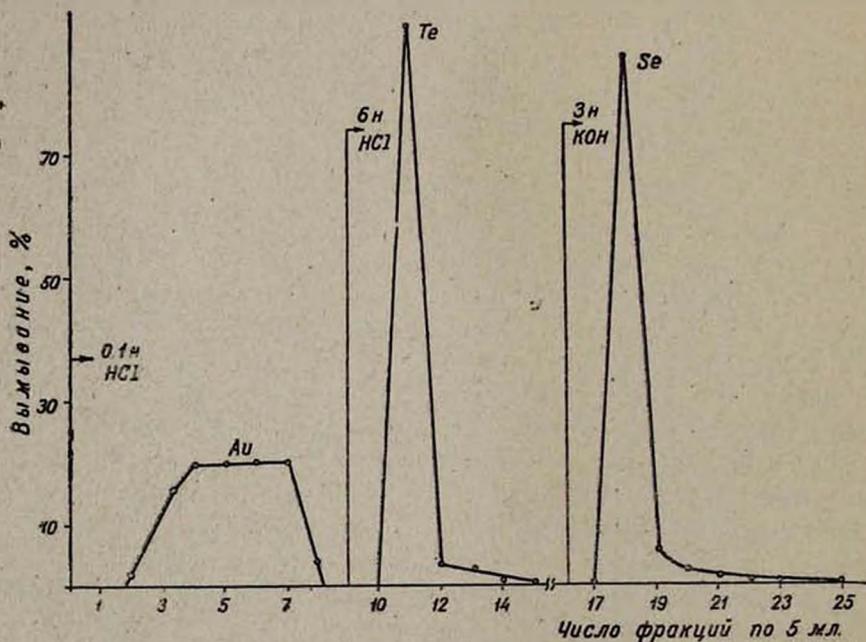


Рис. 1. Хроматограмма разделения селена (1 мг), теллура (1 мг) и золота (1 мг) на окиси алюминия.

На рис. 1 изображены условия и последовательное разделение колоночным вариантом Se (IV), Te (IV) и Au (III). Вымывание этих ионов с окиси алюминия лучше проводить со скоростью 1 мл/мин (рис. 2).

С целью выяснения возможности применения указанного приема для препаративного разделения нами была определена рабочая емкость окиси алюминия по Se (IV) и Te (IV) в 0,1M растворе HCl. Установлено, что 1 г воздушно-сухой окиси алюминия поглощает ~22 мг теллура и ~9 мг селена

Проведенные исследования показывают, что тонкослойно-хроматографическое изучение поведения ионов может служить быстрым методом прогнозирования возможности разделения ионов в колонках.

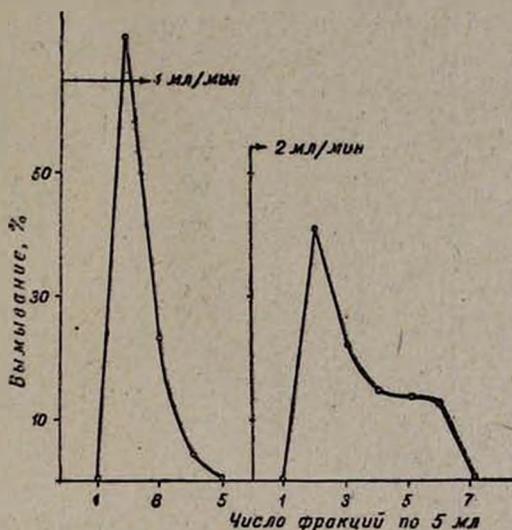


Рис. 2. Вымывание селена (1 мг) 6 M раствором гидроокиси натрия при скорости 1 и 2 мл/мин.

Предложенный метод разделения Se (IV), Te (IV) и Au (III) применен в анализе некоторых шламов производства серной кислоты на указанные элементы. 0,5 г шлама разлагали 50 мл царской водки на водяной бане. Раствор денитрировали 50 мл  $H_2SO_4$  (d 1,83). Смесь разбавляли 150 мл воды, добавляли 12—20 мл раствора HCl (d 1,18) и полученный раствор оставляли на водяной бане до полного растворения солей. Через сутки отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента», промывали 7—8 раз водой, подкисленной HCl (1 : 20). Промывные воды и фильтрат объединяли, добавляли 3 г  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  и 10 мл 20% раствора солянокислого гидразина и выдерживали при 70—80°. После завершения коагуляции осадок селена, теллура и золота отфильтровывали, промывали несколько раз подкисленной HCl водой (1 : 20) и растворяли в 30 мл HCl (d 1,18) в присутствии 7—10 капель  $HNO_3$  (d 1,37) при нагревании на водяной бане. Раствор переносили в 200 мл мерную колбу и доводили водой до метки. Концентрацию HCl в аликвотах полученного раствора доводили до 0,1M прибавлением раствора NaOH, после чего пропускали через колонку, предварительно промытую

0,1M раствором HCl, при этом Se (IV) и Te (IV) поглощались количественно, а Au (III) полностью вымывалось. При промывании колонки 50 мл 5M раствора HCl Te (IV) также полностью вымывался. Для элюирования Se (IV) колонку сначала промывали водой, а затем 50 мл 3M раствора NaOH.

Результаты разделения и определения селена, теллура и золота, обработанные статистически, приведены в табл. 5.

Таблица 5  
Определение Se, Te и Au в шламах ( $n=5$ )

Определяемый элемент	Найдено классическим методом [5], %	Найдено после хроматографического разделения, %	Стандартное отклонение, S
Se	15,02	14,9	0,36
Te	11,46	11,5	0,19
Au	0,88	0,9	0,004
Se	14,83	14,9	0,20
Te	11,48	11,5	0,09
Au	0,593	0,6	0,005
Se	7,28	7,2	0,30
Te	1,51	1,5	0,03
Au	0,075	0,074	0,007
Se	6,76	6,8	0,27
Te	2,24	2,2	0,14
Au	0,701	0,704	0,004
Se	4,78	4,8	0,17
Te	1,61	1,7	0,08
Au	0,115	0,016	0,003

ՆՐԱԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ  
Se (IV), Te (IV) եւ Au (III) ԲԱԺԱՆՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ  
ԿԱՆԵԱՏԵՍՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Դ. Ս. ԳԱՅԱՎԿՅԱՆ և Ռ. Տ. ԵԳԻԿՅԱՆ

Նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիական մեթոդով ուսումնասիրվել է սելեն (IV), տելուր (IV) և ոսկի (III) իոնների  $R_f$  մեծությունների կախվածությունը նատրիումի հիդրօքսիդի և ազաթթվի լուծույթների կոնցենտրացիաներից, որոնք հանդես են գալիս որպես շարժում ֆազեր ալյումինիումի օքսիդի շերտի վրա: Ելնելով այդ տվյալներից կանխատեսվում է փորձի նույն պայմաններում հիշատակված իոնների բաժանման հնարավորությունը աշտարակներում: Հաստատված է, որ 1 գ օդաչոր ալյումինիումի օքսիդը կլանում է  $\approx 22$  մգ տելուր և  $\approx 9$  մգ սելեն: Առաջարկված բաժանման մեթոդը օգտագործված է ծծմբական թթվի արտադրության մի քանի խարուկների անալիզում:

THE USE THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY IN PREDICTING  
THE POSSIBILITY OF Se (IV), Te (IV) AND Au (III) SEPARATION  
ON ALUMINUM OXIDE COLUMNS

D. S. GAYBAKIAN and R. T. EGHKIAN

The dependence of the  $R_f$  values of Se(IV), Te(IV) and Au(III) ions upon the concentrations of sodium hydroxide and hydrochloric acid has been investigated, the latter serving as the moving phases on the aluminum oxide layer, by the method of thin-layer chromatography. It has been found that 1 g of air-dried aluminum oxide absorbs 22 mg of Te and 9 mg of Se. The proposed method has been used in the analysis of some residues in sulphuric acid production.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Brenner, A. Veterli, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 937 (1957).
2. В. К. Земель, *Зав. лаб.*, **5**, 1433 (1936).
3. Ф. Бимши, *Аналитическая химия благородных металлов*, Изд. «Мир», М., ч. 2, 1969, стр. 277.
4. Д. С. Гайбакян, М. М. Агурия, *Арм. хим. ж.*, **20**, 696 (1967).
5. Анализ минерального сырья, Под ред. Ю. Н. Клипович и Ю. В. Морачевского, Изд. химической литературы, Л., 1959, стр. 845.

## ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИАТОМИТОВЫХ НОСИТЕЛЕЙ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Р. С. МИРЗОЯН, А. С. ИВАНОВ и Г. Ш. ТЕР-ОГАНЕСЯН

ЦНИЛ Нор-Харбердского опытного завода по переработке  
 диатомитов

Поступило 11 IV 1978

Изучены некоторые хроматографические характеристики модифицированного и немодифицированного диатомитового базового носителя «Цветохром» с целью выявления его практического применения.

Установлено, что модифицированием удается повысить эффективность колонки, сократить время удерживания компонентов разделяемой смеси, улучшить симметричность пиков. Показано, что хорошие хроматографические характеристики получаются на твердом диатомитовом носителе, обожженном при 800°, и модифицированном в жидкой фазе диметилдихлорсиланом (ДМДХС), взятом в количестве 16% от массы носителя.

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

В работах [1—4] на основе диатомитов были получены адсорбенты и носители с качественно новыми свойствами.

В настоящей работе проводилось изучение хроматографической активности носителей, полученных на основе диатомитов Джрадзорского месторождения, и изменения их эффективности при геометрическом и химическом модифицировании.

Геометрическое модифицирование исходного диатомита проводилось путем термической обработки при 700—900° в течение 4 час., а химическое модифицирование—различными модифицирующими агентами в жидкой и газовой фазах.

В случае жидкофазного модифицирования к 100 г диатомитового носителя при постоянном перемешивании приливалось 15 г ДМДХС, растворенного в 350 мл абс. толуола, и смесь выдерживалась 20 час. при температуре кипения. После этого препарат отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром (3 раза по 50 мл) и сушили в вакууме при 150° 5 час. Химическое модифицирование в газовой фазе проводилось следующим образом: через 50 г диатомитового носителя, помещенного в стеклянную трубку (после предварительной продувки азотом при 250° в течение 1,5 час), пропускались в токе азота в течение 3 час. пары 15 г ДМДХС, метилфенилдихлорсилана (МФДХС) или гексаметилдисилазана (ГМДС). Модифицирующего агента бралось в количестве 5—20% от массы твердого носителя.

На модифицированные таким образом диатомитовые носители нанесли различные неподвижные жидкие фазы (сквалан, ПМС-50, 100, СКТФТ-100 и ди-2-этилгексилловый эфир себаценовой кислоты) в количестве 5 вес. % от массы носителя и испытывались в хроматографическом режиме.

Разделение эталонных смесей (диэтиловый эфир и амиловый спирт, бензол, толуол, *o*- и *p*-ксилолы) проводилось на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, колонка 1 м×3 мм,  $t_{\text{кол}} = 70-100^\circ$ , фракция 0,3—0,5 мм, скорость газа-носителя 40 мл/мин. Оценка хроматографической эффективности диатомитовых носителей проводилась по пикам амилового спирта, толуола и ксилолов, по которым определялись  $A_s$ , ВЭТТ,  $K_p$  и  $K_a$ .

Таблица 1  
Хроматографические характеристики исходного диатомитового носителя с НЖФ сквалан

Температура обжига, °С	Температура колонки, °С	Хроматографические характеристики		
		$K_a$	$A_s$	ВЭТТ, мм
700*	70	—	1,1	1,2
700	90	0,38	1,7	2,2
800	70	0,27	1,0	2,6
800	90	0,38	0,75	2,26
800	100	0,80	—	1,4
900	70	0,30	2,0	2,8

\*  $K_p = 1,0$ .

Данные табл. 1, показывают, что на исходном носителе лучшая разделяемость (симметричность пиков и эффективность колонки) достигается после его геометрического модифицирования при  $700^\circ$ . Дальнейшее повышение температуры модифицирования и температуры колонки приводит к резкому ухудшению указанных свойств. Удовлетворительные ВЭТТ,  $A_s$  и  $K_p$  получены на НЖФ (ди-2-этилгексилловый эфир себаценовой кислоты), нанесенной на носитель, предварительно обожженный при  $700^\circ$  и модифицированный в жидкой фазе диметилдихлорсиланом (табл. 2). Повышение температуры колонки на  $10^\circ$  положительно влияет на эффективность разделения при жидкой фазе ди-2-этилгексилловый эфир себаценовой кислоты и отрицательно при использовании в качестве НЖФ СКТФТ-100. В обоих случаях повышается  $K_p$ , а пик амилового спирта становится более симметричным, что, по-видимому, связано с изменением электронной структуры адсорбатов. В аналогичных условиях опыта суженные и заостренные пики с одновременным уменьшением времени удерживания анализируемых компонентов получают лишь на фазе ди-2-этилгексилловый эфир себаценовой кислоты (рис. 1).

Таблица 2

Хроматографические характеристики носителей, модифицированных ДМДХС  
в жидкой фазе

№ № п/п	Темпера- тура об- жига, °С	Количество мод. агента, вес. %	Темпера- тура ко- лонки, °С	Хроматографические характеристики			
				$K_s$	$K_p$	$A_s$	ВЭТТ, мм
1	700	5	70	—	0,90	1,1	1,60
2	700	5	80	—	1,08	1,0	1,50
3	700	5	90	—	1,09	1,0	1,81
4	700	5	80	—	1,25	1,1	1,15
5	700	5	90	0,93	1,26	—	1,16
6	700	5	100	—	1,30	1,1	0,99
7	700	10	70	—	1,20	1,0	0,87
8	700	20	70	0,40	—	1,7	2,60
9	800	10	70	0,73	1,10	1,66	2,60
10	800	10	90	—	0,83	—	1,15
11	800	15	70	—	1,70	1,1	0,80
12	800	20	70	—	0,80	2,0	1,20
13	900	15	70	0,38	—	1,3	1,20
14	900	20	70	—	1,20	1,0	1,80

1—3 — НЖФ СКФТ-100, 4—6 — ди-2-этилгексильный эфир себаценовой кислоты, 7—14 — сквалан.

Значительно лучшие хроматографические характеристики получены на сквалане, нанесенном на носитель с размером зерен 0,160—0,250 мм (предварительная обработка—обжиг при 800° и модифицирование в жидкой фазе ДМДХС в количестве 15 вес. % от массы носителя). Для данного случая (табл. 2) повышение температуры колонки отрицательно сказывается на разделении ксилолов (рост ВЭТТ и уменьшение симметричности пика амилового спирта). При сопоставлении хроматографических результатов, полученных на сквалане и ди-2-этилгексильном эфире себаценовой кислоты, видно, что более узкие пики с малыми временами удерживания получаются при использовании в качестве НЖФ сквалана (рис. 2).

Хроматографические показатели значительно ухудшаются при применении диатомитового носителя, предварительно (до химического модифицирования) обожженного при 900°. Очевидно, это связано с изменением пористости сорбента, спеканием пор и уменьшением их суммарного объема.

Приведенные данные показывают также, что увеличение количества модифицирующего агента при химической обработке способствует некоторому улучшению хроматографических показателей.

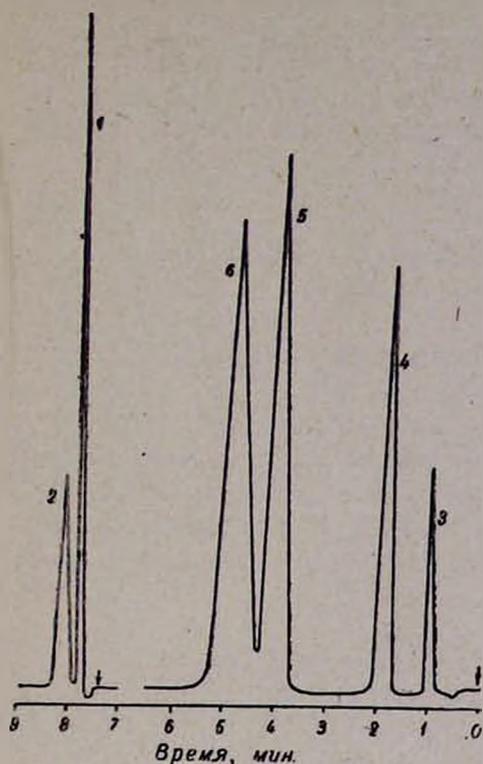


Рис. 1. Хроматограммы разделения растворов I, II на носителе с НЖФ (ди-2-этилгексилловый эфир себаценовой кислоты): 1 — диэтиловый эфир, 2 — амиловый спирт, 3 — бензол, 4 — толуол, 5 — *o*-ксилол, 6 — *p*-ксилол.

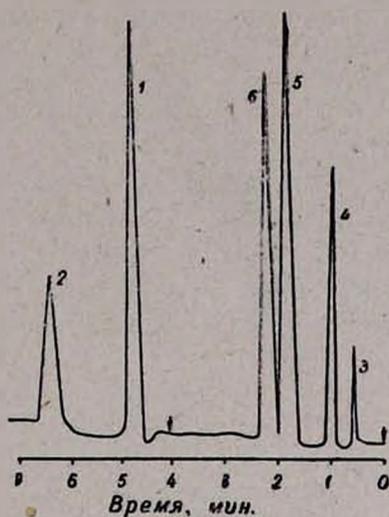


Рис. 2. Хроматограммы разделения растворов I и II на носителе с НЖФ (сквалан): 1 — диэтиловый эфир, 2 — амиловый спирт, 3 — бензол, 4 — толуол, 5 — *o*-ксилол, 6 — *p*-ксилол.

Таблица 3

Хроматографические характеристики носителей, модифицированных в газовой фазе (1—3 ДМДХС, 4, 5 МФДХС, 6, 7 ГМДС) в количестве 20 вес. % от массы носителя; НЖФ сквалан — 5 вес. %

№	Температура обжига, °С	Хроматографические характеристики		
		$K_b$	$A_b$	ВЭТТ, мм
1	700	—	—	2,19
2	800	—	1,7	1,8
3	900	0,37	1,3	2,6
4	800	—	1,9	2,3
5	900	—	2,0	2,6
6	700	—	2,0	3,2
7	800	0,43	2,0	1,8

Одновременно установлено, что хроматографические характеристики носителей, модифицированных в газовой фазе (табл. 3), значительно уступают образцам, модифицированным в жидкой фазе, что, по-видимому, связано с неравномерным протеканием химических процессов в различных условиях (большой контакт и большая активность процесса при модифицировании в жидкой фазе).

### ՎԵՐԱՓՈԽՎԱԾ ԴԻԱՏՈՄԻՏԱՅԻՆ ԿՐՈՂՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԳԱԶ-ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻԱՑՈՒՄ

Ռ. Ս. ՄԻՐԶՅԱՆ, Ա. Ս. ԻՎԱՆՈՎ և Գ. Շ. ՏԵՐ-ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

«Յվետոքրոմ» դիատոմիտային կրողների կիրառական հատկությունների հայտնաբերման նպատակով ուսումնասիրված է նրանց մակերեսների թերմիկ և քիմիական մշակումը  $700-900^{\circ}$  շերմաստիճանային տիրույթում և ցույց է տրված, որ կրողին բնորոշող հատկություններով քրոմատոգրաֆիական լավագույն տվյալներ ստացվում են դիմեթիլդիքլորսիլանով մշակելիս:

### THE USE OF MODIFIED DIATOMITE CARRIERS IN GAS CHROMATOGRAPHY

R. S. MIRZOYAN, A. S. IVANOV and G. Sh. TER-HOVHANNISSIAN

Some chromatographic characteristics of the modified and non-modified basic diatomite carrier "Tsvetochrom" have been studied.

It has been shown that good chromatographic characteristics can be obtained on a hard diatomite carrier calcinated at  $800^{\circ}\text{C}$  and modified in a liquid phase with dimethylchlorosilane amounting to 15% of the carrier mass.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. M. Ottenstein, *Advances in Chromatography*, Ed. J. C. Ciddings, K. A. Keller № 1, Marcel Dekker Inc., 3, 137 (1966).
2. D. M. Ottenstein, *J. Gas. Chromatogr.*, 1, 4, 11 (1963).
3. A. T. James, A. J. Martin, *Biochem. J.*, 50, 679 (1952).
4. А. П. Атанасов, Н. И. Брызгалова, Т. Б. Гаврилова, А. В. Киселев, *Колл. ж.*, 32, 807 (1970).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.8:

ХИМИЯ КРАУН-ЭФИРОВ

II. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КРАУН-ЭФИРОВ НА БАЗЕ  
ДИФУРФУРИЛСУЛЬФИД-5,5'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. А. ВАРТАНЯН, Т. Р. АКОПЯН, Е. Г. ПАРОНИКЯН и Д. А. АВАКИМЯН

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

Поступило 23 V 1978

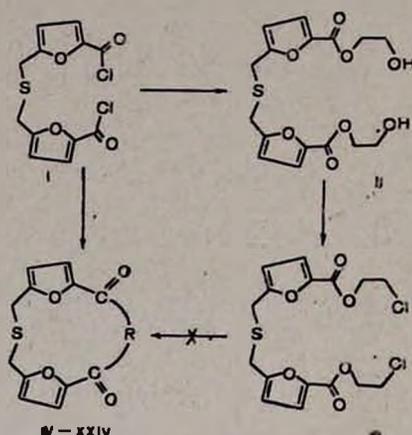
Взаимодействием дихлорангидрида дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбонической кислоты с пирокатехином, резорцином, гидрохиноном, а также с моно- и триэтиленгликолями. этандиолом, 1,6-гексаметилендиолом, 2,2-диметил-1,3-пропандиолом, пропан-1,2-дио-лом, бутан-2,3-дио-лом, 2,4-диметил-3-окса-1,5-пентадиолом, *цис*-, *транс*-2-бутен-1,4-дио-лями и 2-бутин-1,4-дио-лом получены соответствующие макроциклические соединения.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

В середине 60-х годов был открыт новый тип органических веществ, быстро привлекивший внимание широких кругов химиков и биологов [1], отличительной особенностью которого является способность комплексовать ионы щелочных металлов и переносить связанный ион через разнообразные биологические мембраны. К ним относятся многие природные и синтетические соединения, чаще всего имеющие макроциклическую структуру. Такие антибиотики как валиномицин и нонактин [2], содержащие простую эфирную, сложноэфирную и амидные связи в 32—36-членных кольцах, а также антибиотики группы энниатина с 18-членным кольцом, вызывают интересные биологические эффекты, связанные с их влиянием на транспорт ионов натрия и калия через поры мембран, что является одним из фундаментальных процессов живых организмов.

В продолжение работ [3] и с целью исследования фармакологических свойств нами был предпринят синтез макроциклов фуранового ряда со сложноэфирными связями и с кольцами, состоящими из 15—30 атомов. Взаимодействием дихлорангидрида дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбонической кислоты I с этиленгликолем синтезирован *био*(β-оксиэтиловый эфир 5-фурфурилкарбонической кислоты сульфид II, хлорированием которого получен *бис*(β-хлорэтиловый эфир 5-фурфурилкарбонической кислоты) сульфид III. Циклизация последнего сернистым натрием в IV

не увенчалась успехом. Действием на I различных гликолей в условиях высокого разбавления получены соответствующие макроциклы IV—XXIV.



- IV.  $R = O(CH_2)_2S(CH_2)_2O$ ; V.  $R = O(CH_2)_2O$ ; VII.  $R = [O(CH_2)_3]_2O$ ; VIII.  $R = [O(CH_2)_2]_4O$ ;  
 IX.  $R = [O(CH_2)_2]_5O$ ; X.  $R = [O(CH_2)_2]_6O$ ; XI.  $R = o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ; XII.  $R = m\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ;  
 XIII.  $R = p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ; XIV.  $R = S(CH_2)_2S$ ; XV.  $R = \text{цис-}OCH_2CHCH_2O$ ;  
 XVI.  $R = \text{транс-}OCH_2CHCH_2O$ ; XVII.  $R = OCH_2CCCH_2O$ ; XVIII.  $R = O(CH_2)_6O$ ;  
 XIX.  $R = OCH_2CH(CH_3)O$ ; XX.  $R = OCH(CH_3)CH(CH_3)O$ ; XXI.  $R = OCH(CH_3)CH_2CH_2O$ ;  
 XXII.  $R = OCH_2C(CH_3)_2CH_2O$ ; XXIV.  $R = OCH_2CH(CH_3)OCH(CH_3)CH_2O$ .

При взаимодействии дихлорангидрида I с катехолами наряду с основными продуктами образуются высокомолекулярные соединения, которые, по-видимому, являются димерами. В ИК спектрах синтезированных соединений присутствуют полосы поглощения, характерные для сложноэфирной группы в области  $1720\text{ см}^{-1}$ . Молекулярные веса определены масс-спектрометрическим методом.

Фармакологические исследования показали, что соединения II, V, VII, XI, XII в опытах *in vitro* не обладают антибактериальной активностью в отношении золотистого стафилококка и дизентерийной палочки Флекснера.

### Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эв и температуре напуска на  $40\text{--}50^\circ$  ниже температуры плавления вещества. Температуры плавления определены на столике Бюэциус РНМК-05. ТСХ проведена на пластинках силуфол УФ-254, проявление—ультрафиолетом.

## Макроциклы IV—XXII

Таблица

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub>
				C	H	S	C	H	S	
IV	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	57	200—201	52,01	4,26	17,21	52,16	4,38	17,40	0,73
V	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	16	157—158	54,27	3,74	10,69	54,52	3,92	10,41	0,76
VII	[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> O	54	212—214	54,44	5,05	7,98	54,54	5,08	8,09	0,76
VIII	[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> O	13	190—191	54,38	5,20	6,99	54,54	5,47	7,28	0,74
IX	[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> O	28	215—217	54,27	5,61	6,48	54,53	5,82	6,62	0,73
X	[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> O	36	218—219	54,35	5,83	5,91	54,54	6,10	6,06	0,76
XI	<i>o</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	77	46—48	59,43	3,58	8,82	59,15	3,31	8,99	0,74
XII	<i>m</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	30	69—70	59,27	3,51	8,76	59,15	3,31	8,99	0,74
XIII	<i>p</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	11	66—68	59,05	3,19	8,79	59,15	3,31	8,99	0,76
XIV	S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S	29	218—220	49,50	3,81	28,42	49,40	3,55	28,24	0,72
XV	<i>цис</i> -OCH <sub>2</sub> CHCHCH <sub>2</sub> O	70	192—193	57,35	4,53	9,48	57,46	4,21	9,59	0,76
XVI	<i>транс</i> -OCH <sub>2</sub> CHCHCH <sub>2</sub> O	30	185—186	57,28	4,30	9,30	57,46	4,21	9,59	0,75
XVII	OCH <sub>2</sub> CCCH <sub>2</sub> O	60	216—218	57,68	3,52	9,48	57,83	3,64	9,65	0,78
XVIII	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O	45	212—213	59,05	5,31	8,64	59,33	5,53	8,79	0,74
XIX	OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O	53	185—186	55,71	4,62	9,76	55,89	4,38	9,94	0,76
XX	OCH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )O	50	205—206	56,93	4,54	9,37	57,12	4,79	9,53	0,75**
XXI	OCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	65	214—215	57,10	4,57	9,42	57,13	4,79	9,53	0,72
XXII	OCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	52	216—217	58,34	5,30	9,26	58,27	5,12	9,15	0,75
XXIV	OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O	37	218—220	56,61	5,06	8,27	56,82	5,29	8,35	0,75

\* Хроматография проведена в системе вода—метанол (1:10). \*\* Система вода—эфир—метанол (1:2:10).

*бис(β-Оксиэтиловый эфир 5-фурфурилкарбоновой кислоты) сульфид II.* В 5 г (0,08 моля) этиленгликоля, в атмосфере азота, растворяют 0,46 г-ат (0,02 моля) натрия и прибавляют раствор 3,2 г (0,01 моля) I [4] в 100 мл абс. бензола. Смесь кипятят 5 дней, отделяют нижний маслянистый слой и к нему добавляют 50 мл воды. Выпавшие кремневые кристаллы фильтруют и промывают на фильтре водой. Выход 2,6 г (70,3%), т. пл. 46—47° (из метанола). Найдено %: С 51,70; Н 5,11; S 8,90.  $C_{16}H_{18}SO_8$ . Вычислено %: С 51,88; Н 4,89; S 8,65.

*бис(β-Хлорэтиловый эфир 5-фурфурилкарбоновой кислоты) сульфид III.* Смесь 2 г (0,005 моля) II и 4,8 г (0,04 моля) хлористого тионила в 50 мл абс. бензола кипятят при перемешивании 10—12 час. до прекращения выделения хлористого водорода. Отгоняют бензол и избыток хлористого тионила. Остаток растворяют в эфире, эфирный раствор промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток кристаллизуется, перекристаллизовывается из метанола. Выход 1,3 г (71,5%), т. пл. 66—67°. Найдено %: С 47,21; Н 4,00 S 7,95.  $C_{16}H_{16}O_6SCl_2$ . Вычислено %: С 47,18; Н 3,96; S 7,87.

*Получение макроциклов IV—XXIV.* Суспензию гидрида лития (0,02 моля) в 50 мл ДМФА нагревают до 90—95° и медленно прикапывают раствор соответствующего гликоля или дитиола (0,01 моля) и I (0,01 моля) в 50 мл ДМФА. Кипятят 20 час. Фильтруют от осадка и перегоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса. К остатку добавляют воду. Выпадают кристаллы, которые фильтруют и промывают водой. Перекристаллизовывают из смеси спирт-вода (1:8). Физико-химические константы соединений IV—XXIV приведены в таблице.

#### ԿՐԱՌԻՆ-ԵՔԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

II. ԿՐԱՌԻՆ-ԵՔԵՐՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՇԱՆՏՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՔԵՅՁԸ  
ԴԵՏՈՒՐՅՈՒՐԻՍՈՒՆԻՆԴ-5,5'-ԴԻԿԱՐՐՈՆԱԲՔՎԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Չ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻՎՅԱՆ և Դ. Ա. ԱՎԱԿԻՄՅԱՆ

Դիֆուրֆուրիլսուլֆիդ-5,5'-դիկարբոնաթթվի դիբլորանհիդրիդի փոխազդեցությամբ պիրոկատեխինի, ռեզորցինի, հիդրոքինոնի, ինչպես նաև մոնո-և տրիէթիլենգլիկոլների, էթանդիտիոլի, 1,6-հեքսամեթիլենդիոլի, 2,2-դիմեթիլ-1,3-պրոպանդիոլի, պրոպան-1,2-դիոլի, բուտան-2,3-դիոլի, 2,4-դիմեթիլ-3-օրսա-1,5-պենտադիոլի, ցիս-, տրանս-2-բուտեն-1,4-դիոլների և 2-բուտին-1,4-դիոլի հետ ստացված են համապատասխան մակրոցիկլիկ միացութիւնները:

## CHEMISTRY OF CROWN ETHERS

II. SYNTHESIS OF SEVERAL DERIVATIVES OF CROWN ETHERS  
ON THE BASIS OF DIFURFURYL SULPHIDE-5,5'-DICARBOXYLIC ACIDSS. H. VARTANIAN, T. R. HAKOPIAN, E. G. PARONIKIAN  
and D. A. AVAKIMIAN

The interaction of difurfurysulphide-5,5'-dicarboxylic acid dichlorides with catechols, as well as with mono and triethylene glycols, ethanedithiol, 1,6-hexamethylenediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, propane-1,2-diol, butane-2,3-diol, 2,4-dimethyl-3-oxa-1,5-pentanediol, *cis*- and *trans*-2-butene-1,4-diols, and 2-butyne-1,4-diol yielded the corresponding macrocyclic compounds.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89, 7017 (1967).
2. Ю. А. Овчинников, В. Т. Иванов, А. М. Шкроб, Мембраноактивные комплексы, Изд. «Наука», М., 1974.
3. С. А. Вартанян, Т. Р. Акопян, Е. Г. Пароникян, Арм. хим. ж., 31, 349 (1978).
4. Синт. гетер. соед., Изд. АН Арм. ССР, вып. III, 1958, стр. 22.

СИНТЕЗЫ НА БАЗЕ 1-АРИЛОКСИ-4-ХЛОР-2-БУТЕНОВ

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 28 II 1978

На базе *транс*-1-арилокси-4-хлор-2-бутенов осуществлен синтез третичных аминов и четвертичных аммониевых солей, содержащих 4-арилокси-2-бутенильную группу. Щелочным расщеплением бромистых триметил-4-арилокси-2-бутениламмониев получены 1-арилокси-1,3-бутадиены с хорошими выходами.

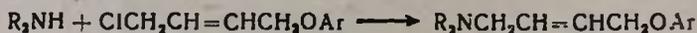
Табл. 2, библиографические ссылки 5.

*Транс*-1,4-дихлор-2-бутен является многотоннажным промышленным продуктом и синтезы на его основе представляют определенный практический интерес [1].

Настоящая статья посвящена нахождению новых путей использования 1,4-дихлор-2-бутена.

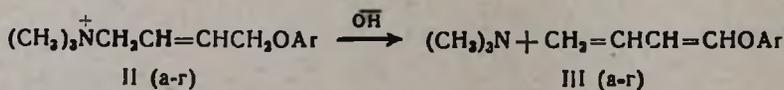
Учитывая то обстоятельство, что при взаимодействии 1,4-дихлор-2-бутена с фенолами легко образуются *транс*-1-хлор-4-арилокси-2-бутены [2], представлялось интересным использовать их в синтезе третичных аминов и четвертичных аммониевых солей, содержащих 4-арилокси-2-бутенильную группу, и щелочным расщеплением последних осуществить синтез 1-арилокси-1,3-бутадиенов.

Показано, что взаимодействие *транс*-1-хлор-4-арилокси-2-бутенов со вторичными аминами приводит к образованию ожидаемых 1-диалкиламмино-4-арилокси-2-бутенов с выходами 80—90% (табл. 1).



R=CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; *o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; *m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Для осуществления синтеза 1-арилокси-1,3-бутадиенов действием бромистого метила на 1-диметиламино-4-арилокси-2-бутены с количественным выходом получены соответствующие бромметилаты и изучено их щелочное расщепление. Показано, что имеет место 1,4-отщепление, приводящее к образованию триметиламина и 1-арилокси-1,3-бутадиена (табл. 2).



а. Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; б. Ar=*o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; в. Ar=*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; г. Ar=*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Установлено, что выход 1-арилокси-1,3-бутадиенов значительно увеличивается при замене водной щелочи спиртовой.

Доступность исходных и высокие выходы 1-арилокси-1,3-бутадиенов позволяют предложить щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих 4-арилокси-2-бутенильные группы в качестве препаративного метода синтеза 1-арилокси-1,3-бутадиенов.

### Экспериментальная часть

*Транс-1-арилокси-4-хлор-2-бутены* получены по [2]. Индивидуальность всех полученных аминов и 1-арилокси-1,3-бутадиенов доказана при помощи ГЖХ, которую проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром (газ-носитель—гелий, скорость 40—50 мл/мин, подвижная фаза ПЭГ 10% на хромосорбе G, длина колонки 1 м).

*1-Диалкиламино-4-арилокси-2-бутены.* К 0,1 моля 1-арилокси-4-хлор-2-бутена добавляли 0,2 моля соответствующего вторичного амина. Смесь при перемешивании нагревали на кипящей водяной бане 6—8 час. После охлаждения к смеси добавляли немного воды и подкисляли соляной кислотой. Из солянокислого слоя подщелочением, экстрагированием эфиром и перегонкой выделяли аминные продукты реакции (табл. 1). В случае диметиламина в охлаждаемый ледяной водой эфирный раствор 1-фенокси-4-хлор-2-бутена пропускали газообразный диметиламин до привеса 9 г (0,2 моля). Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на ночь.

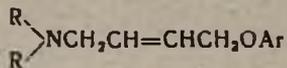
*Четвертичные аммониевые соли* получены взаимодействием эквивалентных количеств 1-диметиламино-4-арилокси-2-бутенов и бромистого метила (на 0,1 моль компонентов 100 мл эфира). Выходы почти количественные. Данные элементного анализа четвертичных аммониевых солей приведены в табл. 2.

*Расщепление бромистых солей триметил-4-арилокси-2-бутениламмония спиртовой щелочью.* Смесь 0,05 моля бромистого триметил-4-арилокси-2-бутениламмония с двойным мольным количеством 25% спиртового раствора едкого кали нагревали на водяной бане с обратным холодильником, соединенным с промывалкой с титрованной соляной кислотой. Через 30 мин. спирт отогнали, остаток в реакционной колбе тщательно экстрагировали эфиром. Из эфирного экстракта перегонкой выделили 1-арилокси-1,3-бутадиены (табл. 2), из которых получены 2,4-динитрофенилгидразоны кротонового альдегида. Т. пл. 190° [3], не дает депрессии в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном известного образца. Титрованием содержимого промывалки, отогнанного спирта и эфирного экстракта определяли количество выделившегося триметиламина (табл. 2). Подщелочением солянокислого раствора и экстрагированием эфиром выделили триметиламин. Пикрат плавится при 216° [4], не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина.

R	Ar	Выход, %	T. кип., °C/мм
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	107—108/1,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87	125—126/1,5
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	170—171/2,5
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87	153—154/2,5
CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	103—104/1,5
CH <sub>3</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	89	105—106/1
CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87	110—111/1

\* Перекристаллизованы из спирта.

Таблица 1



$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	C, %		H, %		C, %		Т. пл. пикратов, °C
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
0,9654	1,5180	75,43	75,39	9,27	8,90	7,36	7,33	108—109
0,9563	1,5120	76,12	76,71	9,95	9,58	6,55	6,40	69—70
0,9269	1,4995	78,85	78,55	10,97	10,55	5,48	5,09	—
1,0045	1,5310	77,37	77,92	8,95	9,09	6,32	6,06	129—130
0,9600	1,5170	75,95	76,09	9,15	9,27	6,60	6,83	136—137
0,9564	1,5160	75,85	76,09	9,00	9,97	6,50	6,83	76—77
0,9560	1,5160	75,90	76,09	9,10	9,27	6,48	6,83	104—105

Таблица 2

## Четвертичные аммониевые соли и продукты их расщепления

Исходная соль*	N, %		Вг, %		Продукты расщепления IIIa-г			1-Арилокси-1,3-бутадены							
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	выход триэтиламина, %	1-арилокси-1,3-бутадена	выход 1-арилокси-1,3-бутаденов, %	Т. кип., °C/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	C, %		H, %		
											найдено	вычислено	найдено	вычислено	
IIIa	5,00	4,89	29,49	29,79	96,8	IIIa**	78,4	—	—	—	—	—	—	—	—
IIIб	4,23	4,66	26,37	26,66	97,5	IIIб	82,0	59—60/1	0,9620	1,5570	82,05	82,05	7,15	7,50	
IIIв	4,14	4,66	26,27	26,66	96,9	IIIв	88,0	71—72/1	0,9637	1,5580	82,89	82,50	7,35	7,50	
IIIг	4,38	4,66	26,42	26,66	96,8	IIIг	81,0	93—94/5	0,9823	1,5579	82,14	82,50	7,03	7,50	

\* Все соли гигроскопичны.

\*\* Описан в [5].

Расщеплене бромистого триметил-4-фенокси-2-бутиламмония водной щелочью. Смесь 10,6 г (0,037 моля) бромистого триметил-4-фенокси-2-бутиламмония с двойным мольным количеством 25% водного раствора едкого кали нагревали на масляной бане в колбе с нисходящим холодильником, соединенным с приемником и промывалкой, содержащей титрованную соляную кислоту. Расщепление происходило в основном при 110—115° с отгонкой продуктов расщепления. После окончания расщепления отгон экстрагировали эфиром, к нему добавили эфирный экстракт из реакционной колбы. Из эфирного экстракта перегонкой получили 3 г (56,5%) 1-фенокси-1,3-бутадиена, т. кип. 103—104°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,5630 [5]. В соляной кислоте титрованием найдено 0,02285 моля (62%) амина. Подщелочением и экстрагированием эфиром выделнили триметиламин. Т. пл. пикрата 216°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина.

### ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 1-ԱՐԻԼՕՔՍԻ-2-ՐՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ս. Մ. ՄԻՐԱԿՅԱՆ, Ժ. Գ. ԳԵԳԵԼՅԱՆ, Ա. Ա. ԳԱԼԵՉՅԱՆ Ե Վ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

տրանս-1-Արիլօքսի-4-քլոր-2-բուտենների հիման վրա իրականացված է 4-արիլօքսի-2-բուտենիլային խումբ պարունակող երրորդային ամինների և շրրորդային ամոնիումային աղերի սինթեզը:

Տրիմեթիլ-4-արիլօքսի-2-բուտենիլամոնիում բրոմիդների հիմնային ճեղքումով լավ ելքերով ստացված են 1-արիլօքսի-1,3-բուտադիեններ:

### SYNTHESIS ON THE BASIS OF 1-ARYLOXY-4-CHLORO-2-BUTENES

S. M. MIRAKIAN, Zh. G. GUEGLIAN, A. A. GALECHIAN  
and G. T. MARTIROSSIAN

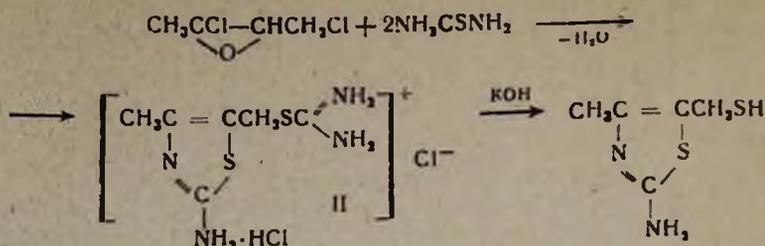
Synthesis of tertiary and quaternary ammonium salts containing *trans*-4-aryloxy-2-butenyl groups has been carried out starting with *trans*-1-aryloxy-4-chloro-2-butenes.

Alkaline cleavage of trimethyl-4-aryloxy-2-butenylammonium bromides resulted in the formation of 1-aryloxybutadienes-1,3 in high yields.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартирոсян, Н. Г. Нонезян, Арм. хим. ж., 27, 691 (1974); Г. Т. Мартирոсян, Р. Л. Авоян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 27, 990 (1974); Ж. Г. Гегелян, Н. Г. Нонезян, М. И. Бошнякова, Г. Т. Мартирոсян, Арм. хим. ж., 28, 107 (1975); Н. Г. Нонезян, Н. М. Давтян, С. А. Оганесян, Г. Т. Мартирոсян, Арм. хим. ж., 29, 354 (1976).
2. B. S. Thyagarajan, K. K. Balasubramanian, R. Bhima Rao, Tetrah., 23, 3533 (1967).
3. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1, 1949, стр. 578.
4. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 3, 1949, стр. 649.
5. M. Julla, M. Baillarge, Compt. Rend., 254, 4313 (1962).





Структура меркаптометилтиазола установлена данными ИК спектров, в которых имеются поглощения при 1635 (тиазол I), 1545, 1475 (тиазол II) и 1385  $\text{см}^{-1}$  (скелет тиазола) [5].

### Экспериментальная часть

**2-Хлор-2,3-эпоксидбутан.** К смеси 11 г (0,12 моля) изомеров 2-хлор-бутена-2 прибавлен хлороформный раствор 0,13 моля надбензойной кислоты [6]. Смесь при комнатной температуре оставлена до окончания реакции (контроль иодометрическим титрованием), затем нейтрализована раствором бикарбоната натрия, хлороформный слой отделен от водного, промыт холодной водой и высушен над сульфатом натрия. Хлороформ отогнан водоструйным насосом, из остатка перегонкой получено 7 г (56%) жидкости с т. кип. 28—29°/70 мм;  $n_D^{20}$  1,4235. Найдено %: С 45,85; 45,61; Н 5,87; 6,00, Cl 33,11.  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}$ . Вычислено %: С 45,49; Н 6,61; Cl 33,4. Согласно хроматографическим данным, чистота продукта составляет 99,8%. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1300, 1110, 910, 850 (эпоксидное кольцо).

**2-Амино-4,5-диметилтиазол.** Смесь 5,4 г (0,05 моля) 2-хлор-2,3-эпоксидбутана, 5 г (0,065 моля) тиомочевины и 21,6 г абс. спирта кипятилась 13 час. После удаления спирта остаток растворен в малом количестве воды и раствор нейтрализован едким натром (2 г). Масляный слой отделен и перегнан, т. кип. 88—89°/3 мм. После перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 81° [7]. Найдено %: N 21,61.  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ . Вычислено %: N 21,87. Т. пл. гидрохлорида 262—263° [7].

**3-Роданбутанон-2.** Смесь 7 г (0,066 моля) 2-хлор-2,3-эпоксидбутана, 8,12 г роданистого калия и 56 мл этилового спирта оставлена при комнатной температуре на двое суток, после чего нагревалась на водяной бане 1,5 часа. После охлаждения содержимое колбы отфильтровано. Из фильтрата отогнан спирт в вакууме, остаток перегнан. Получено 2,2 г (25%) жидкости с т. кип. 111—112°/13 мм [7],  $n_D^{20}$  1,4838. Найдено %: N 10,57; 11,20.  $\text{C}_5\text{H}_6\text{NOS}$ . Вычислено %: N 10,85.

**Дигидрохлорид S[(2-амино-4-метилтиазил)метил]изотиомочевины.** Смесь 5 г (0,035 моля) 1,3-дихлор-2,3-эпоксидбутана, 5,85 г (0,077 моля) тиомочевины и 30 мл абс. спирта кипятилась 14 час. После охлаждения смесь отфильтрована, фильтрат промыт абс. спиртом и высушен. Получено 8 г (83%) дигидрохлорида S-(2-амино-4-метилтиазол-5)изотио-

мочевины с т. пл. 215—217°. Найдено %: N 20,03; Cl 25,80.  $C_5H_{12}Cl_2N_4S_2$ . Вычислено %: N 20,38; Cl 25,72.

2-Амино-4-метил-5-(меркаптометил)тиазол. Опыт проведен аналогично предыдущему. После завершения реакции спирт удален под вакуумом, остаток растворен в воде, отфильтрован и к горячему раствору прибавлен небольшой избыток едкого кали. Смесь нагрета, после охлаждения отфильтрована, остаток растворен в соляной кислоте и теплый раствор нейтрализован раствором КОН. Осадок отфильтрован и промыт водой до нейтральной реакции. Выход 6,75 г (96%), т. пл. 190—193°. Найдено %: N 17,3.  $C_5H_8N_2S_2$ . Вычислено %: N 17,50. С раствором нитрата двухвалентной ртути вещество дает белый осадок меркаптида ртути [4].

Взаимодействие 1,3-дихлор-2,3-эпоксибутана с эквимольным количеством тиомочевины. Из смеси 5 г (0,035 моля) 1,3-дихлор-2,3-эпоксибутана, 3 г (0,039 моля) тиомочевины и 30 мл абс. спирта получено 3 г дигидрохлорида S-[2-амино-4-метил-5-тиазил]метилизотиомочевины, т. пл. 215—216° (смесь с продуктом, полученным при взаимодействии этого эпоксида с избытком тиомочевины, плавится при 215—217°).

2-ՔԼՈՐ- եվ 1,3-ԴԻՔԼՈՐ-2,3-էՊՕՔՍԻԲՈՒՏԱՆՆԵՐԻ  
 ՓՈՒԽԱԶԴԻՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹԻՈՄԻՉԱՆՅՈՒԹԻ  
 եվ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՌՈՂԱՆԻԿԻ ՀԵՏ.

Ա. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Գ. Ե. ԵՍԱՅԱՆ և Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

2-Քլորբուտան-2-ը պրեբենզոյական թթվով օքսիդացնելիս ստացված է 2-քլոր-2,3-էպօքսիբուտան: Ստացված միացությունը թիոմիզանյութի և կալիումի ռոզանիդի հետ առաջացնում է 2-ամինո-4,5-դիմեթիլթիազոլ և 3-ռոզանբուտանոն-2:

1,3-Դիքլոր-2,3-էպօքսիբուտանը թիոմիզանյութի հետ առաջացնում է S[2-ամինո-4-մեթիլ-5-թիազիլ]-մեթիլ]-իզոթիոմիզանյութի դիքլորհիդրատը՝ վերջինս նոր կծու նատրիումի լուծույթի ազդեցությամբ վեր է ածվում 2-ամինո-4-մեթիլ-5(մերկապտոմեթիլ)-թիազոլի: 1,3-Դիքլորէպօքսիբուտանը կալիումի ռոզանիդի հետ սպիրտային միջավայրում տաքացնելիս առաջացնում է պոլիմերային միացություն:

INTERACTION OF 2-CHLORO AND 1,3-DICHLORO-2,3-EPOXYBUTANES WITH THIOUREA AND POTASSIUM THIOCYANIDE

A. A. DURGARIAN, G. E. YESSAYAN and R. H. ARAKELIAN

2-Chloro-2,3-epoxybutane has been obtained by the oxidation of 2-chlorobuten-2 with perbenzoic acid. Interaction of the former with thiourea and potassium thiocyanide yielded 2-amino-4,4-dimethylthiazole and 3-thiocyanobutanone-2, respectively. S-(2-Amino-4-methyl-5-thiazole)-

methylisothiourea dihydrochloride has been formed by the interaction of 1,3-dichloro-2,3-epoxybutane with thiourea. This dihydrochloride was transformed into 2-amino-4-methyl-5-(mercaptomethyl)thiazole under the action of dilute sodium hydroxide solution. 1,3-Dichloroepoxybutane formed polymer compounds when heated with potassium thiocyanide in an alcoholic medium.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 51 (1961).
2. А. А. Дургарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 535 (1962).
3. А. А. Дургарян, С. А. Титанян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 263 (1960).
4. С. Вайбель, Идентификация органических соединений, ИЛ, 1957, стр. 272.
5. М. Р. У. Mijovic, Y. Walner, J. Chem. Soc., 1961, 3381.
6. Синтезы органических препаратов, сб. 1, ИЛ, 1949, стр. 337.
7. Y. T. Gregoryd, R. A. Mashes, J. Am. Chem. Soc., 74, 1719 (1952).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XLIX. СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ  
 ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ ПИРИМИДИЛ-5-УКСУСНЫХ КИСЛОТ

Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, В. Э. ХАЧАТРЯН, В. С. МИРЗОЯН, В. М. ОХИҚЯН,  
 Ж. С. МАНУҚЯН, Дж. Г. АМИРАГОВ, А. В. КОСТАНЫАН и С. А. ПАПОЯН

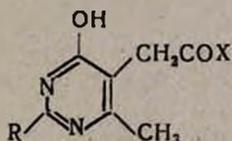
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Получено 22 V 1978

Синтезированы некоторые замещенные амиды 2-метил- и 2-(4-алкоксибензил)-4-оксипиридин-5-уксусных кислот. На примере N-метиламида 2-(4-метоксипиридин-5-уксусной кислоты) показан возможный переход от монозамещенных амидов этих кислот к пирроло[2,3-d]пиридинам. Исследованы ПМР и масс-спектры, токсичность и противопухольная активность полученных соединений.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 8.

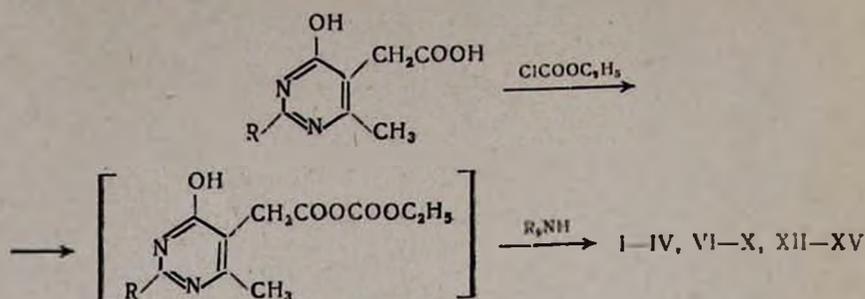
В продолжение исследований по синтезу новых антиметаболитов в ряду пиридинил-5-уксусных кислот [1] в настоящем сообщении описано получение замещенных амидов этих кислот общей формулы



- I. R=CH<sub>3</sub>, X=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; II. R=CH<sub>3</sub>, X=N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; III. R=CH<sub>3</sub>, X=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
 IV. R=CH<sub>3</sub>, X=NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O; V. *n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, X=NH<sub>2</sub>; VI. *n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>,  
 X=NHCH<sub>3</sub>; VII. R=*n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, X=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; VIII. R=*n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>,  
 X=N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; IX. R=*n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, X=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; X. R=*n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>,  
 X=NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O; XI. R=*n*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, X=NH<sub>2</sub>; XII. R=*n*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>,  
 X=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XIII. R=*n*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, X=N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; XIV. R=*n*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>,  
 X=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XV. R=*n*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, X=NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O

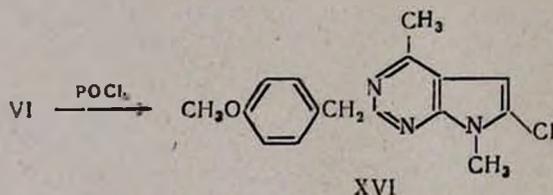
Незамещенные амиды (V, XI) получены нагреванием этиловых эфиров соответствующих пиридинил-5-уксусных кислот [1] в автоклаве с избытком метанольного раствора аммиака при 140—150°.

Установлено, что в вышеуказанных условиях замещенные амины не реагируют с этиловыми эфирами пиридинил-5-уксусных кислот. С целью синтеза замещенных амидов был выбран метод смешанных ангидридов [2] по схеме



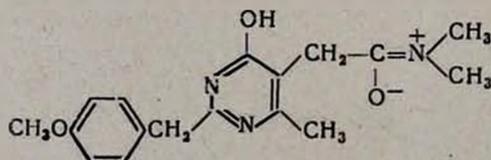
Вследствие неустойчивости промежуточных ангидридов они без выделения вводились в реакцию с различными алифатическими и циклическими аминами.

На примере *N*-метиламида 2-(4-метоксибензил)-4-окси-6-метилпиримидил-5-уксусной кислоты (VI) показан возможный переход от монозамещенных амидов этих кислот к пирроло[2,3-*d*]пиримидинам. Так, кипячением VI с избытком свежеперегнанной хлорокиси фосфора с 80% выходом получен 2-(4-метоксибензил)-4,7-диметил-6-хлорпирроло[2,3-*d*]пиримидин (XVI).



Строение I—XVI вытекает из пути их синтеза и подтверждается данными ПМР и масс-спектрометрии. Чистота проверена тонкослойной хроматографией на силуфолу UV-254.

В ПМР спектре VII (рис. 1) ароматические протоны образуют квартет (спиновая система АВ) с центром 6,98 м. д. Метильная группа в 6 положении пиримидинового ядра резонирует в области 2,34 м. д. Синглет в области 3,70 м. д. относится к протонам  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы. Метиленовые протоны бензильного радикала и  $\text{CH}_2\text{CO}$ -группы проявляются в виде синглетов при 3,80 и 3,50 м. д., соответственно. Как видно из рис. 1, метильные протоны группы  $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  магнитно неэквиваленты (синглеты при 2,92 и 3,10 м. д.), что дает основание предположить наличие цвиттер-ионной формы VII в хлороформном растворе при 25°.



Аналогичный случай заторможенного вращения вокруг амидной связи обнаружен и для других амидов [3, 4].

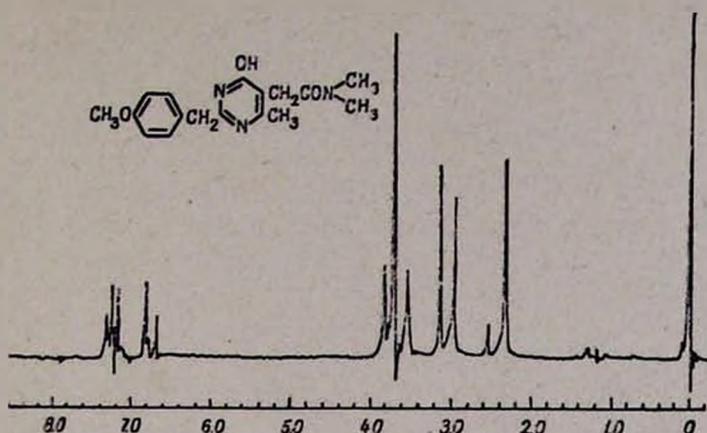


Рис. 1.

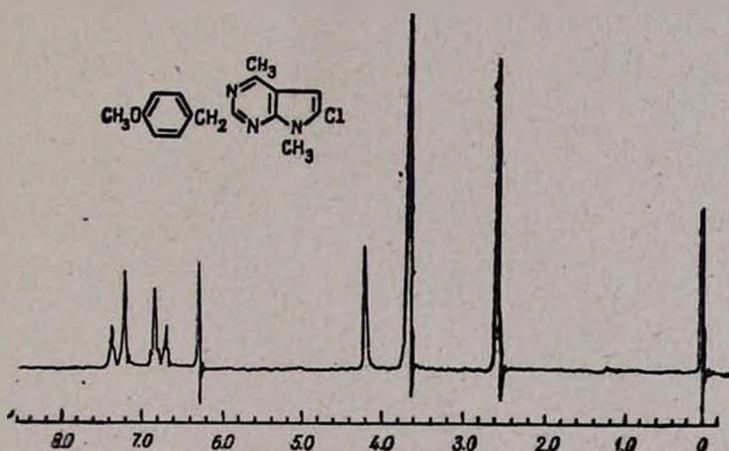


Рис. 2.

На рис. 2 приведен спектр XVI. В области 2,50—4,50 м. д. имеются четыре одиночных синглета, относящиеся к сигналам  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы (2,58 м. д.), метильным протонам в 4-положении пиримидинового ядра, N-метильным протонам (3,60 и 3,66 м. д., соответственно) и метиленовым протонам метоксибензильного радикала (4,20 м. д.). Синглет протона в 5 положении пирролопиримидиновой системы резонирует в области 6,24 м. д.

Масс-спектрометрические данные соединений I, V—VII, XIV, XVI приведены в табл. 1, из которой видно, что наряду с пиками молекулярных ионов средней интенсивности присутствует ряд пиков характеристических ионов. Наиболее интенсивные пики образуются при разрыве  $\text{CH}_2\text{—COX}$  связи с образованием перегруппировочного иона  $[\text{M—COX}]^+$ .

Токсичность и противоопухолевая активность (саркома-45) испытуемых соединений определены на мышах и крысах [5]. Полученные данные

подвергнуты обработке методом вариационной статистики [6]. Эти соединения относительно малотоксичны, за исключением V, который оказался в 8—10 раз токсичней остальных. Так, ЛД<sub>100</sub> I—IV в среднем составляет 2500 мг/кг. При замене мегильной группы в 2 положении пиримидинового ядра алкоксибензильным радикалом токсичность несколько понижается. Гетероциклические амиды пиримидил-5-уксусных кислот менее токсичны, чем алифатические.

Испытанные вещества почти не обладают противоопухолевой активностью в отношении саркомы-45.

### Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Варнан Т-60» с рабочей частотой 60 мГц. Спектры соединений VII и XVI получены в стандартных условиях (7% растворы в дейтерохлороформе). Внутренним эталоном служил ТМС. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник.

Таблица 1

Соединение	М а с с - с п е к т р ы
I	210 (4)*, 206 (33), 165 (10), 164 (32), 139 (24), 138 (100), 137 (60), 136 (24), 110 (8), 109 (16), 97 (7), 96 (16), 95 (16), 72 (32), 69 (26)
V	288 (16), 287 (38), 271 (16), 270 (28), 269 (12), 244 (28), 243 (100), 242 (18), 137 (10), 136 (54), 122 (14), 121 (30), 109 (10), 108 (53), 97 (14), 96 (97)
VI	316 (14), 314 (72), 272 (14), 271 (27), 270 (70), 249 (28), 246 (14), 246 (16), 244 (28), 243 (56), 242 (14), 231 (14), 229 (22), 220 (14), 219 (56), 218 (2), 217 (14), 139 (2), 138 (6), 126 (14), 125 (15), 122 (6), 121 (61), 109 (15), 97 (7), 96 (12), 98 (8), 86 (84), 72 (9), 71 (14), 69 (10), 61 (100), 60 (15), 59 (42), 58 (42)
VII	302 (17), 301 (66), 271 (3), 270 (24), 245 (24), 244 (100), 243 (50), 242 (8), 229 (10), 136 (14), 221 (8), 108 (6), 97 (3), 96 (8), 95 (4), 72 (2), 65 (5), 57 (11), 55 (8)
XIV	370 (4), 369 (22), 285 (2), 284 (22), 258 (10), 266 (8), 230 (24), 136 (10), 137 (4), 125 (6), 124 (10), 123 (6), 111 (11), 110 (6), 97 (14), 96 (18), 95 (10), 86 (14), 85 (16), 84 (100), 83 (12), 82 (16), 81 (31), 71 (18), 70 (28), 69 (12), 57 (71), 56 (62)
XV	372 (14), 371 (70), 286 (10), 285 (76), 284 (90), 258 (10), 257 (6), 256 (4), 229 (1), 137 (1), 127 (1), 125 (1), 111 (4), 101 (8), 97 (8), 96 (11), 95 (4), 87 (12), 86 (100), 71 (14), 69 (6), 58 (16), 57 (60), 56 (14), 55 (6).
XVI	303 (56), 302 (44), 301 (100), 300 (44), 288 (44), 287 (32), 286 (88), 285 (8), 271 (14), 260 (12), 259 (8), 258 (66), 297 (8), 256 (13), 245 (4), 244 (3), 243 (21), 342 (23), 151 (7), 150 (23), 149 (5), 122 (9), 121 (45), 108 (14), 97 (3), 91 (10), 78 (44), 77 (22), 71 (8), 69 (4), 64 (8), 57 (20), 55 (8).

\* Цифры перед скобками обозначают массу ионов, а в скобках — интенсивности пиков в % от интенсивности максимального пика.

Дизамещенные амиды 2-метил- и 2-(4-алкоксибензил)-4-окси-6-метилпиримидил-5-уксусных кислот (I—IV, VI—X, XII—XV). Смесь 0,02 моля соответствующей пиримидил-5-уксусной кислоты, 3 мл (0,02 моля) триэтиламина и 100 мл ацетонитрила охлаждают при перемешивании до  $-10^{\circ}$  и добавляют 2 мл (0,02 моля) этилового эфира хлормуравьиной кислоты. После 5—7-минутного перемешивания при этой температуре прибавляют 0,03 моля соответствующего амина в 10 мл тетрагидрофурана, перемешивают 2 часа при комнатной температуре и отгоняют растворитель. Остаток растворяют в 100 мл хлороформа, хлороформный слой промывают 10% водным раствором аммиака и сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя к остатку добавляют эфир и отфильтровывают полученные кристаллы (перекристаллизация из этанола) (табл. 2).

Амиды 2-(4-алкоксибензил)-4-окси-6-метилпиримидил-5-уксусных кислот (V, XI). В стальной автоклав емкостью 100 мл загружают 0,02 моля этилового эфира пиримидил-5-уксусной кислоты, 50 мл метанольного раствора аммиака (содержащего 0,025—0,03 моля аммиака) и нагревают смесь при  $140-150^{\circ}$  8—10 час. Затем отгоняют растворитель, к остатку добавляют 25 мл хлороформа и отфильтровывают полученные кристаллы (перекристаллизация из этанола) (табл. 2).

Таблица 2

Производные амидов пиримидил-5-уксусных кислот I—XV

Соединение	Выход, %	Т. п.л., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
I	57	200—201	0,37	57,16	7,10	19,82	57,40	7,23	20,08
II	60	156—157	0,34	60,43	8,35	17,83	60,74	8,07	17,71
III	62	191—192	0,28	62,42	7,68	16,50	62,63	7,68	16,85
IV	52	185—186	0,39	57,50	6,80	17,01	57,36	6,82	16,72
V	88	261—262	0,52	62,60	6,10	14,33	62,70	5,97	14,62
VI	51	244—245	0,50	63,60	6,36	13,95	63,77	6,21	14,08
VII	55	178—179	0,38	64,92	7,02	12,92	64,74	6,71	13,32
VIII	52	134—135	0,35	66,74	7,60	12,11	66,45	7,34	12,14
IX	64	188—189	0,30	67,58	6,90	12,06	67,58	7,00	11,82
X	70	230—231	0,40	64,08	6,73	11,57	63,85	6,50	11,76
XI	81	251—252	0,47	63,42	6,43	13,90	63,78	6,35	13,94
XII	61	166—167	0,33	65,35	7,23	13,00	65,63	7,04	12,76
XIII	74	122—123	0,29	67,44	7,38	12,01	67,20	7,61	11,76
XIV	54	182—183	0,24	68,54	7,66	11,65	68,27	7,37	11,37
XV	57	215—216	0,36	64,39	6,63	11,20	64,67	6,87	11,31

\* Хроматография на силуфол в системе вода—метанол, 4:1. Проявление в УФ свете.

2-(4-Метоксибензил)-4,7-диметил-6-хлорпирроло[2,3-d]пиримидин (XVI). Смесь 3 г (0,01 моля) VI и 50 мл свежеперегнанной хлорокиси фосфора кипятят 1 час, затем отгоняют избыток хлорокиси фосфора, остаток выливают в водный раствор аммиака (ледяной) и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола. Выход 2,6 г (85,6%), т. пл. 108—109°. Молекулярный вес, определенный масс-спектрометрически, равен 301. Найдено %: С 63,42; Н 5,71; N 13,61; Cl 12,02. C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OCl. Вычислено %: С 63,68; Н 5,34; N 13,93; Cl 11,75. R<sub>f</sub> 0,60. Хроматография в системе эфир—хлороформ, 4 : 1. Проявление в УФ свете.

### ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XLIX. ՄԻ ՇԱՐՔ ՊԻՐԻՄԻԴԻՆ-5-ՔԱՑԱՆԱԹՔՎԻ ՅՆԴԱԿԱԿԱԾ ԱՄԴՆԵՐԻ ՈՒՆԹԵՂԸ ԵՎ ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆԺԱՆՅԱՆ, Վ. Է. ԿԽՉԱՏՐՅԱՆ, Վ. Ս. ՄԻՐԶՈՅԱՆ,  
Վ. Մ. ՕՂԻԿԱՅԱՆ, Ժ. Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Զ. Գ. ԱՄԻՐԱԳՈՎ  
Ա. Վ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ս. Ա. ՊԱՊՈՅԱՆ

Հակաուռուցքային հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են մի շարք 2-մեթիլ- և 2-(4-ալկոքսիբենզիլ)-4-օքսի-6-մեթիլպիրիմիդիլ-5-քացախամթթվի տեղակալված ամիդներ: Ուսումնասիրված են ստացված նյութերի ՊՄՌ, մասս-սպեկտրները և կենսաբանական հատկությունները:

### PYRIMIDINE DERIVATIVES

XLIX. SYNTHESIS AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF SEVERAL SUBSTITUTED PYRIMIDYL-5-ACETAMIDES

R. G. MELIK-OHANJANIAN, V. E. KHACHATRIAN, V. S. MIRZOYAN,  
V. M. OGHKAIN, Zh. S. MANUKIAN, J. G. AMIRAGOV, A. V. KOSTANIAN  
and S. A. PAPOYAN

Substituted 2-methyl and 2-(4-alkoxybenzyl)-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidyl-5-acetamides have been synthesized with the purpose of investigating their antitumour activity. PMR, mass spectra and the biological properties of the obtained compounds have been studied.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Меликян-Оганджян, В. Э. Хачатрян, Р. Г. Мирзоян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, А. А. Ароян, Хим. фарм. ж., 11, 16 (1977).
2. Пат. США. № 3, 311, 628; [С. А., 67, 64432 (1967)].
3. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
4. М. Т. Rogers, Woodbrey, J. Phys. Chem., 66, 540 (1962).
5. В. А. Чернов, Методы экспериментальной химиотерапии, М., 1971, стр. 357.
6. В. А. Ойвин, Патологическая физиология и экспериментальная терапия, М., 1960.

## ГАЛОГЕНАРИЛИРОВАНИЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С. В. ТОГАНЯН и В. О. БАБАЯН

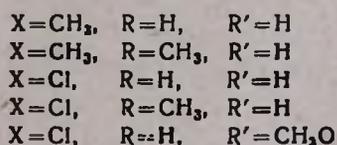
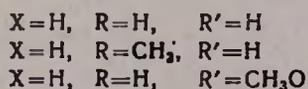
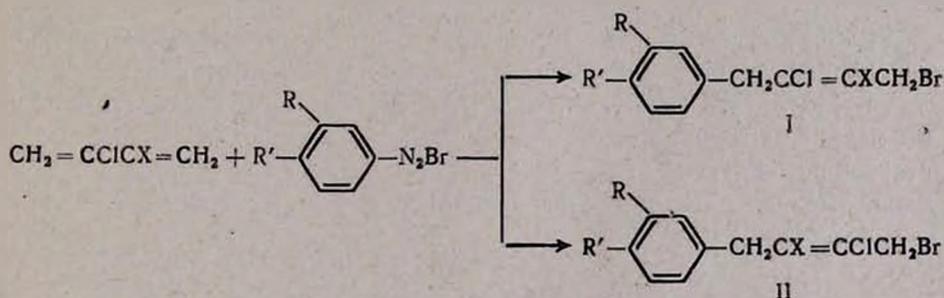
Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 3 V 1977

Показано, что взаимодействием 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов с бромистым диазонием получают соответствующие продукты 1,4-присоединения: 1-арил-2-хлор-, 1-арил-2,3-дихлор- и 1-арил-2-хлор-3-метил-4-бром-2-бутены. Взаимодействием 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с хлорным диазонием получают продукты 4,3-присоединения: 1,1,2,3-тетрахлор-4-арил-1-бутены.

Табл. 4, библиографические ссылки 7.

В продолжение исследований в области галогенариллирования хлорсодержащих диеновых соединений [1—4] в настоящей работе проведено бромариллирование 2-хлор-, 2,3-дихлор-, 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов и хлорариллирование 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена.



В результате бромариллирования 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов получены продукты присоединения в положения 1,4 (I).

В ИК спектрах продуктов бромариллирования наблюдается характерная полоса поглощения замещенной двойной связи в области 1650—1658 см<sup>-1</sup>, указывающая на центральное положение кратной связи в боковой цепи.

В пользу 1,4-присоединения говорят квантовохимические расчеты диеновых соединений. Согласно расчетам электронной структуры и индексов реакционной способности 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов методом молекулярных орбит в приближении Хюккеля [5], при реакциях свободнорадикального присоединения свободный радикал должен присоединяться к концевым углеродным атомам сопряженной системы, т. к. эти атомы имеют наименьшую энергию радикальной локализации и наименьшую свободную валентность (табл. 1).

Таблица 1

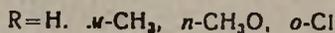
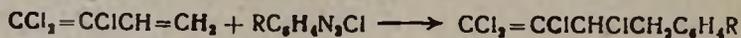
Распределение энергий радикальной локализации и свободной валентности в молекулах 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов

$$\text{CH}_2 = \underset{1}{\text{CC}} \underset{2}{\text{Cl}} \underset{3}{\text{C}} \underset{4}{\text{H}} = \text{CH}_2$$

X	r	1	2	3	4
H	$L_r^0$	1,646	2,527	2,467	1,628
	$F_r$	0,846	0,288	0,395	0,837
Cl	$L_r^0$	1,633	2,520	2,520	1,633
	$F_r$	0,844	0,407	0,407	0,844
CH <sub>3</sub>	$L_r^0$	1,631	2,516	2,596	1,614
	$F_r$	0,843	0,292	0,417	0,861

Ранее [4] химическим путем была установлена структура продуктов хлорарилрования 2-хлор- и 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов.

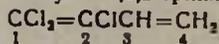
В результате взаимодействия 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с хлористым арилдиазонием также можно было ожидать образования соответствующих продуктов присоединения в положения 1,4. Однако при этом были выделены соответствующие продукты 4,3-присоединения.



Такое отклонение от нормального порядка присоединения согласуется с данными, полученными в [6] (табл. 2).

Таблица 2

Распределение энергий радикальной локализации и свободной валентности в молекуле 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена



r	1	2	3	4
$L_r^0$	1,759	2,477	2,480	1,745
$F_r$	0,613	0,282	0,389	0,843

Строение полученных продуктов подтверждено ИК и ЯМР спектрами.

В ИК спектрах наблюдаются характерные полосы поглощения трихлорвинильной группы при 1600 [7] и C-Cl связи при 710  $\text{см}^{-1}$ . Ароматическому кольцу отвечают полосы 1970, 1810  $\text{см}^{-1}$ . Валентным колебаниям C=C в ароматическом кольце соответствует полоса поглощения в области 1510—1530, а C-H—в области 3040—3070  $\text{см}^{-1}$ .

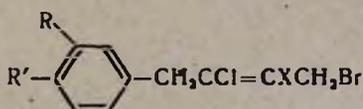
В спектре ЯМР имеются дублеты 3,2 м. д. ( $\text{CH}_2$ ), триплет 5,28 м. д. ( $\text{CHCl}$ ) и сигнал 7,2 м. д. (протоны бензольного кольца) (по ТМС).

При попытке дегидрогалогенирования или окисления продуктов хлорарилрования 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена получены сложные смеси продуктов, из которых выделить индивидуальные продукты не удалось.

### Экспериментальная часть

*1,1,2,3-Тетрахлор-4-арил-1-бутен.* К раствору 80 мл ацетона и 35 мл воды прибавили 12 г  $\text{CuCl}_2$  и 1 г  $\text{CaO}$ , затем прикапали раствор 39 г 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена в 120 мл ацетона, содержащего 0,1 г гидрохинона. Смесь охладили до 5° и при интенсивном перемешивании по каплям прибавили водный раствор хлористого фенилдиазония, приготовленный из 36 г анилина, 120 мл конц. соляной кислоты, 30 г азотистокислого натрия, 70 мл воды и 30 г льда. Сразу после прибавления 5—10 мл раствора соли диазония наблюдалось интенсивное выделение азота.

Таблица 3



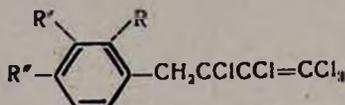
R	R'	X	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %	
							Cl+Br	Cl	Cl+Br	Cl
H	H	H	54	98—99	1,4070	1,5810	47,71	—	46,85	—
$\text{CH}_3$	H	H	43	118—119	1,3460	1,5720	43,90	—	44,50	—
H	$\text{CH}_3\text{O}$	H	42	130—132	1,3960	1,5760	42,19	—	41,90	—
H	H	$\text{CH}_3$	39	109—110	1,3740	1,5750	44,20	—	44,50	—
$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3$	38	128—130	1,3440	1,5720	43,37	—	42,24	—
H	H	Cl	60	110—111	1,5010	1,5860	54,70	—	53,90	—
$\text{CH}_3$	H	Cl	52	120—122	1,4360	1,5800	51,50	—	51,36	—
H	$\text{CH}_3\text{O}$	Cl	40	142	1,4740	1,5840	49,20	—	48,70	—

Температура смеси повысилась до 15°. Реакционную смесь перемешивали до полного прекращения выделения азота, затем прибавили 200 мл эфира. Эфирный раствор промыли разбавленным раствором щелочи, несколько раз водой и высушили над хлористым кальцием. После удале-

ния растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 40 г (58%) 1,1,2,3-тетрахлор-4-фенил-1-бутена с т. кип. 100—101°/2 мм.

Аналогично получены соответствующие 1,1,2,3-тетрахлор-4-арил-1-бутены и проведено бромарилрование 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов. Константы продуктов приведены в табл. 3, 4.

Таблица 4



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %		Вычислено, %	
							Cl+Br	Cl	Cl+Br	Cl
H	H	H	58	100—101	1,3410	1,5630	—	52,00	—	52,90
H	CH <sub>3</sub>	H	42	110—111	1,2910	1,5570	—	50,61	—	50,00
H	H	CH <sub>3</sub> O	56	128—130	1,3680	1,5700	—	47,85	—	47,30
Cl	H	H	77	115—117	1,4460	1,5760	—	58,71	—	58,20

ՔԼՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 1,3-ԴԻԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԱՐԻԼԱՑՈՒՄԸ

Ս. Վ. ՏՈԳԱՆՅԱՆ և Վ. Շ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-քլոր-, 2,3-դիքլոր- և 2-քլոր-3-մեթիլ-1,3-բուտադիենների և արիլդիազոնիումի բրոմիդի փոխներգործությամբ ստացվում են համապատասխան 1,4-միացման պրոդուկտներ՝ 1-արիլ-2-քլոր-, 1-արիլ-2,3-դիքլոր- և 1-արիլ-2-քլոր-3-մեթիլ-4-բրոմ-2-բուտեններ:

1,1,2-Տրիքլոր-1,3-բուտադիենի և արիլդիազոնիումի քլորիդի փոխներգործությամբ ստացվում են 3,4-միացման պրոդուկտներ՝ 1,1,2,3-տետրաքլոր-4-արիլ-1-բուտեններ:

HALOGENARYLATION OF CHLORINE-CONTAINING DIENE COMPOUNDS

S. V. TOGHANIAN and V. H. BABAYAN

It has been shown that the corresponding 1,4-addition products, namely: 1-aryl-2-chloro, 1-aryl-2,3-dichloro, and 1-aryl-2-chloro-3-methyl-4-bromo-2-butenes were formed by the interaction of 2-chloro, 2,3-dichloro, and 2-chloro-3-methyl-1,3-butadienes with aryldiazonium bromide, while 3,4-addition products, namely: 1,1,2,3-tetrachloro-4-aryl-1-butenes were obtained when 1,1,2-trichloro-1,3-butadiene reacted with aryldiazonium chloride.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 5, 317 (1969).
2. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 22, 805 (1969).
3. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 24, 421 (1971).
4. С. В. Тоганян, Р. М. Испирян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 594 (1972).
5. Э. Стрейтнизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, М., 1965.
6. А. А. Геворкян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, С. М. Косян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 573 (1974).
7. А. Б. Белявский, И. И. Вгинцева, Р. Г. Гасанов, ЖСХ, 9, 914 (1968).

## КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОСНОВНЫМИ АГЕНТАМИ АЛКИЛИРОВАНИЕ 2,5-ДИГИДРОТИОФЕН-1,1-ДИОКСИДОВ

Э. М. АСАТРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН,  
А. П. ЕНГОЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 21 III 1978

Изучено алкилирование 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида и 3-метил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида акрилонитрилом, метилакрилатом и метилметакрилатом в присутствии каталитических количеств основных агентов. Показано, что при этом имеет место образование продуктов прототропной аллильной изомеризации, алкилирования-изомеризации, а также алкилирования-отщепления. При взаимодействии 3-метил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида с галондными алкилами в условиях двухфазного катализа образуются продукты изомеризации и алкилирования-изомеризации.

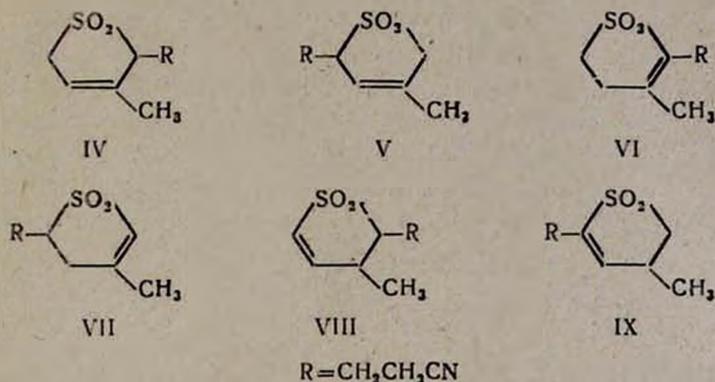
Табл. 4, библиографических ссылок 10.

Недавно нами было показано, что тетраметилсульфон в присутствии каталитических количеств натрия легко алкилируется стиролом, изопреном и бутадиеном [1]. При попытке распространить эту реакцию на сульфоны изопрена и бутадиена—3-метил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксид (I) и 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксид (II), было замечено, что в аналогичных условиях  $\alpha$ -С-алкилирование не имеет места. Этот факт можно объяснить большей кислотностью  $\alpha$ -С-Н связи в I и II по сравнению с тетраметилсульфоном, из-за чего затруднено присоединение образовавшихся карбанионов к стиролу. Поэтому в условиях реакции наблюдается лишь полимеризация стирола. Исходя из этого представляло интерес проверить возможность алкилирования указанных сульфонов более электрофильными ненасыщенными соединениями—акрилонитрилом (АН), метилакрилатом (МА) и метилметакрилатом (ММА).

Показано, что взаимодействие I с АН в присутствии каталитических количеств натрия с последующей перегонкой реакционной смеси приводит к образованию двух кристаллических и одного жидкого продуктов реакции, которые, по данным ГЖХ, являются индивидуальными соединениями. Следует отметить, что наличие I в продуктах перегонки исключено, т. к. сульфоны 1,3-диенов количественно разлагаются при температурах выше 120° [2]. Структура одного из кристаллических продуктов (т. пл. 77—78°) как 3-метил-2,3-дигидротиофен-1,1-диоксида (III) подтверждена данными ПМР и ИК спектроскопии. Сигнал олефинового протона этого продукта смещен в более слабое поле (6,35 м. д.) по сравнению с соответствующим сигналом исходного соединения (5,6 м. д.), что,

очевидно, вызвано наличием в соседнем положении сильной электроноакцепторной сульфогруппы. При этом протоны 4- и 5-метиленовых групп гетероцикла проявляются в виде двух триплетов при 2,83 и 3,33 м. д., соответственно. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , 1642 (C=), 1160, 1280, ( $\text{SO}_2$ )  $\delta$ ,  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ). Кроме того, факт образования III в условиях реакции согласуется с данными [3—5].

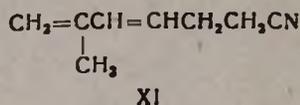
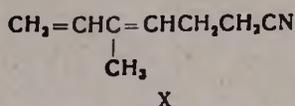
Другое кристаллическое соединение с т. пл. 101—102°, по данным элементного анализа и масс-спектрометрии, является продуктом моноалкилирования I АН (молекулярный вес 185), одной из структур IV—IX.



Строение этого вещества как VI доказано с помощью масс-спектрометрии, а также ИК и ПМР спектроскопии. В масс-спектре присутствует интенсивный пик иона с  $m/e$  103, являющийся максимальным в спектре 2,3-дигидрофен-1,1-диоксида [6]. Исходя из факта отсутствия пика с  $m/e$  103 в масс-спектре исходного I становится возможным исключить наличие структур IV и V. Вместе с тем образование иона с  $m/e$  103 в случае реализации структур VII и IX невозможно, т. к. в масс-спектре не наблюдаются фрагменты, соответствующие  $[\text{M}-(\text{CHCH}_2\text{CN})]$  и  $[\text{M}-(\text{CHO})]$ . Следовательно, элиминирование радикала  $\text{PCO}$  из молекулярного иона является одностадийным, что возможно только для структур VI и VII. С этими структурами согласуются также данные ИК спектроскопии [ $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , 1160, 1298 ( $\text{SO}_2$ ), 1635 (C=C), 2255 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ),  $\delta$ ,  $\text{см}^{-1}$ , 1380 ( $\text{CH}_3$ )]. В спектре ПМР этого соединения отсутствуют сигналы, соответствующие олефиновому протону, и имеются два триплетных сигнала при 3,23 и 2,77 м. д., относящиеся к двум метиленовым группам. Такая картина возможна только при реализации структуры VI.

На основании данных элементного анализа, а также работы [7] можно было предположить, что жидкая фракция является продуктом отщепления  $\text{SO}_2$  от IV, а не V, т. е. получается 1-циано-4-метил-3,5-гексадиен (X). В ИК спектре имеются следующие полосы поглощений:  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , 1603, 1634 (сопряж. двойные связи), 2320 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ),  $\delta$ ,  $\text{см}^{-1}$ , 880 ( $=\text{CH}_2$ ), 1390 ( $\text{CH}_2$ ). В масс-спектре этой фракции максимальным по массовому числу является пик иона с  $m/e$  121, что соответствует X или XI. В спектре ПМР в области 6,0—6,9 м. д. наблюдается мультиплет, по

интенсивности соответствующий одному олефиновому протону. В эту область могут попасть как сигнал 4-Н изомера XI, так и сигнал 5-Н изомера X. Константы спин-спинового взаимодействия, полученные при расшифровке этой части спектра, могут быть согласованы лишь со строением X.



Наблюдаемый мультиплет является наложением двух мультиплетов разных интенсивностей (70:30) с константами спин-спинового взаимодействия 17,6 и 10,6 Гц, соответствующих транс- и цис-взаимодействию с соседними олефиновыми протонами 6-Н. Кроме того, константа спин-спинового взаимодействия с 3-Н в первом случае равна 0,64, а во втором—0,8 Гц, что указывает на наличие двух пространственных изомеров соединения X. Последними, очевидно, являются цис- и транс-изомеры X относительно двойной связи С=С третьего положения.

Таким образом, изучаемая фракция является смесью цис- и транс-изомеров X.

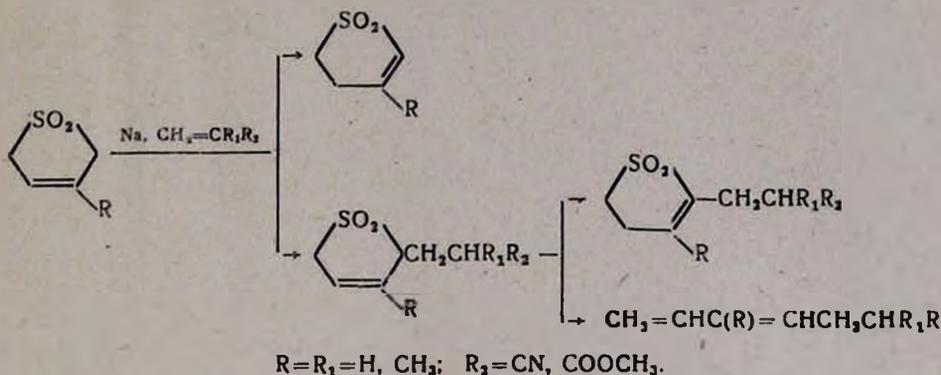
Таблица 1  
Алкилирование I и II непредельными соединениями  
в присутствии каталитических количеств натрия

Сульфон	Непредельное соединение	Соотношение реагентов, моли	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, час	Выход продуктов реакции, %			
					изомеризация	алкилирование-отщепление	алкилирование-изомеризация	суммарный
I	АН	1:1	78	2	45	5	18	68
		1:2			26	6	20	52
		1:4			15	8	27	50
		1:1*			44	5	15	64
	МА	1:2**	80	3	40	8	20	68
		1:1			40	5	14	58
		1:2			30	5	20	55
		1:4			22	6	24	52
	ММА	1:1	100	5	38	3	12	53
		1:2			34	4	14	52
		1:4			37	6	18	52
	АН	1:1	76	2	23	7	17	45
1:4		10			5	20	38	
МА	1:1	80	3	25	3	10	38	
ММА	1:1	100	5	21	2	5	28	

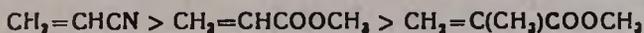
\* Опыт проводили в 10 мл бензола.

\*\* Опыт проводили в 10 мл ГМФТА.

Выходы продуктов реакции I с АН (при эквимольном соотношении реагентов) составляют: III—45, VI—18, X—5% (табл. 1). Аналогичная картина наблюдается при взаимодействии II с АН, а также I и II с МА и ММА (структуры продуктов реакции в этих случаях доказаны данными элементного анализа и ИК спектроскопии). Образование указанных продуктов реакции можно представить общей схемой



Как и следовало ожидать, электрофильность изученных непредельных соединений уменьшается в ряду



На примере взаимодействия I с АН изучено влияние растворителя на выходы продуктов реакции (табл. 1). Показано, что добавки бензола или гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) не оказывают существенного влияния на выходы продуктов.

Как и ожидалось, увеличение молярной доли непредельного соединения приводит к уменьшению выхода продукта изомеризации и увеличению выходов продуктов алкилирования-изомеризации и алкилирования-отщепления.

Исследовано влияние каталитических количеств различных основных агентов (Na, *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK, KOH) на выходы продуктов реакции (табл. 2). Показано, что по мере уменьшения основности катализатора (Na > *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK > KOH) наблюдается уменьшение суммарного выхода продуктов, в то время как соотношение продуктов изомеризации, алкилирования-изомеризации и алкилирования-отщепления остается приблизительно постоянным.

При проведении алкилирования I в более мягких условиях, при 20° в присутствии каталитических количествах тритона «Б», 2- и 4-кратными избытками АН выходы VI составляют 53 и 72, III—30 и 15%, соответственно, а X вовсе не образуется.

Изучено также алкилирование I хлористым бензилом, нодистым метилом и *п*-дихлорбензолом по двухфазному каталитическому методу [8]. Показано, что взаимодействие I с эквимольным количеством хлористого бензила в присутствии 50% водного раствора едкого натра и каталитических количеств хлористого триэтилбензиламмония (ХТЭБА) приво-

дят к продукту изомеризации-алкилирования (XII) с выходом 23%. Наряду с этим имеет место образование продукта изомеризации III (12%) и бензильного эфира XII (47%).

Таблица 2

Влияние основных агентов на выходы продуктов реакции I с неопределенными соединениями (эквивалентное соотношение реагентов)

Неопределенное соединение	Na				трет-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O				KOH			
	изомеризация	алкилирование-отщепление	ацетилирование-изомеризация	суммарный выход	изомеризация	алкилирование-отщепление	алкилирование-изомеризация	суммарный выход	изомеризация	алкилирование-отщепление	алкилирование-изомеризация	суммарный выход
АН	45	5	18	68	41	4	17	62	37	2	9	48
МА	40	4	14	58	29	2	8	39	30	1	6	37
ММА	32	3	10	45	23	0	6	29	20	0	4	24

Строение XII доказано с помощью масс-спектрометрии, ПМР и ИК спектроскопии. Максимальным по массовому числу в масс-спектре является пик иона с  $m/e$  222, что совпадает с молекулярным весом соединения XII. Кроме того, присутствие в спектре пика с  $m/e$  103 свидетельствует о нахождении бензильного радикала в положении 2 в I. В спектре ПМР этого соединения наблюдаются синглетные сигналы метильной группы (1,75 м. д.), метиленовой группы бензильного фрагмента (3,63 м. д.) и бензольного кольца (7,20 м. д.). Два триплетных сигнала при 2,60 и 3,15 м. д. относятся соответственно к метиленовым группам четвертого и пятого положений в I.

Структура XIII доказана идентификацией с известным образцом по ГЖХ, данными ПМР и ИК спектроскопии, кроме того, она согласуется с [9]. В спектре ПМР XIII наблюдаются два сигнала при 4,40 и 7,17 м. д., соответствующих протонам метиленовых групп и бензольных колец, в ИК спектре—полосы поглощений при 1065 и 1090  $см^{-1}$ , характерные для С—О—С группы.

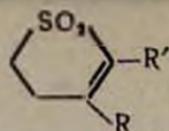
В среде диметилсульфоксида (ДМСО) выходы XII, III и XIII составляют 32, 15 и 44%, соответственно.

Взаимодействие I с иодистым метилом в ДМСО приводит к образованию смеси III и 2,3-диметил-2,3-дигидротнитофен-1,1-диоксида (XIV). В спектре ПМР смеси продуктов, кроме вышеуказанных сигналов, характерных для III, наблюдаются также два синглета при 1,87 и 1,37 м. д. и триплет при 3,15 м. д., относящиеся соответственно к протонам метильных групп и 5-метиленовой группы XIV. В масс-спектре смеси присутствуют два молекулярных иона с  $m/e$  132 и 146, соответствующих молекулярным весам III и XIV. Выходы III и XIV, по данным ГЖХ, составляют 42 и 14%, соответственно.

Попытка осуществить алкилирование I *n*-дихлорбензолом в ДМСО привела к образованию лишь III с выходом 47%, т. е. из-за малой реак-

R	R'	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	C
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	173—174/2	101—102	51,61
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	164—165/2	103,5—104,5	49,67
	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	179,2	108—109	51,73
	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	172—173/2	71	64,83
	CH <sub>3</sub> *	128—129/2	55	—
H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	175/3	98,5—99,5	49,17
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	159—160/2	102	46,96
	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	171—172	106,5—107,5	49,44

\* Смесь III и XIV.



Найдено, %			Вычислено, %				ИК спектр, $\text{cm}^{-1}$
H	N	S	C	H	N	S	
5,72	7,36	17,35	51,89	5,95	7,57	17,30	$\delta_{\text{C-H}}$ , 1380 ( $\text{CH}_2$ ), $\nu_{\text{SO}_2}$ , 1160, 1290 ( $\text{SO}_2$ ), $\nu_{\text{C-C}}$ 1635, $\nu_{\text{C-N}}$ 2255
6,43	—	14,41	49,54	6,42	—	14,68	$\delta_{\text{C-H}}$ , 1380, $\nu_{\text{SO}_2}$ , 1160, 1300, $\nu_{\text{C-C}}$ 1630, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720
7,01	—	13,53	51,72	6,90	—	13,79	$\delta_{\text{C-H}}$ , 1380, $\nu_{\text{SO}_2}$ , 1150, 1310, $\nu_{\text{C-O}}$ 1132, $\nu_{\text{C-C}}$ 1632, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720
6,35	—	14,24	64,86	6,31	—	14,41	$\nu_{\text{C-C}}$ 1632, $\nu_{\text{SO}_2}$ , 1130, 1280, $\nu_{\text{C-H}}$ , 1480, 1580
—	—	—	—	—	—	—	$\nu_{\text{SO}_2}$ , 1160, 1310, $\nu_{\text{C-C}}$ 1635
5,11	8,13	18,77	49,12	5,26	8,19	18,71	$\nu_{\text{SO}_2}$ , 1120, 1295, $\nu_{\text{C-C}}$ 1630, $\nu_{\text{C-N}}$ 2250
6,01	—	15,51	47,06	5,88	—	15,09	$\nu_{\text{SO}_2}$ , 1150, 1300, $\nu_{\text{C-O}}$ 1135, $\nu_{\text{C=C}}$ 1630 $\nu_{\text{C=O}}$ 1720
6,46	—	14,77	49,54	6,42	—	14,68	$\nu_{\text{SO}_2}$ , 1152, 1300, $\nu_{\text{C-O}}$ 1135, $\nu_{\text{C=C}}$ 1632, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720

Соединения  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{R})\text{CHR}'$ 

R	R'	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, $\text{см}^{-1}$
					C	H	N	C	H	N	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	47/2	1,4870	0,9352	79,19	9,17	11,16	79,34	9,09	11,57	$\delta_{\text{=CH}}$ , 880, $\delta_{\text{CH}_2}$ , 1390, $\nu_{\text{сопр. C=C}}$ 1603, 1634, $\nu_{\text{C=C}}$ 2230
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	56/2	1,4861	0,9834	69,83	9,07	—	70,13	9,09	—	$\delta_{\text{=CH}}$ , 878, $\delta_{\text{CH}_2}$ , 1380, $\nu_{\text{C-O}}$ 1140, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720, $\nu_{\text{сопр. C=O}}$ 1599, 1630
	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	62—63/2	1,4866	0,9745	71,17	9,59	—	71,43	9,52	—	$\delta_{\text{=CH}}$ , 879, $\delta_{\text{CH}}$ , 1385, $\nu_{\text{C-O}}$ 1140, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720, $\nu_{\text{сопр. C=C}}$ 1600, 1637
H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	38/2	1,4826	0,9102	78,09	8,73	13,11	78,50	8,41	13,08	$\delta_{\text{=CH}}$ , 898 $\nu_{\text{сопр. C=C}}$ 1592, 1640, $\nu_{\text{C=C}}$ 2300
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	52—53/2	1,4811	0,9884	68,73	8,43	—	68,57	8,57	—	$\delta_{\text{=CH}}$ , 890, $\nu_{\text{C-O}}$ 1140, $\nu_{\text{сопр. C=C}}$ 1595, 1638, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720
	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	77—78/4	1,4762	0,9796	69,91	9,21	—	70,13	9,09	—	$\delta_{\text{=CH}}$ , 895, $\nu_{\text{C-O}}$ 1138, $\nu_{\text{сопр. C=C}}$ 1598, 1637, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720

ционной способности *п*-дихлорбензола происходит только изомеризация исходного сульфона.

### Экспериментальная часть

I и II получили по [10] (т. пл. 63 и 64°, соответственно). АН, МА и ММА сушили над  $\text{CaCl}_2$  и непосредственно перед опытом перегоняли. ГМФТА сушили над молекулярными ситами (4А) и перегоняли в вакууме над  $\text{CaH}_2$ . Перекристаллизацию продуктов алкилирования-изомеризации проводили из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

ИК спектры снимали на приборе ИКС-22, ПМР спектры—на «Вариан Т-60», внутренний стандарт—ТМС. Масс-спектрометрию проводили на приборе МХ-1303 с прямым вводом образцов при температурах на 10—15° ниже их температур плавления, и 40—45 эв. ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50—60 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 100—260°, неподвижная фаза—апиезон L 10% на хромосорбе W).

*Алкилирование I и II непредельными соединениями.* Смесь 0,1 моля сульфона, 0,1—0,4 моля непредельного соединения, 0,1 г натрия (или 0,3 г трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ , или 0,3 г КОН), 0,1 г ингибитора полимеризации—неозона «Д», перемешивали при 78—100° 2—5 час. (табл. 1).

В случае применения тритона «Б» в качестве основного агента смесь 0,1 моля I, 0,2—0,4 моля АН, 2 мл тритона «Б», 0,1 г неозона «Д» перемешивали при 20° 5 час. После удаления непрореагировавшего исходного непредельного соединения перегонкой в вакууме выделяли продукты реакции (табл. 3,4).

*Алкилирование I галоидными алкилами.* Смесь 0,1 моля I, 0,1 моля галоидного алкила, 0,4 г ХТЭБА, 30 мл 50% раствора  $\text{NaOH}$  (и 10 мл ДМСО) перемешивали при 40° 5 час. Реакционную смесь экстрагировали хлороформом и после удаления растворителя и непрореагировавшего галоидного алкила перегонкой в вакууме выделяли продукты реакции.

### ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԱԳՆՆՏՆԵՐՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶՎՈՂ 2,5-ԴԻՀԻԴՐՈ-ՏԻՈՖԵՆ-1,1-ԴԻՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԿԱՍՅԱՆ, Ռ. Տ. ԳՐԻԴՈՐՅԱՆ,  
Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2,5-դիհիդրոտիոֆեն-1,1-դիօքսիդի և 3-մեթիլ-2,5-դիհիդրոտիոֆեն-1,1-դիօքսիդի ալկիլումը ալկիլոնիտրիլով, մեթիլակրիլատով և մեթիլմետրակրիլատով հիմնային ազնետների կատալիտիկ քանակությունների առկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի պայմաններում առաջանում են պրոտոտրոպ ալիլային իզոմերման, ալկիլման-իզոմերման և ալկիլման-պոկման արգասիքներ:

3-Մեթիլ-2,5-դիհիդրոտիոֆեն-1,1-դիօքսիդի և ալկիլհալոգենիդների փոխարկումը երկֆազ կատալիտիկ սիստեմում բերում է իզոմերման և ալկիլման արգասիքների առաջացմանը:

ALKYLATION OF 2,5-DIHYDROTHIOPHENE-1,1-DIOXIDES  
CATALYZED WITH BASIC AGENTSE. M. ASSATRIAN, A. Ts. MALKHASSIAN, R. T. GRIGORIAN,  
A. P. ENGOYAN, S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

The alkylation of 2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxides and 3-methyl-2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxides with acrylonitrile, methacrylate and methyl methacrylate in the presence of catalytic amounts of basic agents has been investigated.

It has been shown that in this case prototropic allylic isomerization-alkylation-isomerization, as well as alkylation-elimination products are formed. When 3-methyl-2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxide reacted with alkyl halides in a two-phase catalytic system, isomerization and alkylation-isomerization products were formed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 172 (1977).
2. П. Вацулик, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 604.
3. Англ. пат. № 1057664 (1967); РЖХ, 67, 19Н142П.
4. Пат. США № 3808264 (1974). РЖХ, 75, 60357П.
5. М. Prochazka, M. Palecek, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 31, 3744 (1966).
6. D. S. Welnberg, C. Stafford, M. W. Scoggins, Tetrah., 24, 5409 (1968).
7. C. S. Argyle K. G. Mason, M. A. Smith, E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1976C, 2176.
8. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
9. G. L. Isele, A. Luttringhaus, Synthesis, 1971, 266.
10. H. Staudinger, Ber., 68, 455 (1935).

## КОНДЕНСАЦИЯ $\alpha$ -ОКИСЕЙ С БЕНЗОНИТРИЛОМ

### НАПРАВЛЕНИЕ РАСКРЫТИЯ ОКИСНОГО КОЛЬЦА ПРИ СИНТЕЗЕ $\Delta^2$ -ОКСАЗОЛИНОВ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН и  
 М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 XI 1976

Алкилглицидилмалоновые эфиры конденсируются с бензонитрилом в среде четыреххлористого углерода в присутствии хлорного олова, образуя оксазолины. Бензонитрил раскрывает окисное кольцо со стороны первичного атома углерода, как стерически доступного атома углерода.

Табл. 2, библиографические ссылки 9.

Известно, что в присутствии кислотных катализаторов  $\alpha$ -окиси алифатического ряда реагируют с нитрилами, образуя  $\Delta^2$ -оксазолины [1, 2].

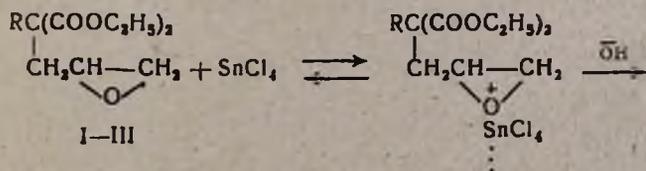
В настоящей работе изучалась реакция бензонитрила с алкилглицидилмалоновыми эфирами (I—III) с целью получения новых 2-оксазолинов и изучения направления раскрытия окисного цикла.

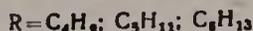
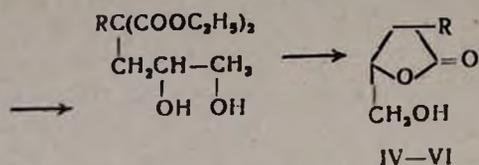
В начале проводили реакцию в диэтиловом эфире, прибавляя окись к комплексу  $\text{SnCl}_4$  с бензонитрилом. Соотношение окись: бензонитрил:  $\text{SnCl}_4 = 2:2:1$  и  $1:1:1$ .

Бензонитрил образует с  $\text{SnCl}_4$  комплексы состава  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  [3,4] и часть остается в растворе.

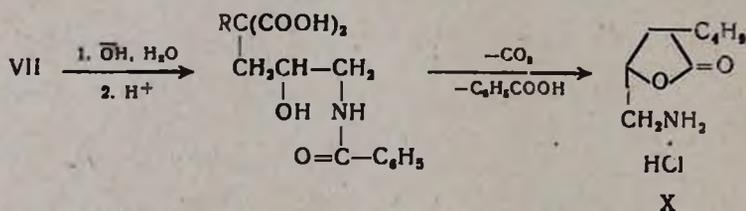
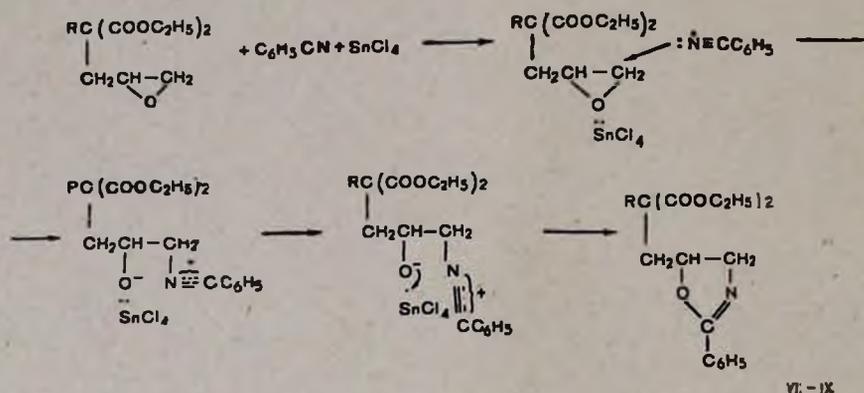
Оказалось, что соответствующие  $\Delta^2$ -оксазолины в эфире не получаются. При разложении реакционной массы насыщенным раствором соды в качестве основного продукта были выделены 2-алкил-4-оксиметил-4-бутанолиды, физико-химические данные которых совпадают с литературными [5].

Судя по экспериментальным данным, можно предположить, что оксираны с  $\text{SnCl}_4$ , образуя ионы оксония, при температуре кипения эфира не взаимодействуют с бензонитрилом, с которым реакции протекают с трудом и медленно [9].





Заменяв эфир четыреххлористым углеродом, получили  $\Delta^2$ -оксазолины с 20% выходом: при этом были получены индивидуальные оксазолины (VII—IX). Для доказательства их строения оксазолин VII был гидролизован водным раствором щелочи. Подкислением и выпариванием получена хлористоводородная соль 2-бутил-4-аминометил-4-бутанолида (X) [8].



### Экспериментальная часть

Синтез окисей описан ранее [7, 8]. ИК спектры сняты на приборе ИКС-22. ИК спектры VII—IX,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1600 (фенильная группа), 1660 ( $-\text{N}=\text{C}$ ), 1730 (сложноэфирная  $\text{C}=\text{O}$ ). ПМР спектры сняты на приборе «Hitachi Perkin-Elmer» R—20B с рабочей частотой 60 МГц при  $34 \pm 1^\circ$ , растворитель  $\text{CCl}_4$ , внутренний стандарт ГМДС. Спектры ПМР оксазолинов VII—IX,  $\delta$ , м. д.: 1,2 ( $\text{CH}_3$ ), 3,6 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4,1 ( $\text{OCH}$ ), 0,8 ( $>\text{CH}_2$ ), 7,4 (ароматич. цикл).

**2-Алкил-4-оксиметил-4-бутанолиды.** К раствору 0,025 г-моля бензонитрила в 50 мл эфира прибавили раствор 0,0125 г-моля  $\text{SnCl}_4$ . Смесь перемешивали 30 мин., затем прибавили 0,025 г-моля соответствующей окиси в растворе 25 мл эфира. После чего перемешивали еще час при  $40^\circ$ , затем разлагали насыщенным раствором соды, экстрагировали эфиром, промывали водой и сушили над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Взятое количество бензонитрила отгоняется обратно в первой фракции.

Физико-химические константы и данные элементного анализа высококипящих соединений (IV—V) приведены в табл. 1.

Таблица 1

## 2-Алкокси-4-оксиметил-4-бутанолиды

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
					C	H	C	H
VI	$\text{C}_4\text{H}_9$	70	150—151	53	62,65	9,50	62,79	9,30
V	$\text{C}_3\text{H}_{11}$	80	156—158	59	64,44	9,54	64,51	9,67
VI	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	85	158—160	61	66,03	10,07	66,00	10,00

## 2-Фенил-4-[(4"-алкил-4"-диэтоксикарбонил)этил]-2-оксазолины.

К раствору 0,05 моля бензонитрила в 50 мл четыреххлористого углерода прибавили раствор 0,0125 г-моля  $\text{SnCl}_4$ . После 30 мин. перемешивания прибавили 0,025 г-моля соответствующей окиси, растворенной в 25 мл четыреххлористого углерода. Реакционную смесь перемешивали 6 час. при  $70^\circ$ . Затем разлагали насыщенным раствором соды, экстрагировали четыреххлористым углеродом, промывали водой, сушили над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Первая низкокипящая фракция представляет собой бензонитрил. Физико-химические данные 2-оксазолинов VII—IX приведены в табл. 2.

Таблица 2

## Функционально замещенные оксазолины (VII—IX)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/0,5 мм	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
VII	$\text{C}_4\text{H}_9$	15	100—106	1,4720	66,90	8,20	3,88	67,28	7,73	3,73
VIII	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	18	111—116	1,4720	68,3	8,20	3,88	67,86	7,96	3,60
IX	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	20	130—135	1,4712	68,54	8,75	3,69	68,48	8,18	3,47

**Гидролиз VII.** Хлористоводородная соль 2-бутил-4-аминометил-4-бутанолида (X) получена гидролизом VII 50% раствором едкого натра. Из

щелочного раствора после подкисления была выделена бензойная кислота. Остаток выпаривали на водяной бане. Полученные кристаллы хлористоводородной соли 2-бутил-4-аминометил-4-бутанолида промывали абс. эфиром [6]. Выход 50%, т. пл. 154—155°. Найдено %: С 52,17; Н 8,50; N 7,05; Cl 16,80.  $C_9H_{18}O_2NCl$ . Вычислено %: С 52,04; Н 8,87; N 6,73; Cl 17,10.

$\alpha$ -ՕՔՍԻՐԱՆՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑԻԱՆ ԲԵՆՉՈՆԻՏՐԻԼԻ ՉԵՏ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Գ. Բ. ԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ, Է. Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ  
և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Ալկիլգլիցիդիլմալոնատների դիէթիլէսթերների և բենզոնիտրիլի կոնդենսումից տետրաքլոր ածխածնի միջավայրում անագի տետրոքլորիդի ներկայությամբ ստացվում են համապատասխան  $\Delta^2$ -օքսազոլիններ:

GONDENSATION OF  $\alpha$ -OXYRANES WITH BENZONITRILE

E. G. MESROPIAN, G. B. HAMBARTZOUMIAN, E. V. MARTIROSSIAN  
and M. T. DANGHIAN

The corresponding  $\Delta^2$ -oxarolines have been obtained by the condensation of diethyl alkylglycidylmalonates with benzonitrile in carbon tetrachloride medium in the presence of stannic chloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Oda, M. Okano, S. Toki, F. Misumi, Bull. Chem. Soc., Japan, 35, 1219 (1962).
2. В. Н. Яндовский, Т. И. Темникова, ЖОрХ, 9, 1376 (1973).
3. T. Z. Brown, M. Kubota, J. Am. Chem. Soc., 83, 331, 4175 (1961).
4. Р. А. Савинская, И. Г. Литван, Н. Н. Харенова, ЖОХ, 39, 487 (1969).
5. Յ. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Գ. Եսիկյան, Յ. Թ. Կարապետյան, Մ. Թ. Դանգյան, ЖОрХ, 11, 1178 (1965).
6. Մ. Թ. Դանգյան, Ս. Վ. Արաքելյան, Ջ. Գ. Բոլոջյան, Арм. хим. ж., 22, 322 (1969).
7. Յ. Գ. Մեսրոպյան, Յ. Թ. Կարապետյան, Մ. Թ. Դանգյան, Арм. хим. ж., 22, 305 (1969).
8. Յ. Գ. Մեսրոպյան, Յ. Թ. Կարապետյան, Ժ. Վ. Աւետիսյան, Մ. Թ. Դանգյան, Арм. хим. ж., 23, 45 (1970).
9. N. Kornblum, D. E. Hardies, J. Am. Chem. Soc., 88, 1707 (1966).

*p*-ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

А. А. ГЕВОРКЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН и С. М. КОСЯН

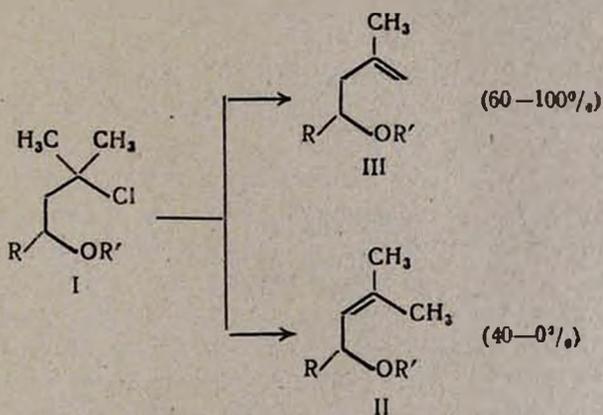
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 XII 1977

Показано, что при дегидрохлорировании и дегидратации некоторых  $\gamma$ -хлорэфиров,  $\gamma$ -хлораминов и  $\gamma$ -оксифиров преимущественно получают олефины согласно правилу Гофмана. Полученные результаты объяснены 1,6-содействием электронной пары эфирного атома кислорода и атома азота—*p*-электронным эффектом. Приводятся данные, согласно которым, *p*-электронный эффект—общее явление в органической химии.

Табл. 2, библиографические ссылки 19.

Нами найдено [1], что 2-метил-2-хлор-4-алкоксиалканы (I)—аддукты  $\alpha$ -хлорэфиров с изобутиленом—при дегидрохлорировании преимущественно образуют не эфиры  $\gamma,\gamma$ -диметилаллилового спирта (II), как это можно было ожидать исходя из литературных данных [2,3], а эфиры металлилкарбинолов (III).



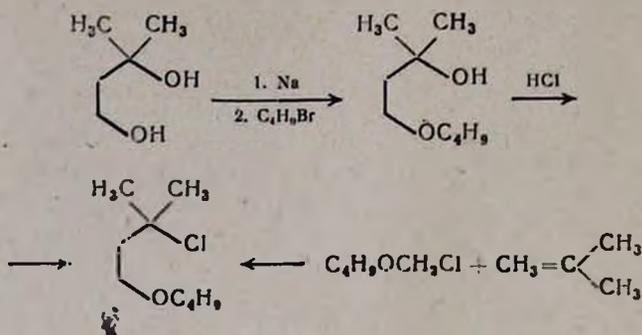
С целью выяснения причины такого направления реакции было исследовано влияние различных структурных факторов на ее региоселективность.

Выяснилось, что аддукты I независимо от разветвления радикала R' в основном образуют продукты гофмановского отщепления (табл. 2). Введение тех же заместителей в  $\alpha$ -положение  $\gamma$ -хлорэфирного фрагмента молекулы приводит к резкому увеличению доли эфиров III (табл. 2).

Одним из возможных объяснений наблюдаемых фактов можно было считать то, что условия E2 реакции (сильное основание, высокая темпе-

ратура), а также стерические затруднения, создаваемые алкильными заместителями, могли способствовать отщеплению по Гофману [2,4]. Поэтому можно было думать, что если бы удалось создать условия реакции E1 и достоверно генерировать третичный карбкатион, то он образует более замещенный олефин—эфир аллилового спирта [ср. 3,4].

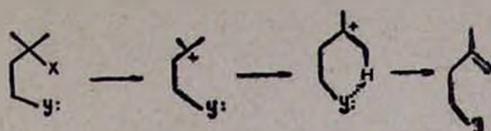
С этой целью был получен 2-метил-4-бутоксипутанол-2, который при взаимодействии с водоотнимающими агентами должен был давать искомый третичный карбкатион. Этот оксиэфир был получен исходя из 2-метилбутандиола-2,4 и бромистого бутила. Его строение подтвердили гидрохлорированием в заведомо известный  $\gamma$ -хлоризоамиловый эфир.



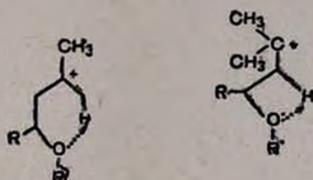
Однако выяснилось, что 2-метил-4-бутоксипутанол-2 под действием серной или *n*-толуолсульфокислот дегидратируется не по правилу Зайцева: 70% получаемой смеси олефинов (ГЖХ), как и при дегидрохлорировании соответствующего  $\gamma$ -хлорэфира, представляет собой эфир металлилкарбинола.

Надо отметить, что  $\gamma$ -оксиэфиры не первые примеры, в которых предполагаемый третичный (вторичный) карбкатион депротонируется по правилу Гофмана. Так, при димеризации изобутилена в присутствии конц. серной кислоты получается смесь 2,4,4-триметилпентена-1 и 2,4,4-триметилпентена-2 в соотношении 80 : 20 [5]. Недавно Смит и сотр. [6] показали, что при ацилировании олефинов также имеет место образование алкенов-1. Причиной тому Смит считает [7] существование циклического механизма, в котором однако, как и в реакциях енового синтеза [8], исключается образование карбкатиона. О других аналогичных примерах см. [9].

Мы предполагаем, что все эти факты имеют общую причину и усматриваем ее в существовании внутримолекулярного содействия депротонированию *p*-электронами. Иначе говоря, допускаем, что имеющиеся в молекуле в определенном удалении доноры *p*-электронов могут играть роль основания по отношению к протону. Учитывая неспособность атомов водорода при углероде образовывать водородную связь, предполагаем, что такое взаимодействие (и проявление *p*-электронного эффекта) возникает по мере того, как удаляется нуклеофугная группа и возникает карбониевый ион, например, по схеме



С этой точки зрения становится понятным, почему в  $\gamma$ -хлорэфирах  $\alpha$ -алкильные заместители, повышающие основность эфирного кислорода и одновременно понижающие кислотность протонов метиленовой группы, способствуют депротонированию по правилу Гофмана. Кроме того, по стерическим соображениям в таких промежуточных частицах должно быть более существенным взаимодействие *p*-электронов эфирного кислорода с метильными, а не метиленовыми протонами.

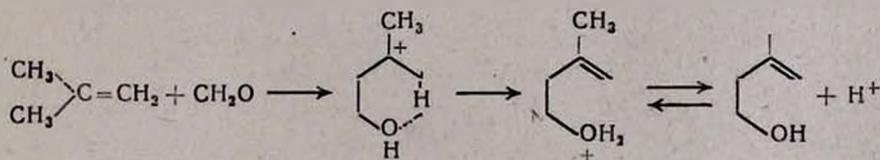


Более выгодное взаимодействие

Менее выгодное взаимодействие

В этой связи следует отметить, что в реакциях фрагментации давно принято *p*-электронное содействие депротонированию [4].

О подобном влиянии в «обычных» молекулах впервые упомянул Прайс в 1946 г. [10]. Для объяснения механизма образования аллилкарбинолов, получающихся в ходе реакции формальдегида с олефинами, он предложил схему, в которой депротонирование промежуточного карбкатиона облегчается внутримолекулярным взаимодействием.



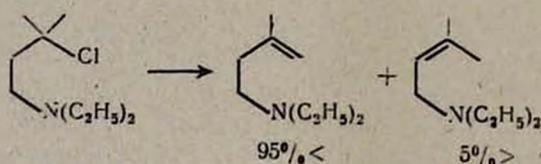
Представление Прайса в последние тридцать лет неоднократно привлекалось для объяснения различных реакций: оно не противоречило полученным экспериментальным данным, хотя и прямых доказательств его реальности никто не имел.

В случае правильности представления о *p*-электронном содействии следовало ожидать, что введение вместо кислорода более основного азота приведет к еще большей доле отщепления по Гофману. Но касающиеся этого вопроса данные литературы отвергали такую идею. Так, Гробом [11] было показано, что  $\gamma$ -хлоризоамилдиметиламин при дегидрохлорировании дает смесь непредельных аминов (соотношение изомеров не указывается), а из сообщения Бабаян и сотр. [12] видно, что при этом получается один изомер, имеющий прениловое строение. Позднее Гро-

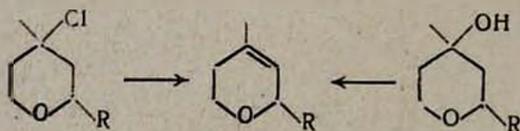
бом и сотр. [13] было показано, что появление в рассматриваемом радикале дополнительных метильных групп приводит к резкому увеличению доли гофмановского отщепления. Хлоралкиламины типа ( $\alpha,\alpha,\gamma$ -триметил- $\gamma$ -хлорбутил)диметиламина при дегидрохлорировании образуют только концевые олефины.

Несмотря на то, что полученные результаты (с учетом собственных данных [11]) можно было объяснить только стерическим влиянием дополнительных метильных групп, Гроб допускал  $p$ -электронное содействие отщеплению со стороны электронной пары атома азота [13]. Правда, вскоре, не заметив кинетического эффекта при дегидрохлорировании соответствующей меченой молекулы, Гроб отказался от идеи  $p$ -электронного содействия депротонированию по 6-членной циклической схеме [14].

В ходе выяснения роли  $p$ -электронов в определении направления отщепления мы заметили, что несмотря на мнение Гроба о невероятности такого взаимодействия, существует формальное соответствие между наличием в молекуле  $p$ -электронных центров и направлением депротонирования карбкатионов [9]. Поэтому, засомневавшись в достоверности данных [11, 12] и выводов [14], мы провели дегидрохлорирование  $\gamma$ -хлоризоамилдиэтиламина. Оказалось, что последний, как и следовало ожидать, дает почти исключительно гофмановский продукт отщепления.



С точки зрения определения факторов, при наличии которых проявляется  $p$ -электронный эффект, определенный интерес представляют данные, полученные нами при дегидрохлорировании 2-алкил-4-метил-4-хлортetraгидропиранов и дегидратации 2-алкил-4-метилтетрагидропиранолов-4 [15]. Эти молекулы, хотя и являются циклическими аналогами  $\gamma$ -хлор- и  $\gamma$ -оксифиров, в отличие от последних реагируют согласно правилу Зайцева.



Возможным объяснением этого факта могло быть то, что в промежуточных карбкатионах, имеющих плоское строение, не может осуществляться взаимодействие  $p$ -электронов кислорода цикла с атомами водорода метильной группы.

Эти данные, очевидно, говорят о том, что при нарушении взаимодействия между  $p$ -электронами и уходящими протонами действие эффекта прекращается.

Хотя приведенные выше доводы и говорят о реальности p-электронного эффекта, кажется не очень вероятным, что в присутствии очень сильных оснований (например, щелочей при дегидрохлорировании) столь слабые основания как p-(или иногда  $\pi$ -) электроны определяют направление депротонирования. Однако в последние годы в литературе появились работы, согласно которым, менее основной реагент может вызывать элиминирование легче, чем более сильное основание. В 1956 г. группой исследователей [16, 17] было показано, что такие слабые основания как тиолат-[16] и галонд-ионы [17] удивительно эффективны в реакциях элиминирования вторичных и третичных галогенидов арилсульфонатов. Оказалось, что фенолтиолат-ион по отношению к трет-бутилхлориду в реакциях отщепления более активен, чем этилат-ион в этаноле, несмотря на то, что последний по основности превосходит фенолтиолат-ион в  $10^{10}$  раз. Еще более показательным является то, что циклогексилтозилат реагирует с тетрабутиламмонийхлоридом лишь несколько медленней, чем с трет-бутилатом калия, хотя термодинамическая основность трет-бутилата калия больше, чем у тетрабутиламмоний хлорида в  $10^{15}$  раз [18]. Эти факты, полученные совершенно независимо и в «чистом» виде на примерах межмолекулярных реакций, говорят о том, что аналогичное внутримолекулярное взаимодействие должно быть не менее, а более вероятным.

### Экспериментальная часть

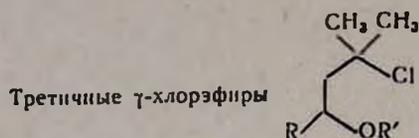
Индивидуальность и идентичность всех синтезированных соединений контролировались ГЖХ на приборе «Хром-4» с катаромером. Разделение эфиров аллилкарбинолов и аллиловых спиртов проводилось на аналитической колонке длиной 2 м с ПЭГ-20М (15%) на хроматоне, а разделение аминов—на колонке длиной 1 м с 5% апиезона и 10% твина на целите. Температура разделения 100—150°, скорость газа-носителя (гелий) 20—40 мл/мин. ИК спектры сняты на приборе UR-20, ЯМР спектры—в четыреххлористом углероде на приборе «Elmer-Perkin» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внешнего эталона использовался тетраметилсилан

*Получение третичных  $\gamma$ -хлорэфиров.* К 0,1 молю  $\alpha$ -хлорэфира в присутствии каталитического количества свежеплавленного, растертого в порошок хлористого цинка пропускали 0,1 моля изобутилена, поддерживая температуру 20—25°. Реакционную смесь разлагали водой и последовательно промывали слабым раствором поташа и водой. После высушивания над сульфатом магния разгоняли в вакууме. Выходы, данные элементного анализа и некоторые физико-химические константы синтезированных  $\gamma$ -хлорэфиров приведены в табл. 1.

*Дегидрохлорирование третичных  $\gamma$ -хлорэфиров.* Смесь 0,1 моля  $\gamma$ -хлорэфира и 5,6 г едкого кали в 13,8 г этилового спирта кипятили при перемешивании 7 час. После обычной обработки, экстрагирования и высушивания вещества разгоняли в вакууме.

В приведенных условиях дегидрохлорирования часть третичных  $\gamma$ -хлорэфиров возвращается без изменения или превращается в соответствующие эфиры. При увеличении количества едкого кали выходы олефинов резко увеличиваются.

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. кип., С°/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	С, %		Н, %		Cl, %	
						найдепо	вычислено	найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	56	64—65/20	1,4270	0,9180	58,19	58,29	10,30	10,33	21,71	21,58
H	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50	89—92/18	1,4260	0,9290	60,27	60,50	10,31	10,64	19,80	19,88
H	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	59	67—68/11	1,4270	0,8450	60,72	60,50	10,37	10,54	19,59	19,88
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	43	42—43/9	1,4275	0,9320	55,40	55,81	10,10	9,97	23,76	23,58
н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	42	69—71/10	1,4290	0,9296	60,66	60,50	10,84	10,64	19,30	19,88
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	40	71—73/10	1,4290	0,9143	61,98	62,35	10,52	10,90	18,00	18,44
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	44	80—82/10	1,4320	0,9077	62,37	62,33	10,49	10,90	18,76	18,44
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	53	120—121/11	1,5010	1,0540	67,79	67,76	8,14	8,00	16,93	16,70

В ЯМР спектрах сигналы метиленовых протонов проявляются при 4,6 м. д. ( $\delta$  шкала). Интегральные пики этих протонов соответствуют содержанию эфиров металлалкарбинолов, определяемых хроматографически.

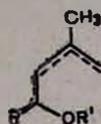
Аналогичная реакция с 4-метил-4-хлортетрагидропираном приводит к смеси 4-метилтетрагидропирана и 4-метилдигидропирана в соотношении 3 : 7, а 2-изопропил-4-метил-4-хлортетрагидропиран дает смесь (ГЖХ) 2-изопропил-4-метилтетрагидропирана, 2-изопропил-4-метил-3,6-дигидро- и 2-изопропил-4-метил-5,6-дигидропиранов в соотношении 1 : 2 : 7 [9].

**2-Метил-4-бутоксипутанол-2.** К перемешиваемой смеси алкоголята 2-метилбутандиола-2,4 (из 2,3 г натрия и 10,4 г 2-метилбутандиола-2,4) в 25 мл бензола по каплям прибавили 13,7 г (0,1 моля) бромистого бутила, кипятили 5 час. и после обычной обработки получили 11 г (69%) 2-метил-4-бутоксипутанола-2 (при обработке соляной кислотой превращается в 2-метил-2-хлор-4-бутоксипутан) с т. кип. 82—85°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4297,  $d_4^{20}$  0,9603.

**Дегидратация 2-метил-4-бутоксипутанола-2.** Смесь 8 г (0,05 моля) 2-метил-4-бутоксипутанола-2, 0,5 мл серной кислоты и 30 мл бензола кипятили в колбе с водоотделителем и получили 3,4 г (48%) вещества с т. кип. 50—54°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4245. По данным ГЖХ, оно является смесью бутилметаллилового и бутилпренилового эфиров в соотношении 7 : 3.

Таблица 2

Эфиры металлилкарбинола и γ,γ-диметилаллиловых спиртов



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм.ст.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	С, %		Н, %		Соотношение изомеров
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	82	127—128/680	1,4160	0,8060	74,01	74,41	13,22	13,17	60:40
H	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71	63—66/15	1,4220	0,7983	76,28	76,05	12,87	12,67	60:40
H	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50	70—75/25	1,4242	0,7138	76,20	76,05	12,95	12,67	53:47
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	30	110—113/655	1,4150	0,7963	73,20	73,60	12,3	12,3	>95:5
н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	50	43—46/8	1,4229	0,8192	76,08	76,05	12,71	12,67	>95:5
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51	46—49/8,5	1,4210	0,8049	76,50	76,92	12,80	12,82	>95:5
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	54	52—54/10	1,4256	0,8069	76,85	76,92	13,00	12,82	>95:5
C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	51	109—114/15	1,5105	0,9844	81,35	81,81	9,13	9,09	>95:5

Дегидрохлорирование диэтил-γ-хлоризоамиламина. Смесь 4,44 г (0,025 моля) диэтил-γ-хлоризоамиламина, 4,6 г (0,075 моля) едкого кали и 4,6 г (0,1 моля) этилового спирта кипятили в колбе с обратным холодильником 7 час. Прилили воду для растворения выпавшей соли, отделили органический слой, высушили над сульфатом магния. Разгонкой было получено 2,5 г (71%) вещества с т. кип. 46—47°/10 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4390. Это вещество, по ГЖХ, является смесью диэтил-γ-металлилкарбиниламина и диэтил-γ,γ-диметилаллиламина в соотношении 95:5%. В ИК спектре имеются полосы поглощения в областях 899, 1655 и 3070 см<sup>-1</sup>.

Р-էլեկտրոնային էֆեկտը ԳՆԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒԹՅԱՆ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱԶՏԱՆ և Ս. Մ. ՔՈՅՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ որոշ γ-քլորեթերների և օքսիեթերների դեհլորատացման և դեհլորաքլորացման ժամանակ առավել չափով ստացվում են օլեֆիններ շոֆմանի կանոնի համաձայն՝ անկախ ռեակցիայի մեխանիզմից:

Այդ տվյալները բացատրվում են ջրածնի պոկմանը օժանդակող եթերային թթվածնի ատոմի 1,6-ազդեցությամբ՝ P-էլեկտրոնային էֆեկտով:

Բերված տվյալները խոսում են այն մասին, որ P-էլեկտրոնային էֆեկտը իրենից ներկայացնում է ընդհանուր երևույթ օրգանական քիմիայում:

THE  $p$ -ELECTRON EFFECT IN ELIMINATION REACTIONS

A. A. GUEVORKIAN, G. G. TOKMAJIAN and S. M. KOSSIAN

It has been found that olefins are formed predominantly during the dehydrochlorination and dehydration of some  $\gamma$ -chloroethers,  $\gamma$ -chloroamines and hydroxyethers according to Hofmann's rule. This is explained by the  $p$ -electron effect of the oxygen (or nitrogen) contributing to the proton elimination. The above mentioned  $p$ -electron effect has to be considered as general and important one in organic chemistry.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 30, 10 (1977).
2. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии Изд. «Мир», 1973, гл. 9.
3. Ш. Мамедов, ЖОХ, 27, 1499 (1957); Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинова, Изв. АН СССР, 1962, 1317.
4. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1977, гл. 5.
5. R. J. McGubins, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 52, 2547 (1970); J. M. Church, F. C. Whitmore, R. V. Grew, J. Am. Chem. Soc., 56, 176 (1934).
6. W. A. Smith, A. V. Semenovskiy, V. F. Kucherov, T. N. Chernova, M. Z. Krimer, O. B. Lubinskaja, Tetrah. Lett., 1971, 3101; В. А. Смит, А. В. Семеновский, О. В. Любинская, В. Ф. Кучеров, ДАН СССР, 203, 604 (1972).
7. В. А. Смит, ЖВХО, 22, 300 (1977).
8. D. R. Adams, S. P. Bhatnagar, Synthesis, 1977, 661.
9. J. R. Naves, F. Bondervall, Helv. Chim. Acta, 48, 563 (1965); A. T. Blomquist, J. Verdol, C. L. Adams, J. Wollnsky, D. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., 79, 4976 (1957); A. T. Blomquist, J. Wollnsky, J. Am. Chem. Soc., 79, 6025 (1957); G. Fodor, J. Tomoskozi, Rev. chim. Acad. Sci. RPR, 7, 835 (1962); G. Lippl, B. Macchina, M. Pannocchia, Gaz, 100, 14 (1970); P. Stapp, J. C. Randall, J. Org. Chem., 35, 2948 (1970), A. Maercker, K. Weber, Ann., 756, 20 (1972); S. A. Ballard, R. T. Holm, P. H. Williams, J. Am. Chem. Soc., 72, 5734 (1950); С. К. Огородников, Ю. М. Блажин, Хим. пром., 1974, № 2,7; Е. И. Климова, А. И. Абрамов, Н. Д. Антонова, Ю. А. Арбузов, ЖОРХ, 4, 1341 (1969); С. И. Садык-Заде, М. А. Ахмедов, Г. Х. Мамедов, ДАН Аз. ССР, 29 (10), 24 (1974); РЖХ 13Ж, 277 1974; И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, 1962, 255; Н. П. Гамбарян, Ел. М. Рохлина, Ю. В. Зейфман, Изв. АН СССР, 1965, 1466; И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, А. А. Геворкян, Изв. АН СССР, 1968, 1377; Ю. Портнягин, Т. М. Павель, ЖОРХ, 9, 890 (1973); А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, ХГС, 1971, 997; А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, ХГС, 1973, 1143; А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 24, 909 (1971); А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Арм. хим. ж., 30, 165 (1977).
10. Ch. C. Price, Mechanisms of Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds, N. Y., 1946, p. 45.
11. С. А. Grob, F. Ostermayer, Helv. Chim. Acta, 45, 1119 (1962); G. A. Grob, F. Ostermayer, W. Rondenbusch, Helv. Chim. Acta, 45, 1675 (1962)
12. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 29, 386 (1959).
13. А. М. Браун, С. Е. Ebner, G. A. Grob, F. A. Jenny, Tetrah. Lett., 1965, 4733.
14. С. А. Grob, Ang. Chem., 81, 543 (1969).

15. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Н. М. Хизанцян, Арм. хим. ж., 30, 743 (1977).
16. P. B. D. de la Mare, C. A. Wernon, J. Chem. Soc., 1956, 41; E. L. Ettel, R. S. Ro, J. Am. Chem. Soc., 79, 5995 (1957).
17. S. Winstein, D. Darwish, N. J. Holness, J. Am. Chem. Soc., 78, 2915 (1956).
18. P. Beltrame, G. Blale, D. J. Lloyd, A. J. Parker, M. Ruane, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 94, 1240 (1972).
19. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.333.3+678.7

КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИАЛЛИЛЦИАНУРАТА

В. А. ДАНИЕЛЯН, Ж. С. ОГАНЕСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1978

Известно, что свободно-радикальная полимеризация аллиловых мономеров протекает с низкими скоростями с образованием олигомерных продуктов. Причиной этого является деградтивная передача цепи через мономер с отрывом  $\alpha$ -водорода метиленовой группы аллильной системы.

Одновременно установлено, что полимеризация мономеров закомплексованных по месту функциональных групп с координационно-ненасыщенными галогенидами Li, Zn, Mg, Al протекает с изменением ряда кинетических и молекулярных параметров (скорость, молекулярная масса и микроструктура макромолекул, состав сополимеров). Примеры подобного влияния относятся не только к винильным, но и к аллильным мономерам, в частности к комплексно-радикальной полимеризации аллилацетата и аллилового спирта в присутствии хлористого цинка, где обнаружено возрастание скорости полимеризации и молекулярных масс полимеров [1, 2].

Радикальная полимеризация триаллилзамещенных кето-енольных таутомеров циануровой кислоты (триаллилцианурата и триаллилизацианурата) приводит к трехмерно-сшитым, неплавким и нерастворимым, хрупким полимерным продуктам [3, 4]. Учитывая довольно высокую термостойкость этих полимеров (начало тепловых потерь в весе выше  $250^\circ$ ) и перспективу их использования в качестве полимерных связующих для композиционных, армированных материалов, а также термостойких пленок и покрытий, нами была исследована комплексно-радикальная полимеризация и сополимеризация этих мономеров с целью улучшения кинетических и молекулярных параметров полимеризации, а также свойств полученных продуктов.

При этом оказалось, что из испытанных галогенидов цинка, лития и алюминия триаллилцианурат (ТАЦ) комплексуется только с хлористым цинком, а триаллилизацианурат не комплексуется с указанными солями. Этот факт, по-видимому, обусловлен большей доступностью не-

поделенной электронной пары атома азота симм-триазинового кольца ТАЦ при образовании комплекса с переносом заряда на  $d$  орбиту атома цинка. При этом из двух ожидаемых признаков комплексообразования, отражаемых в ИК спектрах—смещения характерных полос поглощения донорной молекулы и увеличения их интенсивности [5]—наблюдался только второй эффект. Так, при координации мономера с хлористым цинком увеличиваются интенсивности как полосы поглощения  $\nu_{C=N}$  триазинового кольца при  $1570 \text{ см}^{-1}$ , так и  $\nu_{C=C}$  аллильной группы при  $1660 \text{ см}^{-1}$ . Комплексование идет как в массе, так и в растворе в неполярном растворителе, в бензоле.

Радикальная полимеризация системы ТАЦ—хлористый цинк, инициированная перекисью бензола (ПБ), ускоряется симбатно увеличению концентрации комплексообразователя (КО) как в массе, так и в бензоле с соответствующим уменьшением интервала времени до наступления точки гелеобразования. Так, при полимеризации в бензоле при концентрации ТАЦ  $4 \text{ моль/л}$ , инициатора  $8,78 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$  при  $70^\circ$  в зависимости от отношения КО/ТАЦ от 0 до  $1/5$  скорость полимеризации увеличивается от  $5,33 \cdot 10^{-5}$  до  $7,69 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$  (рис. 1).

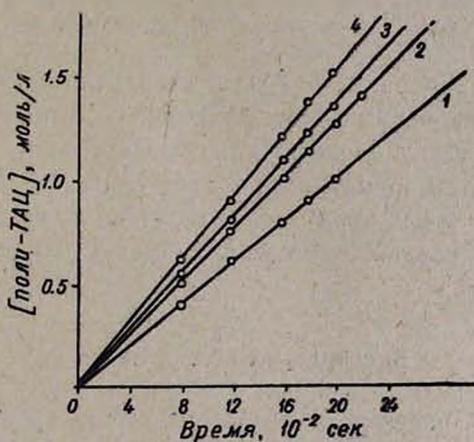


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ТАЦ в бензоле от отношения КО/ТАЦ; 1 — 0/1, 2 — 1/10, 3 — 1/7, 4 — 1/5 моль/моль.

Так как оказалось, что при наличии ускорения полимеризации КО не влияет на термогравиметрическое поведение (термостойкость) полимера, полученного в отсутствие КО, нами была исследована сополимеризация ТАЦ с разными количествами диаллиламина, линейно-циклическая полимеризация которого могла бы привести к увеличению термостойкости (термостойкость полидиаллиламина  $350^\circ$ ). Действительно, данные ДТА и ТГА, приведенные на рис. 2, показывают, что температурный предел эксплуатации сополимера, содержащего 30—40% диаллиламиновых звеньев, по сравнению с гомополимером может быть продвинуто от

250 до 350°, при одновременном уменьшении потерь веса на 20—30% при более высоких температурах.

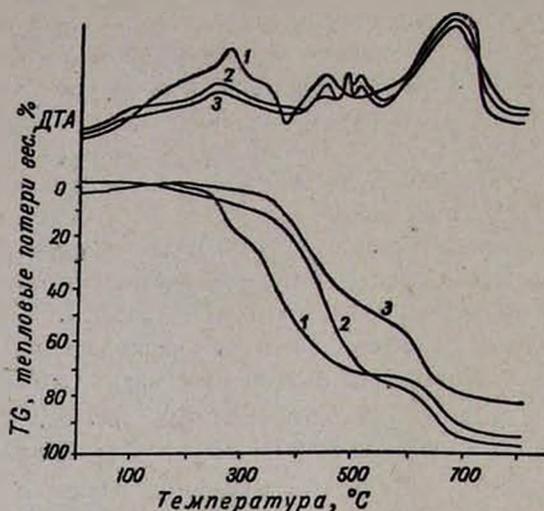


Рис. 2. ДТА и ТГ кривые поли-ТАЦ (1) и сополимера ТАЦ с диаллиламином при содержании последнего 30 (2) и 40 (3) вес. %.

Наконец, сополимеризация ТАЦ с небольшими (до 3%) количествами хлоропрена привела к снижению хрупкости поли-ТАЦ и к увеличению адгезии к стеклу. Модификация свойств поли-ТАЦ сополимеризацией с указанными мономерами может оказаться полезной при использовании полученных продуктов в качестве полимерных связующих для термостойких стеклопластиков или других композиционных материалов и покрытий.

### Экспериментальная часть

Использовался перекристаллизованный ТАЦ производства Ереванского завода химических реактивов. Мономер имел следующие характеристики  $t_{пл} = 27,2^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,510$ . Перекись бензоила дважды перекристаллизовывалась из раствора в хлороформе осаждением метанолом. Хлористый цинк был высушен в вакуум-сушильном шкафу при пониженном до 1—2 мм рт. ст. давлении и 150—180°. Комплексы мономер—хлористый цинк данного состава были приготовлены перемешиванием быстро составленной смеси на магнитной мешалке при нагревании до 30—35°. Перемешивание продолжалось до полного растворения соли. ИК спектры снимались на спектрофотометре UR-20 в интервале 700—3600  $см^{-1}$ . Скорости полимеризации определялись dilatометрическим методом, а образцы полимеров и сополимеров для разных испытаний синтезировались в ампулах. Дифференциальный термический и термогравиметрический анализы проводились на дериватографе марки OD-102.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Zubov, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомол. соед., А9, 299 (1967).
2. В. Ф. Коркильева, М. Н. Мастерова, Е. С. Гарина, В. П. Zubov, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомол. соед., А13, 1830 (1971).
3. Пат. США 2510503 (1950).
4. R. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer. Sci., 55, 41 (1961).
5. Е. Н. Гурьянови, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 62.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

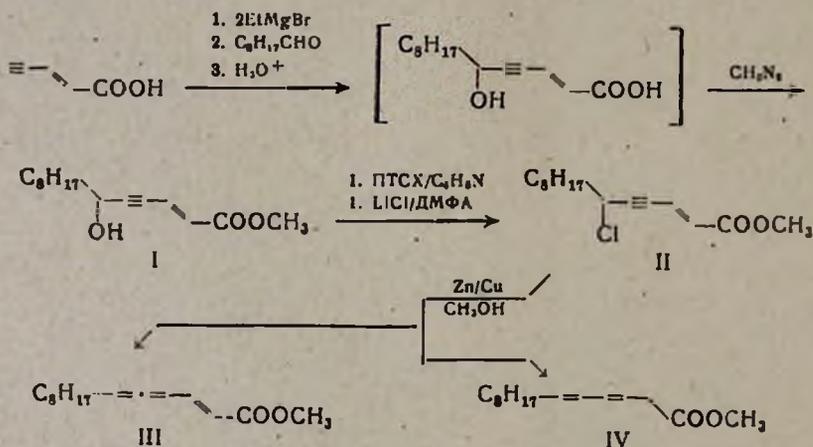
LVIII. ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЕНИНОВЫХ ХЛОРИДОВ ЦИНК-МЕДНОЙ ПАРОЙ ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТИЛОВОГО ЭФИРА *транс*-2,4,5-ТЕТРАДЕКАТРИЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 X 1978

Ранее нами был разработан способ получения винилалленов восстановлением винилпропаргильных хлоридов цинк-медной парой в метаноле [1]. С целью применения этого метода для получения метилового эфира *транс*-2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты (III)—единственного полового феромона с винилалленовой структурой [2], нами осуществлен синтез енинового хлорэфира II и изучено восстановление его цинк-медной парой.



Оказалось, что II аналогично метилому эфиру 6-хлор-6-метил-*транс*-2-гептен-4-иновой кислоты [3] при восстановлении не приводит селективно к III. В ИК спектре смеси наряду с полосами 875, 1940 (CH=C=CH), 970, 1630 (HC=CH), 1240, 1730 см<sup>-1</sup> (COOCH<sub>3</sub>), характерными для III [2, 4], присутствуют также полосы 1610, 950, 990, 2210 см<sup>-1</sup>. Присутствие в ЯМР спектре дублета при 3,1 м. д. (J=7 Гц) дает основание предположить, что одним из побочных продуктов является метиловый эфир 3,5-тетрадекадиеновой кислоты (IV), получающийся в результате дальнейшего восстановления III.

## Экспериментальная часть

*Метиловый эфир 6-окси-транс-2-тетрадецен-4-иновой кислоты (I).* К раствору  $C_2H_5MgBr$ , приготовленному из 4,8 г (0,2 моля)  $Mg$ , 24 г (0,2 моля) бромистого этила и 130 мл ТГФ, прибавили в токе азота при  $15^\circ$  9,6 г (0,1 моля) *транс-2-пентен-4-иновой кислоты* [5], растворенной в 40 мл ТГФ. Смесь нагревали 1,5 часа при  $45-55^\circ$ , затем охладили до  $0^\circ$ , прибавили 14,4 г (0,1 моля) *n*-нонилового альдегида и оставили на 2 дня при  $18-20^\circ$ . После этого смесь нагревали 1 час при  $45^\circ$ , охладили до  $0-5^\circ$ , подкислили 10%  $H_2SO_4$  и экстрагировали несколько раз эфиром. Эфирный экстракт тщательно обработали насыщенным раствором  $Na_2CO_3$ , водную часть подкислили и вновь экстрагировали эфиром. Последний эфирный экстракт промыли водой и высушили над  $MgSO_4$ . После удаления эфира остаток (13 г) обработали эфирным раствором диазометана при  $0-5^\circ$  и через 2 часа перегнали. Выделено 4 г (36,3%) метилового эфира *транс-2-пентен-4-иновой кислоты*, т. кип.  $32-33^\circ/1$  мм [5]; 7,6 г (30%) I, т. кип.  $175-180^\circ/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,4960. Найдено %: С 71,00; Н 9,53.  $C_{15}H_{24}O_2$ . Вычислено %: С 71,43; Н 9,52. ИК спектр

$(CCl_4)$ ,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 970, 1630 ( $C=C$ ), 2220, 2245 ( $C\equiv C$ ), 3400 (ОН), 1730, 1160, 1180 ( $COOCH_3$ ). Спектр ЯМР (60 мГц,  $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 0,85 т ( $CH_3CH_2$ ) ( $J=6$  Гц), 1,31 с (ушир.),  $[CH_2-(CH_2)_6]$ , 1,6 м  $[CH_2CH(OH)]$ , 3,35 с (ушир.), (ОН), 3,65 с ( $OCH_3$ ), 4,38 т д  $[CH(OH)]$ , ( $J_1=6$  Гц,  $J_2=1,5$  Гц), 6,1 д  $\left( \begin{array}{c} H \\ | \\ C=C \\ | \quad \diagup \\ \quad \quad CO_2CH_3 \\ \quad \quad | \\ \quad \quad H \end{array} \right)$  ( $J=16$  Гц), 6,65 дд  $\left( \begin{array}{c} H \\ | \\ C=C \\ | \quad \diagup \\ \quad \quad CO_2CH_3 \\ \quad \quad | \\ \quad \quad H \end{array} \right)$  ( $J_1=16$  Гц,  $J_2=1,5$  Гц).

*Метиловый эфир 6-хлор-транс-2-тетрадецен-4-иновой кислоты (II).* К смеси 1,9 г (0,01 моля) *p*-толуолсульфохлорида, 0,8 г (0,01 моля) пиридина и 10 мл диметилформамида прибавили при  $25^\circ$  2,5 г (0,01 моля) оксифира I. После стояния в течение 2 дней при  $18-20^\circ$  к полученной смеси прибавили 2 г сухого  $LiCl$ , нагрели 2 часа при  $40-50^\circ$ , охладили до  $20^\circ$ , добавили 30 мл воды и экстрагировали 3 раза эфиром. Эфирный экстракт промыли разбавленной  $HCl$ , водой, и высушили над  $MgSO_4$ . После удаления эфира и разгонки остатка в вакууме выделили 1,67 г (62%) хлорэфира II, т. кип.  $170-172^\circ/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,4950. Найдено %: С 70,93; Н 9,03; Cl 13,75. Вычислено %: С 71,43; Н 9,13; Cl 14,08. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 970, 1630, 2230, 2255, 1180, 1200, 1240, 1730. ЯМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 0,85 т (3H) ( $J=6$  Гц), 1,28 с (12H) (ушир.), 1,9 м (2H), 3,7 с (3H), 4,65 тд (1H), ( $J_1=6$  Гц,  $J_2=1,5$  Гц), 6,25 д (1H) ( $J=16$  Гц), 6,73 дд (1H) ( $J_1=16$  Гц,  $J_2=1,5$  Гц).

*Восстановление II цинк-медной парой.* 0,5 г хлорэфира II прибавили к цинк-медной паре, приготовленной из 2 г  $Zn$  и 20 мл метанола по [1]. Смесь нагревали в атмосфере азота 2 часа при  $45-50^\circ$ , затем охла-

дили и отфильтровали. Остаток цинк-медной пары промывали несколько раз эфиром и полученный эфирный экстракт присоединили к фильтрату. Далее к смеси прибавили 30 мл воды, разб. HCl до кислой реакции и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли водой и высушили над  $MgSO_4$ . После удаления эфира получили 0,35 г смеси, содержащей метиловый эфир *транс*-2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты (III). ИК

спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ; 875, 1940 ( $CH=C=CH$ ), 970, 1630 ( $C=C$ ), 1240, 1730

( $COOCH_3$ ), 1610, 950, 990, 2210. ЯМР спектр,  $\delta$ , м. д.): 0,83 т ( $CH_2CH_2$ ) ( $J=6$  Гц), 1,23 с (ушир). [ $CH_2(\underline{CH_2})_6$ ], 2,05 м ( $CH_2CH=C=CH$ ), 3,6 с ( $OCH_3$ ), 3,1 д ( $J=7$  Гц), 5,3–6,4 м.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Хримян, А. В. Карпетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 306 (1977).
2. D. F. Horler, J. Chem. Soc. (C), 1970, 859.
3. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 495 (1978).
4. P. D. Landor, S. R. Landor, S. Mukasa, Chem. Commun., 1971, 1638.
5. J. Hellbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., 1947, 1588.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ  
 3-МЕТИЛПИРАЗОЛОНОВ-5

Р. С. ВАРТАНЯН и Л. В. ВАРДАНЯН

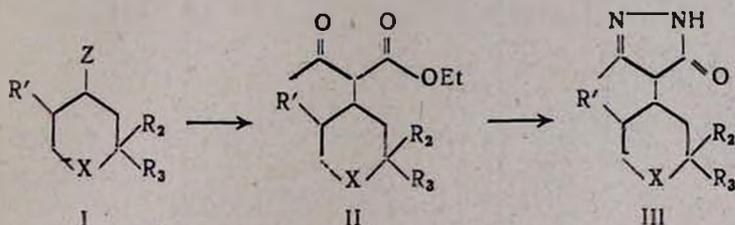
Институт тонкой органической химии  
 им. А. Л. Мнджояна АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 IV 1978

Описан синтез 4-пиперидино, 4-тетрагидропирано, 4-циклогексил-замещенных 3-метилпиразолонов-5.

В настоящем сообщении нами предпринята попытка синтеза пиразолонов, содержащих в качестве заместителей пиперидиновое, тетрагидропирановое или циклогексановое кольца, могущих представить интерес в качестве биологически активных веществ.

Синтез указанных соединений осуществлен по следующей схеме:



- а. X=O, Z=оTs, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=Me  
 б. X=NMe, Z=оTs, R<sub>1</sub>=Me, R<sub>2</sub>=Me, R<sub>3</sub>=H  
 в. X=CH<sub>2</sub>, Z=Y, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H

Алкилирование осуществлялось с помощью трет-бутилата калия в трет-бутиловом спирте. Продукты алкилирования содержат 5—13% O-алкилированного соединения. Выход продуктов реакции весьма низок, что характерно для реакций алкилирования ацетоуксусного эфира электрофилами *изо*-строения. Низки и выходы конечных пиразолонов.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на стеклянной набивной колонке с использованием 5% силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW, ГМДС. ИК спектры снимались на приборе UR-20, масс спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца.

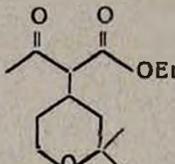
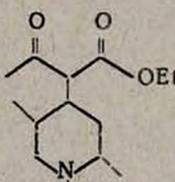
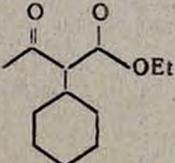
2,2-Диметил-4-тозилтетрагидропиран (Ia) К раствору 21,5 г (0,175 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-ола в 55,3 г (0,7 моля) пиридина

при охлаждении добавляют 36,2 г (0,19 моля) *n*-толуолсульфохлорида так, чтобы температура не поднималась выше 10°. Перемешивают 3 часа при 20° и выливают реакционную массу на смесь 255 г льда и 85 мл конц. соляной кислоты. Выделившееся масло отделяют, водный слой экстрагируют бензолом. Объединенные органические вытяжки промывают небольшим количеством 2 *n* соляной кислоты, раствором соды, водой. Сушат над поташем. Отгоняют растворитель. Получают 41,2 г (88%) продукта с т. пл. 58°. Найдено %: S 11,39. C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: S 11,31.

**1,2,5-Триметил-4-тозилпиперидин (16).** К раствору 6,08 г (0,0415 моля) 1,2,5-триметилпиперидин-4-ола в 13,8 г (0,175 моля) пиридина добавляют 9,05 г (0,0425 моля) *n*-толуолсульфохлорида так, чтобы температура не поднималась выше 10°. Перемешивают при комнатной температуре 10—12 час. Добавляют воду, экстрагируют бензолом, экстракт промывают раствором соды, сушат над поташем. Отгоняют бензол и избыток пиридина. Продукт без очистки используют для алкилирования.

Таблица

Замещенные ацетоуксусные эфиры II

Соединение	Т. кип., °С/мм.и	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	Н	С	Н	Н
	130/3	1,4942	1,0367	15—19	64,57	9,23	—	64,43	9,15	—
	130/1,5	1,4875	1,0557	10—13	65,97	10,01	5,59	65,85	9,87	5,48
	100/2	1,4625	1,0304	22—28	62,17	9,53	—	62,23	9,49	—

**Замещенные ацетоуксусные эфиры (II).** К раствору трет-бутилата калия, полученному из 1,17 г (0,03 моля) калия в 18 мл трет-бутилового спирта, медленно добавляют 3,9 г (0,03 моля) ацетоуксусного эфира. Перемешивают 1 час и медленно добавляют 0,033 моля соответствующего тозилата (или циклогексилйодид). Перемешивают 24 часа при темпера-

туре кипения трет-бутилового спирта. Спирт отгоняют, к остатку добавляют воду и экстрагируют эфиром. Экстракт сушат над сульфатом магния. Эфир отгоняют, остаток заливают петролейным эфиром. Выпавшие кристаллы непрореагировавшего тозилата отделяют, петролейный эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице.

Полученные соединения содержат в качестве примеси 5—13% O-алкилированных продуктов (ГЖХ). ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1729 (C=O кето.), 1740 (C=O сложноэфирная), 1650 (C=C).

*3-Метил-4-замещенные пиразолон-5 (III)*. 0,01 моля замещенного ацетоуксусного эфира и 0,012 моля гидразингидрата в 20 мл бензола кипятят с обратным холодильником 5 час. Охлаждают, водный слой отделяют, бензол отгоняют, продукт выкристаллизовывается при добавлении ацетона. Кристаллы сушат в эксикаторе над хлористым кальцием в вакууме. Получают: IIIa, выход 17%; т. пл. 256—257; Найдено %: N 13,35.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено %: N 13,33; M+210. IIIб, выход 8%, т. пл. 209—210; Найдено %: N 18,87;  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено %: N 18,83; M+223. IIIв, выход 15%; т. пл. 105—107; Найдено %: N 15,59.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено %: N 15,55 M+180. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1630 (C=O), 1550 (C=N), 3250 (NH).

**Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա**

Գրիգորյան Գ. Գ., Խաչատուրյան Կ. Է. — Անօրգանական և օրգանական որոշ դասերի պինդ նյութերի հալման էնտալպիայի և էնտրոպիայի ուսումնասիրությունը . . . . .

3

**Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա**

Գայբախյան Դ. Ա., Եզրիկյան Ռ. Տ. — Ներաշերտ ըրոմատոգրաֆիայի (օդտազոր-ծուժը աշտարակներում Se (IV), Te (IV) և Au (III) բաժանման հնարավորության կանխատեսման համար . . . . .

7

Միրզայան Ռ. Ա., Իվանով Ա. Ա., Տեր-Հովհաննիսյան Գ. Շ. — Վերափոխված դիատոմիտային կրողների կիրառումը դադ-ըրոմատոգրաֆիայում . . . . .

14

**Օրգանական բիմիա**

Վարդանյան Ա. Հ., Հակոբյան Տ. Ռ., Պարոնիկյան Ե. Գ., Ալվալիմյան Դ. Ա. — Կրաուն-էթերների քիմիա II. Կրաուն-էթերների մի քանի ածանցյալների սինթեզը դիֆուրֆուրիլսուլֆիդ-Յ,Յ'-գրիպարոնաթթվի հիման վրա

19

Միրաբյան Ա. Մ., Կեզեյան Ժ. Գ., Գալեյան Ա. Հ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Մինթեզներ 1-արիլօքսի-2-բուտենների հիման վրա . . . . .

24

Դուրգարյան Ա. Ա., Ծալյան Գ. Ե., Առաքելյան Ռ. Ա. — 2-Քլոր- և 1,3-դիքլոր-2,3-էպօկսիբուտանների փոխազդեցությունը թիոմիզանյութի և կալիումի սուլֆիդի հետ . . . . .

29

Մելիք-Օհանջանյան Ռ. Դ., Խաչատրյան Վ. Է., Միրզայան Վ. Ա., Օղիկյան Վ. Մ., Մանուկյան Ժ. Ա., Ամիրազով Ջ. Գ., Կոստանյան Ա. Վ., Պապոյան Ա. Ա. — Գերմիդիդի ածանցյալները XLIX. Մի շարք պերմիդիդ-Յ-քաթախաթթվի տեղակալված ամիդների սինթեզը և կինսարանական հատկությունները

33

Տողանյան Ա. Վ., Բաբայան Վ. Հ. — Քլոր պարունակող 1,3-դինսային միացությունների հալոգենաբերիացումը . . . . .

39

Ասատրյան Է. Մ., Մալխասյան Ա. Յ., Գրիգորյան Ռ. Տ., Ենգոյան Ա. Փ., Միրաբյան Ա. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Հիմնային ազենտներով կատալիզվող 2,5-գրիպարոնաթեն-1,1-դիօքսիդների ալկիլումը . . . . .

44

Մեծրոպյան Է. Գ., Համբարձումյան Դ. Բ., Մարտիրոսյան Է. Վ., Դանդյան Մ. Տ. — α-Օքսիբուտենների կոնդենսումը բենզոնիաբրիլի հետ . . . . .

53

Գեորգյան Ա. Ա., Թոքմաշյան Գ. Դ., Քոսյան Ա. Մ. — ρ-էլեկտրոնային էֆեկտը պոկման ռեակցիաներում . . . . .

57

**Կարև հազորգումներ**

Դանիելյան Վ. Հ., Հովհաննիսյան Ժ. Ա., Մացոյան Ա. Գ. — Տերալիցիանուրատի կոմպլեքս ազդեցության պոլիմերումը և սուպլիմերումը . . . . .

66

Խրիմյան Ա. Պ., Բաղանյան Շ. Հ. — Չհազեցած միացությունների ռեակցիաները LVIII. Ենիանային քլորիդների ցինկ-պղինձ դուլչոզով վերականգնման ռեակցիայի օդտազործումը արանս-2,4,6-տեթրազեկտաբրինային թթվի մեթիլ էսթերի ստացման համար . . . . .

70

Վարդանյան Ռ. Ա., Վարդանյան Լ. Վ. — Մի քանի տեղակալված 3-մեթիլ-5-պերազոլոնների սինթեզ . . . . .

73

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Григорян Г. Г., Хачатурян К. Э.</i> — Исследование энтальпии и энтропии плавления некоторых классов неорганических и органических твердых веществ . . . . .	3
--	---

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>Гайбалян Д. С., Егикян Р. Т.</i> — Использование тонкослойной хроматографии для прогнозирования возможности разделения Se (IV), Te (IV) и Au (III) на колонках с окисью алюминия . . . . .	7
<i>Мирзоян Р. С., Иванов А. С., Тер-Оганесян Г. Ш.</i> — Применение модифицированных диатомитовых носителей в газовой хроматографии . . . . .	14

## Органическая химия

<i>Вартанян С. А., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г., Авакимян Д. А.</i> — Химия краун-эфиров. II. Синтез некоторых производных краун-эфиров на базе дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты . . . . .	19
<i>Миракян С. М., Гегелян Ж. Г., Галечян А. А., Мартиросян Г. Т.</i> — Синтезы на базе 1-арилокси-4-хлор-2-бутенов . . . . .	24
<i>Дургарян А. А., Есяян Г. Е., Аракелян Р. А.</i> — Взаимодействие 2-хлор- и 1,3-дихлор-2,3-эпоксидбутанов с тиомочевинной и роданистым калием . . . . .	29
<i>Мелик-Оганджян Р. Г., Хачатурян В. Э., Мирзоян В. С., Охикян В. М., Манукян Ж. С., Амирагов Дж. Г., Костанян А. В., Паполян С. А.</i> — Производные пириимидина. XLIX. Синтез и биологические свойства некоторых замещенных амидов пириимидил-5-уксусных кислот . . . . .	33
<i>Тоганян С. В., Бабаян В. О.</i> — Галогенарилрование хлорсодержащих диеновых соединений . . . . .	39
<i>Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Григорян Р. Т., Венгоян А. П., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Катализируемое основными агентами алкилирование 2,5-дигидроотиофен-1,1-диоксидов . . . . .	44
<i>Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Мартиросян Э. В., Дангян М. Т.</i> — Конденсация $\alpha$ -оксисей с бензонитрилом. Направление раскрытия оксисного кольца при синтезе $\Delta^2$ -оксазолинов . . . . .	53
<i>Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г., Косян С. М.</i> — <i>p</i> -Электронный эффект в реакциях элиминирования . . . . .	57

## Краткие сообщения

<i>Даниелян В. А., Оганесян Ж. С., Мацолян С. Г.</i> — Комплексно-радикальная полимеризация и сополимеризация триаллилцианурата . . . . .	66
<i>Хримян А. П., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LVIII. Об использовании метода восстановления ениновых хлоридов цинк-медной парой для синтеза метилового эфира <i>транс</i> -2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты . . . . .	70
<i>Вартанян Р. С., Варданян Л. В.</i> — Синтез некоторых 4-замещенных 3-метилпиразолонов-5 . . . . .	73

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

- Grigorian G. G., Kachaturian K. E.* — Investigation of the Enthalpy and Entropy of Melting of Certain Inorganic and Organic Solid Substances . . . . . 3

## Inorganic and Analytical Chemistry

- Gaybaktan D. S., Eghtkian R. T.* — The Use of Thin-Layer Chromatography in Predicting the Possibility of Se (IV), Te (IV), and Au (III) Separation on Aluminum Oxide Columns . . . . . 7
- Mirzoyan R. S., Ivanov A. S., Ter-Hovhanissian G. Sh.* — The Use of Modified Diatomite Carriers in Gas Chromatography . . . . . 14

## Organic Chemistry

- Vartanian S. H., Hakopian T. R., Paronikian E. G., Avakimian D. A.* — Chemistry of Crown Ethers. II. Synthesis of Several Derivatives of Crown Ethers on the Basis of Difurfurylsulphide-5,5'-dicarboxylic Acids . . . . . 19
- Mirakian S. M., Gueguellan Zh. G., Galehlian A. H., Martirosian G. T.* — Synthesis of the Basis of 1-Aryloxy-4-chloro-2-butenes . . . . . 24
- Durgarian A. A., Yessayan G. E., Arakelian R. A.* — Interaction of 2-Chloro and 1,3-Dichloro-2,3-epoxybutanes with Thiourea and Potassium Thiocyanide . . . . . 29
- Melk-Ohanjantian R. G., Khachatryan V. E., Mirzoyan V. S., Oghtkian V. M., Manukian Zh. S., Amlragov J. G., Kostantian A. V., Papoyan S. A.* — Pyrimidine Derivatives. XLIX. Synthesis and Biological Properties of Several Substituted Pyrimidyl-5-acetamides . . . . . 33
- Toghanian S. V., Babayan V. H.* — Halogenarylation of Chlorine-Containing Diene Compounds . . . . . 39
- Assatryan E. M., Malkhassian A. Ts., Grigorian R. T., Engoyan A. P., Mirakian S. M., Martirosian G. T.* — Alkylation of 2,5-Dihydrothiophene-1,1-dioxides Catalyzed with Basic Agents . . . . . 44
- Mesropian E. G., Hambartzoumian G. B., Martirosian E. V., Danghian M. T.* — Condensation of  $\alpha$ -Oxyranes with Benzotrile . . . . . 53
- Guevorkian A. A., Tokmajian G. G., Koslian S. M.* — The *p*-Electron Effect in Elimination Reactions . . . . . 57

## Short Communications

- Daniellian V. H., Hovhanissian Zh. S., Maisoyan S. G.* — The Complex-Radical Polymerization and Copolymerization of Triallyl Cyanurate . . . . . 66
- Khrimian A. P., Badanian Sh. H.* — Reactions of Unsaturated Compounds. LVIII. Application of the Reduction of Eynic Chlorides with a Zinc-Copper Couple to the Synthesis of Methyl *trans*-2,4,5-Tetradecatrienoate . . . . . 70
- Vartanian R. S., Vartanian L. V.* — Synthesis of Some 4-Substituted-3-methylpyrazolones . . . . . 73