

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ  
ԵՐԱՅԻՆ ԱՊՐԱՆՈՒՄ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.  
Выходит 12 раз в год  
на русском языке

Խ Մ Բ Գ Ը 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. Իննիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,  
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамунтян, 24г, тел. 56-08-31

Ըճգիտանուր և Ֆիզիկական Բիւիտ

Մանրաշյուան Ա. 2. — Էթիկնի զազաֆազ օքսիդացման մեխանիզմի մասին . . . 417

Նիազյան Օ. Մ., Մանրաշյուան Ա. 2. — Ռեակտորի մակերևութի ազդեցութիւնը մեթիլ սպիրտի առաջացման վրա մեթանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում . . . 431

Արսենտև Ա. Գ., Մանրաշյուան Ա. 2. — Ծնշման ազդեցութիւնը էթիկնի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում առաջացած պերօքսիդային ռադիկալներին հարաբերակցութիւնը . . . 420

Գեորգյան Մ. Գ., Պոլոսյան Ա. Պ., Փիրումյան Գ. Պ., Բիլլերյան Ն. Մ. — Կալիումի պերօքսիդատ—պուլիօքսիէթիկնի ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրութիւնը ջրային լուծուցիւններում . . . 434

Գեորգյան Մ. Գ., Բիշոյան Վ. Ա., Լովնանցիսյան Յ. Կ., Բիլլերյան Ն. Մ. — Պուլիէթիկնիօքսիդ—պերօքսիդատ ռեակցիայի մեխանիզմի ուսումնասիրութիւնը ջրային լուծուցիւններում . . . 441

Օրգանական Բիւիտ

Միխրարյան Ա. Վ., Սամվելյան Ա. Խ., Մորոզով Վ. Յ., Լայրյան Շ. Ա. — 3-Մեթօքսի-2-ացետիլ-5,5-դիմեթիլցիկլոհէքսէն-2-օ՛ւ-1-ի ԻԿ սպեկտրները և կոնֆորմացիոն անալիզը . . . 446

Գրիգորյան Վ. Վ., Բոչայրյան Ա. Տ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտութիւններ ամիլոնների և ամոնիոլումային միացութիւնների բնագալառում . CXLVI. Ը-Պոկման ընդունակ 1-ացիլ-3-այկիլիլ խումբ պարունակող ամոնիոլումային աղբի ստիվենայան վերաբերման վերաբերման . . . 451

Դանդյան Յու. Մ., Ոսկանյան Մ. Գ., Զուրաբյան Ն. Ժ., Բաղանյան Շ. Լ. — Զհագեցած միացութիւնների ռեակցիաներ: LVII. Վինիլայլիսային ֆոսֆոնատները որպէս դինամային ֆրագմենտ Դիլս—Ալիբերի ռեակցիայում . . . 460

Մալխասյան Ա. Յ., Ասատրյան Է. Մ., Միրաբյան Ա. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Հիմնային ազնաններով կատալիզող N,N-երկտեղակալված սուլֆամիդների և տետրամեթիլիւնոլֆոնի ալիլիլումը չհազեցած միացութիւններով . . . 465

Վարդանյան Ա. Լ., Լակոբյան Տ. Ռ., Պարոնիկյան Յ. Գ. — Կրուս-էթերների քիմիա: III. Կրկնակի և եռակի կապ պարունակող ցիկլիկ և ացիկլիկ պուլիէթերների սինթեզ . . . 471

Իրադյան Մ. Ա., Սարգիսյան Ա. Լ., Ենգոյան Ա. Փ., Միրզայան Վ. Ա. — Դիտրազոլի ածանցյալներ: XIV. 4(5) — (4-Ացետիլամինոֆենիլ)իմիդազոլի նիտրացումը . . . 478

Սամոզուրովա Ա. Գ., Վարդանյան Ա. Օ., Բարխուդարյան Մ. Ռ., Արզանունց Է. Մ., Մարգարյան Է. Ա. — Հետազոտութիւններ իզոքրոմանի բնագալառում: V. 1 — (Ալիլիլ-N-արիլալիլամին)մեթիլիլիզոքրոմանի սինթեզ . . . 481

Խորենյան Գ. Լ., Առուստամյան Ժ. Ա., Լակոբյան Ն. Ե., Մարգարյան Է. Ա. — 1-(3,4-Դիմեթօքսիֆենիլ)-1-ցիկլոպենտան-, - 1-ցիկլոհէքսան- և 4-(3,4-դիմեթօքսիֆենիլ)տետրահիդրոպիրան-4-կարբոնաթթուների ամինաէսթերների սինթեզը և կենսաբանական ակտիվութիւնը . . . 486

Դովլարյան Վ. Վ., Խաչատրյան Լ. Ա., Լամբարձովյան Է. Ն. — 2-Յիանամինա-4-մեթօքսի(մեթիլթիո)-8-ալիլիլամինա-սիմ-տրիպտիններ . . . 492

Կարճ Խաղորդումներ

Գրիգորյան Ռ. Թ., Թալևոսյան Կ. Ա., Կուտայան Ռ. Լ. — Պիպերիլինի շարքի գլիցիդային թթուների ամինաէսթերների մասս-սպեկտրները . . . 496

Общая и физическая химия

<i>Макташян А. А.</i> — К механизму геофазного окисления этилена . . . . .	417
<i>Ниазян О. М., Макташян А. А.</i> — О влиянии поверхности реактора на образование метилового спирта в реакции термического окисления метана . . . . .	421
<i>Арсентьев С. Д., Макташян А. А.</i> — Влияние давления на соотношение перекисных радикалов в реакции термического окисления этилена . . . . .	429
<i>Геворкян М. Г., Погосян С. П., Пирумян Г. П., Бейлеоян Н. М.</i> — Изучение кинетики реакции персульфата калия с полиоксиэтиленом в водных растворах . . . . .	434
<i>Геворкян М. Г., Кишоян В. С., Оганесян Ц. К., Бейлерян Н. М.</i> — Изучение механизма реакции полиоксида этилена с персульфатом калия в водных растворах . . . . .	441

Органическая химия

<i>Мхитарян А. В., Самвелян С. Х., Морозов В. Ф., Айрян Ш. А.</i> — ИК спектры и конформационный анализ 3-метоксн-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-она-1 . . . . .	446
<i>Григорян В. В., Кочарян С. Т., Баблян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXLVI. Стивенсовская перегруппировка солей аммония, содержащих способную к $\beta$ -отщеплению 1-ацил-3-алкенильную группу . . . . .	451
<i>Дангян Ю. М., Восканян М. Г., Зурбян Н. Ж., Баданян Ш. О.</i> — Реакция непредельных соединений. LVII. Винилалленовые фосфонаты в качестве диенового фрагмента в реакции Дильса—Альдера . . . . .	460
<i>Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Катализируемое основными агентами алкилирование N,N-дизамещенных сульфамидов и тетраметиленсульфона непредельными соединениями . . . . .	465
<i>Вартанян С. А., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г.</i> — Химия краун-эфиров. III. Синтез циклических и нециклических полиэфиров, содержащих двойные и тройные связи . . . . .	471
<i>Ирадян М. А., Саргисян С. А., Енгоян А. П., Мирзоян В. С.</i> — Производные имидазола. XIV. Нитрование 4(5)-(4-ацетиламинофенил)имидазола . . . . .	475
<i>Самодурова А. Г., Вартанян С. О., Бархударян М. Р., Арзануц Э. М., Мэркарян Э. А.</i> — Производные изохромана. V. Синтез ряда 1-[(алкил-N-арилалкиламино)метил]изохромана . . . . .	481
<i>Хоренян Г. А., Арустамян Ж. С., Акопян Н. Е., Маркарян Э. А.</i> — Синтез и фармакологическая активность аминосэфиров 1-(3,4-диметоксифенил)циклопентан-1-, циклогексан-1-, тетрагидропиран-4-карбоновых кислот . . . . .	486
<i>Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н.</i> — 2-Ципанамино-4-метоксн(метилтио)-6-алкиламино-сим.м-триазины . . . . .	492

Краткие сообщения

<i>Григорян Р. Т., Татевосян К. А., Куроян Р. А.</i> — Масс-спектры аминосэфиров глицидных кислот пиперидинового ряда . . . . .	496
---	-----

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

<i>Mantashlan A. H.</i> — On the Mechanism of Gas-Phase Oxidation of Ethylene	417
<i>Nlazzian O. M., Mantashlan A. H.</i> — The Influence of the Vessel Surface on the Methanol Formation of Methane Thermal Oxidation Reaction . . .	421
<i>Arsentyev S. D., Mantashlan A. H.</i> — The Pressure Influence on the Ratio of Peroxide Radicals Formed in the Reaction of Ethylene Thermal Oxidation . . . . .	429
<i>Guevorkian M. G., Poghosian S. P., Pirumian G. P., Beylerian N. M.</i> — Investigation of the Reaction Kinetics of Potassium Persulphate and Polyethylene Oxide in Aqueous Solutions . . . . .	434
<i>Guevorkian M. G., Kishoyan V. S., Hovhannissian Ts. K., Beylerian N. M.</i> — Investigation of the Reaction Mechanism of Potassium Persulphate and Polyethylene Oxide in Aqueous Solutions . . . . .	441

## Organic Chemistry

<i>Mkhitarian A. V., Sumvelian S. Kh., Morozov V. F., Hayrtan Sh. A.</i> — IR Spectra and Conformational Analysis of 3-Methoxy-2-acetyl-5,5-dimethylcyclohexene-2-on-1 . . . . .	446
<i>Grigorian V. V., Kocharian S. T., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXLVI. The Stevens Rearrangement of Ammonium Salts Containing 1-Acyl-3-alkenyl Groups Capable of $\beta$ -Elimination . . . . .	451
<i>Danghian Yu. M., Voskantan M. G., Zurabian N. Zh., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. LVII. Vinyl Allenic Phosphonates as a Dienic Fragment in the Diels-Alder Reaction . . . . .	460
<i>Malkhasian A. Ts., Assatrian E. M., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — Base Agent Catalyzed Alkylation of N,N-Disubstituted Sulphamides and Tetramethylene Sulphone with Unsaturated Compounds . . . . .	465
<i>Vartanian S. H., Hakopian T. R., Paronkian Ye. G.</i> — Crown-Ether Chemistry. III. Synthesis of Cyclic and Acyclic Polyethers Containing Double and Triple Bonds . . . . .	471
<i>Iradian M. A., Sargissian S. H., Yengoyan A. P., Mirzoyan V. S.</i> — Imidazole Derivatives. XIV. Nitration of 4(5)-(4-acetylaminophenyl)imidazole . . . . .	475
<i>Samodurova A. G., Vartanian S. O., Barkhudarian M. R., Arzanunts E. M., Markarian E. A.</i> — Investigations in the Field of Isochroman Derivatives. V. Synthesis of 1-[(alkyl-N-arylalkylamino)methyl]isochromans	481
<i>Khorenian G. H., Arustamian Zh. S., Hakopian N. Ye., Markarian E. A.</i> — Synthesis and Pharmacological Properties of Aminoesters of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)cyclopentane-1-, cyclohexane-1-, and 4-(3,4-dimethoxyphenyl)tetrahydropyran-4-carboxylic Acids . . . . .	486
<i>Dovlatian V. V., Khachatryan L. A., Hambartsumian E. N.</i> — 2-Cyanamino-4-methoxy(methylthio)-alkylamino-s-triazines . . . . .	492

## Short Communications

<i>Grigorian R. T., Tatevosian K. A., Kouroyan R. H.</i> — Mass Spectra of Glycidic Acidaminoesters of the Piperidine Series . . . . .	496
--	-----

## ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+542.543+547.313.2

## К МЕХАНИЗМУ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 III 1979

Рассмотрены возможные реакции образования радикалов в процессах окисления олефиновых углеводородов. Показано, что в результате реакции  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$  при окислении этилена вероятно образование этильных радикалов. Эти радикалы, играющие определяющую роль в процессе окисления этана—парафинового углеводорода, превращаясь в перекисные радикалы  $\text{RO}_2$ , а затем и в алкоксильные  $\text{RO}$ , могут обеспечить развитие цепей и образование промежуточных продуктов также и в процессе окисления этилена. В качестве источника атомов водорода рассмотрены реакции распада алкоксильных радикалов  $\text{RO} \rightarrow \text{продукт} + \text{H}$ .

Библ. ссылок 7.

Окисление парафиновых углеводородов (алканов) изучено относительно лучше, чем олефиновых (алкенов). Между тем несомненно, что, кроме самостоятельного интереса, знание механизма окисления олефиновых углеводородов необходимо также для полного понимания механизма окисления углеводородов в целом.

Согласно представлениям одних авторов [1], процесс окисления и того и другого класса углеводородов связан с реакциями перекисных радикалов типа  $\text{RO}_2$ , с той только разницей, что при окислении алканов  $\text{R}$ —алкильный радикал, а при окислении алкенов—винильный или аллильный. По мнению других [2], в процессе окисления алкенов, например, этилена, решающую роль играют радикалы  $\text{HO}_2$ , определяющие пути превращения олефина.

Известно, что при окислении парафиновых углеводородов возникают олефины, которые, накапливаясь, сами окисляются дальше в том же процессе. В работе [2], на основании изучения окисления олефинов и парафинов в одинаковых условиях сделан вывод о том, что вообще образование кислородсодержащих продуктов в реакции окисления парафиновых углеводородов связано только с дальнейшим окислением сопряженного олефина. Однако недавно с помощью кинетического изотопного метода было прямо показано [3], что кислородсодержащие продукты

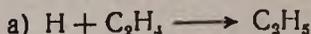
в реакции окисления этана возникают как из сопряженного олефина—этилена, так и непосредственно из исходного углеводорода, минуя стадию образования олефина. Согласно данным [3], чем ниже температура и чем меньше олефина накапливается в процессе окисления этана, тем большая доля продуктов возникает непосредственно из этана.

Ниже обсуждаются некоторые возможные элементарные реакции, которые могут играть определенную роль в механизме окисления олефинов, в частности, этилена.

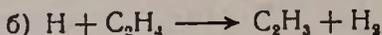
На наш взгляд, в процессе окисления этилена могут образоваться те же радикалы  $C_2H_5$  и соответствующие им перекисные радикалы, что и в процессе окисления этана. В результате оба процесса могут характеризоваться рядом однотипных элементарных реакций, а следовательно, иметь много общего. Действительно, процессы окисления этана и этилена начинают протекать с заметной скоростью примерно при одинаковых температурах и давлениях, и в обоих случаях обнаруживаются одни и те же продукты реакции [1, 2]. Недавно методом ЭПР было установлено, что в реакции окисления этилена [4] так же, как и при окислении этана [5], возникают большие концентрации перекисных радикалов типа  $RO_2$ . Таким образом, естественно предположить, что в этих процессах могут существовать общие каналы превращения, обеспечивающие развитие цепей посредством элементарных реакций одних и тех же радикалов.

Можно показать, что в процессе окисления этилена неизбежно должны образоваться радикалы  $C_2H_5$ , если в системе возникают атомы водорода.

В условиях окисления углеводородов реакция присоединения атома водорода к этилену



должна протекать значительно быстрее, чем реакция отрыва атома водорода от этилена



Это вызвано тем, что константа скорости реакции (а) при этих температурах (300—400°C) в десятки и сотни раз больше константы скорости более легкого элементарного процесса, (в)—реакции отрыва атома водорода от этана [6]



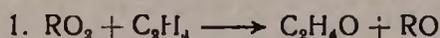
По рекомендованным данным, приведенным в справочнике [6], например, при  $T = 350^\circ C$   $K_a = 0,47 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$ , а  $K_b = 1,67 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{сек}$ . Между тем, в молекуле этана C—H связь менее прочная (98 ккал/моль), чем в молекуле этилена (106 ккал/моль) [7], поэтому реакция (б) будет протекать труднее, чем реакция (в). Таким образом, реакция (б) должна сильно уступать реакции (а) и в резуль-

тате, если в системе возникают атомы водорода, они приведут к этильным радикалам.

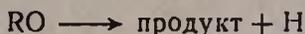
Источником атомов водорода могут стать реакции распада алкоксильных радикалов. Об участии алкоксильных радикалов в процессе окисления этилена может свидетельствовать факт образования спиртов, обнаруживаемых в продуктах реакции. Образование алкоксильных радикалов в реакции окисления этилена должно быть также связано с этильными радикалами, которые перейдут в этилперекисные  $C_2H_5O_2$ , а последние, прореагировав с этиленом, в алкоксильные радикалы



и окиси этилена—одного из основных продуктов реакции окисления этилена. В общем виде эту реакцию можно записать так:

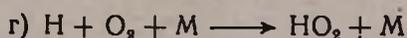


С точки зрения рассматриваемых здесь представлений важно то, что перекисные радикалы, так или иначе, в процессах окисления углеводородов перейдут в алкоксильные радикалы, а последние станут источником атомов водорода



и, следовательно, исходных этильных радикалов по реакции (а).

В отмеченных выше работах [4] было установлено, что с повышением давления в реакции окисления этилена наряду с алкилперекисными радикалами появляются также радикалы  $HO_2$ . Факт образования радикалов  $HO_2$  с повышением давления также может свидетельствовать в пользу возникновения атомов водорода в процессе окисления этилена, т. к. с повышением давления атомы водорода могут переходить в радикалы  $HO_2$  по реакции



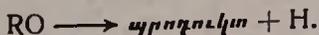
Конечно, все эти вопросы должны быть предметом специальных исследований, однако уже первые экспериментальные данные по радикалам могут быть рассмотрены как серьезный аргумент в пользу рассматриваемого здесь механизма, отличительной чертой которого является то, что он позволяет подойти к проблеме окисления алкенов и алканов с единых позиций.

## ԷՔԻԼԵՆԻ ԳԱԶԱՖԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԿԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

### Ա. 2. ՄԱՆԹԱՇՑԱՆ

Աշխատանքում քննարկված են օլեֆինային ածխաջրածինների օքսիդացման պրոցեսներում ազդեկալների առաջացման հնարավոր ունակցիաները: Ցույց է տրված, որ էթիլենի օքսիդացման ընթացքում  $H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$

ռեակցիայի հետևանքով հնարավոր է էթիլ ռադիկալի առաջացում: Այն ռադիկալները, որոնք որոշիչ դեր են խաղում պարաֆինային ածխաջրածնի, ասենք էթանի, օքսիդացման պրոցեսում՝ փոխարինվելով  $RO_2$ -պերօքսիդային, ապա  $RO$ -ալկօքսի ռադիկալների, կարող են էթիլենի՝ օլեֆինային ածխաջրածնի, օքսիդացման պրոցեսում նույնպես ապահովել շղթաների զարգացումը և միջանկյալ արգասիքների առաջացումը: Որպես ջրածնի ատոմների գոյացման աղբյուր քննարկված է ալկօքսի ռադիկալների տարալուծման ռեակցիաները՝



## ON THE MECHANISM OF GAS-PHASE OXIDATION OF ETHYLENE

A. H. MANTASHIAN

The possible reactions of radical formation in the oxidation processes of olefinic hydrocarbons have been discussed. It has been shown that probably  $C_2H_5$  radicals are formed as a result of  $H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$  reaction during the oxidation of ethylene. Those radicals which play a principal role in the oxidation of ethane, being converted first into the peroxide  $RO_2$  and then into the alkoxy  $RO$  radicals, may also provide the chain propagation and the formation of intermediate products in the oxidation process of ethylene. The decomposition reactions of alkoxy radicals  $RO \rightarrow \text{product} + H$  have been discussed as a source of H-atom formation.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
2. J. H. Knoch, C. H. J. Wells, Trans. Far. Soc., 59, 2786 (1963); 59 2801 (1963).
3. Р. И. Мошквина, С. С. Поляк, Н. А. Соколова, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 1057 (1976); ДАН СССР, 227, 1401 (1976).
4. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 643, 700 (1978).
5. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниязян, Арм. хим. ж., 31, 49 (1978).
6. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, Изд. «Наука», М., 1970.
7. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, Изд. «Наука», М., 1974.

## О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА НА ОБРАЗОВАНИЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

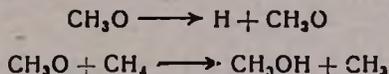
О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 VII 1978

Изучены закономерности накопления  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ , а также  $\text{CH}_3\text{OOH}$  в реакции термического окисления  $\text{CH}_4$  в двух реакторах—обработанном HF и обработанном реакцией. Опыты проводились в статических условиях при  $450\text{--}520^\circ$ ,  $P_{\text{исх}}=234, 303$  тор,  $\text{CH}_4:2\text{O}_2$  и  $2\text{CH}_4:\text{O}_2$ .

По данным, полученным для богатых метаном смесей, в обоих реакторах определена разность энергий активации максимальных скоростей накопления  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ , которая составляет  $\sim 20$  ккал/моль. Совокупность полученных результатов по влиянию состава и давления реагирующей смеси, а также характера обработки поверхности реактора на процесс свидетельствует об образовании этих продуктов по реакциям



в богатых метаном смесях и при относительно высоких температурах.

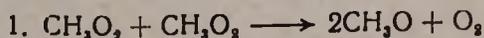
Рис. 5, табл. 1, библи. ссылок 13.

Влияние обработки поверхности реактора на протекание цепных вырожденно-разветвленных процессов окисления углеводородов, как известно, объясняется изменением вероятности гетерогенной гибели активных центров, а также изменением скорости гетерогенного зарождения цепей [1, 2]. Недавно было наблюденно, что в реакции термического окисления метана обработка поверхности реактора меняет соотношение между концентрациями перекисных радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2$  [3—5], что можно также связать с изменением вероятности гибели этих центров при переходе от одной поверхности к другой. Изучая термическое окисление метана при  $\sim 400^\circ$  в реакторах с «активной» и «неактивной» поверхностями, Типпер и Фишер [6] пришли к выводу, что состояние поверхности может повлиять и на соотношение продуктов в этой реакции в силу того, что, например, метиловый спирт и формальдегид могут образоваться и в результате гетерогенного распада другого промежуточного продукта реакции—гидроперекиси метила. Согласно

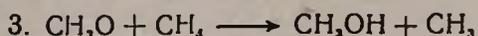
но этим данным, появление метилового спирта в основном связано с гомогенным распадом гидроперекиси метила



и дальнейшей реакцией отрыва радикалом  $\text{CH}_3\text{O}$  атома водорода от  $\text{CH}_2\text{O}$ . Гидроперекись метила может накапливаться в объеме в заметных количествах или полностью распадаться гетерогенно в зависимости от поверхности реактора—«активной» или «неактивной». Заметим, что данные по окислению метана при высоких давлениях в условиях адиабатического сжатия показывают [7], что в этих условиях метиловый спирт образуется с выходами, в несколько раз превышающими выход формальдегида, хотя в продуктах реакции не обнаруживается и следов гидроперекиси метила. Факт образования спирта в этих условиях был объяснен возможностью протекания квадратичных реакций метилперекисных радикалов с образованием метоксильных радикалов



с которыми должно быть связано образование спирта. Исследование закономерностей накопления радикалов в реакции термического окисления метана [5] позволило показать, что, накапливаясь в больших количествах, метилперекисные радикалы действительно могут обеспечить экспериментально измеренные скорости накопления формальдегида и метилового спирта, вступая в реакцию (1) продолжения цепи, за которой должны следовать линейные реакции развития цепи с участием уже более активных метоксильных радикалов



В настоящей работе поставлена цель изучить закономерности накопления метилового спирта, формальдегида, а также гидроперекиси метила в реакции термического окисления метана в реакторах—обработанном водным раствором (10%) плавиковой кислоты (воспроизводимые результаты получались после двухнедельной обработки) и обработанном в течение длительного времени (~40 дней) реакцией окисления метана при высокой температуре (650°). Реактор, промытый плавиковой кислотой, интересен тем, что именно при такой обработке поверхности сосуда наблюдается явление постоянства скорости [8].

Опыты проводились в статических условиях в кварцевых реакторах с  $d=7$  см,  $V=750$  см<sup>3</sup>. Изучались реагирующие смеси двух составов  $\text{CH}_4 : \text{O}_2=1 : 2$  и  $\text{CH}_4 : \text{O}_2=2 : 1$ . Исходное давление реагирующей смеси при всех температурах (450—520°) было постоянным—234 тор. С целью установления влияния давления на протекание реакции в отдельных опытах изменялось также исходное давление.

Формальдегид определялся фотоколориметрически с использованием хроматроповой кислоты, метиловый спирт—хроматографически, а гидроперекись метила—йодометрически.

Как показали опыты, в реакторе, обработанном реакцией, скорость окисления значительно ниже, чем в реакторе, обработанном плавиковой кислотой, и в продуктах реакции в первом случае гидроперекись метила не обнаруживается. Данные, полученные в реакторе, промытом плавиковой кислотой, представлены на рис. 1 и 2. Сравнивая их, легко видеть, что, как в случае богатой метаном исходной смеси (рис. 1), так и бедной (рис. 2), с понижением температуры повышаются относительный выход метилового спирта, а также выход гидроперекиси метила. Сравнение данных, полученных при богатой и бедной метаном смесях, показывает, что, чем выше концентрация метана, тем больше отношение скоростей накопления метанола к формальдегиду и выше выход спирта. Аналогичная картина наблюдается и в случае, когда реакция проводилась во втором реакторе (рис. 3 и 4).

Как видно из данных рис. 2 и 4, в обоих реакторах при исследовании бедных метаном смесей с понижением температуры время появления спирта увеличивается. Кинетическая кривая этого продукта сдвинута в область больших времен по сравнению с кинетикой накопления формальдегида. Кинетические кривые накопления формальдегида и спирта особенно четко разделены во времени, когда реакция проводилась во втором реакторе, в котором скорость процесса и выходы продуктов ниже, чем в первом. В работе [6] этот эффект еще сильнее выражен, т. к. окисление метана изучалось при более низкой температуре (395°).

Эти данные могут быть объяснены в рамках механизма, предложенного в [5, 9], в котором образование метоксильных радикалов связывается с реакцией (1). Необходимо учесть при этом, что с понижением температуры и с изменением состава и давления реагирующей смеси с реакциями 2 и 3 могут конкурировать и другие реакции продолжения цепи с участием метоксильных радикалов



приводящие к тем же продуктам. В случае, когда метиловый спирт образуется в основном по реакции 3', а не 3, кинетика накопления его, естественно, будет отставать во времени от кинетики накопления  $\text{CH}_2\text{O}$ . Отставание накопления спирта сильнее выражено в реакторе, обработанном реакцией, в котором в целом скорость реакции мала и наблюдаются относительно низкие выходы формальдегида. Данное обстоятельство и приводит к снижению как скорости образования метилового спирта, так и максимального его выхода. В этих условиях добавка формальдегида в исходную смесь, как это было показано в [6], смещает кинетику накопления метилового спирта ближе к началу процесса, что свидетельствует о важной роли реакции 3'. При более высоких температурах и с увеличением давления метана в реагирующей смеси возрастает удельный вес реакции 3, и она становится основной.

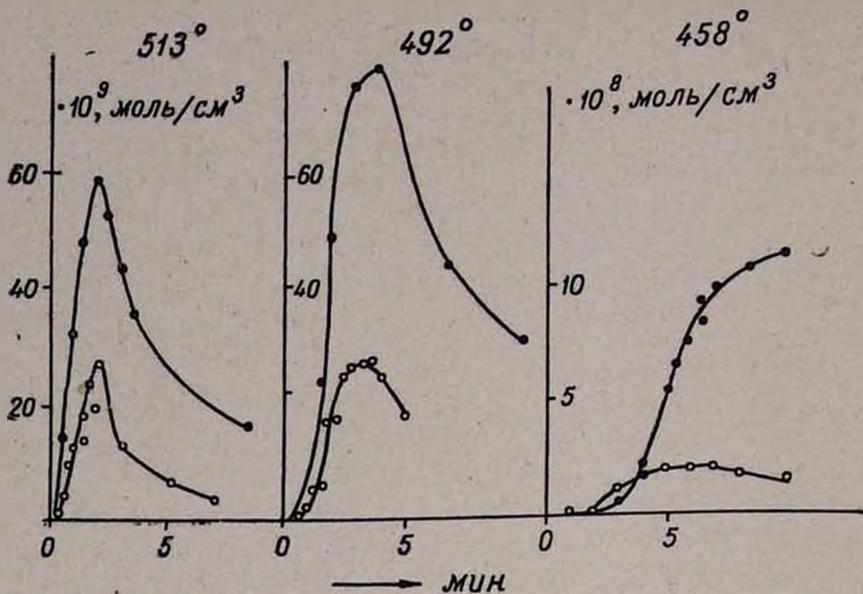


Рис. 1. Кинетика накопления  $\bullet$ — $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\circ$ — $\text{CH}_2\text{O}$  в реакции окисления метана при разных температурах.  $P_{\text{исх}}=234 \text{ тор}$ ,  $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ . Реактор обработан плавиковой кислотой.

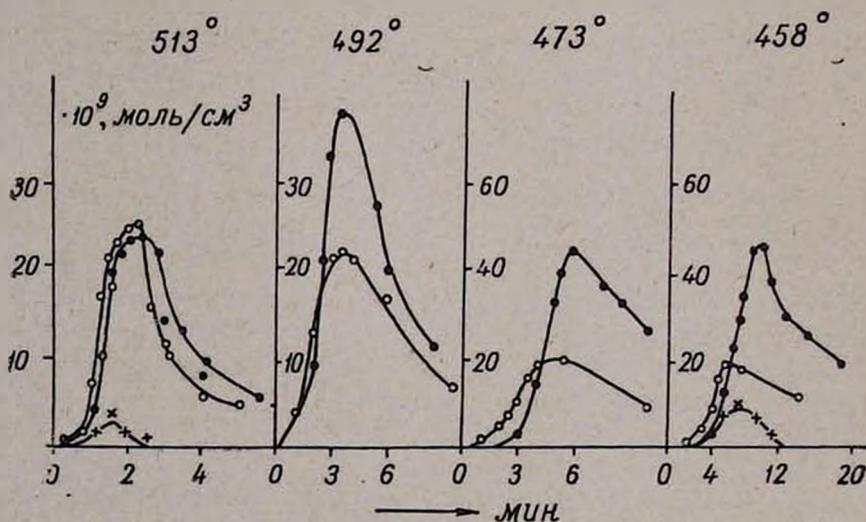


Рис. 2. Кинетика накопления  $\bullet$ — $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\circ$ — $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\times$ — $\text{CH}_2\text{OOH}$  в реакции окисления метана при разных температурах.  $P_{\text{исх}}=234 \text{ тор}$ ,  $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ . Реактор обработан HF.

На рис. 5 в координатах Аррениуса приводятся данные по отношению экспериментально измеренных максимальных скоростей накопления метилового спирта и формальдегида в обоих реакторах (рис. 1—4 и

табл.) для высоких температур и богатых метаном смесях. Отношение скоростей разделено на концентрацию метана в предположении, что эти продукты в данных условиях образуются в реакциях 2 и 3.

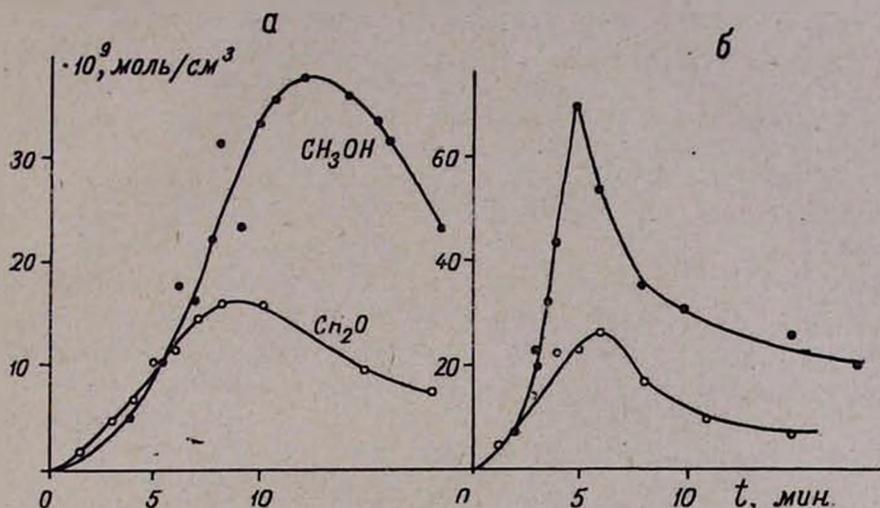


Рис. 3. Кинетика накопления ● —  $\text{CH}_3\text{OH}$  и ○ —  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $T=492,7^\circ\text{C}$  в реакторе, обработанном реакцией.  $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ . а —  $P_{\text{исх}}=234$  тор, б —  $P_{\text{исх}}=303$  тор.

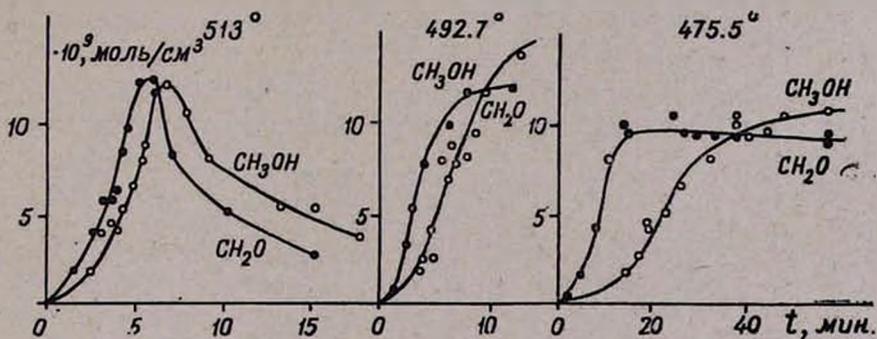


Рис. 4. Кинетика накопления ● —  $\text{CH}_3\text{OH}$  и ○ —  $\text{CH}_2\text{O}$  при разных температурах.  $P_{\text{исх}}=234$  тор,  $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ . Реактор обработан реакцией.

Из этого закона выпадают все точки для бедных метаном смесей, за исключением данных, полученных при самой высокой температуре —  $513^\circ$ . Разность энергий активации ( $\Delta E$ ), определенная из наклона прямой, значительна и составляет приблизительно  $19,5 \pm 1,5$  ккал/моль.

Следует отметить, что концентрация метана в реакции в момент достижения максимальной скорости продуктов не измерялась, поэтому в расчетах приняты значения исходных концентраций, что, очевидно, несколько уменьшает точность определения  $\Delta E$ . Однако полученная большая величина для разности энергий активаций, близкая к 20 ккал/моль, свидетельствует о том, что в богатых метаном смесях и

при высоких температурах формальдегид и метиловый спирт могут образоваться в реакциях 2 и 3.

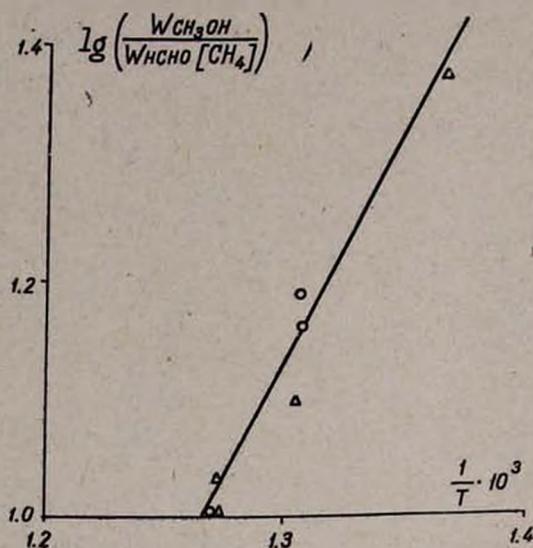


Рис. 5. Зависимость  $\lg \frac{W_{CH_3OH}}{W_{CH_2O} [CH_4]}$  от  $\frac{1}{T}$ .  $\Delta$  — данные, полученные в реакторе, обработанном HF;  $\circ$  — в реакторе, обработанном реакцией.

Таблица

Способ обработки поверхности реактора	T, °K	CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub>	$W_{CH_3OH}^{max} \cdot 10^6$ , моль/см <sup>3</sup> ·сек	$W_{CH_2O}^{max} \cdot 10^6$ , моль/см <sup>3</sup> ·сек	$\frac{W_{CH_3OH}^{max}}{W_{CH_2O}^{max} \cdot [CH_4]}$ в отн. ед.
HF	786	1:2	0,568	0,568	1
"	786	2:1	0,718	0,33	1,088
"	765,5	2:1	1,216	0,484	1,257
"	731,4	2:1	0,444	0,093	2,385
Реакцией	786	1:2	0,076	0,076	1
"	765,5	2:1	0,1368	0,0472	1,45
"	765,5	2:1	0,417	0,105	1,53

( $P_0 = 303$  тор)

Действительно, несмотря на то, что константы скорости рассмотренных реакций пока надежно не установлены, за исключением реакции 3  $K_3 = 10^{-15} \exp(-11000/RT)$  см<sup>3</sup>/сек [10], можно утверждать, однако, что для реакции 3' энергия активации должна быть меньше, чем для реакции 3. В литературе приводятся значения  $\sim 3$  ккал/моль [10, 11]. Мономолекулярная реакция 2 протекает с энергией активации  $\sim 30$  [10] или 25 ккал/моль [11], а реакции 2' — со значительно мень-

шей энергией активации  $K=1,66 \cdot 10^{-12,5} \exp(-4000/RT)$  [11, 12]. Не-  
взирая на точность приведенных значений энергий активации легко ви-  
деть, что конкуренция реакций 2 и 3 может наилучшим образом объяс-  
нить оцененную по экспериментальным данным высокую энергию акти-  
вации. Действительно, если бы протекала реакция 2', то  $\Delta E$  не могла  
быть столь высокой и не превышала бы значения в несколько ккал/моль.

Таким образом, совокупность полученных данных приводит нас к  
выводу, что независимо от состояния стенок реактора продукты реак-  
ции могут образоваться в основном гомогенным путем. Существенное  
изменение выхода спирта и скорости накопления его во втором реакто-  
ре в бедных метаном смесях, как уже отметили, можно связать с силь-  
ным уменьшением скорости всей реакции в этом реакторе и, в частности,  
с уменьшением скорости накопления формальдегида и его выхода, т. к.  
метилловый спирт в этих условиях может образоваться по реакции 3'  
в результате отрыва атомов водорода метоксильными радикалами от  
формальдегида.

Реакциями 1—3 объясняется образование спирта и в тех случаях,  
когда гидроперекись в процессе окисления не образуется (в реакторе,  
обработанном реакцией), включая данные, полученные при адиабати-  
ческом сжатии [7]. Можно отметить также, что в реакции окисления  
пропана гидроперекиси также не были обнаружены, в то время как в  
продуктах реакции содержание спиртов было высоким [13].

**ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՑՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԻԼ ՍՊԻՐՏԻ  
ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՎՐԱ ՄԵԹԱՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ**

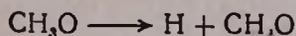
Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Երկու տարբեր մակերևույթ ունեցող ռեակտորներում ուսումնասիրված է  
մեթիլ սպիրտի, ֆորմալդեհիդի և օրգանական պերօքսիդի կուտակման օրի-  
նաչափությունները՝ մեթանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում:

Առաջին դեպքում անոթը մշակվել է HF-ով, իսկ երկրորդ՝ ռեակցիա-  
յով 650°-ում, շետազոտությունները տարվել են ստատիկ սարքավորման  
վրա, 450—520°, երբ  $P_0=234, 303$  առգ, իսկ խառնուրդը ունեցել է  $CH_4:2O_2$   
և  $2CH_4:O_2$  բաղադրություն:

Տվյալներին, որոնք ստացվել են մեթանով հարուստ խառնուրդների ժա-  
մանակ 2 տարբեր մակերևույթ ունեցող անոթներում, հաշվվել է  $CH_3OH$ -ի  
և  $CH_2O$ -ի կուտակման մաքսիմալ արագությունների ակտիվացման էներգիա-  
ների տարբերությունը, որը կազմել է ~20 կկալ/մոլ:

Ստացված արդյունքները վկայում են, որ այդ միջանկյալ արգասիքները  
կարող են առաջանալ հետևյալ ռեակցիաների օգնությամբ՝



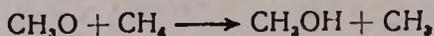
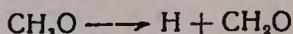
մեթանի հարուստ խառնուրդների և բարձր ջերմաստիճանների դեպքում:

# THE INFLUENCE OF THE VESSEL SURFACE ON THE METHANOL FORMATION IN METHANE THERMAL OXIDATION REACTION

O. M. NIAZIAN and A. H. MANTASHIAN

The kinetics of  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_3\text{OOH}$  accumulation in methane thermal oxidation reaction has been studied in different reaction vessels: one treated with HF and the other only with the reaction. The experiments have been carried out under static conditions at  $450\text{--}520^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{in}} = 234, 303 \text{ torr}$ , for reaction mixtures  $\text{CH}_4 : 2\text{O}_2$  and  $2\text{CH}_4 : \text{O}_2$ .

From data obtained in the case of mixtures rich in methane the difference between activation energies of the maximal rates of  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CH}_2\text{O}$  accumulation has been estimated to be approximately  $20 \text{ kkal/mole}$ . The intermediate products may be formed according to the reactions.



in mixtures rich in methane and at relatively high temperatures.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
3. Л. А. Хачатрян, Е. М. Кегелян, О. М. Ниазян, И. А. Варданян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 1363 (1975).
4. Е. М. Кегелян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 856 (1976).
5. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, 41, 341 (1977).
6. J. P. Fisher, G. R. Tipper, Trans. Far. Soc., 59, 1163 (1963).
7. Г. Г. Торчян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 27, 271 (1974).
8. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 30, 798 (1956).
9. О. М. Ниазян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 30, 114 (1977).
10. В. Н. Кондратьев, Спр. «Константы скорости газофазных реакций», Изд. «Наука», М., 1971.
11. L. L. Batt, R. D. McGulloch, Int. J. Chem. Kin., 8, 491 (1976).
12. J. R. Barker, S. W. Benson, D. M. Golden, Int. J. Chem. Kin., 9, 31 (1977).
13. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян, Кан. и кат., 17, 304 (1976).

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СООТНОШЕНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ  
 РАДИКАЛОВ В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО  
 ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1979

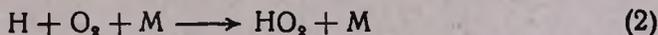
Исследовано влияние давления инертных газов—гелия, углекислого газа и паров воды—на соотношение радикалов  $RO_2$  и  $HO_2$  в реакции окисления этилена при  $440^\circ$ . Показано, что при давлениях реагентов 60—70 тор, когда в реакции фиксируются в основном радикалы  $RO_2$ , увеличение давления в реакторе за счет добавок инертных газов приводит к появлению радикалов  $HO_2$ . Наиболее эффективными оказываются добавки паров воды. Полученные данные свидетельствуют о протекании тримолекулярной реакции  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$  и говорят в пользу предположения о том, что в процессе окисления этилена возникают атомы водорода.

Рис. 3, библиографические ссылки 7.

Недавно было экспериментально установлено, что в процессах газофазного окисления олефинов [1, 2] и, в частности этилена, возникают перекисные радикалы типа  $RO_2$ . С повышением давления и температуры наряду с этими активными центрами появляются также радикалы  $HO_2$  [2]. В связи с этим было высказано предположение [3], что в ходе окисления этилена могут возникать атомы водорода, которые, взаимодействуя с этиленом, приведут к этильным радикалам



а с повышением давления атомы  $H$  могут переходить в радикалы  $HO_2$  по реакции



В настоящей работе изучено влияние давления инертных газов на соотношение радикалов  $RO_2$  и  $HO_2$  в реакции термического окисления этилена. В качестве инертных разбавителей использовались гелий, углекислый газ и пары воды.

Опыты проводились в статических условиях при  $440^\circ$  в цилиндрическом кварцевом реакторе ( $d=7$  см,  $l=20$  см,  $v=830$  см<sup>3</sup>), предварительно промытом водным раствором HF, а затем обработанном реак-

щей в течение нескольких месяцев до получения воспроизводимых результатов. Реагирующая смесь состояла из этилена и кислорода в соотношении 1 : 1. Этилен брался из баллонов и содержал менее 0,1% примесей. Гелий и  $\text{CO}_2$  вводились в исходную смесь реагирующих газов, а пары воды подавались в реактор непосредственно перед впуском этилен-кислородной смеси.

Для обнаружения радикалов производилось вымораживание части реагирующих газов при температуре жидкого азота [4]. Отбор газов из реактора производился через кварцевую диафрагму с диаметром  $\sim 30$  мм. В экспериментах использовались диафрагмы двух типов — пропускающая только радикалы  $\text{RO}_2$  и пропускающая как радикалы  $\text{RO}_2$ , так и  $\text{HO}_2$ . Ранее было показано [2], что диафрагма, специально обработанная борной кислотой, пропускает радикалы обоих типов. Если же диафрагма того же диаметра просто промыта дистиллированной водой, то радикалы  $\text{HO}_2$  практически не проходят.

Регистрация спектров ЭПР радикалов, вымороженных из зоны реакции, производилась на радиоспектрометре РЭ-1306, обладающем высокой разрешающей способностью. Для улучшения условий стабилизации радикалов к газам, направляемым на вымораживание, после диафрагмы добавлялись подобранные на опыте количества  $\text{CO}_2$  [4]. При использовании  $\text{CO}_2$  в качестве разбавителя углекислый газ после диафрагмы не добавлялся, т. к. его содержание в газах, направляемых на вымораживание, было достаточно высоким.

Путем изменения давления этилен-кислородной смеси в реакторе было найдено пороговое давление, при котором начинают регистрироваться не только радикалы  $\text{RO}_2$ , но и  $\text{HO}_2$ . Это давление составило  $\sim 70$  тор. Если давление в реакторе повышать дальше за счет инертного газа, то появляются также и радикалы  $\text{HO}_2$ . Опыты показали, что при использовании диафрагмы, не пропускающей  $\text{HO}_2$ , добавки He или  $\text{CO}_2$  в реагирующую смесь, а также увеличение количества матрицы, подаваемой на узел вымораживания, не влияют на вид спектра ЭПР вымороженных радикалов. Во всех случаях записывается спектр радикалов  $\text{RO}_2$ , приведенный на рис. 1.

На рис. 2 приводятся спектры, полученные в опытах с добавками  $\text{CO}_2$  при использовании диафрагмы, пропускающей оба типа радикалов. Давление этилен-кислородной смеси составляло 60 тор, а  $\text{CO}_2$  варьировалось в пределах 120—300 тор. По приведенным на рис. 2 результатам видно, как с повышением давления  $\text{CO}_2$  происходит уширение нижней части спектра, а также изменение линий в его верхней части. Такое изменение спектра ЭПР в результате наложения  $\text{HO}_2$  было показано в [2], где специальными опытами производилось дополнительное намораживание радикалов  $\text{HO}_2$  на радикалы  $\text{RO}_2$  в узле вымораживания, расположенном в резонаторе радиоспектрометра ЭПР.

Опыты с использованием гелия в качестве инертного разбавителя дали результаты, аналогичные полученным при использовании  $\text{CO}_2$ . Давление гелия варьировалось в пределах 120—240 тор.

Данные, полученные с добавками  $\text{CO}_2$  и  $\text{He}$ , приводят к выводу, что в результате повышения давления за счет инертного газа в реагирующей системе появляются радикалы  $\text{HO}_2$ .

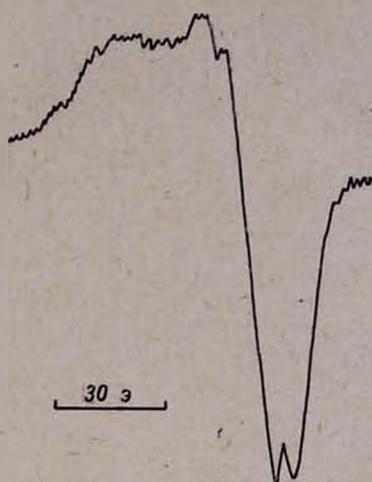


Рис. 1. Спектр ЭПР радикалов, полученный в опытах с диафрагмой, не пропускающей  $\text{HO}_2$ .

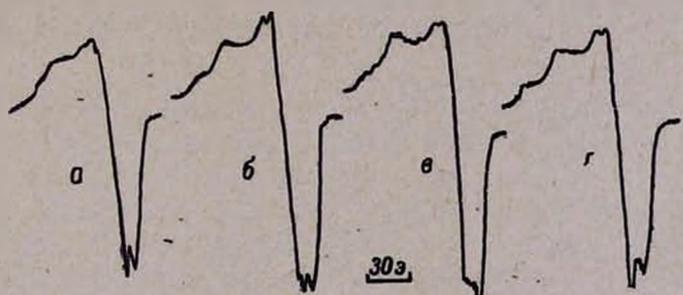


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из зоны реакции: а — из чистой этилен-кислородной смеси; б, в, г — из смеси с добавками 120, 180, 300 *тор*  $\text{CO}_2$ , соответственно.

Необходимо было проверить, могло ли появление радикалов  $\text{HO}_2$  быть связано с уменьшением гетерогенной гибели этих частиц в результате повышения давления, если предположить, что гибель  $\text{RO}_2$  происходит в кинетической области, а гибель  $\text{HO}_2$  — в диффузионной, или это является в основном результатом усиления реакции (2).

В связи с этим изучалось также влияние паров воды, которые по вязкости мало отличаются от  $\text{CO}_2$  и  $\text{He}$  [6], но являются значительно более эффективной третьей частицей [5] в реакции (2). Как показали опыты, при давлении этилен-кислородной смеси  $\sim 70$  *тор* появление радикалов  $\text{HO}_2$  становится заметным в спектрах ЭПР, если в реаки-

рующую смесь добавить 120—130 *тор* гелия или  $\text{CO}_2$ . Если же в качестве инертного разбавителя используются пары воды, то уже при их давлении менее 25 *тор*, можно видеть изменение спектра (рис. 3), связанное с появлением радикалов  $\text{HO}_2$ .

Применяя пары воды в качестве инертного газа, следовало опасаться отравления поверхности реактора. Однако, как показывают контрольные опыты, они не оказывали заметного влияния на состояние поверхности реактора, что вполне согласуется с данными других исследователей [7].

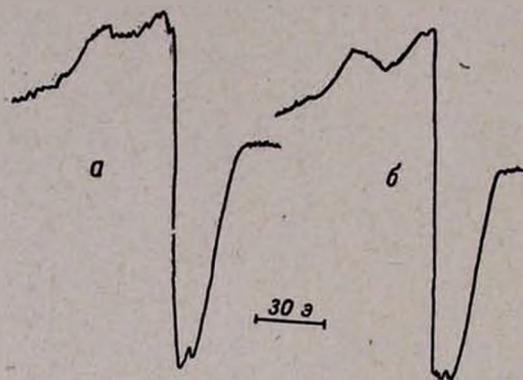


Рис. 3. Спектры ЭПР радикалов, полученные при: *a* — введении воды в матричные газы; *б* — введении 25 *тор* воды непосредственно в реактор.

Изменения в спектрах ЭПР в случае добавления в реагирующую смесь паров воды можно было связать с изменением свойств матрицы радикалов. Для проверки этого обстоятельства проводились опыты с чистой этилен-кислородной смесью при давлении  $\sim 70$  *тор*. Матрица ( $\text{CO}_2$ ) подавалась после диафрагмы и содержала воду в соотношениях, в которых она подавалась непосредственно в реактор. Опыты показали, что при таких количествах воды в матрице вид спектра перекисных радикалов практически не меняется. Следовательно, изменения в спектре, наблюдаемые при подаче воды в реактор, связаны с появлением радикалов  $\text{HO}_2$ .

Таким образом, совокупность полученных результатов показывает, что не только повышение давления реагирующей смеси, но и общего давления в реакторе за счет добавления инертных газов изменяет соотношение концентраций алкилперекисных и гидроперекисных радикалов в реакции термического окисления этилена. При этом действие добавок возрастает пропорционально их эффективности как третьей частицы в тримолекулярной реакции (2).

ՀՆՇՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԹԻԼԵՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ  
ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ ԱՌԱՋԱՑԱԾ ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ  
ՀԱՐԱՐԵՐԱԿՑՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ Լ Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Էթիլենի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում, երբ  $T=440^{\circ}\text{C}$ , ուսումնասիրված է իներտ գազերի՝ հելիումի,  $\text{CO}_2$  և ջրի գոլորշիների, ճնշման ազդեցությունը պերօքսիդային ռադիկալների ( $\text{RO}_2$  և  $\text{HO}_2$ ) հարաբերակցության վրա: Ցույց է տրվել, որ երբ ռեագենտների ճնշումը ռեակտորում 60—70 առ է, ռեակցիայից զրանցվում են հիմնականում  $\text{RO}_2$  ռադիկալներ, իսկ երբ իներտ գազերի ավելացմամբ ճնշումը մեծացվում է, սիստեմում սկսում են ի հայտ գալ նաև  $\text{HO}_2$  ռադիկալներ: Ավելի էֆֆեկտիվ է ջրի գոլորշիների ազդեցությունը: Ստացված արդյունքները վկայում են տրիմոլեկուլյար ռեակցիայի  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$  ընթանալուն և խոսում են ի օգուտ այն ենթադրության, որ էթիլենի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում առաջանում են ջրածնի ատոմներ:

THE PRESSURE INFLUENCE ON THE RATIO OF PEROXIDE  
RADICALS FORMED IN THE REACTION OF ETHYLENE  
THERMIC OXIDATION

S. D. ARSENTYEV and A. H. MANTASHIAN

The influence of pressure on free radical formation during the oxidation processes of ethylene has been studied. The addition of  $\text{CO}_2$  and He to the reaction mixture changes the ratio of  $\text{RO}_2$  to  $\text{HO}_2$  radicals and the concentration of  $\text{HO}_2$  radicals increases. The influence of steam was more effective. These results indicate that the reaction  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$  probably takes place during the oxidation of ethylene with the possible formation of H-atoms.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 700 (1978).
2. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 643 (1978).
3. А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 417 (1979).
4. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975, стр. 36.
5. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, D. G. and A. C. Lloyd, Homogeneous Gas Phase Reactions of  $\text{H}_2$ — $\text{O}_2$  Systems, London, 1972, p. 399.
6. Справочник химика, Изд. хим. литературы, М., 1963, стр. 1001.
7. П. В. Зимаков, О. Н. Дымент, Н. А. Богословский, Ф. И. Вайсберг, Ю. Н. Степанов, Н. А. Колчина, Р. Ш. Казарновская, В. А. Соколова, Ю. А. Козлова, Ю. Ц. Вол, Н. А. Шишаков, Окисл этилена, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 193.

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С ПОЛИОКСИЭТИЛЕНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН, С. П. ПОГОСЯН, Г. П. ПИРУМЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 IX 1978

Изучена кинетика реакции персульфата калия (Р) с полиоксиэтиленом (ПОЭ) в качестве модельной реакции для выяснения механизма взаимодействия Р с оксиэтилированными спиртами, применяющимися в качестве эмульгатора при эмульсионной полимеризации.

Показано, что кислород воздуха, а также инициаторные стабильные радикалы ингибируют процесс. Кинетические закономерности процесса и в присутствии, и в отсутствие кислорода меняются в зависимости от начальных концентраций реагентов. В узкой области концентраций скорость реакции выражается уравнением  $W = K_{эфф} [P]^{1/2} [ПОЭ]$ , а при  $[ПОЭ] > 5 \cdot 10^{-3}$  М порядок реакции по ПОЭ уменьшается.

Изучение влияния pH среды на скорость реакции показало, что кислоты замедляют, а щелочи ускоряют процесс.

Из экспериментальных данных сделано предположение, что реакция Р+ПОЭ радикально-цепная, протекающая с деградацией полимера.

На основании кинетических данных предположено образование ацетальдегида в ходе изучаемой реакции, что подтверждено хроматографически и полярографически.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко применяются при эмульсионной полимеризации различных мономеров, инициированной персульфатом калия [1].

Для выяснения механизма эмульсионной полимеризации необходимо установить возможность взаимодействия эмульгатор—инициатор.

В литературе [2—4] есть данные об увеличении скорости распада персульфата калия (Р) в водных растворах оксиэтилированных спиртов ОС-20, ОС'-20 и ОС-55 —  $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{20}OH$  и  $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$  и  $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{55}OH$  при температурах выше 50°. Известно также [5], что эфирная связь в оксиэтилированных соединениях неустойчива и они способны к реакциям по этой связи.

Предполагая, что расход Р, наблюдаемый в работах [2—4], может быть обусловлен его взаимодействием с оксиэтилированными фрагментами ПАВ, нами изучена кинетика взаимодействия Р с полиоксиэтиленом (ПОЭ) с молекулярной массой 2000. Очевидно, эта модельная система проще, чем система Р+ОС, т. к. ПОЭ в водных растворах в стили-

чие от ОС не образует мицелл. Очистка и проверка чистоты  $P$  описаны в [6].

Применялся ПОЭ марки «Schulhardt Munchen 2000 и 20000» без дополнительной очистки. Растворителем служил бидистиллят.

За степень протекания реакции следили иодометрическим определением непрореагировавшего  $P$  в пробах из реакционной смеси, помещенной в термостат с температурой  $T = \text{const} \pm 0,05^\circ$ .

Дегазацию реакционных смесей проводили по методике, описанной в [7].

В табл. 1 приведены кинетические данные по расходу  $P$  ( $x \cdot 10^3 M$ ) при доступе воздуха в реакционную смесь при  $60^\circ$  в водных растворах ПОЭ различных концентраций.

Таблица 1

$t, \text{ мин}$	[ПОЭ] · 10 <sup>3</sup> , M						
	0	0,4	1	2	3	4	5
2	0	—	1,0	0,2	0,2	0,2	0,2
10	0	0,5	1,0	0,9	1,7	0,3	2,0
20	0,2	1,0	2,5	1,3	0,8	2,1	3,6
35	0,5	1,6	3,5	2,7	2,4	3,5	4,5
55	0,5	2,1	3,5	3,3	3,3	—	5,7
70	0,5	2,3	3,5	4,1	3,1	4,0	5,7
90	0,6	2,4	3,7	4,2	3,5	4,0	5,5
120	0,6	2,6	4,4	4,4	4,0	4,6	5,8
150	0,6	2,9	4,4	4,5	3,6	4,6	5,6
160	—	2,7	4,7	4,5	4,0	4,6	5,8

Как видно из приведенных данных, скоростью термического распада  $P$  можно пренебречь по сравнению со скоростью его распада в присутствии ПОЭ. Однако между скоростью реакции и концентрацией ПОЭ нет простой закономерности: до  $[\text{ПОЭ}] = 1 \cdot 10^{-3}$  M с увеличением концентрации ПОЭ скорость процесса увеличивается, в области  $[\text{ПОЭ}] = (2-3) \cdot 10^{-3}$  M скорость реакции уменьшается с увеличением концентрации ПОЭ, а в области  $[\text{ПОЭ}] = (4-5) \cdot 10^{-3}$  M вновь возрастает.

О сложности механизма реакции говорит также факт зависимости кинетических закономерностей процесса от начальных концентраций реагентов. В области концентрации  $[P] = 8 \cdot 10^{-3}$  M и  $[\text{ПОЭ}] = 4 \cdot 10^{-4} - 10 \cdot 10^{-4}$  M скорость расхода  $P$  выражается уравнением  $W = K_{\text{эфф}} [P]^{1/2} [\text{ПОЭ}]$ , а при  $[\text{ПОЭ}] > 10 \cdot 10^{-4}$  M порядок по ПОЭ  $< 1$ .

На рис. 1 приведены кинетические кривые расхода  $P$  в растворах  $[\text{ПОЭ}] = 2 \cdot 10^{-3}$  M при  $60^\circ$  в присутствии и в отсутствие кислорода воздуха. Как видно из кривых, наличие кислорода в реакционной среде уменьшает скорость расхода  $P$  в растворах ПОЭ.

Кинетические данные расхода  $P$  ( $x \cdot 10^3 M$ ) в инертной среде при различных начальных концентрациях ПОЭ ( $T=55^\circ$ ) приведены в табл. 2.

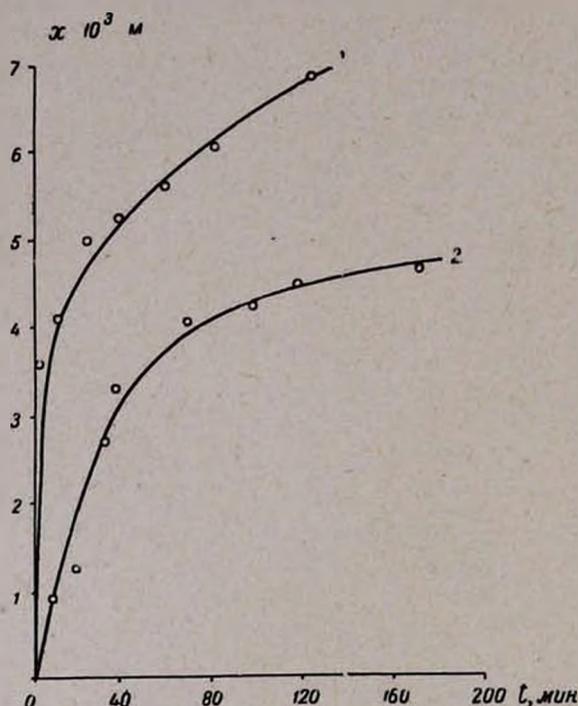


Рис. 1. Кинетические кривые расхода  $P$  в водных растворах ПОЭ при  $60^\circ$ .  $[P]=1 \cdot 10^{-2} M$ ,  $[ПОЭ]=2 \cdot 10^{-3} M$  в отсутствие (кр. 1) и в присутствии (кр. 2) кислорода воздуха

Таблица 2

$[P]_0 = 0,01 M, T = 55^\circ C$

$t, \text{мин}$	ПОЭ $\cdot 10^3, M$					
	0,5	2	4	5	12,5	20
2	1,1	1,2	1,8	1,6	2,0	1,8
10	1,7	2,3	3,4	3,1	4,1	5,2
25	2,4	3,2	4,3	4,4	5,4	6,4
45	2,9	3,9	4,7	4,8	6,3	7,0
70	3,2	4,2	5,5	5,5	7,1	8,0
90	3,6	4,5	5,7	5,7	7,6	8,1
120	4,0	4,0	6,0	6,0	8,3	8,2
150	4,3	5,2	—	6,3	8,3	8,4

Из приведенных данных видно, что и в инертной среде зависимость скорости реакции от ПОЭ имеет сложный характер: до  $[ПОЭ] = 4 \cdot 10^{-3} M$

скорость реакции увеличивается с увеличением [ПОЭ], а при дальнейшем его увеличении скорость распада  $P$  почти не меняется.

В инертной среде в области концентраций [ПОЭ] =  $0.25 \cdot 10^{-3}$  —  $3 \cdot 10^{-3}$  М и  $[P] = 1 \cdot 10^{-2}$  —  $2 \cdot 10^{-2}$  М скорость расхода  $P$  выражается уравнением

$$W = K_{\text{эфр}} [\text{ПОЭ}] \cdot [P]^{3/2}$$

Изучено влияние рН среды на скорость расхода  $P$  в растворах ПОЭ в присутствии и в отсутствие кислорода воздуха. Независимо от наличия кислорода в реакционной среде добавки щелочи увеличивают скорость процесса (рис. 2, 3).

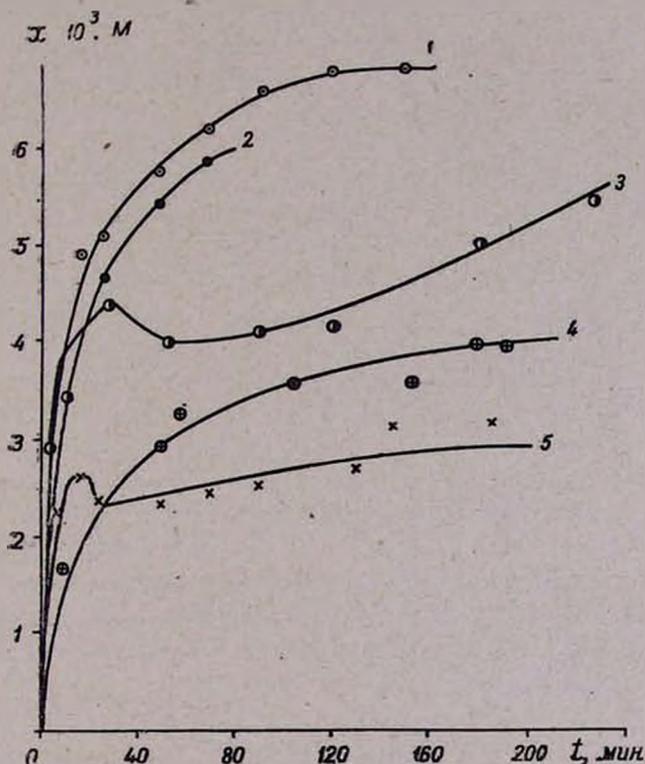


Рис. 2. Влияние рН среды на скорость расхода  $P$  в водных растворах ПОЭ на воздухе. ( $[P] = 1 \cdot 10^{-2}$  М,  $[\text{ПОЭ}] = 3 \cdot 10^{-3}$  М при  $60^\circ$ ). 1 —  $[\text{KOH}] = 1 \cdot 10^{-1}$  М, 2 —  $[\text{KOH}] = 5 \cdot 10^{-2}$  М, 3 —  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2}$  М, 4 —  $[\text{KOH}] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$ , 5 —  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 10^{-1}$  М.

Добавки кислоты в инертной среде уменьшают расход  $P$  в растворах ПОЭ. В присутствии кислорода добавки  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05$  М увеличивают, а  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,2$  М уменьшают скорость процесса. При этом в присутствии добавок кислоты и при наличии кислорода в реакционной среде кинетическая кривая распада  $P$  проходит через максимум. Следует указать, что добавка индифферентного по отношению к рН среды электролита ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) не влияет на скорость процесса. На рис. 4 пред-

ставлены кинетические кривые по расходу  $P$  в водных растворах ПОЭ различных молекулярных масс. Как видно из рисунка, изменение средней молекулярной массы ПОЭ в 10 раз не влияет на скорость его взаимодействия с  $P$ .

Полученные экспериментальные данные (влияние кислорода на скорость реакции, дробные порядки по компонентам, а также зависимость кинетических закономерностей от исходных концентраций реагентов) указывают на радикально-цепной механизм изучаемой реакции с участием радикалов типа  $RC\cdot$ .

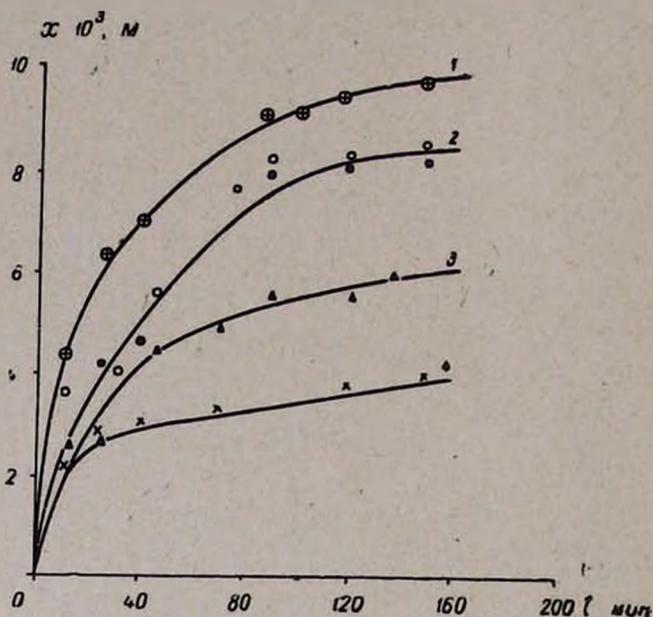


Рис. 3. Влияние pH среды на скорость расхода  $P$  в водных растворах ПОЭ в инертной среде.  $[P]=1 \cdot 10^{-2}$  М,  $[ПОЭ]=2 \cdot 10^{-2}$  М,  $T=55^\circ\text{C}$ . 1 —  $[KOH]=0,15$  М, 2 —  $[H_2SO_4]=0,025$  М, 3 —  $[H_2SO_4]=1$  М, 4 —  $[H_2SO_4]=1 \cdot 10^{-1}$  М.

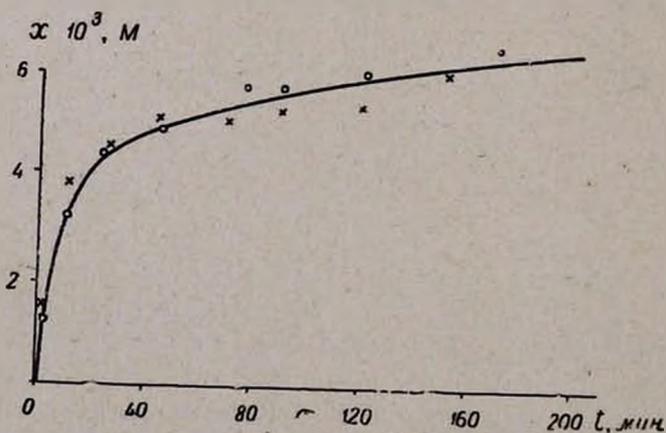


Рис. 4. Влияние молекулярного веса ПОЭ: о —  $M=2000$ , х —  $M=20000$  на скорость расхода  $P$ .  $[P]=1 \cdot 10^{-2}$  М,  $[ПОЭ]=5 \cdot 10^{-3}$  М,  $T=55^\circ\text{C}$ .

Для установления механизма инициирования этой реакции применяли метод ингибирования иминоксильными стабильными радикалами [8], являющимися эффективными ингибиторами для указанных реакций. Однако применение стабильных иминоксильных радикалов карбонильного и карбоксильного типов не привело к однозначным результатам: появляющиеся на кривой скорости расхода  $P$  величины индукционных периодов не воспроизводятся и соответственно нет однозначной зависимости между концентрацией ингибитора и величиной индукционного периода. Наличие индукционных периодов на кинетической кривой расхода  $P$  в присутствии  $RNO\cdot$  подтверждает сделанное ранее предположение о радикально-цепном механизме реакции, однако отсутствие соответствия между  $RNO\cdot$  и величиной индукционного периода указывает на возможность протекания побочных процессов.

Определение характеристической вязкости растворов ПОЭ после выдержки реакционной смеси в течение 5 час. в термостате при  $60^\circ$  показало, что она в ходе реакции существенно уменьшается, т. е. ПОЭ подвергается деградаци. Известно, что простые полиэфиры менее термостабильны, чем полиолефины сходного строения [9]. Мадорский [10] объяснил это большей прочностью С-С связей по сравнению с С-О связью. Однако значение энергий этих связей, представленное в ряде монографий, не подтверждает это предположение [11]. По окислению низкомолекулярных простых эфиров [12] известно, что Н в  $\alpha$  положении от эфирной связи намного подвижнее, чем  $\beta$ -атомы водорода. Изучение термодеструкции полиметиленовых эфиров при  $100-180^\circ$  показало [9], что радикально-цепной процесс деструкции полиэфиров инициируется при разрыве С-С связи, находящейся в  $\alpha$  положении к эфирной связи, и развитие цепного процесса приводит к распаду последней с образованием альдегидов.

Литературные данные по термической деструкции ПОЭ наводят на мысль о возможности образования ацетальдегида в ходе реакции  $ПОЭ + P$ . Действительно, в реакционной смеси  $ПОЭ + P$  хроматографически (хроматограф марки ЛХМ-8МД) и полярографически обнаружен ацетальдегид.

#### ԿԱԼԻՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԼՏԱՏ-ՊՈԼԻՕՔՍԻԷԹԻԼԵՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՑԻՆ ԼՈՒՍՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Պ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալիում պերսուլֆատ (P)-պոլիօքսիէթիլեն (ՊՕԷ) սեահկցիայի կինետիկան ջրային լուծույթներում  $50^\circ\text{C}$ -ից բարձր շերմաստիճաններում: Ցույց է տրված, որ սեահկցիան ընթանում է ազդիկալա-շղթայական մեխանիզմով: Պոլիմերը հնթարկվում է բայթայման, որի ընթացքում առաջանում է աջետալդեհիդ:

Օրի թթվածինը և կալուն իմինօքսիլ ռադիկալը դանդաղեցնում են P-ի ծախսի արագությունը ՊՕէ-ի ջրային լուծույթներում: Ռեակցիայի կինետիկ օրինաչափությունները թթվածնի ներկայությամբ և բացակայությամբ փոխվում են՝ կախված ելանյութերի սկզբնական կոնցենտրացիաներից:

Ռեագենտների նեղ կոնցենտրացիոն մարզում սեակցիայի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝  $W = K_{t\frac{1}{2}} [P]^{1/2} [O_2]$ :

## INVESTIGATION OF THE REACTION KINETICS OF POTASSIUM PERSULPHATE AND POLYETHYLENE OXIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS

M. G. GUEVORKIAN, S. P. POGHOSSIAN, G. P. PIRUMIAN  
and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of the reaction occurring between potassium persulphate and polyethylene oxide in aqueous solutions has been studied.

It has been established that the reaction takes place by a radical-chain mechanism. The polymer is degraded and acetaldehyde is formed. Further decomposition of the persulphate takes place under the action of acetaldehyde.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Елисева, С. С. Иванчев, С. И. Кучаков, Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности, Изд. «Химия», М., 1976.
2. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 151 (1975).
3. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Р. С. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 128 (1977).
4. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, А. С. Оганесян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 78 (1976).
5. S. Stiggiu, A. Starke, Jr. Garts, C. Stahl, Anal. Chem., 30, 115 (1958).
6. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 978 (1970).
7. А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 485 (1970).
8. Э. Г. Розанцев, Свободные и миннокисильные радикалы, Изд. «Химия», М., 1970.
9. А. Б. Блюменфельд, Б. М. Коварская, ВМС, А12, 633 (1970).
10. С. Маёорский, Термическое разложение полимеров, Изд. «Мир», 1967.
11. К. Мортимер, Теплоты реакции и прочность связей, Изд. «Мир», М., 1964.
12. A. Rieche, Angew. Chem., 70, 251 (1958).

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ПОЛИОКСИДА ЭТИЛЕНА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН, В. С. КИШОЯН, Ц. К. ОГАНЕСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 I 1978

Изучено влияние вязкости реакционной смеси в зависимости от различных условий проведения процесса. Показано, что в ходе взаимодействия полиоксида этилена с персульфатом калия может происходить и увеличение, и уменьшение молекулярной массы полимера, причем в зависимости от условий превалирует один из них.

Полярографически показано, что продуктами деградации полиоксида этилена являются формальдегид и ацетальдегид. Предложен механизм процесса.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 3.

Для выяснения механизма взаимодействия персульфата калия (Р) с оксиэтилированными спиртами, применяющимися как эмульгатор при эмульсионной полимеризации, в качестве модельной реакции нами изучена кинетика взаимодействия Р с полиоксипропиленом (ПОЭ). Ранее на основании данных по кинетике расхода Р в водных растворах ПОЭ нами было показано [1], что реакция Р с ПОЭ радикально-цепная, протекающая с деполимеризацией полимера.

В данной работе изучено изменение вязкости ( $\eta$ ) реакционной смеси как параметра изменения молекулярной массы полимера ( $\bar{M}_v$ ), а также природа продуктов деполимеризации ПОЭ в зависимости от условий проведения процесса. Кислород влияет на скорость расхода Р в водных растворах ПОЭ [1], поэтому изучение взаимодействия Р с ПОЭ проводилось в аэробных и анаэробных условиях.

Замечено, что водные растворы ПОЭ подвергаются старению, выражающемуся в уменьшении характеристической вязкости растворов во времени. Чтобы избежать влияния старения растворов ПОЭ на изучаемый процесс, работали со свежеприготовленными растворами.

Данные по изменению вязкости реакционных смесей в зависимости от молекулярной массы исходного ПОЭ (I), его концентрации (II) [Р] (III и IV), продолжительности окисления, а также температуры процесса (V) приведены в табл. 1.

Изменение  $[\eta]$  оказывается существенным при повышении температуры процесса и уменьшении отношения  $[\text{ПОЭ}]/[\text{Р}]$ .

## Инертная среда

№ серии	ПОЭ, %	P, моль/л	t, °C	Продолжит. окисления, часы	$\eta_{исх}$	$\eta_{конеч}$
I	4,00	0,01	55	4	0,082	0,076
	4,00	0,01	55	4	0,130	0,110
	4,00	0,01	55	4	0,161	0,160
II	2,00	0,01	55	4	0,082	0,140
	4,08	0,01	55	4	0,089	0,084
	6,75	0,01	55	4	0,089	0,084
III	4,00	0,01	55	1	0,082	0,089
	4,00	0,02	55	1	0,082	0,100
IV	4,00	0,02	55	4	0,082	0,076
	4,00	0,01	55	4	0,082	0,076
V	4,00	0,01	60	4	0,082	0,056
	4,00	0,01	70	4	0,082	0,034

При нагревании водных растворов ПОЭ на воздухе при отсутствии P вязкость растворов увеличивается. Следует указать, что  $\eta$  растворов ПОЭ увеличивается при облучении водного раствора ПОЭ кварцевой лампой марки Q-139.

Изучено влияние pH среды на изменение вязкости реакционной смеси в аэробных и анаэробных условиях (табл. 2).

Таблица 2

$$t = 55^\circ\text{C}, \eta_{исх} = 0,16$$

Условия	Без добавки	[KOH]=0,1 моль/л	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=0,1 моль/л
N <sub>2</sub>	0,098	0,112	0,086
O <sub>2</sub>	0,100	0,130	0,098

Как видно из данных табл. 2, в кислой среде изменения характеристической вязкости незначительны, а в щелочной среде увеличиваются, что свидетельствует об агрегировании молекул ПОЭ.

В работе [1] было показано, что одним из продуктов деградации ПОЭ в водных растворах P является ацетальдегид. Нами изучено влияние ацетальдегида на изменение характеристической вязкости реакционных смесей. При введении ацетальдегида в реакционную смесь как в присутствии, так и в отсутствие RNO и O<sub>2</sub> характеристическая вязкость реакционных смесей увеличивается, причем в аэробных условиях [ $\eta$ ] увеличивается в большей мере. Из приведенных данных видно, что при окислении ПОЭ в водных растворах P молекулярная масса полимера в зависимости от условий процесса либо уменьшается, либо увеличивается. Очевидно, при окислении ПОЭ одновременно протекают про-

цессы агрегации и деструкции молекулы полимера, причем в зависимости от условий процесса превалирует один из них.

Для установления природы конечных продуктов окисления ПОЭ реакционная смесь изучена полярографическим методом в зависимости от продолжительности взаимодействия. Полярографический анализ реакционной смеси указывает на образование формальдегида и ацетальдегида (потенциалы полуволн соответственно 1,5 и 1,8 мВ), количество которых в течение 4 час. увеличивается.

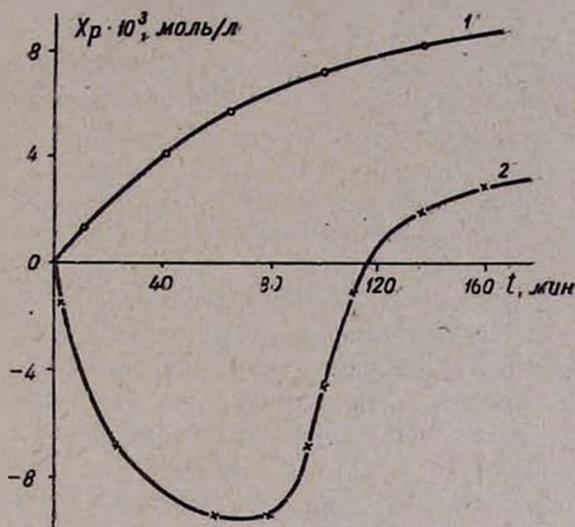


Рис. Кинетика расхода персульфата калия в водных растворах полноксида этилена ( $[P]=0,01$  М,  $[ПОЭ]=4\%$ ) при  $55^\circ$ : 1 — на воздухе, 2 — в инертной среде.

На рисунке представлены кинетические кривые расхода  $P$  в водных растворах ПОЭ в отсутствие (кр. 1) и в присутствии кислорода (кр. 2).

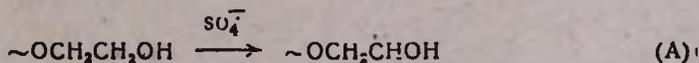
Наличие резко выраженного минимума на кр. 2, очевидно, указывает на образование и распад по ходу реакции нового перекисного соединения.

Обнаруженные нами продукты деградации ПОЭ в водных растворах  $P$  при  $50^\circ$  аналогичны продуктам термического окисления полиэфиров кислородом [2]. Поэтому механизм окисления ПОЭ в водных растворах  $P$  можно представить аналогичной схемой.

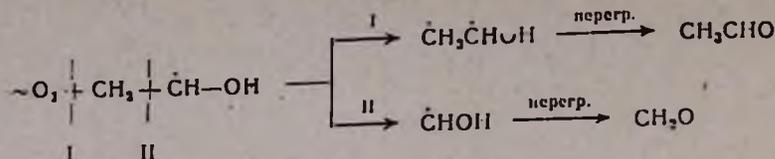
1. Окисление инициируется термическим распадом  $P$



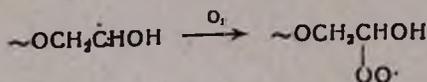
2. Образовавшиеся  $SO_4^{\cdot -}$  отрывают  $\alpha$ -атом водорода от молекулы ПОЭ [2, 3]



3. Распад радикала  $A$  с разрывом  $C-O$  связи (I путь) и с разрывом  $C-C$  связи (II путь) [2]



4. В присутствии  $O_2$



Образовавшиеся пероксирадикалы могут стабилизироваться либо взаимодействием с молекулами ПОЭ с образованием гидроперекисей, либо их рекомбинацией, что приведет к увеличению молекулярной массы полимера.

Таким образом, полученные данные указывают на то, что в реакционной среде, содержащей НПАВ типа оксиэтилированных спиртов и *P*, происходит химическое взаимодействие, приводящее к образованию альдегидов и перекисных соединений и сопровождающееся изменением молекулярной массы НПАВ. Очевидно, образовавшиеся при взаимодействии с *P* продукты деградации полнооксиэтилированных цепей могут принять участие в актах, происходящих в их присутствии, например, при эмульсионной полимеризации. С другой стороны, в результате изменения молекулярной массы НПАВ изменится гидрофильно-гидрофобный баланс его молекул, а следовательно, коллоидно-химические характеристики всей дисперсной системы.

### ՊՈԼԻԷԹԻԼԵՆՕՔՍԻԴ-ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՏԱՆ, Վ. Ս. ՔԻՇՈՅԱՆ, Յ. Կ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պրոցեսը տանելու տարբեր պայմաններից կախված ռեակցիոն խառնուրդի մածուցիկության փոփոխությունը:

Ցույց է տրված, որ պոլիէթիլենօքսիդ-պերսուլֆատ փոխազդեցության ընթացքում կարող է տեղի ունենալ պոլիմերի մոլեկուլյար զանգվածի և մեծացում, և փոքրացում, և կախված պայմաններից՝ գերազանցում է նրանցից մեկը:

Հաստատված է դեպոլիմերիզացիայի վերջանյութի բնույթը և առաջարկված է այդ պրոցեսի մեխանիզմը:

INVESTIGATION OF THE REACTION MECHANISM  
OF POTASSIUM PERSULPHATE AND POLYETHYLENE OXIDE  
IN AQUEOUS SOLUTIONS

M. G. GUEVORKIAN, V. S. KISHOYAN, T. K. HOVHANNISSIAN  
and N. M. BEYLERIAN

The reaction between potassium persulphate and polyethylene oxide in aqueous solutions has been studied.

It has been established that there is a degradation of polyethylene oxide in aqueous solutions with the formation of acetaldehyde and formaldehyde. Further decomposition of persulphate occurs under the influence of the aldehydes mentioned above.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Геворкян, С. П. Погосян, Г. П. Пирумян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 434 (1979).
2. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, ВМС, 9А, 1587 (1967).
3. А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкли, Арм. хим. ж., 23, 485 (1970).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.4+541.636+542.91

ИК СПЕКТРЫ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ  
 3-МЕТОКСИ-2-АЦЕТИЛ-5,5-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН-2-ОНА-I

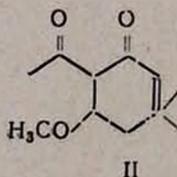
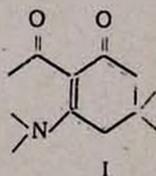
А. В. МХИТАРЯН, С. Х. САМВЕЛЯН, В. Ф. МОРОЗОВ и Ш. А. АИРЯН

Ереванский государственный университет,  
 Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 II 1979

Методами ИК спектроскопии и теоретического конформационного анализа в парно-аддитивном приближении изучена структура 3-метокси-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-она-I. Показано, что повышенная реакционная способность этого соединения в основном обусловлена нарушением эффективного кросс-сопряжения в молекуле. Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Исследования енаминодикетонов (I) показали, что их пониженная реакционная способность связана с сильной делокализацией  $\pi$ -электронной плотности в кросс-сопряженной системе [1—3]. В отличие от них молекула 3-метокси-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-она-I (II), содержащая аналогичную систему двойных связей, является химически активным соединением. Природа этого различия могла быть обусловлена как полярным, так и стерическим факторами. С целью выяснения этого вопроса изучены ИК спектры и проведен конформационный анализ соединения II.



Спектр II в  $CCl_4$  в области валентных колебаний  $C=C$  и  $C=O$  групп содержит три интенсивные полосы при  $1598$ ,  $1660$  и  $1704$   $cm^{-1}$  (рис. 1). При переходе к раствору в хлороформе эти полосы претерпевают уширение и смещение, располагаясь при  $1602$ ,  $1640$  и  $1690$   $cm^{-1}$ , соответственно. Ввиду малого смещения при смене растворителя низкочастотная полоса вблизи  $1600$   $cm^{-1}$ , отнесена к колебанию  $C=C$  двойной связи, тогда как последние две полосы—более чувствительные к влиянию

растворителя—к колебаниям карбонильных групп. Положение средней полосы предполагает ее отнесение к связанному колебанию карбонильной группы в системе винилога сложного эфира [4]. Возрастание частоты другого карбонильного колебания ( $1704 \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует о том, что она относится к  $\text{C}=\text{O}$  ацетильной группы, значительно выведенной из плоскости сопряжения.

Спектр твердой фазы в рассматриваемой области также содержит три полосы:  $1600$ ,  $1633$  и  $1705 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Смещение средней полосы по сравнению со спектром II в  $\text{CCl}_4$ , по-видимому, связано с таким изменением ориентации метоксильной группы, в результате которого усиливается мезомерное влияние заместителя. Это изменение может происходить в соответствии с принципом плотной упаковки молекул в кристалле [5].

Повышение температуры раствора II в  $\text{CCl}_4$  до  $60^\circ$  не приводит к смещению положений полос поглощений как в области валентных, так и деформационных колебаний. Однако, как и в случае енаминодикетонов [2, 3], наблюдается понижение их интенсивностей.

Для подтверждения экспериментальных данных, а также определения ориентации ацетильной и метоксильной групп был проведен конформационный анализ соединения II. Расчеты проводились согласно методу, использованному в работе [6]. Исходная конформация

была выбрана следующим образом: нулю градусам угла  $\varphi_1$  (вращение вокруг  $\text{C}-\text{C}$  связи) соответствовала *s-транс*-форма ацетильной группы, а угол  $\varphi_2$  (вращение вокруг  $\text{C}-\text{O}$  связи) отсчитывался от конформации, при которой метоксильная группа находилась в плоскости сопряженной системы и была направлена в сторону ацетильной группы. Торсионный барьер для  $\text{C}-\text{O}$  связи был принят равным  $1 \text{ ккал/моль} \cdot \text{рад}^2$  [7, 8].

Результаты расчета показали, что разрешенными могут быть четыре конформации (рис. 2), разделенные друг от друга барьерами, превышающими  $10 \text{ ккал/моль}$ . Наиболее предпочтительной является конформация с углами в минимумах  $\varphi_1 = 220^\circ$ ,  $\varphi_2 = 280^\circ$ , доля которой равна суммарному вкладу остальных конформеров. Наименее выгодна конформация  $(220, 100^\circ)$ , энергия которой в минимуме составляет  $1 \text{ ккал/моль}$ , а ее статистический вес и вероятность равны  $1,408$  и  $0,058$ , соответственно (табл.). Поскольку барьеры между различными конформациями до-

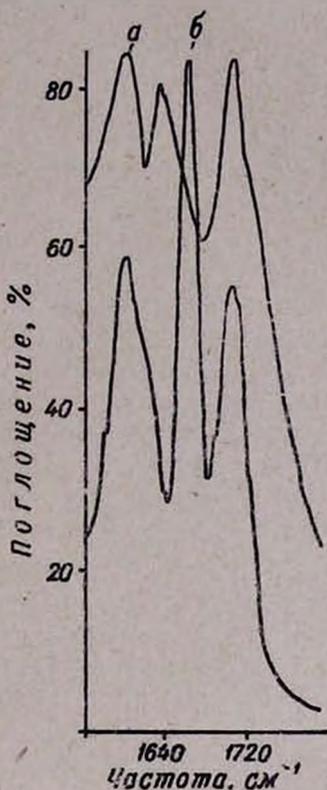


Рис. 1. ИК спектры II: а—твердая фаза (KBr); б—раствор в  $\text{CCl}_4$ ,  $C = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  $l = 0,598 \text{ мм}$ .

статочно высоки, то при переходе в раствор сохраняются те конформации, которые были в кристалле. Обычно в кристалле находится один из конформеров, что, как следует из данных ИК спектров, справедливо и для соединения II. Следует отметить, что в кристалле может осуществляться не самый выгодный конформер, вероятность образования которого может быть связана, например, с условиями синтеза и кристаллизации.

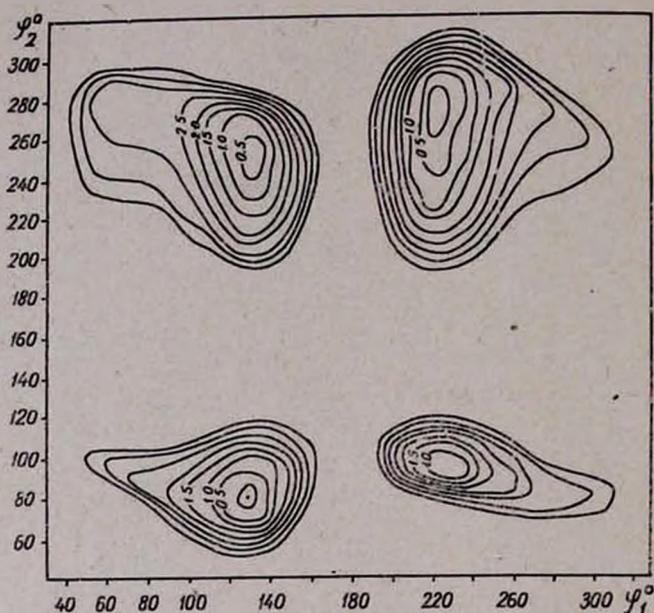


Рис. 2. Конформационная карта II.

Конформационные характеристики II

Таблица

Конформации	Статистические веса	Вероятности	Углы в минимумах, град ( $\varphi_1, \varphi_2$ )	Средний угол ориентации при $T=300^\circ\text{K}$	
				$\text{CH}_3\text{CO}-$	$\text{CH}_3\text{O}-$
А	4,590	0,191	130; 80	51,1	77,1
Б	6,076	0,252	130; 260	49,7	65,4
В	12,017	0,499	220; 280	46,0	70,9
Г	1,408	0,058	220; 100	48,3	81,4

Для оценки степени сопряжения нами был вычислен средний угол ориентации ацетильной группы. Известно, что при малых значениях межплоскостных углов энергия сопряжения меняется незначительно по сравнению с плоской системой. Однако при значениях углов более  $30^\circ$

уменьшение резонансной энергии происходит чрезвычайно резко [4]. Для наиболее вероятного конформера средний угол отклонения ацетильной группы от плоскости составляет  $46^\circ$ , что свидетельствует о почти полном ее выключении из системы кросс-сопряжения. Этот вывод справедлив также и в отношении остальных конформеров (табл.).

Значения средних углов ориентаций ацетильной и метоксильной групп для всех конформеров с изменением температуры меняются незначительно. Так, при повышении температуры до  $80^\circ$  изменение среднего угла ориентации ацетильной группы составляет лишь  $0,6$ , а метоксильной— $0,8^\circ$ . Неизменность положений полос с увеличением температуры раствора хорошо согласуется с этими данными.

Таким образом, на основании данных ИК спектров и конформационного анализа можно заключить, что повышенная реакционная способность II по сравнению с I обусловлена в основном пространственными препятствиями эффективного кросс-сопряжения в молекуле и, в меньшей мере, в различии мезомерного влияния заместителей. Последнее подтверждается дополнительным расчетом соединения II с большими значениями торсионных барьеров для C-C и C-O связей. Расчет показал, что с увеличением торсионных барьеров локальные минимумы для всех конформаций почти не смещаются, а статистические веса меняются незначительно.

3-ՄԵԹՕԲՍԻ-2-ԱՑԵՏԻԼ-5,5-ԴԻՄԵԹԻԼՑԻԿԼՈՂԵՔՍԵՆ-2-ՕՆ-1-Ի  
ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ ԵՎ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ԱՆԱԼԻԶԸ

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Ս. Խ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ, Վ. Ֆ. ՄՈՐՈԶՈՎ և Շ. Ա. ՀԱՅՐՅԱՆ

Ի՛կ սպեկտրոսկոպիկ և տեսական կոնֆորմացիոն անալիզի զուգ-ադդիտիվ մոտավորության եղանակներով հետազոտված է 3-մեթօքսի-2-ացետիլ-5,5-դիմեթիլցիկլոհեքսեն-2-օն-1-ի կառուցվածքը: Ցույց է տրված, որ այդ միացության բարձրացված ունակցիոն ընդունակությունը հիմնականում պայմանավորված է մուլեկուլում էֆեկտիվ կրոսս-զուգորդման խախտումով:

IR SPECTRA AND CONFORMATIONAL ANALYSIS OF  
3-METHOXY-2-ACETYL-5,5-DYMETHYLCYCLOHEXENE-2-ON-1

A. V. MKHITARIAN, S. Kh. SAMVELIAN. V. F. MOROZOV  
and Sh. A. HAYRIAN

The structure of the title compound was investigated by methods of IR spectroscopy and theoretical conformational analysis in pairwise-additive approximation. It was shown that the increased reaction ability for this compound was conditioned mainly by the disturbance of the effective cross-conjugation in the molecule.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Мхитарян, Арм. хим. ж., 29, 475 (1976).
2. А. В. Мхитарян, С. Х. Самвелян, Арм. хим. ж., 31, 470 (1978).
3. А. В. Мхитарян, С. Х. Самвелян, Арм. хим. ж., 32, (1979).
4. Дж. Бранд, Г. Эглингон, Применение спектроскопии в органической химии, Изд. «Мир», М., 1967.
5. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, М., 1955.
6. А. В. Мхитарян, В. Ф. Морозов, Ш. А. Айрян, Арм. хим. ж., 32, 171 (1979).
7. E. V. Juash, D. M. Dennison, J. Chem. Phys., 21, 1804 (1953).
8. F. G. Calascibetta, M. Dentini, P. Desantis, S. Morosetti, Biopolymers, 14, 1667 (1975).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ  
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CXLVI. СТИВЕНСОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА СОЛЕЙ АММОНИЯ,  
СОДЕРЖАЩИХ СПОСОБНУЮ К  $\beta$ -ОТЩЕПЛЕНИЮ 1-АЦИЛ-  
3-АЛКЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

В. В. ГРИГОРЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 II 1979

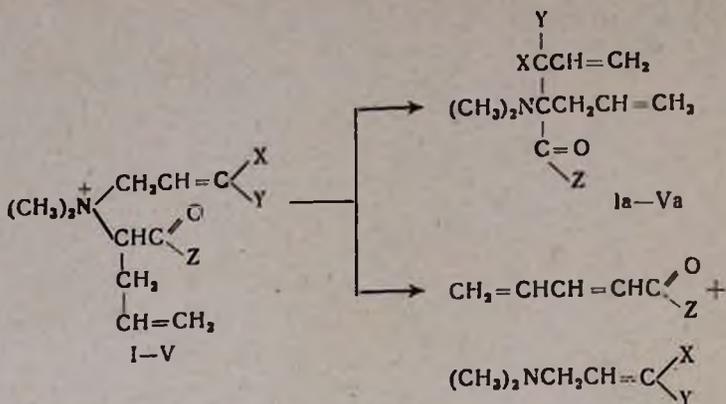
Показано, что аммониевые соли, содержащие  $\beta,\gamma$ -непредельную и способную к  $\beta$ -отщеплению 1-ацил-3-алкенильную группу, под действием эфирной суспензии метилата натрия или порошка едкого кали в основном подвергаются стивенсовской перегруппировке с образованием непредельных  $\alpha$ -диалкиламинокетонов с разветвленной структурой.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

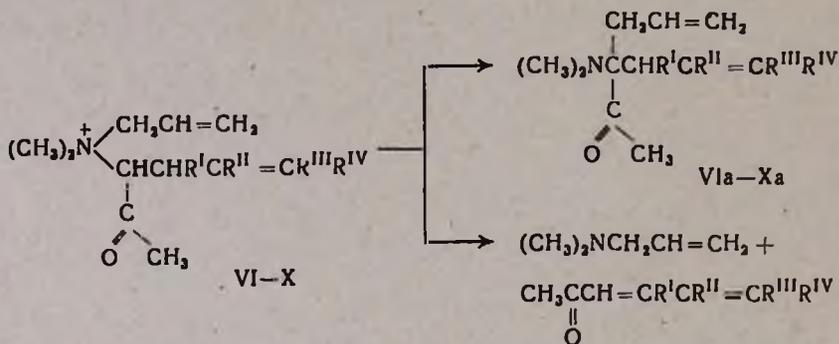
Ранее было показано, что аммониевые соли, содержащие способную к  $\beta$ -отщеплению 1-карбалкоксиметил-3-алкенильную группу, под действием суспензии алкоголята натрия в эфире в основном образуют продукты стивенсовской перегруппировки [1].

В настоящем сообщении приводятся результаты перегруппировки аммониевых солей I—XI, содержащих 1-ацил-3-алкенильную группу, под действием эфирной суспензии алкоголята натрия или порошка едкого кали (табл. 1).

Согласно полученным данным, соли I—XI ведут себя аналогично своим карбалкоксиметильным аналогам [1], т. е. в указанных условиях из возможных конкурирующих реакций—стивенсовской перегруппировки и  $\beta$ -отщепления, в основном имеет место первая. Во всех случаях миграция группы сопровождается аллильной изомеризацией.

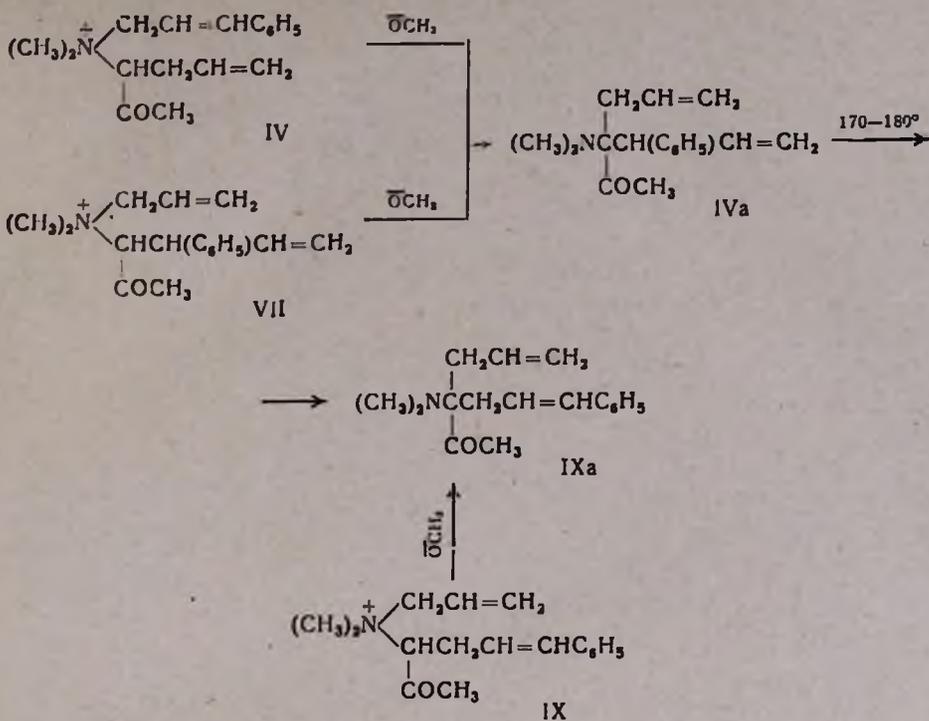


	X	Y	Z
I	H	H	CH <sub>3</sub>
II	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
III	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
IV	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
V	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

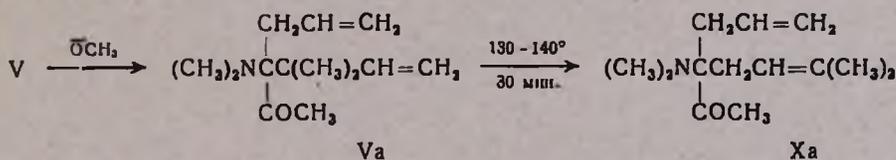


	R <sup>I</sup>	R <sup>II</sup>	R <sup>III</sup>	R <sup>IV</sup>
VI	CH <sub>3</sub>	H	H	H
VII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
VIII	H	CH <sub>3</sub>	H	H
IX	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
X	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

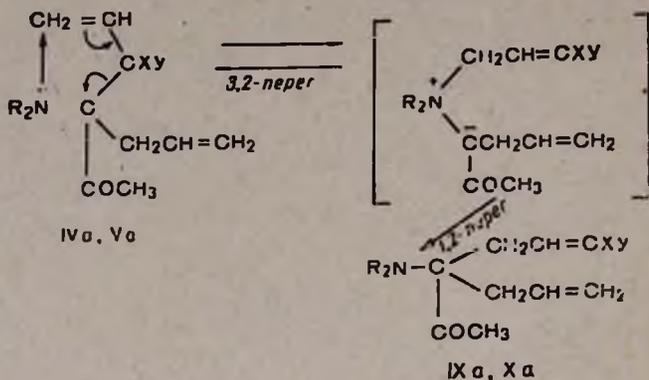
Как и следовало ожидать, в результате перегруппировки солей III и VI образуется один и тот же продукт (IIIa=VIa). Аналогично из изомерных солей IV и VII образуется также одно и то же вещество (IVa=VIIa). При 170—180° за 30 мин. вещество это полностью изомеризуется в соединение, идентичное продукту перегруппировки соли IX.



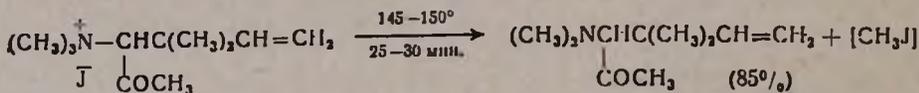
Следует отметить, что термическая изомеризация Va (продукт перегруппировки соли V) протекает намного легче, чем IVa, приводя к соединению Xa, образуемому в результате перегруппировки соли X.



По данным ПМР спектров, при перегонке (90—95°) Va почти на 70% изомеризуется в Xa. Соединения IVa и Va при ГЖХ (180 и 150°, соответственно) полностью претерпевают изомеризацию. В связи с этим строение этих продуктов и их индивидуальность установлены без предварительной перегонки данными ПМР и ТСХ. Согласно полученным данным, IVa и Va по сравнению с ранее исследованными соединениями [2, 3], не содержащими заместителя в ацетонильной группе, подвергаются термической изомеризации в сравнительно более мягких условиях. По-видимому, причину этого явления следует искать в пространственном влиянии аллильной группы, вследствие чего за счет подавления 3,2-перегруппировки увеличивается возможность 1,2-перегруппировки Стивенса по ранее предложенной схеме [3].



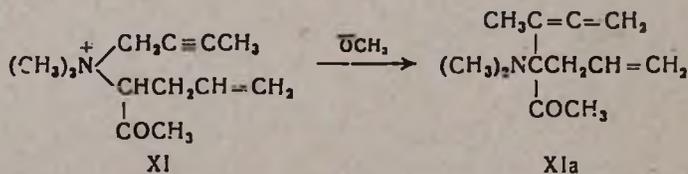
В пользу этой схемы свидетельствует и следующий факт: на примере йодметилата 3-диметиламино-4,4-диметил-5-гексен-2-она показано, что он не претерпевает изомеризации. При этом имеет место лишь термическое разложение аммониевой соли с образованием исходного аминокетона\*.



Из этих данных следует, что участие электронной пары азота необходимо в процессе изомеризации.

Как видно из данных табл. 1, замена ацетонильной группы на фенацильную заметного влияния на ход перегруппировки не оказывает (соли I и II).

В качестве мигрирующей в аммониевых системах, содержащих замещенную ацетонильную группу, использована также 2-бутильная группа (табл. 1, соль XI). При действии метилата натрия соль XI подвергается 3,2-перегруппировке с образованием аминокетона алленового строения (XIa).



Установлено, что для перегруппировки в качестве основания с успехом можно использовать и эфирную суспензию порошка едкого кали (табл. 1 и 2). На примере соли I изучена также перегруппировка в спиртовой и водной средах под действием метилата натрия и гидрокси-

\* Для предотвращения изомеризации образующегося аминокетона [3] разложение соли проведено в вакууме.

си калия, соответственно. В указанных условиях выход продукта перегруппировки частично понижается, а продукта  $\beta$ -отщепления—увеличивается (табл. 2).

Строение полученных соединений доказано методами ИК и ПМР спектроскопии, а чистота проверена по ГЖХ и ТСХ.

### Экспериментальная часть

Для снятия спектров использовались ИК спектрометры UR-20 и UR-10, ПМР спектрометр «Perkin-Elmer R-12B» (ПМР, 60 МГц). Химические сдвиги приведены в миллионных долях от внешнего эталона ТМС.

ГЖХ полученных соединений проводилось на приборе «Хром-31» с катарометром (колонка—апиэзон 5%, твин 10% на целите, скорость  $N_2$  60—80 мл/мин,  $l=1,2$  м,  $d=6$  мм, температура 150—190°). ТСХ проводилась на пластинках «Силуфол UV-254», подвижная фаза—эфир: хлороформ (4 : 1—6 : 1).

*Общее описание.* К 0,03—0,05 моля соли в 30—40 мл эфира добавлялось двойное мольное количество метилата натрия\*. Реакционная колба время от времени встряхивалась и охлаждалась. После окончания экзотермической реакции смесь нагревалась 10—15 мин. при 30—35°, затем добавлялась вода. Эфирный слой отделялся, нижний экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные вытяжки высушивались над сульфатом магния. Перегонкой выделялись продукты реакции\*\* (табл. 1).

Продукты расщепления—диметилаллил- и диметил-2-бутиламины (7—15%), идентифицировались по ГЖХ сравнением с известными образцами. Соответствующие неаминные продукты не удалось выделить, по-видимому, из-за легкого осмоления полученных диеновых кетонов.

*Перегруппировка бромистого диметилаллил(1-ацетил-2-фенил-3-бутил)аммония (VII). з* Опыт проведен аналогично общему описанию. Остаток, полученный из 5,5 г (0,0162 моля) соли VII и 0,032 моля метилата натрия, после отгонки эфира выдерживался в течение часа в вакууме (1 мм рт. ст.) при 60—70°. Получено 2,6 г (62,5%) 3-фенил-4-диметиламино-4-ацетил-1,6-гептадиена (VIIa). Найдено %: С 79,62; Н 9,27; N 5,14.  $C_{17}H_{23}NO$ . Вычислено %: С 79,33; Н 9,04; N 5,44. Спектр ПМР:  $\delta=1,84$  с ( $CH_3CO$ );  $\sim 2,3$ — $2,7$  м (2H,  $-CH_2-$ ); 2,44 с [ $N(CH_3)_2$ ]; 3,95—4,15 д. т. ( $-PhCH$ );  $\sim 4,8$ — $5,4$  м (4H,  $CH_2=$ );  $\sim 5,6$ — $6,8$  м (2H,  $CH=$ ),  $\sim 7,1$ — $7,5$  м ( $C_6H_5$ ).

б) Опыт проведен аналогично общему описанию с той лишь разницей, что после отгонки эфира остаток в течение получаса нагревался при 170—180°, затем перегонялся. Из 10,3 г (0,0296 моля) соли VII и 0,06 моля метилата натрия получено 4,3 г (57%) 1-фенил-4-ацетилдиметиламино-1,6-гептадиена, т. кип. 160—163°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5460 (табл. 1).

\* Для начала реакции иногда добавлялось несколько капель метанола.

\*\* Аналогичным образом осуществляется перегруппировка и под действием эфирной суспензии гидроксида калия.

Таблица 1

Результаты перегруппировки солей I—XI под действием эфирной суспензии метилата натрия (порошка едкого кали)

Исходная соль	Продукт перегруппировки $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$			Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, $\text{см}^{-1}$
	X	R	соединение				C	H	N	C	H	N	
I	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Ia	73 (65)	77/3	1,4700	72,61	10,52	8,10	72,86	10,58	7,72	920, 970, 1645, 1715, 3085
II	$\text{C}_6\text{H}_5$	.	IIa	58	126—129/3	1,5380	78,43	8,88	5,93	78,63	9,09	5,72	920, 970, 1005, 1600, 1645, 1690, 3085
III	$\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	IIIa	70	81—83/6	1,4840	73,79	10,72	7,50	73,77	10,85	7,17	920, 970, 1640, 1705, 3083
IV	.	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2$	IVa	66	—	—	79,62	9,27	5,14	79,33	9,04	5,44	920, 970, 1005, 1605, 1640, 1715, 3090
V	.	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Va	54	—	—	74,77	11,35	6,79	74,57	11,09	6,69	915, 970, 1637, 1710, 3083
VI	.	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	VIa	66 (58)	81—83/6	1,4840	73,79	10,72	7,50	73,77	10,85	7,17	920, 970, 1640, 1705, 3083
VII	.	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2$	VIIa	53	—	—	79,62	9,27	5,14	79,33	9,04	5,44	920, 970, 1005, 1640, 1715, 3090
VIII	.	$\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3$	VIIIa	69	86—87/4	1,4800	73,29	11,03	7,32	73,77	10,85	7,17	920, 1005, 1645, 1715, 3085
IX	.	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	IXa	63	162—165/3	1,5470	79,37	9,01	5,72	79,33	9,04	5,44	920, 970, 1005, 1600, 1650, 1700, 3085
X	.	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Xa	78 (64)	90—91/3	1,4790	74,69	11,24	6,81	74,57	11,09	6,69	920, 970, 1005, 1640, 1672, 1710, 3080
XI	.	$\text{CH}_3\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	XIa	66	100—102/6	1,5018	75,55	10,26	7,51	75,32	10,03	7,32	915, 970, 1640, 1715, 1935, 3085

Спектр ПМР:  $\delta=2,07$  с ( $\text{CH}_3\text{CO}$ );  $2,33$  с [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ];  $\sim 2,2-2,6$  м (4Н,  $-\text{CH}_2-$ );  $\sim 4,8-5,3$  м (2Н,  $\text{CH}_2=$ );  $\sim 4,8-5,4$  м (4Н,  $\text{CH}_2=$ );  $\sim 7,0-7,3$  м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Таблица 2

Влияние основания и растворителя на выход продукта перегруппировки соли I

Основание	Растворитель	Продукты реакции	
		выход продукта стивенсовской перегруппировки, %	выход продукта $\beta$ -отщепления—диметилаллиламин, %
$\text{CH}_3\text{ONa}$	Эфир	73	5
	Метанол	62	11
KOH	Эфир	65	10
	Вода	56	16

*Перегруппировка хлористого диметил-3-метил-2-бутенил(1-ацетил-3-бутенил)аммония (V).* а) Опыт проведен аналогично пункту (а) предыдущего опыта. Из 6,7 г (0,027 моля) соли V и 0,054 моля метилата натрия получено 3,1 г (54,8%) 3,3-диметил-4-ацетил-4-диметиламино-1,6-гептатриена (Va). Найдено %: С 74,22; Н 10,78; N 6,27.  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}$ . Вычислено %: С 74,57; Н 11,09; N 6,69. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1637, 3085, 915, 970 (несопряженная винильная группа), 1710 (карб. группа). Спектр ПМР:  $\delta=1,02$  с [ $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ];  $2,10$  с ( $\text{CH}_3\text{CO}$ );  $2,45$  с [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ];  $\sim 2,2-2,7$  м ( $-\text{CH}_2-$ );  $\sim 4,8-5,3$  м (4Н,  $\text{CH}_2=$ );  $\sim 5,5-6,7$  м (2Н,  $\text{CH}=\text{}$ ).

б) Опыт проведен аналогично пункту (б) предыдущего опыта. Из 4,9 г (0,02 моля) соли V и 0,04 моля метилата натрия получено 2,3 г (54%) 1-метил-5-ацетил-5-диметиламино-2,7-октадиена (Ха), т. кип.  $90-92^\circ/3$  мм,  $n_D^{20}$  1,4790 (табл. 1). Спектр ПМР:  $\delta=$   $\sim 1,5-1,8$  м ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ );  $1,83$  с ( $\text{CH}_3\text{CO}$ );  $\sim 2,1-2,5$  м (4Н,  $-\text{CH}_2-$ );  $2,32$  с [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ];  $\sim 4,7-5,2$  м (2Н,  $\text{CH}_2=$ );  $\sim 5,5-6,2$  м (2Н,  $\text{CH}=\text{}$ ).

*Перегруппировка бромистого диметилаллил(1-ацетил-3-бутенил)аммония (I).* а) Под действием спиртового раствора метилата натрия. К 5 г (0,018 моля) соли I добавлялось 0,036 моля метилата натрия в 10 мл метанола. После окончания слабой экзотермической реакции ( $28-30^\circ$ ) смесь в течение часа оставлялась при комнатной температуре, затем добавлялось 50 мл эфира и 10 мл воды. Эфирный слой выделялся, нижний дважды экстрагировался эфиром. Присоединенные эфирные вытяжки высушивались над сульфатом магния и перегонялись. Получено 2,2 г (62%) 4-ацетил-4-диметиламино-1,6-гептатриена (Ia), т. кип.  $77-78^\circ/3$  мм,  $n_D^{20}$  1,4730 (табл. 1 и 2).

В водном слое и эфирном отгоне титрованием установлено образование 0,00192 моля (11%) диметилаллиламина (идентифицирован сравнением с известным образцом по ГЖХ).

б) Под действием водного раствора едкого кали. К 5 г (0,018 моля) соли I добавлялся мольный избыток 20% водного раствора едкого ка-

ли. После окончания слабой экзотермической реакции (25—30°) смесь в течение часа оставалась при комнатной температуре, затем экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт высушивался над сульфатом магния. После отгонки эфира перегонкой остатка получено 1,9 г (54%) Ia; т. кип. 80—81°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4727. В водном слое и эфирном отгоне титрованием установлено образование 0,00289 моля (16%) диметилаланина.

*Термическое разложение йодметилата 3-диметиламино-4,4-диметил-5-гексен-2-она.* 3,1 г (0,01 моля) испытуемой соли нагревалось в вакууме на песочной бане при 145—150°. В течение 25—30 мин. перегонкой выделено 0,92 г (85%) 3-диметиламино-4,4-диметил-5-гексен-2-она, т. кип. 67—68°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,4560 [3], который идентифицирован сравнением с известным образцом по ГЖХ. Спектры ПМР соединений Ia, IIIa и XIa (табл. 1) приводятся ниже. Ia,  $\delta=1,9$  с (CH<sub>3</sub>CO); 2,17 с [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; ~2,0—2,4 м (4H, —C—CH<sub>2</sub>—C—); ~4,6—5,1 м (4H, CH<sub>2</sub>=); ~5,3—6,0 м (2H, CH=). IIIa,  $\delta=0,65$  и 0,77 два д (CH<sub>3</sub>—C); 1,75 и 1,83 два с (CH<sub>3</sub>CO); 2,13 с [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; ~2,0—2,7 м (>CH— и —C—CH<sub>2</sub>—C—); ~4,5—5,0 м (4H, CH<sub>2</sub>); ~5,2—6,3 м (2H, CH=). XIa,  $\delta=9,60$  м (CH<sub>3</sub>—C=); 2,02 с (CH<sub>3</sub>CO); 2,26 с [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; ~2,4—2,8 м (—CH<sub>2</sub>—); ~4,6—4,8 м (CH<sub>2</sub>=C=); ~4,7—5,2 м (CH<sub>2</sub>=); ~5,4—6,1 м (CH=).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ  
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXLVI.  $\beta$ -ԳՈԿՄԱՆ ԸՆԴՈՒՆԱԿ 1-ԱՑԻԼ-3-ԱԼԿԵՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ  
ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱԵՄՔԱՎՈՐՈՒՄ

Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ շահագեցած խմբի հետ մեկտեղ  $\beta$ -պոկման ընդունակ 1-ացիլ-3-ալկենիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը նատրիումի մեթիլատի կամ փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ եթերային միջավայրում հիմնականում ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման՝ առաջացնելով ճյուղավորված կառուցվածքով շահագեցած  $\alpha$ -դիալկիլամինոկիտոններ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXLVI. THE STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS  
CONTAINING 1-ACYL-3-ALKENYL GROUPS CAPABLE OF  $\beta$ -ELIMINATION

V. V. GRIGORIAN, S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that ammonium salts containing together with  $\beta$ , $\gamma$ -unsaturated groups 1-acyl-3-alkenyl ones capable of  $\beta$ -elimination

undergo mainly a Stevens rearrangement with the formation of branched  $\alpha$ -dialkylamino ketones under the action of ethereal sodium alcoholate or potassium hydroxide powder.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, В. В. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 31, 833 (1978).
2. R. W. Lemson, W. D. Ollis, Chem. Comm. 1969, 295.
3. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 30, 233 (1977).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LVII. ВИНИЛАЛЛЕНОВЫЕ ФОСФОНАТЫ В КАЧЕСТВЕ ДИЕНОВОВОГО  
 ФРАГМЕНТА В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА—АЛЬДЕРА

Ю. М. ДАНГЯН, М. Г. ВОСКАНЯН, Н. Ж. ЗУРАБЯН  
 и Ш. О. БАДАНЯН

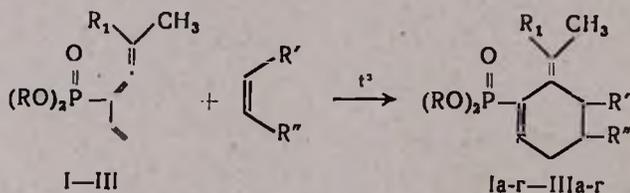
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1979

0,0-Диалкил-5-метил-1,3,4-гежсатриенил (гептатриенил)-3-фосфонаты вступают в реакцию Дильса-Альдера. В случае несимметричных диенофилов преимущественно образуются *орто*-изомеры.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

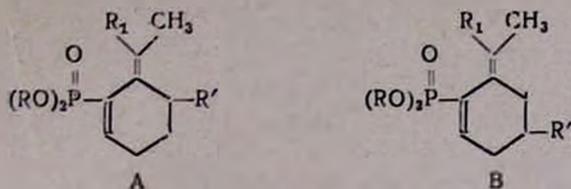
Ранее было показано, что винилалленовые углеводороды легко вступают в реакцию 1,4-циклоприсоединения [1]. В настоящем сообщении изучено 1,4-циклоприсоединение I—III винилалленовых фосфонатов с симметричными (малеиновый ангидрид) и несимметричными (акрилонитрил, метиловый эфир акриловой кислоты, акролеин) диенофилами.



	I	II	III	
R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	а. R' и R''=COOCO; б. R'=CN, R''=H;
R <sub>1</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	в. R'=CHO, R''=H; г. R'=COOCH <sub>3</sub> ; R''=H

Реакция протекает при нагревании в течение 15—20 час.: в случае малеинового ангидрида реакцию проводят в абс. бензоле при 100°, а в случае акрилонитрила, акролеина и метилового эфира акриловой кислоты—при 130° без растворителя. В результате образуются очень стабильные аддукты, которые в большинстве случаев являются вязкими.

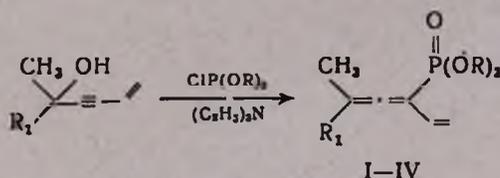
В случае несимметричных диенофилов аддукты могут быть представлены в виде двух возможных структурных изомеров А и Б.



$R' = \text{CN}, \text{COOCH}_3, \text{CHO}$

По данным тонкослойной хроматографии, преимущественно образуется один продукт. В ПМР спектрах аддуктов I б-г наблюдается расщепление трех протонов *транс*-метильной группы изопропилидена на дублет, что указывает на наличие лишь одного протона у третьего углеродного атома в цикле. На основании этих данных доказано, что основным продуктом циклоприсоединения является *орто*-изомер А (I б-г—III б-г), что хорошо согласуется с теорией [2].

Винилалленовые фосфонаты I—IV получают взаимодействием диалкилхлорфосфитов с третичными винилацетиленовыми спиртами [3, 4].



	I	II	III	IV
R	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_4\text{H}_9$
$R_1$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$

Фосфонаты III и IV описываются впервые. Состав исходных веществ и аддуктов доказан элементным анализом, структура— ПМР и ИК спектроскопией. Индивидуальность установлена хроматографическими методами.

### Экспериментальная часть

ПМР спектры получены на приборе «Perkin-Elmer R-12 В» 60 МГц. ИК спектры сняты на спектрометре ИК-20. Анализ ТСХ проведен на пластинках «Silufol UV-254», ГЖХ—на хроматографе ЛХМ-8МД (колонка 15% полиэтиленгликоля—20000 на хроматоне-W,  $l=2$  м,  $d=3$  мм).

*Общее описание получения винилалленовых фосфонатов (I—IV).* Раствор 0,2 моля диалкилхлорфосфита в 100 мл абс. эфира охлаждают до 0°, затем в течение 30 мин. прикапывают смесь эквимольного количества триэтиламина и соответствующего карбинола в 100 мл абс. эфира. Спустя 2 часа реакционную смесь перемешивают при 20° еще 6—7 час. Осадок отфильтровывают, эфир отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. а) 0,0-Дибутил-5-метил-1,3,4-гептатриенил-3-фосфонат (III).

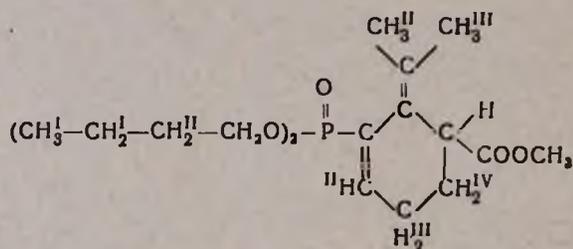
Выход 58%, т. кип. 114—116°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,4720. Найдено %: С 64,26; Н 9,43; Р 10,12.  $C_{16}H_{29}O_3P$ . Вычислено %: С 64,00; Н 9,66; Р 10,33.

б) 0,0-Дибутил-5-метил-1,3,4-гексатриенил-3-фосфонат (IV). Выход 55%, т. кип. 110—112°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,4710. Найдено %: С 62,66; Н 10,09; Р 10,25.  $C_{15}H_{27}O_3P$ . Вычислено %: С 62,90; Н 9,44; Р 10,84. ИК спектр (III, IV),  $\nu, \text{см}^{-1}$ : P=O 1250, C=C 1605, C=C=C 1955.

*Получение аддуктов с малеиновым ангидридом (Ia—IIIa).* Смесь 0,05 моля винилалленового фосфоната (I—III) и 0,05 моля малеинового ангидрида в 20 мл абс. бензола нагревают в запаянной ампуле 15 час. при 100°. После отгонки растворителя из остатка вакуумной перегонкой выделяют аддукт. В случае выпадения осадка последний перекристаллизуют из смеси петролейный эфир-этанол. Некоторые физико-химические константы синтезированных соединений приведены в таблице. ИК спектры Ia—IIIa,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : P=O 1250—1255, CH<sub>3</sub> 1445—1455, C=C сопр. 1580—1590 и 1640—1645, COOCO 1770—1780 и 1840—1850.

*Получение аддуктов с несимметричными диенофилами (I б-г—III б-г).* Смесь 0,1 моля винилалленового фосфоната (I—III) и 0,1 моля диенофила нагревают в запаянной ампуле 20 час. при 130°, после чего из реакционной смеси вакуумной перегонкой выделяют аддукт. Некоторые физико-химические константы синтезированных соединений приведены в таблице. ИК спектры Iб—IIIб,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : P=O 1240—1260, C=C сопр. 1590—1595, C≡N 2240—2250; Iв—IIIв: P=O 1240—1260, C=C сопр. 1585—1590, CHO 1660—1670 и 1720—1740; Iг—IIIг: P=O 1240—1260, C=C сопр. 1590—1600, COOCH<sub>3</sub> 1730—1750.

Ниже приводятся данные ПМР спектра 0,0-дибутил(6-изопропилиден-5-карбметокси-1-циклогексенил)-1-фосфоната (III г).



0,9 6H, CH<sub>3</sub><sup>I</sup> т. несимм.; 1,70—1,20 10H, CH<sub>2</sub><sup>I</sup>, CH<sub>2</sub><sup>II</sup>, CH<sub>2</sub><sup>IV</sup> м.; 1,77, 1,84 3H, CH<sub>3</sub>, C, 3H, CH<sub>3</sub><sup>III</sup> с; 2,5 2H, CH<sub>2</sub><sup>III</sup> м; 2,7 1H, CH<sup>I</sup> м, 3,55 3H, OCH<sub>3</sub> с; 3,85 4H, OCH<sub>2</sub> д. т.; 6,50 1H, CH<sup>II</sup> д. т.  $J_{\text{CH}_3^I-\text{CH}_2^I} = 7$ ,  $J_{\text{CH}_3^O-\text{P}} = 7$ ,  $J_{\text{CH}_3^O-\text{CH}_2^I} = 7$ ,  $J_{\text{CH}^II-\text{CH}_2^III} = 5$ ,  $J_{\text{CH}^II-\text{P}} = 20$  Гц.

В спектрах ПМР аддуктов (Iб-г—III б-г) имеются характерные сигналы для 1-циклогексенил-1-фосфонатов.

Аддукты диенового синтеза (Ia-г--IIIa-г)

Таблица

Соединение	R	R <sub>1</sub>	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %				Вычислено, %			
									C	H	N	P	C	H	N	P
Ia	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	COOCO		58*	—	—	—	55,64	6,70		9,40	51,87	6,40		9,45
IIa	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOCO		62	190/0,2	—	1,4884	56,31	6,95		9,32	56,14	6,73		9,06
IIIa	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOCO		60	196/0,1	—	1,4943	63,42	7,65		7,53	63,01	7,78		7,78
Iб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	H	70	135/0,2	0,9462	1,5075	58,72	8,20	4,89	9,65	59,37	7,77	4,95	10,95
IIб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	60	158—163/0,2	0,9501	1,4942	55,34	8,45	4,67	10,11	56,63	8,08	4,71	10,44
IIIб	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	57	195—200/0,2	1,093	1,4950	61,34	9,17	4,00	8,09	64,56	9,07	3,97	8,78
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CHO	H	66	150—153/0,1	0,9517	1,5048	57,82	8,91		11,25	58,74	8,04		11,01
IVб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHO	H	66	145/0,2	0,9643	1,5045	59,87	8,63		10,23	60,00	8,33		10,33
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHO	H	59	155—159/0,05	0,9771	1,4950	65,15	9,47		8,43	64,45	9,27		8,71
Iг	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H	60	145—148/0,2	0,9649	1,5003	54,72	7,91		9,09	54,87	7,91		9,81
IIг	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H	63	165—170/0,3	0,9717	1,4975	58,41	8,02		9,55	58,18	8,18		9,39
IIIг	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H	77	176—180/0,2	0,9844	1,4895	61,95	8,89		7,84	62,00	9,06		8,03

\* Т. пл. 185—186°.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄՐԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LVII. ՎԻՆԻԼԱԼԵՆԱՑԻՆ ՅՈՍՅՈՆԱՏՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԴԻԵՆԱՏԻՆ ՋՐԱԴՄԵՆՑ  
ԴԻՄ-ԱԼԴԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՑՈՒՄ

ՅՈՒ Մ. ԴԱՆԴՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ն. Ժ. ԶՈՒՐԱՐՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

0,0-Դիալկիլ-5-մեթիլ-1,3,4-հեքսատրիենիլ(հեպտատրիենիլ)-3-ֆոսֆոնատ-  
ները մասնակցում են Դիլս-Ալդերի ռեակցիային: Ոչ սիմետրիկ դիենոֆիլների  
դեպքում առաջանում են առավելապես օրտո-իզոմերները:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LVII. VINYL ALLENIC PHOSPHONATES AS A DIENIC FRAGMENT  
IN THE DIELS-ALDER REACTION

Yu. M. DANGIAN, M. G. VOSKANIAN, N. Zh. ZURABIAN  
and Sh. H. BADANIAN

It has been shown that 0,0-dialkyl-5-methyl-1,3,4-hexatrienyl(hepta-  
trieryl)-3-phosphonates participate in the Diels-Alder reaction. In case of  
non-symmetrical dienophiles ortho-isomers are mainly formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Пашаян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 992 (1977).
2. А. С. Онищенко, Дienesовый синтез, Изд. АН СССР. М., 1963.
3. В. М. Игнатьев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 37, 2135 (1967).
4. М. Г. Восканян, А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 23, 766 (1970).

КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОСНОВНЫМИ АГЕНТАМИ  
АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФАМИДОВ  
И ТЕТРАМЕТИЛЕНСУЛЬФОНА НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ  
СОЕДИНЕНИЯМИ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. АСАТРЯН, С. М. МИРАКЯН и  
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

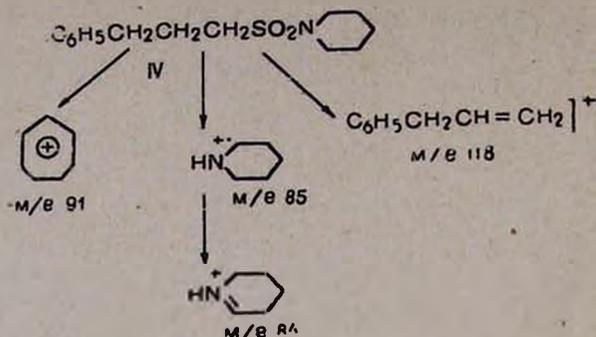
Поступило 27 XII 1978

Изучено катализируемое основными агентами  $\alpha$ -С-алкилирование N-пентаметилен-метансульфамида, N,N-диэтил-*n*-толуолсульфамида стиролом, а также N-пентаметиленметансульфамида и тетраметиленсульфона *n*-дизопропенилбензолом. Показано, что в первом случае происходит образование моно- и диалкилированных продуктов реакции, в остальных—моноалкилированного продукта. Исследовано влияние основных агентов, растворителей, добавок краун-эфиров на выходы продуктов реакции.

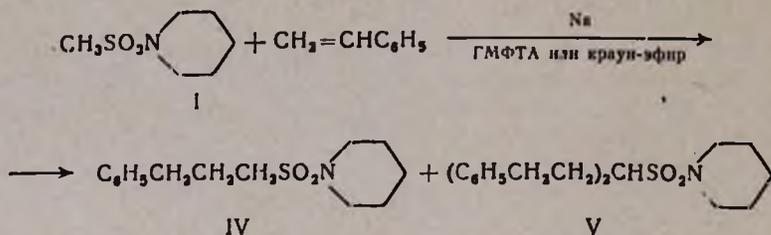
Табл. 1, библиографические ссылки 10.

В продолжение исследований по катализируемому основными агентами алкилированию сульфонов непредельными соединениями [1—3] на примере N-пентаметиленсульфамида (I) и N,N-диэтил-*n*-толуолсульфамида (II) изучено  $\alpha$ -С-алкилирование N,N-дизамещенных сульфамидов стиролом, а также I и тетраметиленсульфона (III) *n*-дизопропенилбензолом (*n*-ДИБ).

Данные, приведенные в таблице, показывают, что катализируемое натрием алкилирование I стиролом без растворителя приводит к моноалкилированному продукту—N-пентаметилен-4-фенилпропансульфамиду (IV) с выходами 21 (при 80°) и 45% (при 120°), индивидуальность которого доказана методом ГЖХ, а строение—данными ПМР, ИК и масс-спектрологии. В масс-спектре наряду с пиком молекулярного иона с  $m/e$  267, соответствующего молекулярному весу IV, присутствуют пики фрагментных ионов, схема образования которых представляется следующим образом:



Применение в этой реакции апротонного диполярного растворителя—гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) приводит к образованию продуктов как моно-, так и диалкилирования (N-пентаметилен-2-фенил-этил-4-фенилпропансульфамид, V), причем суммарный выход продуктов увеличивается более, чем в 3 раза, что согласуется с данными [4].

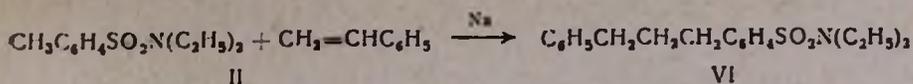


При проведении реакции в присутствии менее основного катализатора—трет.бутилата калия, выход моноалкилированного продукта составляет 17%, а в присутствии гидрида лития алкилирования не происходит.

Изучение влияния каталитических добавок краун-эфиров на выходы продуктов реакции показало, что в присутствии дибензо-18-крауна-6 суммарный выход продуктов реакции достигает 48%, а 18-крауна-6—66% [5]. Следует отметить, что в среде ГМФТА дибензо-18-краун-6 практически не оказывает влияния на выходы продуктов, что можно объяснить идентичным механизмом действия диполярных растворителей и краун-эфиров на изучаемый процесс (в обоих случаях происходит специфическая сольватация катиона, которая облегчает нуклеофильную атаку карбаниона на двойную связь).

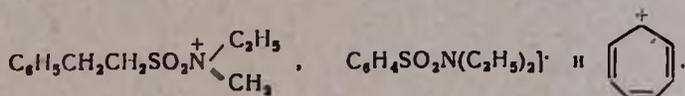
Выходы продуктов алкилирования резко повышаются при использовании 3-кратного мольного избытка стирола—при 80° суммарный выход составляет 71, а при 120°—78%.

Труднее протекает катализируемое натрием алкилирование II стиролом (при 80° реакции не происходит, а при 120° наблюдается частичная полимеризация стирола и выход N,N-диэтил-п-фенилпропилбензолсульфамида (VI) составляет лишь 21%).

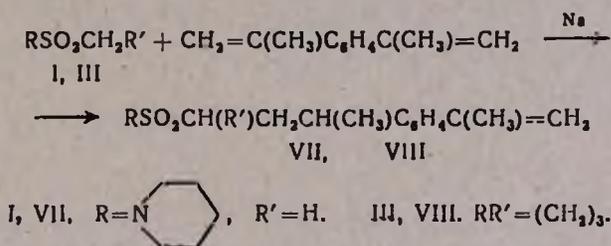


Низкий выход продукта реакции можно объяснить меньшей кислотностью С-Н связи в метильной группе II, из-за чего затруднено образование  $\alpha$ -С-карбаниона.

В масс-спектре VI максимальным по массовому числу является ион с  $m/e$  331, что соответствует молекулярному весу этого соединения. Кроме того, имеются достаточно интенсивные пики с  $m/e$  316, 212 и 91, соответствующие фрагментам



Известно, что катализируемое натрием алкилирование вторичных аминов, иминов, N,N-диалкиламинов кислот *m* и *n*-дизопропенилбензолами приводит к интересным мономерам—функционально замещенным изопропенилбензолам [6—8]. В настоящей работе сделана попытка распространить эту реакцию на I и III. Из данных таблицы видно, что целевые продукты—N-пентаметилен-4-(4'-изопропенилфенил)бутансульфамид (VII) и 2-[2'-(4-изопропенилфенил)пропил]тетраметиленсульфон (VIII) получаются с выходами 41 и 23%, соответственно.



### Экспериментальная часть

I и II получили по стандартной методике [9] взаимодействием соответствующих сульфохлоридов и вторичных аминов [(т. пл. соответственно 48° (CCl<sub>4</sub>) и 59° (этиловый спирт—вода)], краун-эфиры—по [10].

ИК спектры снимали на приборе ИКС-22, ПМР спектры—«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. Индивидуальность полученных продуктов доказана при помощи ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 100—260°, неподвижная фаза апиезон L 10% на хромосорбе W).

Алкилирование I—III стиролом и *n*-ДИБ. Смесь 0,1 моля сульфона, 0,1—0,3 моля неопределенного соединения, 0,1 г натрия (или 0,3 г трет-

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK, или 0,1 г LiH), 0,1 г ингибитора полимеризации—неозона Д, в 10 мл растворителя перемешивали при 80—120° 5 час. (табл.). Переноской в вакууме выделили продукты реакции.

Таблица

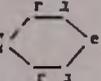
Катализируемое основными агентами алкилирование сульфонов непредельными соединениями (продолжительность взаимодействия 5 час.)

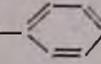
Сульфон	Непредельное соединение	Соотношение реагентов, моли	Температура взаимодействия, °С	Растворитель	Основной агент	Краун-эфир	Выход продуктов реакции, %				
							суммарный	моноалкильный	диалкильный		
I	Стирол	1:1	80	—	Na	—	21	21	—		
		1:1	120	—	Na	—	45	45	—		
		1:1	80	ГМФТА	Na	—	65	40	25		
		1:1	80	ГМФТА	<i>трет</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OK	—	17	17	—		
		1:1	80	ГМФТА	LiH	—	—	—	—		
		1:1	80	—	Na	Дибензо-18-краун-6	48	30	18		
		1:1	80	—	Na	18-Краун-6	66	40	26		
		1:1	80	ГМФТА	Na	Дибензо-18-краун-6	65	40	25		
		1:1	80	ГМФТА	<i>трет</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OK	Дибензо-18-краун-6	19	19	—		
		1:3	80	ГМФТА	Na	—	71	37	34		
		1:3	120	—	Na	—	78	60	18		
		II	Стирол	1:1	80	—	Na	—	—	—	—
				2:1*	120	—	Na	—	21	21	—
I	<i>n</i> -ДИБ	1:1	80	—	Na	—	12	12	—		
		1:1	80	ГМФТА	Na	—	41	41	—		
		1:1	80	ДМСО	Na	—	38	38	—		
III	<i>n</i> -ДИБ	1:1	80	—	Na	—	7	7	—		
		1:1	80	ГМФТА	Na	—	23	23	—		
		1:1	120	ГМФТА	KOH	—	13	13	—		

\* В течение 2 час. стирол прикапывали к сульфамиду.

IV, т. кип. 197—198°/4 мм, т. пл. 108°. Найдено %: С 62,78; Н 7,71; N 5,51; S 12,06. C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено %: С 62,92; Н 7,86; N 5,24; S 11,99. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1169, 1347 (SO<sub>2</sub>), 1506, 1613 (бен-

вольное кольцо). ПМР спектр, м. д.: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub><sup>а</sup>CH<sub>2</sub><sup>б</sup>CH<sub>2</sub><sup>в</sup>SO<sub>2</sub>N<sup>г</sup>  сигналы при 1,55 (д, е), 2,15 (б), 2,7 (а, в), 3,15 (г), 7,15 (ароматические).

V, т. кип. 215—216°/1 мм, вязкая жидкость. Найдено %: С 70,97; Н 7,59; N 3,74; S 8,85 C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено %: С 71,16; Н 7,82; N 3,77; S 8,63. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1170, 1342 (SO<sub>2</sub>), 1505, 1612 (бензольное кольцо). ПМР спектр, м. д.: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>a</sup>CH<sub>2</sub><sup>b</sup>CH<sub>2</sub><sup>c</sup>)<sub>2</sub>CHSO<sub>2</sub>N<sup>d</sup> , сигналы при 1,5 (д, е), 2,15 (б), 2,5 (в), 2,7 (а), 3,15 (г), 7,15 (ароматические).

VI, т. кип. 210°/1 мм, вязкая жидкость. Найдено %: С 68,97; Н 7,39; N 4,24; S 9,85. C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено %: С 68,88; Н 7,55; N 4,23; S 9,67. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1162, 1344 (SO<sub>2</sub>), 1507, 1614 (бензольное кольцо). ПМР спектр, м. д.: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>a</sup>CH<sub>2</sub><sup>b</sup>CH<sub>2</sub><sup>c</sup>CH<sub>2</sub>--SO<sub>2</sub>N·(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, сигналы при 1,05 (CH<sub>3</sub>), 1,9 (б), 2,5 (а, в), 3,1 (г), 7,1 (ароматические).

VII, т. кип. 191—192°/1 мм, вязкая жидкость. Найдено %: С 67,29; Н 8,26; N 4,52; S 9,82. C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено %: С 67,29; Н 8,41; N 4,36; S 9,97. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1171, 1342 (SO<sub>2</sub>), 1642, 3078 ( $\triangleright$ C=CH<sub>2</sub>), 1513, 1606 (бензольное кольцо),  $\delta$ , см<sup>-1</sup>, 897 (=CH<sub>2</sub>), 1370 (CH<sub>3</sub>).

VIII, т. кип. 187—188°/2 мм, т. пл. 106°. Найдено %: С 69,21; Н 7,97; S 11,72. C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>SO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 69,06; Н 7,91; S 11,51. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1132, 1318 (SO<sub>2</sub>), 1643, 3080 ( $\triangleright$ C=CH<sub>2</sub>), 1512, 1606 (бензольное кольцо),  $\delta$ , см<sup>-1</sup>, 896 (=CH<sub>2</sub>), 1372 (CH<sub>3</sub>).

**ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԱԳԵՆՏՆԵՐՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶՎՈՂ N,N-ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ ՍՈՒՋԱՄԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼԵՆՍՈՒՋՈՒՆԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ**

Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ Ե Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հիմնային ազնետներով կատալիզվող N-պենտամեթիլենսուլֆամիդի, N,N-դիէթիլ-պ-տոլուոլսուլֆամիդի ալկիլումը ստիրոլով, ֆնչպես նաև N-պենտամեթիլենսուլֆամիդի և տետրամեթիլենսուլֆամիդի ալկիլումը պ-դիիզոպրոպենիլբենզոլով: Ցույց է տրված, որ առաջին դեպքում առաջանում են ռեակցիայի մոնո- և դիալկիլված արգասիքներ, իսկ մյուս դեպքերում՝ մոնոալկիլված արգասիքներ: Քննարկված է հիմնային ազնետների, լուծիչների, կրառն-եթերների հավելույթների ազդեցությունը ռեակցիայի արգասիքների ելքերի վրա:

# BASE AGENT CATALYZED ALKYLATION OF N,N-DISUBSTITUTED SULPHAMIDES AND TETRAMETHYLENE SULPHONE WITH UNSATURATED COMPOUNDS

A. Ts. MALKHASSIAN, E. M. ASSATRIAN, S. M. MIRAKIAN  
and G. T. MARTIROSIAN

The base agent catalyzed  $\alpha$ -C-alkylation of N-pentamethylene methane sulphamide, N,N-diethyl-*p*-toluene sulphamide with styrene, as well as of N-pentamethylene methane sulphamide and tetramethylene sulphone with *n*-disopropenylbenzene has been investigated.

It has been shown that mono and dialkylated reaction products are formed in the first case, while only monoalkylated ones have been detected in the other cases.

The effect of basic agent, solvent and crown-ether additions on the yield of the reaction products has been investigated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 177 (1977).
2. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 14, 15 (1978).
3. Э. М. Асатрян, А. Ц. Малхасян, Р. Т. Григорян, А. П. Енгоян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 44 (1979).
4. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. Г. Матинян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 458 (1976).
5. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 14, 460 (1978).
6. Л. В. Асратян, Э. А. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 551 (1975).
7. Л. В. Асратян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 318 (1976).
8. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 537 (1976).
9. M. E. Hultquist, J. Am. Chem. Soc., 73, 2558 (1951).
10. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89, 7017 (1967).

УДК 547.37 : 66+621.357.7(0'88)

ХИМИЯ КРАУН-ЭФИРОВ

III . СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ И НЕЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ,  
 СОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ СВЯЗИ

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

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

Поступило 8 II 1979

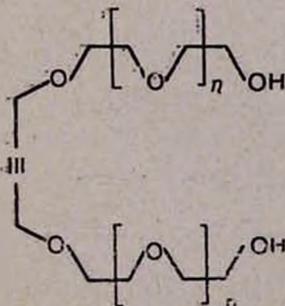
Взаимодействием 2-бутидиола-1,4 и *транс*-2-бутендиола-1,4 с моно-, ди-, триэтиленгликолями получены соответствующие нециклические и циклические полиэфиры. Табл. 1, библиографические ссылки 4.

Изучение свойств макроциклических полиэфиры, состоящих из кислородных атомов и углеродных мостиков и не содержащих боковых цепей, показало, что эти соединения являются хорошими комплексообразующими агентами и благоприятствуют транспорту ионов через биологические мембраны [1].

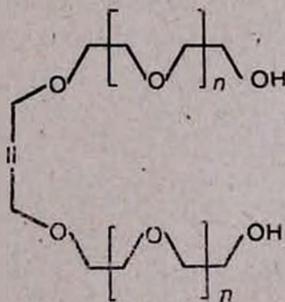
Кроме того, в литературе имеются работы по изучению и сравнению комплексообразующих свойств циклических и нециклических полиэфиры [2—4].

Целью настоящей работы является введение в макроцикл двойной и тройной связи для изучения комплексообразующих свойств и физиологической активности полученных соединений. Исходными продуктами служили 1,4-дихлорбутин-2 и *транс*-1,4-дихлорбутен-2.

Взаимодействием с двумя молями этиленгликоля, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля получены соответствующие нециклические полиэфиры (I—VI).

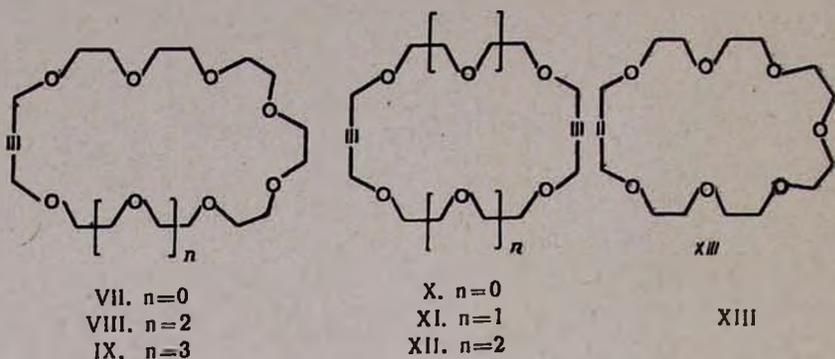


I. n=0, II. n=1, III. n=2



IV. n=0, V. n=1, VI. n=2

Реакцией дитозилата 1,4-диоксибутина-2 с эквимольным количеством триэтиленгликоля в присутствии трет. бутилата калия получен макроцикл VII, структура которого доказана данными масс-спектрометрии.



Взаимодействием III с дитозилатами диэтиленгликоля, триэтиленгликоля и 1,4-диоксибутина-2 синтезированы циклополиэфиры VIII—X, а I и II с дитозилатом 1,4-диоксибутина-2—циклополиэфиры XI, XII. Циклополиэфир XIII получен реакцией V с  $\beta, \beta$ -дихлорэтиловым эфиром в ДМФА в присутствии гидрида лития. Структуры синтезированных полиэфиров доказаны ИК, ПМР спектроскопией и данными элементного анализа. В ИК спектрах нециклических полиэфиров присутствуют полосы поглощения, характерные для OH ( $3200-3400 \text{ см}^{-1}$ );  $\text{C}\equiv\text{C}$  ( $2100 \text{ см}^{-1}$ );  $\text{C}=\text{C}$  ( $1650 \text{ см}^{-1}$ );  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ( $1140-1150 \text{ см}^{-1}$ ). В спектрах циклических полиэфиров присутствуют полосы, характерные для  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ( $1120 \text{ см}^{-1}$ );  $\text{C}\equiv\text{C}$  ( $2100-2250 \text{ см}^{-1}$ );  $\text{C}=\text{C}$  ( $1660-1670 \text{ см}^{-1}$ ), и отсутствуют полосы поглощения OH группы.

В ЯМР спектрах имеются сигналы для нециклических полиэфиров,  $\delta$ , м. д.: 3,70 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 4,00—4,60 ( $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ ); 6,40—6,60 (OH). Для циклических полиэфиров,  $\delta$ , м. д.: 3,60—3,70 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,70—4,20 ( $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ ). Синтезированные соединения очищены хроматографией на колонке с окисью алюминия по Брокману (табл.).

Изучалось противовоспалительное действие полученных соединений на карагининовый отек лапки крысы. Жаропонижающие свойства изучались на модели дрожжевой лихорадки, противосвертывающая активность препаратов—на фоне карагининового воспаления у крыс. Фармакологическое исследование синтезированных соединений показало, что соединение VII при введении *per os* и внутривенно в дозе 50 и 100 мг/кг в виде 10, 5, 2, 1% растворов на 0,5% карбоксиметилцеллюлозе обладает незначительным жаропонижающим свойством. Исследовалось психотропное действие соединений III, VI и VII на белых мышах и крысах. У крыс после введения соединений VI и VII наблюдается угнетение спонтанных движений, повышение тактильной чувствительности. Соединение VII, введенное до резерпина, усиливает его действие.

## Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометре «UR-20», ЯМР спектры— на приборе «Varian T-60» с внутренним эталоном ТМС. Для колоночной хроматографии использовалась окись алюминия по Брокману II нейтральный. Длина колонок 30 см, диаметр 4 см. Чистота проверена ГЖХ. Масс-спектр снят на приборе МХ-1303.

*Получение соединений I—VI.* В 75 мл соответствующего гликоля при кипячении и перемешивании постепенно растворяли 22,4 г (0,4 моля) гидроокиси калия. Затем температуру понижали до 100° и по каплям прибавляли 0,2 моля дихлорида. Перемешивание и нагревание при 100° продолжали в течение 1 часа. После этого смесь охлаждали, приливали 200 мл абс. ацетона и фильтровали хлористый калий. Отгоняли ацетон и избыток гликоля. Остаток перегоняли в вакууме (табл.).

Таблица

Циклические и нециклические полиэферы

Соединения	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
I*	96,5	71—72/1	1,4260	55,25	8,14	55,15	8,10
II*	96,2	100—102/1	1,4620	54,68	8,24	54,93	8,42
III*	95,4	125—127/1	1,4530	54,98	8,58	54,82	8,62
IV	97,5	140—145/1	1,4700	54,45	8,11	54,53	8,00
V	95,1	100—105/1	1,4670	54,70	9,41	54,56	9,15
VI	94,9	222—223/1	1,4750	54,79	8,90	54,51	9,14
VIII	8,4	масло	1,4590	57,24	8,71	57,12	8,63
IX	28,5	масло	1,4620	56,70	8,87	56,89	8,68
X	13,5	масло	1,4460	64,37	7,34	64,27	7,18
XI	14,5	масло	1,4580	61,21	7,66	61,41	7,74
XII	33,1	масло	1,4530	59,86	8,16	59,99	8,05

\* В литературе получены взаимодействием бутин-2-диола-1,4 с окисью этилена [5].

*1,6,9,12,15,18,21-Гептаоксациклотриэкоза-3-ин VII.* В 200 мл трет. бутанола растворяли 9,8 г (0,2 г-ат) калия и добавляли 200 мл сухого бензола. Затем к перемешиваемому и нагреваемому до 80° раствору прикапывали в течение 5 час. смесь 15 г (0,1 моля) триэтиленгликоля и 39,6 г (0,1 моля) дитозилата 1,4-диоксибутина-2, растворенного в 200 мл сухого бензола. Осадок отфильтровали и промыли горячим хлороформом. Отогнали растворитель, остаток растворили в бензоле и хроматографировали на колонке. Выход 9,0 г (27,2%),  $n_D^{20}$  1,4850. Найдено %: С 57,56; Н 8,65.  $C_{16}H_{28}O_7$ . Вычислено %: С 57,82; Н 8,48.

*Получение VIII—XII.* Смесь 4,8 г (0,04 моля) трет. бутилата калия и 100 мл ТГФ нагревали до 35—40° и при перемешивании по каплям прибавляли смесь 0,02 моля соответствующего диола и дитозилата в 200 мл ТГФ и нагревали 16 час. После фильтрации и отгонки растворителя остаток растворяли в бензоле и хроматографировали на колонке. Элюент бензол-хлороформ (3 : 1) (табл.).

*1,6,9,12,13,19,21-Гептаоксациклоотриэкоза-3-ен XIII.* 0,64 г (0,08 моля) суспензии гидрида лития в 100 мл ДМФА нагревали до 90—95° и медленно прикапывали смесь 10,4 г (0,04 моля) V и 5,72 г (0,04 моля) β,β'-дихлорэтилового эфира в 100 мл ДМФА. Нагревали 20 час. Фильтровали и отгоняли растворитель. Остаток растворяли в ТГФ и хроматографировали на колонке. Выход 2,9 г (20,7%),  $n_D^{20}$  1,4591. Найдено %: С 57,32; Н 9,20.  $C_{16}H_{30}O_7$ . Вычислено %: С 57,47; Н 9,04.

#### ԿՐԱՌԻՆ-ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

##### III. ԿՐԿԵԱԿԻ ԵՎ ԵՌԱԿԻ ԿԱԳ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՑԻԿԼԻԿ ԵՎ ԱՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ Լ Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

*1,4-Բուտին-2-դիոլի և տրանս-1,4-բուտեն-2-դիոլի փոխազդեցությունը մոնո-, դի-, տրիէթիլեն գլիկոլների հետ ստացված են ցիկլիկ և ացիկլիկ պոլիէթերներ: Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների հակաբորբոքային հատկությունները:*

#### CROWN-ETHER CHEMISTRY

##### III. SYNTHESIS OF CYCLIC AND ACYCLIC POLYETHERS CONTAINING DOUBLE AND TRIPLE BONDS

S. H. VARTANIAN, T. R. HAKOPIAN and Ye. G. PARONIKIAN

Cyclic and acyclic polyethers have been synthesized by the interaction of 2-butyne-1,4-diol and trans-2-butene-1,4-diol with mono-, di- and triethylene glycols.

The antiinflammatory properties of the obtained compounds have been studied.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Dale, P. O. Kristiansen, Chem. Comm. 670, 1971.
2. F. Vogtle, H. Steger, Angew. Chem. 89, 410 (1977).
3. F. Vogtle, W. M. Müller, W. Wehner, E. Buhleier, Angew. Chem. 89, 564 (1977).
4. F. Vogtle, U. Elfen, Chem. Ber. 111, 1434—1439 (1978).
5. Пат. ФРГ 2036278 (1976); Изобрет. за рубежом, 14 (1976).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

XIV. НИТРОВАНИЕ 4(5)-(4-АЦЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)ИМИДАЗОЛА

М. А. ИРАДЯН, С. А. САРГИСЯН, А. П. ЕНГОЯН и В. С. МИРЗОЯН

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

Поступило 18 I 1979

Исследовано взаимодействие 4(5)-(4-ацетиламинофенил)имидазола 3 и 5 азотной кислотой. Показано, что нитрование азотнокислой соли ацетиламинофенилимидазола в серной кислоте приводит к нитрозамещенным фенилимидазолам.

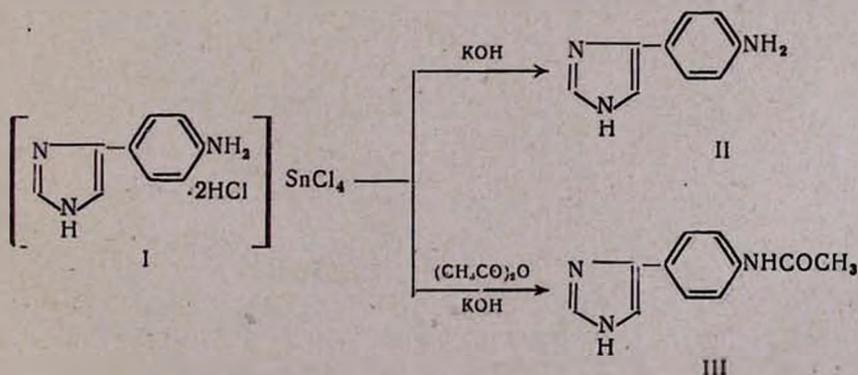
Табл. 2, библиограф. ссылки 7.

Ранее было показано, что при нитровании 4(5)-(4-алкоксифенил)имидазолов 3 и азотной кислотой наряду с 4(5)-(4-алкокси-3-нитрофенил)имидазолами получают в основном 4(5)-(4-алкоксифенил)-5(4)-нитроимидазолы [1]. В случае 4-нитро- и 4-хлорфенилимидазолов нитрогруппа также преимущественно вступает в гетероцикл [2, 3].

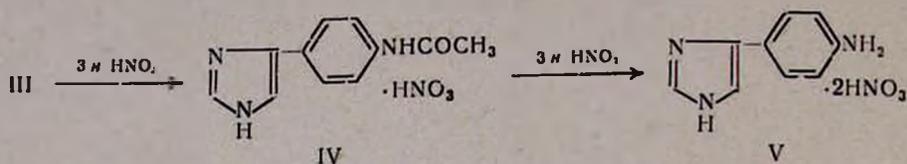
В настоящей работе исследовано взаимодействие 4(5)-(4-ацетиламинофенил)имидазола (III) с азотной кислотой различной концентрации. Полученные нитроимидазолы могут быть использованы в синтезе новых биологически активных производных имидазола.

По методу [4] 4(5)-(4-аминофенил)имидазол (II) синтезирован восстановлением 4(5)-(4-нитрофенил)имидазола двуххлористым оловом. Для разрушения образовавшегося при этом комплекса I использован сероводород.

I использован нами для получения II и его ацетильного производного III.

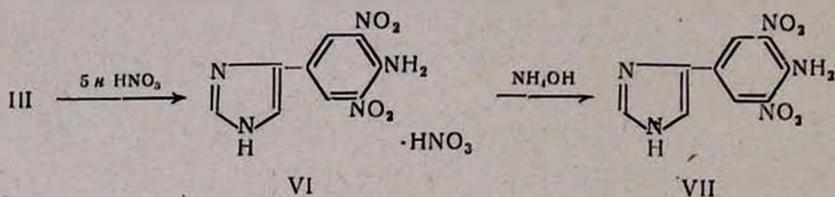


В отличие от 4(5)-(4-алкоксифенил)имидазолов [1] нагревание III в 3 н азотной кислоте при 82—85° приводит к азотнокислой соли IV. Действием же на III 3 н азотной кислотой при температуре кипения выделена диазотнокислая соль аминифенилмидазола (V).



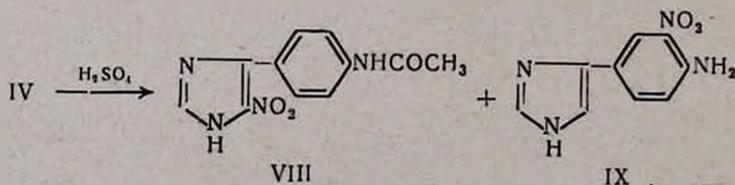
Молекулярные веса II—V определены масс-спектрометрически.

При нитровании III 5 н азотной кислотой получается азотнокислая соль 4(5)-(4-амино-3,5-динитрофенил)имидазола (VI), переведенная в основание. Из реакционной среды высажен также продукт, представляющий, по данным масс-спектра ( $M^+ - 204$ ,  $M^+ - 249$ ), смесь моно- и динитроаминофенилмидазолов (10—15%).



В спектре ПМР VII (табл. 1) наблюдаются синглеты бензольных протонов (8,85 м. д.), протонов гетероцикла (7,8 м. д.) и  $\text{NH}_2$  группы (8,35 м. д.). Совпадение химических сдвигов (х. с.) сигналов гетероциклических протонов вызвано, очевидно, индуктивным эффектом двух нитрогрупп бензольного ядра. Такое предположение подтверждается тем обстоятельством, что введение одной нитрогруппы в фенильный радикал (IX) смещает сигнал 5Н на 0,23 м. д. (табл. 1). Следовательно, суммарный эффект двух нитрогрупп может привести к наблюдаемому совпадению сигналов протонов гетероцикла. В азотнокислой соли VI х. с. сигналов 2Н и 5Н уже отличаются за счет различного дезэкранирующего влияния положительного заряда на эти протоны.

Нитрование азотнокислой соли IV в серной кислоте приводит к смеси нитропроизводных VIII и IX.



Для доказательства структур VIII и IX сняты масс-, ИК и ПМР спектры. В масс-спектре VIII присутствует пик молекулярного иона  $M^+ - 246$ . В ИК спектре имеется интенсивное поглощение в области 1670  $\text{см}^{-1}$ . При

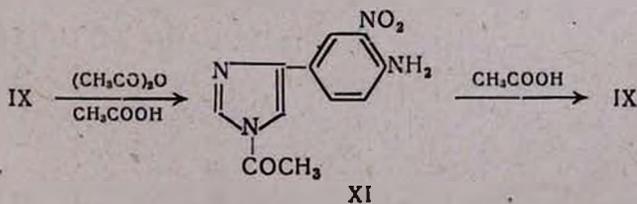
гидролизе VIII 10% соляной кислотой получен 4(5)-(4-аминофенил)-5-(4)нитроимидазол (X). В ПМР спектре X наблюдаются резонансные поглощения протонов бензольного кольца (спиновая система AA'BB') и сигнал протона 2H гетероцикла (табл. 1). По спектральным характеристикам X идентичен аминопроизводному, полученному восстановлением 4(5)-(4-нитрофенил)-5(4)нитроимидазола сульфидом аммония по методу [2].

Таблица 1

Соединение	$\delta_{2H}$	$\delta_{5H}$	$\delta_{2'H}$	$\delta_{3'H}$	$\delta_{5'H}$	$\delta_{6'H}$	$\delta_{NH_2}$
II	7,72	7,30	7,46	6,65	6,65	7,46	—
VI	9,17	8,25	8,85	—	—	8,85	8,47
VII	7,60	7,80	8,85	—	—	8,85	8,35
IX	7,73	7,53	8,40	—	7,10	7,87	7,43
X	7,75	—	7,43	6,68	6,68	7,43	—

По данным масс-спектра ( $M^+ - 204$ ), IX является моонитрофенил-замещенным имидазолом. Для установления места расположения нитрогруппы в бензольном кольце изучен ПМР спектр IX. От протонов бензольного ядра наблюдаются три сигнала (м. д.): дублет при 7,1 ( $J = 9$  Гц), дублет при 8,4 ( $J = 2$  Гц) и подрасщепленный дублет при 7,87 ( $J = 9$  и 2 Гц), каждый из которых по интенсивности равняется одному протону. Эти сигналы соответствуют трехспиновой системе ABC ( $J_{AC} \approx 0$ ), которая может получиться при *орто*- или *мета*-ориентации нитрогруппы по отношению к аминогруппе. Выбор между двумя структурами может быть проведен при учете влияния нитрогруппы на х. с. сигнала протона, находящегося в *орто*-положении. Слабопольное смещение сигнала *орто*-протона по сравнению со спектром II при *мета*-ориентации нитрогруппы по отношению к аминогруппе составляло бы 1,75 м. д., а при *орто*-ориентации—0,94 м. д. (табл. 1). Известно, что дезэкранирующий эффект нитрогруппы для *орто*-протона порядка 0,9 м. д., следовательно, в IX нитро- и аминогруппы имеют *орто*-расположение. Помимо этого, в спектре IX сильнопольный сигнал 5'H при 7,1 м. д. проявляется в виде дублета с  $J = 9$  Гц, характерного для *орто*-взаимодействия протонов бензольного кольца. В случае *мета*-расположения в спектре должно было присутствовать дополнительное расщепление с  $J = 2$  Гц, соответствующее *мета*-взаимодействию протона 5'H и 3'H.

Ацетилирование IX уксусным ангидридом в уксусной кислоте приводит к XI ( $M^+ - 246$ ).



В ИК спектре XI присутствуют полосы поглощения первичной амнио-группы (3360, 3490  $\text{см}^{-1}$ ) и амидного карбонила (1725  $\text{см}^{-1}$ ). В уксусной кислоте XI легко дезацетилируется, что присуще N-ацетилимидазолам [5, 6].

Исследование масс-спектров соединений выявило закономерности распада, аналогичные распаду нитрозамещенных алкоксифенилимидазолов [1].

По аналогии с [1] для VII характерен отрыв нитрогруппы, а для X—NO группы от молекулярного иона. В масс-спектре X пик иона с массой 158 ( $\text{M-NO}_2$ )<sup>+</sup> имеет незначительную интенсивность (табл. 2). Диссоциативная ионизация IX отличается от фрагментации VII и 4-алкокси-3-нитрофенилимидазолов [1] наличием в спектре достаточно интенсивного пика иона с массой 174 ( $\text{M-NO}$ )<sup>+</sup>. Основной путь фрагментации замещенных фенилимидазолов после элиминирования или распада нитрогрупп протекает с отщеплением одной (VIII) или двух молекул HCN (табл. 2). В спектрах II, XI присутствует пик перегруппировочного иона ( $\text{M-CH}_2\text{CO}$ )<sup>+</sup>. Эта перегруппировка характерна для N-ацетил-аминопроизводных и описана в литературе [7].

Таблица 2

Соединение	Масса ионов (интенсивность пиков в % от интенсивности максимального пика)
II	159 (100) M <sup>+</sup> , 158 (25), 132 (21), 131 (13), 119 (22), 105 (14), 104 (15), 77 (3)
III	201 (86) M <sup>+</sup> , 159 (100), 158 (21), 132 (28), 131 (29), 119 (32), 105 (21), 104 (36), 77 (14)
VII	249 (100) M <sup>+</sup> , 203 (20), 157 (43), 144 (26), 130 (27), 129 (30), 118 (35), 105 (21), 103 (31), 93 (26), 73 (52)
IX	204 (100) M <sup>+</sup> , 174 (22), 158 (45), 131 (31), 104 (21), 77 (3)
X	204 (80) M <sup>+</sup> , 174 (32), 158 (3), 131 (21), 119 (48), 118 (100), 104 (25), 97 (24), 91 (35)
XI	246 (56) M <sup>+</sup> , 213 (26), 204 (100), 186 (14), 174 (30), 159 (22), 158 (79), 146 (23), 131 (68), 104 (52), 77 (25)

#### Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на спектрометре МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации, ПМР спектры—на «Varian T-60» в диметилсульфоксиде в присутствии ТМС, ИК спектры—на UR-20 в вазелиновом масле.

4(5)-(4-Аминофенил)имидазол (II). К 8 г I [4] в 50 мл воды при перемешивании прибавляют 25 мл 50% раствора едкого кали. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 1,6 г (61,6%), т. пл. 94—96°, по [4] т. пл. 95—96°.

4(5)-(4-Ацетиламинофенил)имидазол (III). К смеси 16 г (0,033 моля) I в 60 мл воды добавляют 13 мл уксусного ангидрида и перемешивают 30 мин. Затем прикапывают 40 мл 55% раствора едкого кали и продолжают перемешивание 30 мин. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 4,5 г (68,0%), т. пл. 252—253° (с разложением), т. пл. гидрохлорида 275—276°. Найдено %: С 65,25; Н 5,54; N 21,07.  $C_{11}H_{11}N_3O$ . Вычислено %: С 65,65; Н 5,51; N 20,88.

Азотнокислая соль 4(5)-(4-ацетиламинофенил)имидазола (IV). Смесь 1 г (0,005 моля) III и 25 мл 3 н азотной кислоты при перемешивании нагревают при 82—85° 3—4 мин. Осадок отфильтровывают и промывают на фильтре водой и ацетоном. Выход 0,9 г (67,4%), т. пл. 269° (с разложением). М 201 (масс-спектрометрически). Найдено %: С 49,75; Н 4,67; N 21,12.  $C_{11}H_{12}N_4O_4$ . Вычислено %: С 49,99; Н 4,58; N 21,20.

Диазотнокислая соль 4(5)-(4-аминофенил)имидазола (V). Смесь 1 г (0,005 моля) III и 25 мл 3 н азотной кислоты при перемешивании кипятят с обратным холодильником 3—4 мин. Затем смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и промывают ацетоном. Выход 0,9 г (63,3%), т. пл. 207—208° (с разложением). М 159 (масс-спектрометрически). Найдено %: С 38,10; Н 4,10; N 24,25.  $C_9H_{11}N_5O_6$ . Вычислено %: С 37,90; Н 3,89; N 24,56.

4(5)-(4-Амино-3,5-динитрофенил)имидазол (VII). Смесь 1 г (0,005 моля) IV, 30 мл свежеприготовленного раствора 5 н азотной кислоты кипятят 6—8 мин. Затем смесь охлаждают, выпавший осадок VI отфильтровывают. При кипячении VI растворяют в воде и подщелачивают водным аммиаком. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход VII 0,7 г (56,4%), т. пл. >350°. Найдено %: С 43,11; Н 2,55; N 27,95.  $C_9H_7N_5O_4$ . Вычислено %: С 43,38; Н 2,83; N 28,10.

Взаимодействие IV с серной кислотой. К 10 мл конц. серной кислоты прибавляют 2,6 г (0,01 моля) IV и нагревают на водяной бане 2 часа. Смесь выливают в воду, выпавший осадок отфильтровывают, сушат и растворяют при нагревании в 40 мл 10% метанольного раствора едкого кали. Осадок отфильтровывают, фильтрат подкисляют уксусной кислотой и оставляют на ночь. Выпавший осадок VIII отфильтровывают и очищают кипячением в метаноле. Выход 0,8 г (32,4%), т. пл. >350°. М 246 (масс-спектрометрически). Найдено %: С 53,40; Н 3,88; N 22,60.  $C_{11}H_{10}N_4O_3$ . Вычислено %: С 53,66; Н 4,09; N 22,75.

Уксуснокислый фильтрат подщелачивают водным аммиаком и оставляют на ночь. Осадок IX отфильтровывают. Выход 0,6 г (29,4%), т. пл. 236—238° (из смеси метанол-вода, 2:1), Найдено %: С 52,62; Н 3,88; N 27,22.  $C_9H_8N_4O_2$ . Вычислено %: С 52,94; Н 3,95; N 27,44.

4(5)-(4-Аминофенил)-5(4)-нитроимидазол (X). Смесь 1 г (0,004 моля) VIII и 25 мл 10% соляной кислоты кипятят 12—14 час. Раствор подщелачивают водным аммиаком, выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в 25% метанольном растворе едкого кали и подкисляют уксусной кислотой. Осадок отфильтровывают. Выход X 0,6 г (73,5%), т. пл. >350°.

1-Ацетил-4-(4-амино-3-нитрофенил)имидазол (XI). К 1 г (0.005 моля) IX в 2 мл уксусной кислоты, 2 мл воды добавляют 3 мл уксусного ангидрида и перемешивают 5—6 мин. Осадок отфильтровывают. Выход 0,9 г (73,2%), т. пл. 221—222° (из метанола). Найдено %: С 53,95; Н 4,41; N 22,50.  $C_{11}H_{10}N_4O_3$ . Вычислено %: С 53,66; Н 4,09; N 22,75.

#### ԻՄԻԴԱԶՈՒԻ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

#### XIV. 4(5)-(4-ԱՑԵՏԻԼԱՄԻՆՓԵՆԻԼ)ԻՄԻԴԱԶՈՒԻ ՆԻՏՐԱՑՈՒՄ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ս. Հ. ՍԱՐԳԻՍՅԱՆ, Ա. Փ. ՆՆԻՌՅԱՆ և Վ. Ս. ՄԻՐԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4(5)-(4-ացետիլամինոֆենիլ)իմիդազոլի փոխազդեցությունը 3N և 5N ազոտական թթվի հետ:

Ցույց է տրված, որ ացետիլամինոֆենիլիմիդազոլի ազոտաթթվական աղի նիտրացումը ծծմբական թթվի մեջ բերում է նիտրոտեղակաված իմիդազոլների:

#### IMIDAZOLE DERIVATIVES

#### XIV. NITRATION OF 4(5)-(4-ACETYLAMINOPHENYL)IMIDAZOLE

M. A. IRADIAN, S. H. SARGISSIAN, A. P. YENGOYAN  
and V. S. MIRZOYAN

The interaction of 4(5)-(4-acetylaminophenyl)imidazole with 3N and 5N nitric acid has been investigated.

It has been shown that nitration of acetylaminophenylimidazole nitrate in sulphuric acid leads to the formation of nitro-substituted imidazoles.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Ирадян, А. Г. Торосян, Р. Г. Мирзоян, А. А. Ароян, ХГС, 1977, № 10, стр. 1384.
2. R. L. Grant, F. L. Pyman, J. Chem. Soc., 1921, vol. 119, p. 1893.
3. G. P. Ellts, C. Epstein, C. Filtzmaurice, L. Golberg, G. H. Lord, J. Pharm. Pharmacol., 1964, vol. 16, p. 801.
4. I. E. Balaban, H. King, J. Chem. Soc., 1925, vol. 127, p. 2701.
5. J. H. Boyer, D. Straw, J. Am. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 4506.
6. J. H. Boyer, J. Am. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 6275.
7. R. S. Gohlke, F. W. McLafferty, Anal. Chem., 1962, vol. 34, p. 1281.

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХРОМАНА

### V. СИНТЕЗ РЯДА 1-[АЛКИЛ-N-АРИЛАЛКИЛАМИНО)МЕТИЛ]ИЗОХРОМАНА

А. Г. САМОДУРОВА, С. О. ВАРТАНЯН, М. Р. БАРХУДАРЯН,  
Э. М. АРЗАНУНЦ и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 18 I 1979

С целью изучения биологических свойств взаимодействием 1-(1-изохроманил)алкиламина I с хлорангидридами уксусной и фенилпропионовой кислот получены амиды III, восстановленные алюмогидридом лития (АГЛ) в амины V. Конденсацией 1-изохроманилалкилкетона II с арил(алкил)аминами получены основания Шиффа IV, восстановленные как АГЛ, так и боргидридом натрия в амины V.

Табл. 1. библ. ссылок 4.

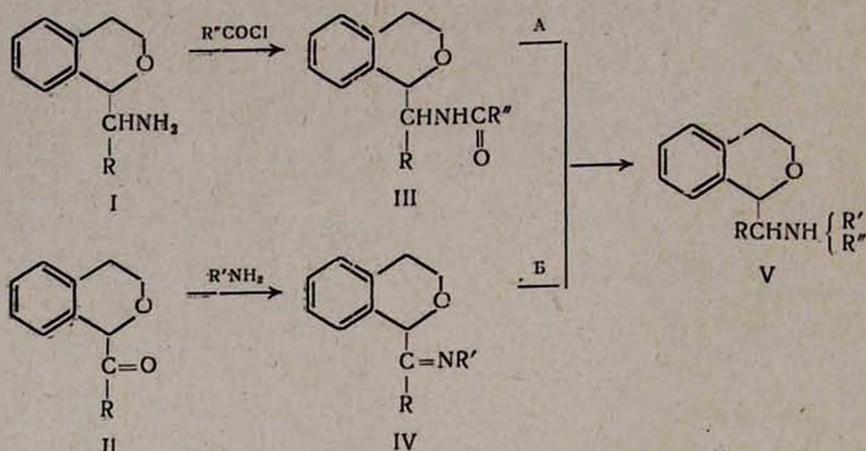
В предыдущей работе [1] было сообщено, что производные изохро-мана, замещенные в положении 1, обладают высокой биологической активностью. В продолжение исследований в этом направлении в настоящей работе осуществлен синтез N-замещенных производных 1-изохроманилалкиламина V и изучена их фармакологическая активность.

В качестве исходных продуктов использованы ранее описанные нами 1-изохроманилалкилкетоны II и 1-изохроманилалкиламины I [2]. Заместителями у азота являются арилалкильные остатки, эффективность которых при действии на адренореактивные системы показана была нами ранее [3].

В зависимости от доступности исходных продуктов синтез N-арилалкилзамещенных производных 1-изохроманилалкиламинов V осуществлен двумя путями.

По первому пути амины V получены восстановлением амидов III. Последние синтезированы взаимодействием I с хлорангидридами уксусной и фенилпропионовой кислот. По второму пути конденсацией кетонов II с некоторыми арил(алкил)аминами получены основания Шиффа IV, которые без предварительной очистки, ввиду их разложения при перегонке, восстановлены боргидридом натрия до соответствующих аминов V. Амины V охарактеризованы в виде гидрохлоридов, т. к. основания при перегонке разлагаются.

Выходы аминов, полученных двумя способами, существенно не отличаются, следовательно, второй путь более выгоден, т. к. он содержит меньше стадий и вместо АГЛ применяется более доступный боргидрид натрия.



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3), \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3), 3,4\text{-(CH}_2\text{O)}_6\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2, 3,4\text{-(CH}_2\text{O)}_6\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3), (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{R}'' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ .

В ИК спектрах амидов III обнаружены характерные полосы поглощения амидного карбонила в области 1635—1640 и NH-группы—3300—3320  $\text{см}^{-1}$ . В ИК спектрах аминов V найдены полосы поглощения для вторичной аминогруппы (-NH-) в области 3330—3350  $\text{см}^{-1}$  и отсутствуют полосы поглощения, характерные для амидной и карбонильной групп, что свидетельствует о полном восстановлении как амидов, так и оснований Шиффа. Общим для всех соединений является наличие поглощений ароматического кольца (1590, 1610) и простого циклического эфира (1105, 1110) и (1115, 1120)  $\text{см}^{-1}$ .

Чистота полученных соединений проверена элементным анализом и тонкослойной хроматографией на силифоле.

Изучено симпатолитическое и адренолитическое действия гидрохлоридов конечных аминов V.

Установлено, что они обладают кратковременной симпатолитической активностью и не оказывают заметного адренолитического влияния. Исключение составляет соединение V ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), проявляющее значительную адреномиметическую активность (185%). Исследование психотропной активности показало, что исследуемые соединения проявляют некоторые симптомы, характерные для веществ, возбуждающих ЦНС, т. е. они вызывают повышение двигательной активности с атаксией, усиливают тактильную чувствительность и наряду с этим обладают гипотермическим действием.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ проведена на силуфоле «UV-254», проявитель—пары йода.

*Амиды III.* К 0,011 моля амина I и 1 мл пиридина в 50 мл абс. бензола прикапывают при перемешивании 0,011 моля хлорангидрида соответствующей кислоты в 30 мл абс. бензола. Смесь кипятят 10—12 час., охлаждают, промывают разбавленной (1:4) соляной кислотой, 5% раствором карбоната натрия и водой. Огоняют растворитель, остаток либо перегоняют, либо кристаллизуют из гептана. ТСХ проведена в системе бензол—ацетон (5:1).

*N-1-(1-Изохроманил)этиламид уксусной кислоты.* Выход 67,6%, т. пл. 105—107°. Найдено %: С 70,92; Н 7,20; N 6,24.  $C_{13}H_{17}NO_2$ . Вычислено %: С 71,20; Н 7,81; N 6,39.  $R_f$  0,61.

*N-1-(1-Изохроманил)этиламид  $\beta$ -фенилпропионовой кислоты.* Выход 46,3%, т. кип. 199—201°/0,5 мм. Найдено %: С 77,05; Н 7,32; N 4,21.  $C_{20}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 77,64; Н 7,49; N 4,53;  $R_f$  0,58.

*N-1-(1-Изохроманил)пропиламид  $\beta$ -фенилпропионовой кислоты.* Выход 65%, т. кип. 205—207°/1 мм. Найдено %: С 77,87; Н 7,21; N 4,18.  $C_{20}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 77,64; Н 7,49; N 4,53.  $R_f$  0,52.

*Амины V.* А. К 0,76 г (0,02 моля) АГЛ в 25 мл абс. эфира при перемешивании прикапывают 0,01 моля амида III в 80 мл абс. эфира. Смесь кипятят 10—12 час, затем при охлаждении прикапывают 15 мл 5% раствора едкого натра. Смесь фильтруют, осадок промывают эфиром, сушат над сернокислым натрием.

Б. Бензольный раствор 0,04 моля кетона II и 0,04 моля соответствующего амина кипятят в аппарате Дина-Старка до прекращения выделения воды (8 час.). Отгоняют растворитель, остаток растворяют в абс. эфире и восстанавливают АГЛ аналогично предыдущему или боргидридом натрия в абс. метаноле [4].

Действием эфирного раствора хлористого водорода амины V, полученные по А и Б, переводят в гидрохлориды. Последние перекристаллизованы из смеси ацетон—эфир (1:10) (табл.). ТСХ в системе бутанол—уксусная кислота—вода (5:3:3) (табл.).

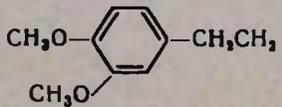
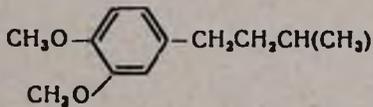
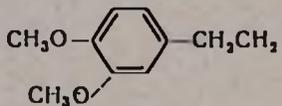
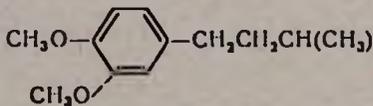
### ՀԵՏԱԶՈՏՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԻԶՈՔՐՈՄԱՆԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

#### V. 1-[(ԱԿԻԼ-N-ԱՐԻԱԿԻԼԱՄԻՆ)ՄԵԹԻԼ]ԻԶՈՔՐՈՄԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Գ. ՍԱՄՈՂՈՒՐՈՎԱ, Ս. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Մ. Ռ. ԲԱՐՆՈՒԿԱՐՅԱՆ,  
Է. Մ. ԱՐԶԱՆՈՒՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Կենսաբանական հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով 1-իզո-  
քրոմանիլալիլիկետոնի և արիլալիլամինների փոխազդմամբ ստացված են  
Շիֆի հիմքեր, որոնք փոխարկվել են ամինների: 1-(-Իզոքրոմանիլ)ալիլա-  
մինից և քացախաթթվի և ֆենիլպրոպիլնաթթվի ընդհանուր հիդրիդներից սինթեզ-  
վել են ամիդներ, որոնք վերականգնված են մինչև համապատասխան ամին-  
ներին:

## 1-[(Алкил-N-арилалкиламино)метил]изохроман

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %				R <sub>i</sub> **
				C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sup>*</sup>	65	133—135	65,09	8,50	5,98	14,35	64,59	8,31	5,80	14,67	0,51
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>*</sup>	63	46—48	71,83	7,87	3,80	10,51	72,37	7,89	4,22	10,69	0,42
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	81	91—92	71,98	7,81	3,95	10,85	72,37	7,89	4,22	10,69	0,72
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	67	89—91	72,45	7,90	4,22	9,72	72,92	8,16	4,04	10,26	0,71
CH <sub>3</sub>		50	72—73	66,45	7,32	4,21	8,98	66,75	7,45	3,71	9,38	0,56
CH <sub>3</sub>		52	81—83	67,95	8,03	4,12	8,07	68,05	8,19	3,45	8,73	0,44
CH <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	24	96—97	76,23	7,05	3,05	8,41	76,54	7,41	3,43	8,69	0,83
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>*</sup>	58	54—55	72,57	7,98	4,46	10,42	72,92	8,16	4,05	10,25	0,60
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	79	101—102	72,05	7,90	3,89	9,97	72,92	8,16	4,05	10,25	0,78
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	57	64—66	72,98	8,05	3,62	8,63	73,42	8,40	3,89	4,45	0,81
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		74	70—71	68,42	7,98	3,02	8,17	68,63	8,16	3,33	8,44	0,72
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		75	74—76	67,05	7,68	3,27	8,99	67,41	7,71	3,58	9,25	0,66
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	79	93—95	76,53	7,32	3,69	8,59	76,84	7,61	3,31	8,42	0,76

\* R', \*\* R, основания.

# INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF ISOCHROMAN DERIVATIVES

## V. SYNTHESIS OF 1-(ALKYL-N-ARYLALKYLAMINO)METHYL-ISOCHROMANS

A. G. SAMODUROVA, S. O. VARTANIAN, M. R. BARKHUDARIAN,  
E. M. ARZANUNTS and E. A. MARKARIAN

The corresponding Schiff bases have been prepared by the condensation of 1-isochromanalkyl ketones with arylalkylamines with the purpose of investigating their biological properties. These bases then have been reduced both with lithium aluminum hydride and sodium borohydride to the corresponding amines. Interaction of 1-(1-isochroman-1-yl)alkylamines with acetic and phenylpropionic acid chlorides yielded the amides which were subsequently reduced to the amines with lithium aluminum hydride.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Е. Бадалян, А. Г. Самодурова, Д. А. Герасимян, К. А. Мартиросян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 30, 762 (1977).
2. А. Г. Самодурова, С. О. Вартамян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 32, 397 (1979).
3. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 24, 792 (1971).
4. J. Billman, A. Diesing, J. Org. Chem., 22, 1068 (1957).

СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ  
 АМИНОЭФИРОВ 1-(3,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-  
 ЦИКЛОПЕНТАН-1-, -ЦИКЛОГЕКСАН-1-, ТЕТРАГИДРОПИРАН-  
 4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Г. А. ХОРЕНЯН, Ж. С. АРУСТАМЯН, Н. Е. АКОПЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

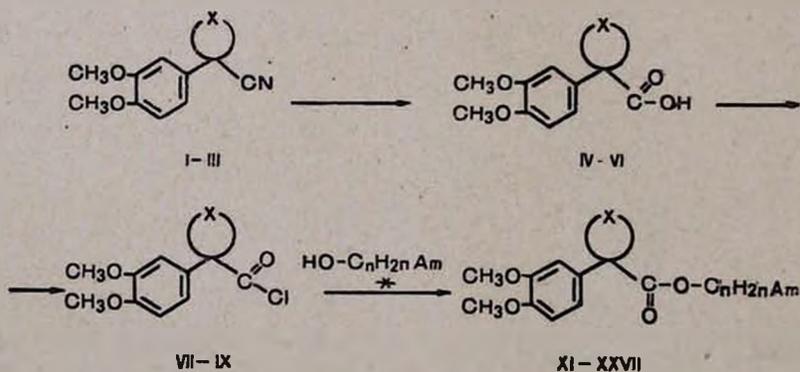
Поступило 18 I 1979

С целью исследования биологических свойств синтезированы аминоэфиры 1-(3,4-диметоксифенил)циклопентан-1-, -циклогексан-1- и 4-(3,4-диметоксифенил)тетрагидропиран-4-карбоновых кислот.

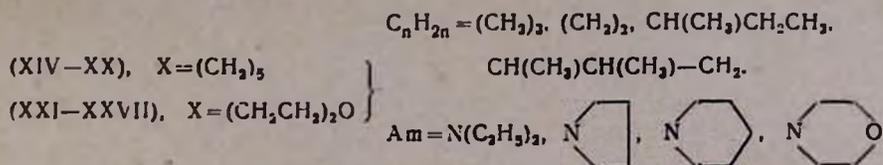
Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Аминоэфиры как ароматических [1], так и циклоалканкарбоновых кислот с ароматическим заместителем [2] обладают высокой биологической активностью и применяются в качестве лекарственных средств.

С целью исследования их противосудорожных свойств в настоящей работе нами синтезированы аминоэфиры XI—XXVII, содержащие в кислотной части циклопентановый, циклогексановый и тетрагидропирановый заместители.



(I, IV, VII), X=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; (II, V, VIII), X=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; (III, VI, IX), X=(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O.  
 (XI—XIII), X=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Am=N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,  
 CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>; (X) НОС<sub>n</sub>Н<sub>2n</sub>А<sub>m</sub>.



Исходные 1-(3,4-диметоксифенил)циклопентан-1- и -циклогексан-1-карбоновые кислоты (IV, V) ранее получены щелочным омылением нитрилов I и II или в автоклаве [3], или кипячением в этиленгликоле. Сравнительное изучение этих методов не выявило каких-либо преимуществ одного из них. 4(3,4-Диметоксифенил)тетрагидропиран-4-карбоновая кислота (VI) получена омылением соответствующего нитрила III [4] в среде этиленгликоля.

В качестве второго компонента в синтезе аминоэфиров XI—XXVII использованы замещенные аминоэтанола и аминопропанола (X) [5], в аминной части которых использованы остатки диалкиламинов и гетероциклических аминов—пирролидил, пиперидил, морфолил.

Взаимодействием синтезированных кислот IV—VI с хлористым тиоилом в среде бензола получены соответствующие хлорангидриды VII—IX, конденсацией которых с аминокспиртами X выделены аминоэфиры 1-(3,4-диметоксифенил)циклопентан-1-, -циклогексан-1- и 4-(3,4-диметоксифенил)тетрагидропиран-4-карбоновых кислот (XI—XXVII).

Чистота синтезированных соединений проверена хроматографически и спектроскопически.

Изучение противосудорожных свойств аминоэфиров XI—XXVII показало, что все соединения, независимо от структуры, не оказывают влияния на судороги, вызванные коразолом [6] и электрическим раздражением [7]. Центральным холинолитическим действием [8] обладают аминоэфиры с циклоалкановым заместителем (XI—XX), наиболее выраженным у гидрохлорида аминоэфира XIV. Введение кислорода в циклоалкановое кольцо (аминоэфиры XXI—XXVII) приводит к полному исчезновению активности.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-10, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60». ТСХ проведена на незакрепленном слое окиси алюминия II степени активности, проявитель—пары иода.

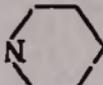
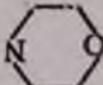
1-(3,4-Диметоксифенил)циклопентан-1- и -циклогексан-1-карбоновые кислоты (IV, V) и соответствующие хлорангидриды VII, VIII получены по [3, 9].

4-(3,4-Диметоксифенил)тетрагидропиран-4-карбоновая кислота (VI). Смесь 24,7 г (0,1 моля) нитрила III, 16,8 г (0,3 моля) едкого кали и 200 мл этиленгликоля кипятят 6—8 час. По охлаждении реакционную смесь разбавляют 150 мл воды и неомылившийся нитрил экстрагируют

Таблица

Аминоэфиры 1-(3,4-диметоксифенил)циклопентан-1-, -циклогексан- и тетрагидропиран-4-карбоновых кислот (I)

Соединение	X	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	Ам	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида, °С
								С	Н	N	С	Н	N	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
XI	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	61	185-187/0,7	1,0544	1,5180	69,53	9,38	3,60	69,39	9,15	3,85	117-118
XII	.	CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	70	165-167/0,2	1,0429	1,5142	69,68	9,28	3,99	69,99	9,35	3,70	102-103
XIII	.	CH <sub>3</sub>   CH-CH-CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	68	183-185/0,35	1,0372	1,5042	70,32	9,36	3,65	70,55	9,52	3,57	79-80
XIV	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>     CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	62	175-177/2	1,0587	1,5198	69,67	9,00	4,10	69,39	9,15	3,85	143-144
XV	.	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	75	183-185/2	1,0525	1,5129	70,25	9,23	3,99	70,00	9,35	3,71	111-112
XVI	.	CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	70	192-194/2	1,0348	1,5104	70,41	9,77	3,85	70,54	9,52	3,58	133-134
XVII	.	CH <sub>3</sub>   CH-CH-CH <sub>3</sub>     CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	68	207-209/2	—	—	70,89	9,52	3,29	71,07	9,69	3,15	—
XVIII	.	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		68	205-207/2	—	—	70,01	8,50	3,89	69,77	8,64	3,87	186-187
XIX	.	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		66	215-217/2	—	—	70,52	8,70	3,90	70,37	8,85	3,73	178-179
XX	.	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		65	224-225,2	—	—	66,53	8,10	3,72	66,82	8,28	3,71	195-196

1	2	3	4
XXI	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	$\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
XXII	.	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
XXIII	.	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
XXIV	.	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
XXV	.	$\text{CH}_2-\text{CH}_2$	
XXVI	.	$\text{CH}_2-\text{CH}_2$	
XXVII	.	$\text{CH}_2-\text{CH}_2$	

Продолжение таблицы

5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
71	203—205/2	1,1045	1,5222	65,81	8,53	4,02	65,72	8,55	3,83	161—162
72	208—210/2	1,0973	1,5190	66,40	8,56	3,43	66,46	8,76	3,69	135—136
71	211—213/2	1,0816	1,5128	66,96	9,16	3,72	67,15	8,96	3,53	117—118
70	215—217/2	—	—	67,95	9,32	3,55	67,77	9,15	3,43	119—120
69	218—220/2	—	—	65,80	7,87	3,64	66,09	8,04	3,85	168—169
69	223—225,2	—	—	66,70	8,42	3,85	66,82	8,28	3,71	158—159
68	234—236,2	—	—	63,10	7,53	3,90	63,30	7,70	3,69	184—185

бензолом. К водному слою добавляют 15% соляную кислоту до кислой реакции, фильтруют и промывают осадок на фильтре водой. Выход 23,4—26,6 г (85,3—88,2%), т. пл. 104—105° (из бензола). Найдено %: С 62,69; Н 6,65.  $C_{14}H_{18}O_5$ . Вычислено %: С 62,61; Н 6,83.

*Хлорангидрид 4-(3,4-диметоксифенил)тетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (IX)*. Смесь 13,3 г (0,05 моля) кислоты VI, 11,9 г (0,1 моля) хлористого тионила в 100 мл абс. бензола кипятят 6 час. Отгоняют растворитель и избыток хлористого тионила, остаток перегоняют в вакууме. Выход 9,7 г (68,5%), т. кип. 180—182°/2 мм. Найдено %: Cl 12,71.  $C_{14}H_{17}ClO_4$ . Вычислено %: Cl 12,45.

*Аминоэфиры XI—XXVII*. К раствору 0,01 моля соответствующего хлорангидрида (IV—VI) в 80 мл абс. бензола прикапывают 0,014 моля аминок спирта X. Кипятят 6 час. и по охлаждении обрабатывают 10% соляной кислотой (рН 3). Отделив водный слой, нейтрализуют его 5% раствором едкого натра (рН 8) и выделившееся основание экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой, сушат над серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл.). ТСХ в системе бензол—ацетон (5:1),  $R_f$  варьирует в пределах 0,54—0,69. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1730 (C=O), 1200, 1180 (—C—O—C). Спектр ПМР



XIV,  $\delta$ , м. д.: 0,95 (—CH<sub>3</sub>) т, 2,55 (—N—CH<sub>2</sub>) м, 3,73 (CH<sub>3</sub>O) д, 4,00 (O—CH<sub>2</sub>) т, 6,71 (H ароматические) д, 1,72 (CH<sub>2</sub> алицикла) м.

1-(3,4-Դիմեթօքսիֆենիլ)-1-Ցիկլոպենտան-, -1-Ցիկլոհեքսան-  
 եվ 4-(3,4-Դիմեթօքսիֆենիլ)Տետրահիդրօպիրան-4-Կար-  
 օնոնաթօնիների Արինալէսթերներին Սինթեզը  
 եվ Կենսաբանական Այսիվոնթոնները

Գ. Հ. ԽՈՐԵՆՅԱՆ, Ժ. Ս. ԱՐՈՒՍՏԱՄՅԱՆ, Ն. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

1-(3,4-Դիմեթօքսիֆենիլ)-1-ցիկլոպենտան-, -1-ցիկլոհեքսան-և 4-(3,4-դիմեթօքսիֆենիլ)տետրահիդրօպիրան-4-կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդների և տեղակալված ամինասպիրտների փոխազդեցությամբ սինթեզված են համապատասխան ամինալէսթերները, որոնք ենթարկվել են ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության:

SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL PROPERTIES OF AMINOESTERS OF 1-(3,4-DIMETHOXYPHENYL)CYCLOPENTANE-1-, CYCLOHEXANE-1-, AND 4-(3,4-DIMETHOXYPHENYL)TETRAHYDROPYRAN-4-CARBOXYLIC ACIDS

G. H. KHORENIAN, Zh. S. ARUSTAMIAN, N. Ye. MARKOPIAN and E. A. MARKARIAN

Several aminoesters of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)cyclopentane-1-, cyclohexane-1-, and 4-(3,4-dimethoxyphenyl)tetrahydropyran-4-carboxylic

acids have been synthesized by the interaction of the corresponding acid chlorides with substituted aminoethanols and aminopropanols.

The anticonvulsive activity of the synthesized compounds has been investigated.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Е. А. Аракелян, Г. А. Хоренян, Арм. хим. ж., 25, 598 (1972).
2. А. Л. Минджоян, Г. Г. Татевосян, С. Г. Азбялян, ДАН Арм ССР, 27 (2), 93 (1958).
3. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, ХГС, 1973, 682.
4. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 29, 593 (1976).
5. Э. А. Маркарян, М. Т. Григорян, В. М. Назарян, Авт. свид. № 522175; Бюлл. изобр. № 27, 1976.
6. L. S. Goodman, J. E. Tomp, E. A. Swinyard, Am. J. Med., 1, 213 (1946).
7. E. A. Swinyard, W. C. Brown, L. S. Goodman, J. Pharm. Exper. Therap., 106, 319 (1952).
8. М. Я. Михельсон, Я. Р. Савинский, Фармакол. и токсикол. 18, 28 (1955).
9. Э. А. Маркарян, А. А. Агекян, Арм. хим. ж., 27, 688 (1974).

УДК 547.491.8.07(088.8)

2-ЦИАНАМИНО-4-МЕТОКСИ(МЕТИЛТИО)-6-АЛКИЛАМИНО-  
*симм*-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

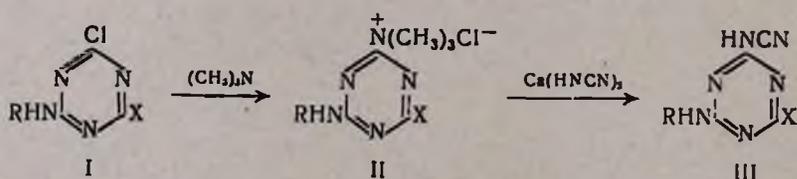
Поступило 9 XI 1978

Показано, что хлористые [триметил-4-метокси(метилтио)-6-алкиламино-*симм*-триазинил-2]аммонии гладко цианаминируются, в то время как соли, содержащие атом хлора или *бис*-четвертичные аммониевые группы, образуют оксидцианамино-*симм*-триазины.

Табл. 2, библ. ссылок 6.

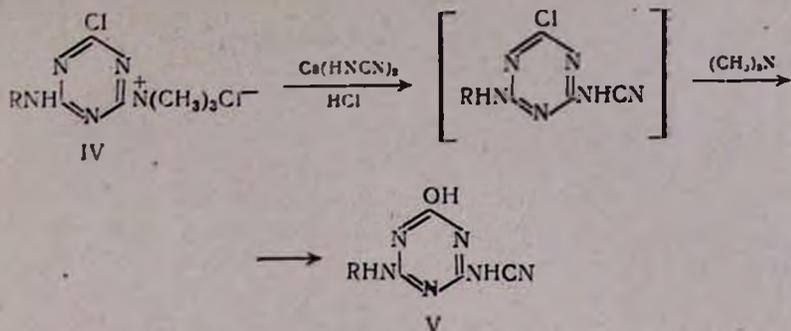
Ранее было показано, что при действии водных растворов солей цианамида на четвертичные аммониевые соли *симм*-триазинового ряда образуются цианамино-*симм*-триазины [1].

Представляло интерес вовлечение в сферу этой реакции *симм*-триазинов I, содержащих чувствительные к щелочным агентам заместители: хлор-, метокси- и метилгруппы, наличие которых в *симм*-триазиновых препаратах обеспечивает высокую и избирательную гербицидную активность [2—5]. Было утановлено, что I с триметиламином в апротонных растворителях образуют ожидаемые соли II. Метокси- и метилтиопроизводные II гладко реагируют с кальцийцианамидом с образованием 2-метокси(метилтио)-4-алкиламино-6-цианамино-*симм*-триазинов III.

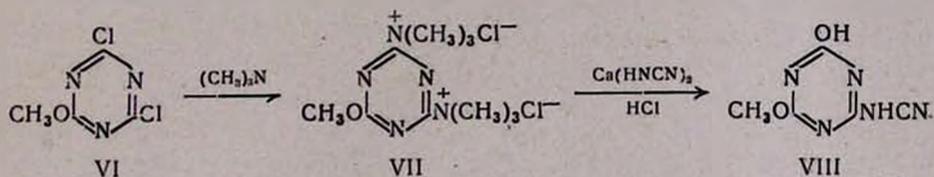


R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *прет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>

Сходно построенные хлорпроизводные (IV) после гидролиза реакционной смеси образуют 2-окси-4-алкиламино-*симм*-триазины (V).



Образование оксипроизводных было установлено и при цианметоксилировании IV [6]. В дальнейшем было установлено, что так же реагируют бис-четвертичные аммониевые соли. Так, 2-метокси-4,6-бис-хлористый триметиламмоний-симм-триазин (VII), легко получаемый действием триметиламина на 2-метокси-4,6-бис-хлор-симм-триазин (VI), в условиях реакции цианаминирования после гидролиза превращается в 2-окси-4-метокси-6-цианамино-симм-триазин (VIII).



### Экспериментальная часть

Хлористый триметил(4-хлор-6-алкиламино-симм-триазинил-2) аммоний (IV) получен по методу [6].

Хлористый триметил[4-метокси(метилтио)-6-алкиламино-симм-триазинил-2] аммоний (II). К раствору 0,1 моля I в 100 мл бензола при 0° прибавляют 0,11 моля триметиламина в 40 мл бензола и смесь оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают абс. эфиром и сушат в эксикаторе. Выходы и некоторые свойства II приведены в табл. 1.

2-Цианамино-4-метокси(метилтио)-6-алкиламино-симм-триазины (III). Смесь 37 г технического цианамиды кальция в 200 мл воды перемешивают при 25—30° 3 часа, затем отфильтровывают, к фильтрату при 0° добавляют 0,1 моля II в 40 мл воды, перемешивают 2—3 часа, оставляют при комнатной температуре на ночь. Затем добавляют 0,11 моля едкого кали, отсасывают и раствор подкисляют соляной кислотой до pH 4. Выходы и некоторые константы полученных III приведены в табл. 2. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2235 (N—C≡N), 1541, 1561 (C=N сопряж.), 3400 (NH).

Таблица 1

Хлористый триметил[4-метоксип(метилтно)-6-алкиламмоно-симм-триазирил-2]аммоний

R	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				N	Cl	S	N	Cl	S
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	94	160—162	28,53	14,28	—	28,28	14,69	—
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	90	153—155	27,03	13,28	—	26,76	13,53	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	93	144—145	27,00	13,13	11,76	26,56	13,47	12,14
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	94	127—128	25,63	12,91	11,09	25,22	12,79	11,53
трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	86	121—122	25,17	12,16	—	25,40	12,88	—
трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	81	133—134	23,88	12,31	10,45	24,00	12,18	10,97

Таблица 2

2-Цианаммоно-4-метоксип(метилтно)-6-алкиламмоно-симм-триазирил

R	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	S	N	S
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	85	180—183	43,56	—	43,29	—
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	80	173—174	39,93	—	40,39	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	79	183—184	40,36	15,81	40,00	15,23
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	91	166—167	38,00	14,63	37,50	14,28
трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	95	96—98	37,32	—	37,83	—
трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	88	172—174	35,67	12,85	35,29	13,44

2-Окси-4-этиламино-6-цианаммоно-симм-триазин (V). К 18 мл водного раствора кислого цианаммода кальция, полученного гидролизом 3,7 г технического цианаммода кальция в 200 мл воды, при перемешивании и охлаждении льдом добавляют 2,6 г (0,01 моля) IV. Смесь перемешивают 3 часа, оставляют на ночь и подкисляют соляной кислотой до pH 4. Выход 0,52 г (31%), т. пл. выше 300°. Найдено %: N 47,85. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено %: N 48,19. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup> 3089 (OH), 2180 (-N-C≡N).

Хлористый 2-метокси-4,6-бис-симм-триазирилтриметиламмоний (VII). Смесь 6 г (0,033 моля) 2,4-дихлор-6-метоксип-симм-триазирина (VI), 4,7 г (0,08 моля) триметиламина в 20 мл бензола нагревают в закрытой ампуле на кипящей водяной бане 1 час, затем выпавший осадок отсасывают, промывают абс. эфиром и высушивают в эксикаторе над серной кислотой. Выход 6,7 г (70,5%), т. пл. 252—254° (с разлож.). Найдено %: Cl<sup>-</sup> 23,53; N 23,6. C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>OCl<sub>2</sub>. Вычислено %: Cl<sup>-</sup> 23,8; N 23,4.

2-Метокси-4-окси-6-цианаммоно-симм-триазирины (VIII). Смесь 7,4 г технического цианаммода кальция и 40 мл воды при перемешивании на-

гревают при 25—30° 3 часа, затем отсасывают и к фильтрату при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют 3 г (0,01 моля) хлористого 2-метокси-4,6-бис-сим-триазинилтриметиламмония. Смесь перемешивают 3 часа и еще 12 час. при комнатной температуре. К смеси добавляют 1,4 г едкого кали в 10 мл воды, перемешивают 2 часа, отсасывают и фильтрат подкисляют соляной кислотой. Выпавший осадок отсасывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 1 г (59,8%), т. пл. выше 300°. Найдено %: N 41,5. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено %: N 41,91. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2220 (-N-C≡N), 3348 (OH).

2-ՅԻԱՆԱՄԻՆԱ-4-ՄԵԹՕԶՍԻ(ՄԵԹԻԼԹԻՈ)-6-ԱԿԻԼԱՄԻՆԱ-  
ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ 4-մեթօքսի(մեթիլթիո)-6-ակիլամինա-սիմ-տրիազինիլ-2-ամոնիումքլորիդները հեշտությամբ ցիանամինվում են, առաջացնելով 2-ցիանամինա-4-մեթօքսի(մեթիլթիո)-6-ակիլամինա-սիմ-տրիազիններ: Քլոր-և դիքլորտրիազինի ածանցյալները նույն պայմաններում առաջացնում են օքսիցիանամինա-սիմ-տրիազիններ:

2-CYANAMINO-4-METHOXY(METHYLTHIO)-6-ALKYLAMINO-  
s-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, L. A. KHACHATRIAN and E. N. HAMBARTSUMIAN

It has been shown that 4-methoxy(methylthio)-6-alkylamino-s-triazinyl-2-trimethylammonium chlorides are readily cyanoaminated forming the title compounds. The corresponding chloro- and dichlorotriazine derivatives form hydroxycyanamino-s-triazines under the same conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., 32, № 7 (1979).
2. H. Gysin, E. Knusli, Advances in pest. cont. research. 3, 289, (1960).
3. Швейц, пат. 337019; РЖХим., 1960, 36079.
4. Яп. пат. 56617; С.А., 66, 1967, 21941.
5. Пат. США 3347657; С. А. 68, 1968, 105253.
6. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 24, 1011 (1971).

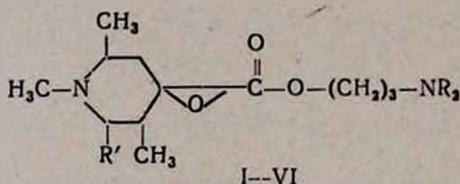
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.51+547.822.3

МАСС-СПЕКТРЫ АМИНОЭФИРОВ ГЛИЦИДНЫХ КИСЛОТ  
 ПИПЕРИДИНОВОГО РЯДА

Р. Т. ГРИГОРЯН, К. А. ТАТЕВОСЯН и Р. А. КУРОЯН  
 Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван  
 Поступило 23 V 1978

Ранее нами были изучены масс-спектры аминоэфиров глицидных кислот тетрагидропиранового и тетрагидротиопиранового рядов [1]. В настоящей работе исследованы соединения I—VI, полученные из соответствующих пиперидин-4-онов, способом, описанным в [2].

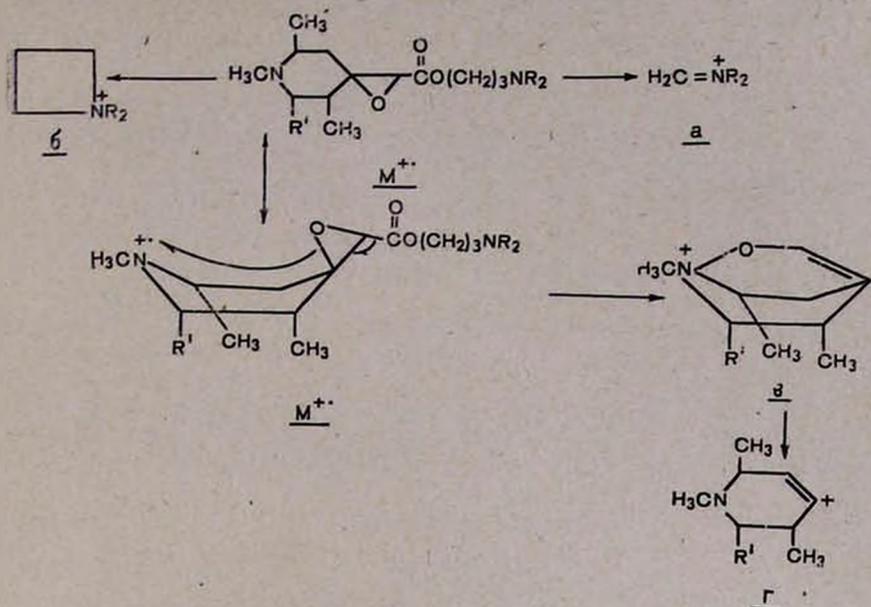


Соединения I—VI отличаются от соединений, изученных в [1], только гетероатомом, что позволяет определить его влияние на направление распада аминоэфиров шестичленных гетероциклических глицидных кислот под действием электронного удара.

Схему распада соединений с образованием фрагментов, являющихся общими и имеющих диагностическое значение для I—VI, можно представить в следующем виде (см. схему на стр. 497).

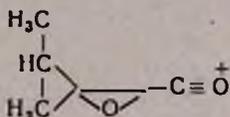
Как видно, в отличие от [1] в масс-спектрах I—VI наблюдаются достаточно интенсивные фрагменты, содержащие как аминую ( $NR_2$ ), так и гетероциклическую группировки. Доминирующим при этом является локализация заряда на N-атоме гетероцикла с образованием иона  $v$ , имеющего максимальное значение в спектрах I—V.

Конкурирующее направление распада с локализацией заряда на азоте, не входящем в гетероцикл, в рассмотренных случаях вытеснено на второй план. Такое резкое изменение в спектрах I—VI по сравнению со спектрами, приведенными в [1], безусловно, вызвано природой гетероатома.



Существование иона *в* указывает на ваннообразное строение пи- перидинового кольца в нонизированных молекулах I—VI.

Во всех масс-спектрах прослеживается ион с  $m/e$  111 (*д*), следова- тельно, он не содержит группу  $NR_2$  и, судя по массовому числу, вклю- чает в себя эфирный карбонил и эпоксидную группировку с частью ге- тероциклического кольца. По всей вероятности, ион *д* имеет состав  $C_8H_7O_2$  с возможной структурой



Общим для всех соединений является также пик иона  $M^+-15$ , имеющий незначительную интенсивность (2—4% от максимального). Массовые числа и интенсивности вышеуказанных ионов приведены в таблице.

Таблица  
Массовые числа и интенсивности ионов в спектрах I—VI

Соеди- нение	$R'$	$R_2$	$M$	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	<i>д</i>
I	H	$(CH_3)_2$	224 (3)	58 (96)*	86 (26)	154 (100)	124 (40)	111 (42)
II	H	$(CH_2)_5$	324 (4)	98 (98)	126 (24)	154 (100)	124 (40)	111 (20)
III	H	$(CH_2)_2O(CH_2)_2$	326 (6)	100 (56)	128 (28)	154 (100)	124 (38)	111 (32)
IV	$CH_3$	$(CH_3)_2$	298 (2)	58 (92)	86 (25)	168 (100)	138 (20)	111 (28)
V	$CH_3$	$(C_2H_5)_2$	326 (4)	86 (88)	114 (20)	168 (100)	138 (14)	111 (44)
VI	$CH_3$	$(CH_2)_2O(CH_2)_2$	340 (4)	100 (72)	128 (16)	168 (100)	138 (13)	111 (22)

\* За массовым числом в скобках приведена относительная интенсивность иона

Таким образом, переход от O- или S-содержащих гетероциклов к N-CH<sub>3</sub> содержащему гетероциклу приводит к резкому изменению фрагментации аминоэфиров соответствующих глицидных кислот.

Следует отметить, что указанные особенности фрагментации можно использовать для идентификации аналогичных соединений методом масс-спектрометрии.

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца при температуре на 10—15° ниже их температур кипения и при энергии ионизирующих электронов 40—45 эв.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Т. Григорян, К. А. Татевосян, Р. А. Куроян, Арм. хим. ж., 30, 788 (1977).
2. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 26, 255 (1973).