

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏ ԵՎ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ  
ԿՈՄԻՏԵ ԱՊՆԱՆԻԿՆԵՐԻ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ԿՐԱՎՐԱԿԱՆ ԿՐԹՅՈՒՆ

Ս. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բազանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճեհիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մասնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ս. Ա. Տեր-Պանինյան (գլխ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Баданян (зам. глав. редактора),  
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),  
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,  
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,  
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.128+546.55

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА  
 ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ В ПРИСУТСТВИИ АМИННЫХ  
 КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 III 1980

На основании полученных кинетических результатов выведено общее уравнение для распада гидроперекисей (ГП) в системе  $H_2O + ROOH + A + Me^{2+}$ .

$$W_{\text{сумм}} = K_1 (A_0) (P_0) + K_2 (P_0)^2 + K_3 (Me^{2+})^n (A_0) (P_0).$$

Показано, что скорость реакции зависит от состава, строения и вида гидроперекисей, аминов и  $Me^{2+}$ .

Установлено, что в указанной реакционной системе превалирует каталитический распад ГП под действием аминных комплексов  $(A_0Me)^{2+}$ .

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 9.

Сравнивая различные значения констант комплексообразования [1—3] при бинарных взаимодействиях компонентов системы  $H_2O + ROOH + A + Me^{2+}$ , приходим к выводу, что должно превалировать образование комплекса  $(A_0Me)^{2+}$ .

Действительно, полученные нами кинетические данные подтверждают [4], что в вышеуказанной системе гидроперекиси жумола и трет-бутила (ГПК и ГПТБ) распадаются главным образом каталитически благодаря действию комплекса  $(A_0Me)^{n+}$ , хотя параллельно с этой реакцией протекают также две другие, причем скорость катализированной комплексом  $(A_0Me)^{n+}$  реакции в несколько раз больше, чем скорость реакций в отсутствие  $Me^{n+}$ .

Установлено, что при исходных равных концентрациях реагентов  $(A_0) = (P_0)$  скорость расхода ГП в присутствии аминспиртов и ионов металлов в водных растворах выражается следующим общим уравнением:

$$W_{\text{сумм}} = -\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = W_1^0 + W_2^0 + W_3^0 = K_1(A_0)(P_0) + K_2(P_0)^2 + K_3(\text{Me}^{2+})^n(A_0)(P_0) \quad (1)$$

где  $W_1^0$ —начальная скорость непосредственной реакции между ROOH и A;  $W_2^0$ —начальная скорость катализируемого аминспиртом распада димера гидроперекиси;  $W_3^0$ —начальная скорость катализируемого аминными комплексами металлов распада ГП;  $n$ —порядок реакции по иону металла, имеющего значение от 0 до 1.

При определенных условиях в зависимости от строения и состава амина, от отсутствия или присутствия  $\text{Me}^{2+}$ , а также от вида иона металла из выражения (1) получаются уравнения для частных случаев. Так, в отсутствие  $\text{Me}^{2+}$  скорость распада ГП в присутствии аминспиртов (кроме моноэтаноламина) выражается уравнением [6]

$$W_{\text{сумм}} = W_1^0 + W_2^0 = K_1(A_0)(P_0) + K_2(P_0)^2 \quad (2)$$

В случае аминов, не содержащих спиртовых групп (триэтиламин, морфолин и др.), скорость реакции выражается более простым уравнением [6]:

$$W_{\text{сумм}} = K_1(A_0)(P_0) \quad (3)$$

В присутствии же  $\text{Me}^{2+}$  это уравнение принимает вид [4]:

$$W_{\text{сумм}} = K_1(A_0)(P_0) + K_3(\text{Me}^{2+})^n(A_0)(P_0) \quad (4)$$

При избытке амина  $(A_0) \gg (P_0)$ , а также в случае только моноэтаноламина протекает одна катализируемая комплексом реакция [3, 4]:

$$W_{\text{сумм}} = K_3(\text{Me}^{2+})^n(A_0)(P_0) \quad (5)$$

Методом ПМР [5] установлено, что при высоких концентрациях амина преобладает комплекс типа  $[\text{ROOH} \cdots :N-]$  и поэтому в случае, когда  $(A_0) \gg (P_0)$  каталитического распада гидроперекиси не происходит, т. е.  $W_2 \rightarrow 0$ , что показали также наши кинетические данные [6]. Тогда из уравнения (1) получается:

$$W_{\text{сумм}} = W_1^0 + W_3^0 = K_{\text{некат}}(P_0) + K_{\text{кат}}(P_0) = (K_{\text{некат}} + K_{\text{кат}})(P_0) = K_{\text{эфф}}(P_0), \\ W_{\text{сумм}} = K_{\text{эфф}}(P_0) \quad (6)$$

где

$$K_{\text{некат}} = K_1(A_0) \text{ и } K_{\text{кат}} = K_3(\text{Me}^{2+})(A_0), \quad K_{\text{эфф}} = K_{\text{некат}} + K_{\text{кат}}$$

Из уравнения (6) получим:

$$K_{\text{эфф}} = \frac{W_{\text{сумм}}}{(P_0)} \quad (6a)$$

Таким образом, можно рассчитать величину константы скорости распада ГП под действием аминного комплекса металла, учитывая, что значение  $K_{некат}$  известно [6].

$$K_{кат} = K_{эфф} - K_{некат} \quad (7)$$

Надо отметить, что в отличие от реакций непосредственного распада димера гидроперекиси под действием аминспирта реакция каталитического распада ROOH под действием аминного комплекса  $(A\text{Me})^{2+}$  носит радикально-цепной характер, хотя цепи очень короткие [4, 6]. В некоторых случаях радикальный характер почти не замечается, как например, в случае распада ГПК и ГПТБ в присутствии комплекса  $(\text{MeMЭоА})^{2+}$  (рис. 1). Полученные нами экспериментальные данные показывают, что скорость распада ГПК в присутствии этого комплекса в несколько раз превышает скорость распада ГПТБ (табл., рис. 2).

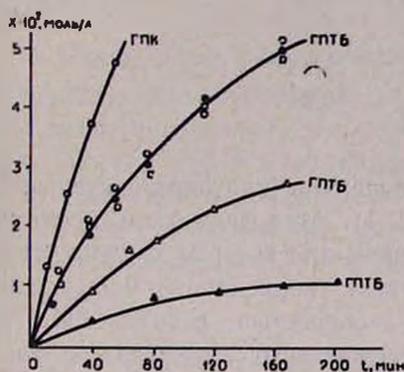


Рис. 1. Сравнительные расходы гидроперекисей в присутствии  $\text{Me}^{2+}$ ,  $[\text{ROOH}]_0 = [\text{A}]_0 = 0,05$  моль/л,  $[\text{Me}^{2+}]_0 = 10^{-3}$  моль/л,  $t = 80^\circ$ . о — в атмосфере  $\text{N}_2$ , □, ● — на воздухе, все в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$ , △ — в присутствии  $\text{Co}^{2+}$ , ▲ — в присутствии  $\text{Mn}^{2+}$ , а — ГПК + МЭоА +  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $t = 78^\circ$ , все на воздухе.

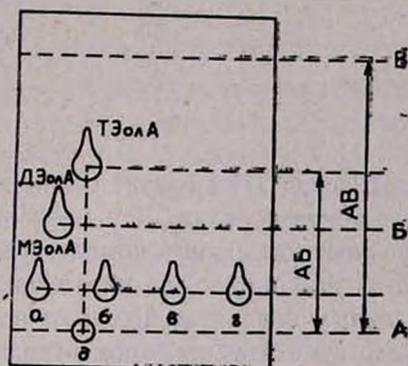


Рис. 2. Тонкослойная хроматография. а — МЭоА (чистый), б — МЭоА +  $\text{Cu}^{2+}$  (комплекс), в — ГПК + МЭоА +  $\text{Cu}^{2+}$  (до реакции при  $20^\circ$ ), г — продуктов реакции ГПК + МЭоА +  $\text{Cu}^{2+}$ , д — продуктов реакции ГПК + ТЭоА +  $\text{Cu}^{2+}$ .  $Rf = \frac{AB}{AB}$ ;  
 $Rf_{\text{ТЭоА}} = 0,58$ ,  $Rf_{\text{ДЭоА}} = 0,36$ ,  
 $Rf_{\text{МЭоА}} = 0,12$ .

Из сравнения температурных зависимостей констант скоростей распада ГП нетрудно заметить, что механизм каталитического распада очень мало зависит от вида гидроперекиси, т. к. энергии активации почти одинаковы.

$$K_{\text{ГПК}} = 8,31 \cdot 10^{27} \exp(-31000/RT) \text{ мин}^{-1}$$

и

$$K_{\text{ГПТБ}} = 1,62 \cdot 10^{27} \cdot \exp(-31500/RT) \text{ мин}^{-1}$$

(8)

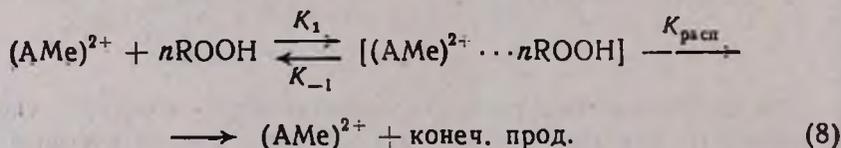
Тот факт, что моноэтанолламин (а также другие амины) с ионами металлов является катализатором для распада ROOH в водных растворах, подтвержден кинетическим путем и методом ТСХ. При распаде ГП аминоспирт как реагент не расходуется и после полного распада ROOH амин остается количественно и качественно неизменным (рис. 2). Отметим, что в отсутствие аминов, т. е. в присутствии только ионов металлов, распада гидроперекиси в водной среде не происходит [7].

*Таблица*  
Температурная зависимость константы скоростей распада ГПК и ГПБ;  
[ГП]<sub>0</sub> = [МЭолА]<sub>0</sub> = 0,05 моль/л,  
[Cu<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 10<sup>-3</sup> моль/л

| <i>t</i> , °C | 10 <sup>2</sup> · <i>K</i> <sub>ГПК</sub> ,<br>мин <sup>-1</sup> | 10 <sup>2</sup> · <i>K</i> <sub>ГПБ</sub> ,<br>мин <sup>-1</sup> |
|---------------|--|--|
| 60            | 0,35   | 0,06   |
| 65            | 0,80   | 0,12   |
| 70            | 1,34   | 0,23   |
| 75            | 2,73   | 0,54   |

Расход ГП в случае купри-иона больше, чем в случаях двухвалентных ионов кобальта или марганца (рис. 1). Этот факт нами объяснен прочностью аминных комплексов, критерием для которых служил окислительный потенциал металлов; существует корреляция между нормальным окислительным потенциалом и скоростью распада ГП [7]. Надо отметить, что, кроме указанного, существуют также другие факторы, влияющие на устойчивость комплексов ионов металлов с неаминными лигандами. Заряд и размер иона (корреляция между lg *K* и Me<sup>n+</sup>), природа или основность лиганда (корреляция между lg *K* и РК) и др. [8].

Кинетические закономерности гомогенного каталитического распада ГПК и ГПБ в водных средах нами объяснены [9] образованием промежуточного кинетически активного комплекса [ROOH...((AМе)<sup>2+</sup>], распад которого приводит к образованию конечных продуктов.



Показано, что способность к образованию таких комплексов в водных растворах проявляют все амины и аминоспирты.

Экспериментальные данные каталитического распада гидроперекисей под действием комплексов (AМе)<sup>2+</sup> удовлетворяют выведенному нами кинетическому уравнению типа Михаэлиса-Ментен, преобразован-

ная форма которого использована для расчетов констант распада ( $K_{расп}$ ) и образования ( $K$ ) активного комплекса путем составления графической зависимости в координатах  $1/W - 1/[ROOH]$ :

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{K_{расп} \cdot K \cdot [ROOH] \cdot [Me^{2+}]} + \frac{1}{K_{расп} \cdot [Me^{2+}]} \quad (9)$$

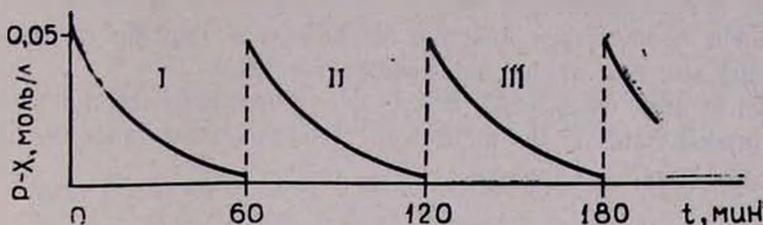


Рис. 3. Иллюстрация непрерывного каталитического распада ROOH под действием  $(AMe)^{2+}$  при  $60^\circ$ ,  $[ROOH]_0 = 0,05$  моль/л,  $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-3}$  моль/л.

Полученные кинетические данные привели нас к следующему заключению. Амнинные комплексы металлов  $(AMe)^{2+}$ , особенно комплексы моноэтаноламина с  $Cu^{2+}$  или  $Co^{2+}$ , в водных растворах ведут себя как простые аналоги каталитических ферментов для распада ГПК и ГПТБ. Эти комплексные катализаторы являются безрасходными и, как модельные ферменты, вызывают непрерывный распад гидроперекисей при их непрерывном добавлении в реакцию систему (рис. 3).

**ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԱՄԻՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ  
ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ  
ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ**

Մեր կողմից ստացված կինետիկական տվյալների հիման վրա գործ է բերված ընդհանուր հավասարում  $H_2O + ROOH + A + Me^{n+}$  համակարգում հիդրոպերօքսիդների քայքայման վերաբերյալ՝

$$W_{գործ} = W_1 + W_2 + W_3 = K_1(A_0)(P_0) + K_2(P_0)^2 + K_3(Me^{n+})^m(A_0)(P_0)$$

Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արագությունը կախված է հիդրոպերօքսիդների, ամինների և մետաղ-իոնների բաղադրությունից, կառուցվածքից և տեսակից:

Հաստատված է, որ նշված ռեակցիոն համակարգում գերակշռում է հիդրոպերօքսիդների կատալիտիկ քայքայումը ամինային կոմպլեքսների  $(AMe)^{n+}$  ազդեցությամբ: Հիդրոպերօքսիդների այդպիսի քայքայումը ենթարկվում է ֆերմենտացիոն կատալիզի օրինաչափությունների:

# KINETICS OF HYDROPEROXIDE DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTIONS AND IN THE PRESENCE OF AMINE COMPLEXES

S. K. GRIGORIAN

A general kinetic equation has been derived concerning the decomposition of hydroperoxides.

It has been shown that the reaction rate depends on the composition and structure of the amine-metal complexes.

It has been established that the hydroperoxide catalytic decomposition predominates in the mentioned reaction system under the influence of  $(\text{Ame})^{n+}$  amine complexes.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. А. Маркарян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, *ЖФХ*, 51, 2385 (1977).
2. Ш. А. Маркарян, С. К. Григорян, М. А. Бабали, Л. Е. Тер-Минасян, Н. М. Бейлерян, *Уч. зап. ЕГУ*, 1, 70 (1979).
3. С. К. Григорян, Ш. А. Маркарян, Н. М. Бейлерян, *Арм. хим. ж.*, 32, 516 (1979).
4. С. К. Григорян, *Арм. хим. ж.*, 29, 663 (1976); С. К. Григорян, *Арм. хим. ж.*, 31, 357 (1978); С. К. Григорян, *Арм. хим. ж.*, 32, 87 (1979).
5. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, *Нефтехим.*, 11, 926 (1971); О. П. Яблонский, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, *Усп. хим.*, 41, 1260 (1972).
6. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, *Успехи химии перекисных соединений в аутоокисления*, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 171.
7. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, *Арм. хим. ж.*, 30, 634 (1977).
8. *Неорганическая биохимия*, под ред. Г. Эвггорна, Изд. «Мир», М., 1978, т. 1, стр. 93.
9. С. К. Григорян, *Арм. хим. ж.*, 32, 763 (1979).

О КИНЕТИКЕ СОРБЦИИ ТИОСУЛЬФАТНОГО КОМПЛЕКСА  
 СЕРЕБРА НА АНИОНИТЕ АМ-2Б

А. Е. АГАДЖАНЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН, Р. В. АРУТЮНЯН  
 и Г. Г. БАБАЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван  
 Ереванский государственный университет

Поступило 13 V 1980

Изучена кинетика сорбции тиосульфатного комплекса серебра на анионите АМ-2Б в зависимости от кислотности и температуры раствора, формы нахождения и крупности смолы, а также от интенсивности перемешивания.

Установлено, что скорость реакции обмена лимитируется диффузией ионов внутри зерна ионита. Рассчитаны коэффициенты диффузии и определено значение энергии активации.

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 11.

Изучение влияния различных факторов на кинетику сорбции помогает выбрать оптимальные параметры процесса и оценить возможность увеличения эффективности сорбции. Исследованию сорбции тиосульфатного комплекса серебра на анионитах посвящено ограниченное число работ [1—4], но в них мало внимания уделено механизму этого процесса.

В данной работе изучены кинетические закономерности сорбции тиосульфатного комплекса серебра на анионите АМ-2Б, имеющем пористую структуру и содержащем в основном слабоосновные функциональные группы типа  $N(CH_3)_2$  и сильноосновные типа  $N(CH_3)_3$ .

В качестве характеристик скорости процесса сорбции методом ограниченного объема были получены кинетические кривые  $F=f(t)$ . Степень превращения  $F$  вычислялась как отношение продиффундировавшего за время  $t$  вещества в шарообразную частицу ( $Q_t$ ) к равновесному количеству поглощенного вещества ( $Q_\infty$ ). Концентрация серебра в исходном тиосульфатном растворе при 25° во всех циклах при рН 6,0—6,5 составляла 2 ммоль/л. Статистическая обменная емкость (СОЕ) определялась путем контакта навески смолы (1 г, в пересчете на сухой вес) с одинаковым средним размером зерен в набувшем состоянии с 1000 мл раствора тиосульфатного комплекса серебра до установления равновесия. Отбор проб раствора производился через 5, 10, 20, 30, 60 мин, а затем через каждый час. Общий объем отобранных за время

опыта проб не превышал 2,5% от начального объема раствора. Количество серебра, сорбированного анионитом, рассчитывали по разности между исходным и оставшимся его содержанием в растворе к моменту отбора проб. Определение серебра в растворе проводилось с помощью атомно-абсорбционного анализатора «Спектр-1».

В начале работы было изучено влияние гидродинамического режима на скорость сорбции. Исследования показали, что скорость перемешивания жидкости при турбулентном режиме ( $Re=4800$ ,  $n=1,5$  об/с) практически не влияет на скорость сорбции и время достижения степени превращения  $F=0,5$  составляет 60—90 мин. Последующие опыты проводились при  $Re>4800$  (скорость вращения мешалки  $n=6,5$  об/с). Данные, полученные при сорбции серебра на анионите АМ-2Б из раствора с исходной концентрацией серебра от 1 до 25 ммоль/л, хорошо укладываются на одну кривую в координатах  $F-t$ . Это указывает на внутридиффузионный характер кинетического механизма, что позволило рассчитать эффективный коэффициент внутренней диффузии  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  с помощью уравнения для шарообразных частиц [5]

$$\bar{D}_i = \frac{B_i \cdot r^2}{\pi^2 \cdot t} \quad (1)$$

где  $\bar{D}_i$  — коэффициент диффузии,  $см^2/с$ ;  $r$  — радиус зерна,  $см$ ;  $t$  — продолжительность контакта сорбента с раствором,  $с$ ;  $B_i$  — безразмерная величина, зависящая от доли сорбированного вещества в момент времени  $t$ .

Величины  $B_i$  рассчитывали по уточненным таблицам зависимости  $B_i$  от  $F$ , приведенной в работе [6].

Коэффициент диффузии при различной интенсивности перемешивания раствора с ионитом имеет близкие значения и лежит в пределах  $3,0 \cdot 10^{-8} \div 6,9 \cdot 10^{-8}$   $см^2/с$ .

Было изучено также влияние физико-химических свойств ионита и раствора на скорость сорбции. Зависимость скорости сорбции тиосульфатного комплекса серебра от крупности зерен ионита исследовалась на трех образцах анионита АМ-2Б, имеющих средний диаметр частиц в набухшем состоянии 0,8; 1,3 и 1,8 мм (рис. 1, а). В случае наиболее мелкой фракции ионита процесс значительно ускоряется. Коэффициенты внутренней диффузии сохраняют относительно близкие значения для всех трех групп частиц.

Для выяснения механизма процесса построены графики зависимости  $B_i$  от  $t$ . Как видно из рис. 2,  $B_i = f(t)$  имеет линейный характер. Это позволяет предположить, что процесс в данном случае лимитируется диффузией ионов внутри анионита.

Изучена также кинетика сорбции тиосульфатного комплекса серебра в зависимости от формы смолы (рис. 1, б).

Как известно, при малой концентрации извлекаемого металла средство  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  к данной смоле может оказаться недостаточным, чтобы вытеснить все противоионы смол. При этих условиях обменная

емкость зависит от природы противоионов. Кроме того, при изменении противоиона смолы заметно изменяется степень диссоциации ее ионогенных групп. Как показали опыты [7], степень диссоциации ионогенных групп слабоосновных анионитов увеличивается при переходе от  $\text{OH}^-$ -формы к  $\text{CO}_3^{2-}$  и особенно к  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ -формам. Поэтому емкость смолы по серебру в  $\text{Cl}^-$ -форме равна 102 мг/г, а в  $\text{OH}^-$ -форме — 42,5 мг/г.

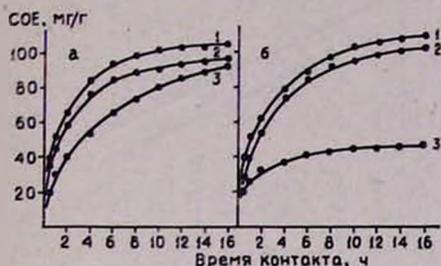


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  на анионите АМ-2Б в зависимости от размеров ( $d$ ) частиц анионита (а) и формы нахождения смолы (б). а. 1 —  $d=0,8$  мм; 2 —  $d=1,3$  мм; 3 —  $d=1,8$  мм; б. 1 —  $\text{Cl}^-$ -форма; 2 —  $\text{SO}_4^{2-}$ -форма; 3 —  $\text{OH}^-$ -форма.

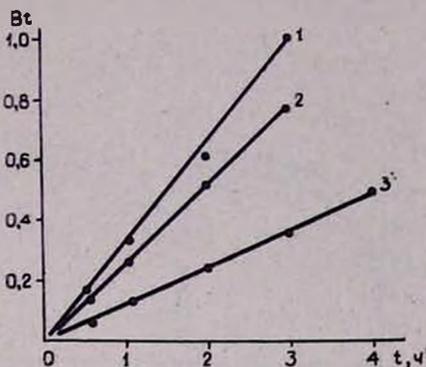
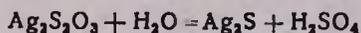
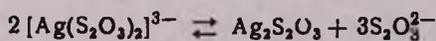


Рис. 2. Зависимость  $Bt$  от  $t$  при сорбции  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  на анионите АМ-2Б с различными размерами ( $d$ ) зерен смолы (мм): 1 — 0,8, 2 — 1,3; 3 — 1,8.

Исследования показали, что скорость сорбции тиосульфатного комплекса серебра зависит также от рН раствора (рис. 3, а). Как видно из рисунка, при понижении рН от 10,8 до 3,0 уменьшается время установления сорбционного равновесия и увеличивается емкость смолы по серебру, что объясняется увеличением степени диссоциации ионогенных групп [8]. Следует отметить, что при изменении рН от 6,5 до 3, несмотря на то, что комплекс в растворе не разлагается, на смоле наблюдаются вторичные процессы вследствие образования сульфида серебра [9].



Таким образом, во избежание вторичных процессов необходимо сорбцию осуществлять при кислотности раствора  $5 < \text{pH} < 10$ . Поскольку кинетика анионного обмена имеет диффузионный характер, то всякое изменение условий эксперимента в сторону увеличения или уменьшения коэффициента диффузии должно привести соответственно к изменению скорости сорбции. В связи с этим изучалось влияние температуры на

анионообмен между тиосульфатными комплексами серебра и анионита АМ-2В в  $\text{Cl}^-$ -форме с крупностью зерен 0,8 мм при температурах раствора 25; 37,5 и 50°. Экспериментальные данные по влиянию температуры на кинетику обмена тиосульфатного комплекса серебра на анионите АМ-2В приведены на рис. 3 (б). С ростом температуры коэффициент диффузии увеличивается, что способствует увеличению скорости обмена. За 14 ч контакта емкость анионита составляет 11 (25°), 11,4 (37,5°), 12 вес. % (50°).

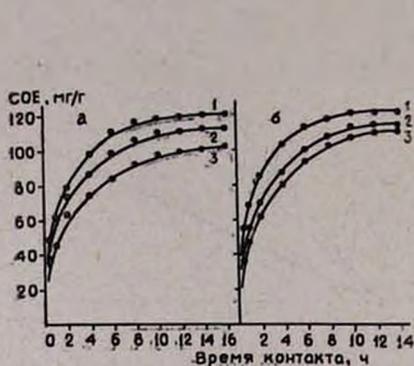


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  в зависимости от pH раствора (а): 1—3; 2—6,5; 3—10,8 и температуры (б): 1—50; 2—37,5; 3—25°.

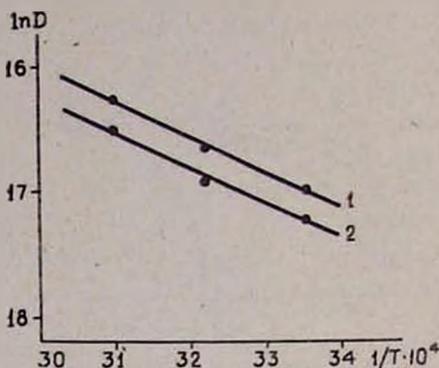


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициентов диффузии ( $\ln \bar{D}$ ) от температуры. 1— $t=30$  мин, 2— $t=90$  мин.

Необходимо отметить, что если при температуре раствора 37,5° на смоле не наблюдалось побочных явлений, то при 50° имело место почернение зерен ионита. Изменение коэффициентов диффузии носит несколько иной характер. В первые 60 мин, когда происходит интенсивная сорбция  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  в поверхностных слоях смолы,  $\bar{D}$  возрастает. С проникновением ионов в глубь зерен  $\bar{D}$  снижается и спустя 120 мин от начала процесса становится величиной постоянной.

На основании полученных экспериментальных данных была рассчитана энергия активации изучаемого процесса. Расчет проводился по формуле (2), применяемой для пористых тел [10, 11]:

$$\bar{D} = K e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

Логарифмируя это выражение, получаем

$$\ln \bar{D} = \ln K - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Так как  $\ln K$  — величина постоянная, то

$$\ln \bar{D} = -\frac{E}{RT} \quad (4)$$

В таблице приведены данные за время контакта 30 и 90 мин, на основании которых построена зависимость  $\ln \bar{D} - \frac{1}{T}$  (рис. 4). По тангенсу угла наклона рассчитана энергия активации, равная  $\sim 23430$  Дж/моль. Сравнительно небольшая энергия активации подтверждает диффузионный характер кинетики изучаемого процесса.

Таблица

Влияние температуры на коэффициенты диффузии  $\bar{D}$

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{мин}$ | $F = \frac{Q_t}{Q_\infty}$ | $B_t$ | $\bar{D} \cdot 10^{-8}, \text{см}^2/\text{с}$ | $\ln \bar{D}$ | $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ |
|---------------------|--------------------|----------------------------|-------|---|---------------|--------------------------|
| 25                  | 30                 | 0,3318                     | 0,116 | 4,18  | 16,993        | 33,55                    |
|                     | 90                 | 0,49                       | 0,287 | 3,26  | 17,24         |                          |
| 37,5                | 30                 | 0,3893                     | 0,163 | 5,877   | 16,65         | 32,2                     |
|                     | 90                 | 0,553                      | 0,39  | 4,44  | 16,93         |                          |
| 50                  | 30                 | 0,458                      | 0,24  | 8,65  | 16,26         | 30,96                    |
|                     | 90                 | 0,65                       | 0,594 | 6,76  | 16,51         |                          |

**AM-25 ԱՆԻՈՆԻՏԻ ՀԵՏ ԱՐՄԱԹԵՆ ԹԻՈՍՈՒԼՖԱՏԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՍՈՐՔՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ**

Ա. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ր. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և  
Զ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է AM-25 անիոնիտի հետ արծաթի թիոսուլֆատային կոմպլեքսի սորքցիայի կինետիկան կախված լուծույթի թթվայնությունից և ջերմաստիճանից, խեժի, ձևից և մեծությունից, ինչպես նաև լուծույթի խառման արագությունից: Պարզված է, որ իոնափոխանակային առաջնությունը պայմանավորված է խեժում ընթացող իոնների դիֆուզիայով: Հաշված են դիֆուզիայի հաստատունները, որոշված է ակտիվացման էներգիայի արժեքը:

**THE SORPTION KINETICS OF THE SILVER THIOSULPHATE COMPLEX ON THE AM-25 ANIONITE**

A. E. AGAJANIAN, K. A. TER-ARAKELIAN, R. V. AROUTYUNIAN  
and G. G. BABAYAN

The sorption kinetics of the silver thiosulphate complex on the AM-25 anionite depending on the solution acidity and temperature, the form and dimensions of the resin, and the stirring rate has been studied.

It has been found that the exchange reaction rate is conditioned by the diffusion of ions inside the resin.

The diffusion coefficients have been evaluated and the activation energy values determined.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Y. Marcus*, Acta chem. Scand., 11, 619 (1957).
2. *Л. С. Севастьянова*, Техника кино и телевидения, № 6, 59 (1962).
3. *А. Б. Даванков, В. М. Лауферер, Л. Б. Зубакова*, Теория и практика сорбционных процессов, Труды НИИ хроматографии ВГУ, Воронеж, вып. 2, 1968, стр. 121.
4. *А. Б. Даванков, В. М. Лауфер, Л. Б. Зубакова*, Ионообменные материалы и их применение, Изд. КазНИИНТИ, Алма-Ата, 1968, стр. 135.
5. Хроматографический метод разделения ионов, ИЛ, М., 1949, стр. 333.
6. *D. Reichenberg*, J. Amer. Chem. Soc., 75, 589 (1953).
7. Иониты в цветной металлургии, Изд. «Металлургия», М., 1975, стр. 86.
8. *Р. Гриссбах*, Теория и практика ионного обмена, ИЛ, М., 1963, стр. 343.
9. *Ю. Ю. Лурье, Е. С. Перемылова*, ЖПХ, 27, 1207 (1954).
10. *А. Н. Загородная, К. Б. Лебедев*, в сб. «Синтез и применение ионообменных материалов и сорбентов в цветной металлургии», Алма-Ата, 1970, стр. 101.
11. *С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйрика*, Теория абсолютных скоростей реакции, М., 1948, стр. 500.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.28

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ  
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$  ПРИ 20°C

Э. Б. ОГАНЕСЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, Ф. С. ШАХНАЗАРЯН,  
 А. Е. ГРИГОРЯН И С. А. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 V 1980

Методом изотермической растворимости при 20° изучены системы  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{·H}_2\text{O}$ . Состав равновесных твердых фаз установлен по методу остатков Шрейнемакенса и подтвержден кристаллооптическим и термографическим анализами.

Установлено, что в трехкомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  в равновесии с насыщенным раствором находятся  $\text{NaOH·H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{·12H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{·12H}_2\text{O}$ , а в четверной системе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$  — следующие твердые фазы:  $\text{NaOH·H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HSiO}_4\text{·5H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{·9H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{·12H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{·12H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{·9H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4\text{·12H}_2\text{O}$ .

Рис. 4, библиографические ссылки 6.

Известно, что в ряде моющих композиций составляющими компонентами являются ортофосфат натрия, динатрийортофосфат, метасиликат натрия и т. д. Трехкомпонентные системы  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , входящие в четырехкомпонентную  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , характеризуются областью кристаллизации двенадцативодного ортофосфата натрия. Поэтому изучение указанной четверной системы с целью выявления области образования новых твердых фаз, двойных соединений между силикатом натрия и ортофосфатов натрия представляет определенный интерес [1—3]. Две тройные системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ , входящие в данную четверную систему, изучены в [4, 5]. Сведений о растворимости солей в системах  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$  при 20° в литературе не имеется. Для установления границ существования пятиводного ортосиликата натрия нами вновь была исследована система  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  при 20°.

Экспериментальная часть

Системы  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$  изучали по методу изотермического растворения солей. Равновесие

в них контролировали по постоянству химического состава жидкой фазы, которое достигалось через 30–35 сут. Жидкую фазу и твердый остаток анализировали на содержание  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ . Содержание окислов кремния и фосфора определяли соответственно солянокислым и цитратным методами, а окись натрия—методом пламенной фотометрии. Данные, полученные при исследовании систем, сведены в рис. 1–4. Диаграмма (рис. 1) показывает, что изотерма растворимости трехкомпонентной системы  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  состоит из трех ветвей, две из которых соответствуют кристаллизации  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а третья, наиболее протяженная,—взаимодействию компонентов с образованием двенадцативодного ортофосфата натрия. Состав равновесных твердых фаз установлен по методу Шрейнемакера и подтвержден данными химического, термографического и кристаллооптического анализов. Показатели преломления полученных твердых фаз совпадают с данными, приведенными в литературе, и соответственно равны  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   $n_{\text{ср}} = 1,436$ ,  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   $n_{\text{ср}} = 1,449$ ,  $\text{NaOH}$   $n_{\text{ср}} = 1,453$  (6).

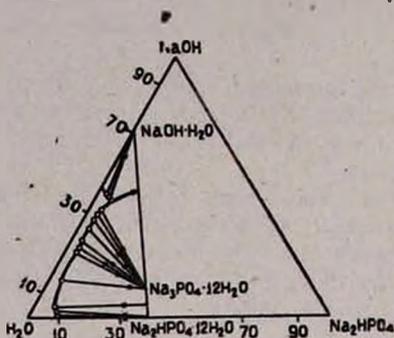


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ .

Для графического представления результатов исследования по растворимости четверной системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{NaOH}$ — $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  пользовались методами ортогональной и центральной проекций, а для определения границ полей кристаллизации отдельных солей применяли метод инвариантных точек боковых тройных систем четверной системы. Состав твердых фаз определяли по методу Шрейнемакера и контролировали кристаллооптически.

На диаграмме растворимости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{NaOH}$ — $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2) выделены 6 областей кристаллизации следующих солей: I.  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; II.  $\text{Na}_2\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , III.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , IV.  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , V.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , VI.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Как видно из рис., помимо областей кристаллизации исходных компонентов, в системе выявляются и области кристаллизации пятиводного ортосиликата натрия, двенадцативодного ортофосфата натрия и совместного осаждения метасиликата натрия с ортофосфатом натрия. Как и в тройных системах  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ , в четверной системе кристаллизуется  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . На треугольной диаграмме (в пересчете на сухое вещество) поле ортофосфата натрия занимает преобладающую

часть, оттесняя поля остальных кристаллогидратов натрия к сторонам треугольника. Система характеризуется областью совместного осаждения метасиликата с ортофосфатом натрия. Дериватограмма осадка из указанной области кристаллизации имеет эндотермические эффекты при 70, 120, 150, 340, 900°. Первый эффект при 70° связан с плавлением кристаллогидратов ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), эффекты при 120, 150, 340°—с потерей кристаллизационной воды, начинающейся при 120° и протекающей наиболее интенсивно при 150°. При 900° происходит плавление обезвоженного вещества (рис. 3). Для этих образцов установлена двухфазность с характерным переменным составом. На микрофотографии осадка из указанной области кристаллизации имеется два хорошо образованных кристалла: удлиненные призматические (50—1000 мк) и изометричные (50—150 мк). Для уточнения состава равновесных твердых фаз и определения, является ли раствор насыщенным двумя или тремя солями, была рассмотрена центральная проекция совместно с вертикальной водной проекцией (рис. 2). На ортогональной проекции (рис. 4), на которой нанесены данные состава жидкой фазы в масс. %, основную часть диаграммы также занимает область кристаллизации двенадцативодного ортофосфата натрия.

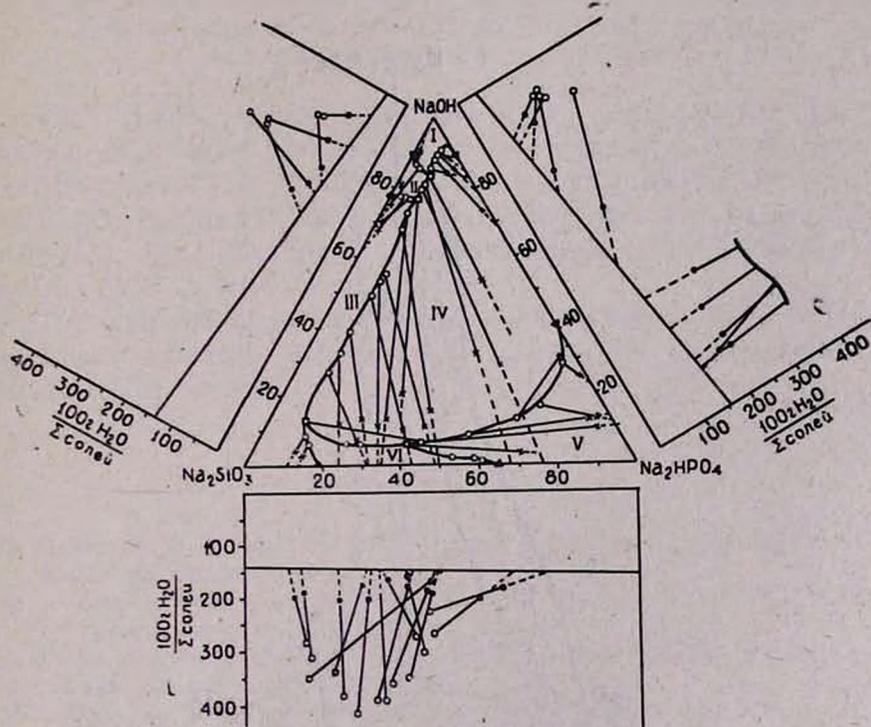


Рис. 2. Центральная проекция диаграммы растворимости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ .

Таким образом, полученные результаты показали образование в изучаемой системе следующих кристаллогидратов:  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot$

$\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , и область совместного осаждения  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Однако образования новых, двойных соединений в исследованной системе не происходит.

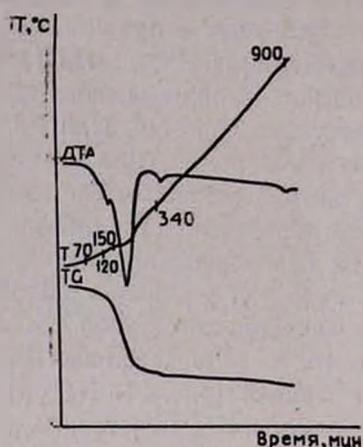


Рис. 3. Дериватограмма осадка из области кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

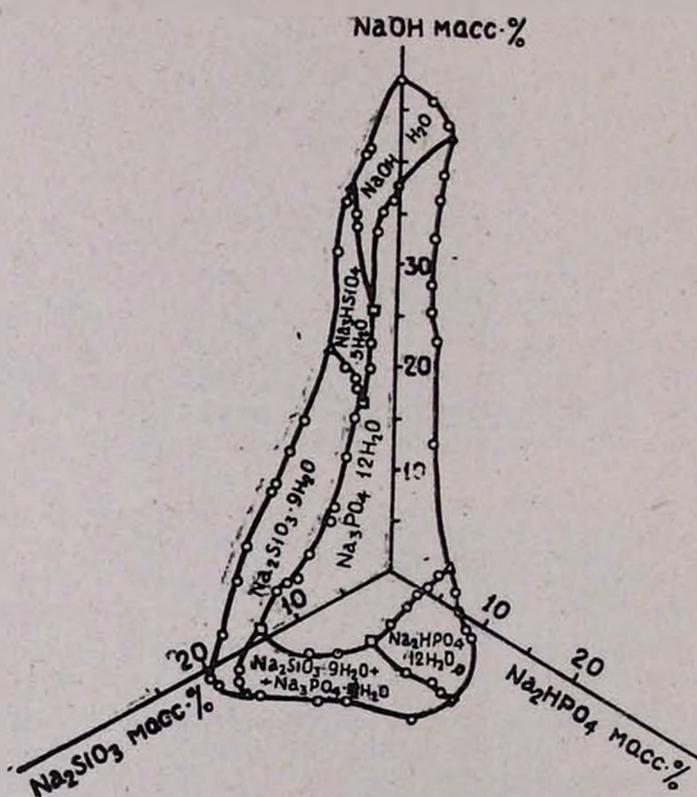


Рис. 4. Ортогональная проекция диаграммы растворимости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$  ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ  
ԼՈՒԾԵԼԻՌՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 20°-ՈՒՄ

Է. Բ. ՉՈՎԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ. Գ. ԳԱԼՍՅԱՆ, Ֆ. Ս. ՇԱԽՆԱԶԱՐԻԱՆ,  
Ա. Ե. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Իզոթերմիկ լուծելիության մեթոդով ուսումնասիրվել են  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  և  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$  համակարգերը՝ Պարզվել է, որ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  համակարգում առաջանում է  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , իսկ  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$  համակարգում՝ հետևյալ հիդրատները  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ :

Պինդ ֆազերի բաղադրությունը որոշվել են Շրեյնեմակերսի մեթոդով և հաստատվել թերմոգրաֆիկ, բյուրեղաօպտիկական մեթոդներով:

SOLUBILITY OF THE SYSTEM  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—N}_2\text{O}$   
AT 20°C

E. B. OVANESSIAN, V. D. GALSTIAN, F. S. SHAKHNAZARIAN,  
A. E. GRIGORIAN and S. A. GRIGORIAN

The systems  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$  have been studied by an isothermic solubility method. It has been found that in the case of the former system  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , while in the latter one  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  have been formed.

The compositions of the solid phases have been determined by the Shranemakers method and have been affirmed by thermographic and crystallographic methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Փ. Ի. Նեвоլին, Վ. Գ. Բարիլնիկ, Կ. Գ. Կուլիսեյա, Ա. Ի. Տեմենովա, Изобретения, Промышленные образцы, товарные знаки, № 7, 79, (1967).
2. Փ. Ի. Նեвоլին, Химия и технология синтетических моющих средств, Изд. «Пищевая промышленность», М., 1971, стр. 226.
3. Ա. Շվարц, Դժ. Քերրի, Դժ. Բերչ, Поверхностно-активные вещества и моющие средства, ИЛ, М., 1960, стр. 216.
4. Մ. Գ. Մանվելյան, Վ. Դ. Գալստյան, Յ. Բ. Օգանեսյան, Յ. Ա. Տայմյան, Арм. хим. ж., 26, 510, (1973).
5. Շ. Լ. Վեյքեր, Ե. Կուե, J. Phys. Coll. Chem., 54, 299 (1950).
6. Ա. Ի. Վինչելլ, Գ. Ի. Վինչելլ, Оптические свойства искусственных минералов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 252, 343.

СУЛЬФАТ НИКЕЛЯ В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТА В  
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИА. М. КАЛПАҚЯН, Л. А. МАРТИРОСЯН, А. С. ОГАНЕСЯН,  
Г. А. СОЛОЯН и А. К. ТАРОЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 6 VI 1980

Исследованы адсорбционные и газохроматографические свойства сульфата никеля с удельной поверхностью  $S=16 \text{ м}^2/\text{г}$ . Выявлено, что  $\text{NiSO}_4$  обладает промежуточной специфичностью к ароматическим углеводородам по сравнению с  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{BaSO}_4$ . Благодаря этим свойствам он проявляет большую селективность к алкил- и бромароматическим углеводородам и быстро разделяет смеси этих веществ.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Для газохроматографического разделения сложных смесей, состоящих из веществ с близкими физико-химическими свойствами, в последнее время применяют неорганические соли [1—4].

Преимуществом солей как адсорбентов в газовой хроматографии является их высокая термостойкость, селективность, а также возможность широкого изменения специфичности поверхности.

Ранее были изучены адсорбционные и газохроматографические свойства некоторых сульфатов [2, 3, 5] и хлоридов двухвалентных металлов [4, 6, 7]. Используя их селективность и различную специфичность по отношению к различным классам веществ, удалось на сульфате бария успешно разделить сложные смеси ароматических и ненасыщенных циклических углеводородов, полифенилов и ароматических углеводородов с конденсированными ядрами [2, 3], а на хлоридах никеля и кобальта—изомерных бром- и дибромтиофенов, тиофенальдегидов и ацетотиеинов [4].

В настоящей работе исследовались адсорбционные и газохроматографические свойства сульфата никеля, проявляющего промежуточную специфичность по сравнению с  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{BaSO}_4$ .

## Экспериментальная часть

Сульфат никеля обычно представляет собой кристаллогидрат  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Для получения безводного сульфата никеля  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  был

откачан в вакуумной установке с постепенным повышением температуры прогрева до 250—260° [8].

Удельная поверхность полученного образца NiSO<sub>4</sub>, измеренная методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции паров азота при температуре жидкого азота, составляла S=16 м<sup>2</sup>/г.

Газохроматографические исследования проводились на хроматографе «Цвет-3» с пламенно-ионизационным детектором. Хроматографическую колонку (l=1 м, d=5 мм) заполняли солью фракции 0,25—0,4 мм. Газ-носитель—азот (предварительно осушенный свежепрокаленным цеолитом) с объемной скоростью W<sub>N<sub>2</sub></sub>=50—60 мл/мин.

### Результаты и обсуждение

Для оценки вклада энергии межмолекулярного специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции поверхности NiSO<sub>4</sub> с ароматическими углеводородами газохроматографическим методом из зависимостей  $\ln V_R/T$  от  $1/T$  были определены начальные теплоты адсорбции нормальных и ароматических углеводородов, близкие к нулевым заполнениям поверхности в интервале 120—200° (через каждые 10°). Результаты измерений и расчетов для NiSO<sub>4</sub>, в сравнении с результатами, полученными нами ранее для BaCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> и BaSO<sub>4</sub>, приведены на рис. 1 и в таблице.

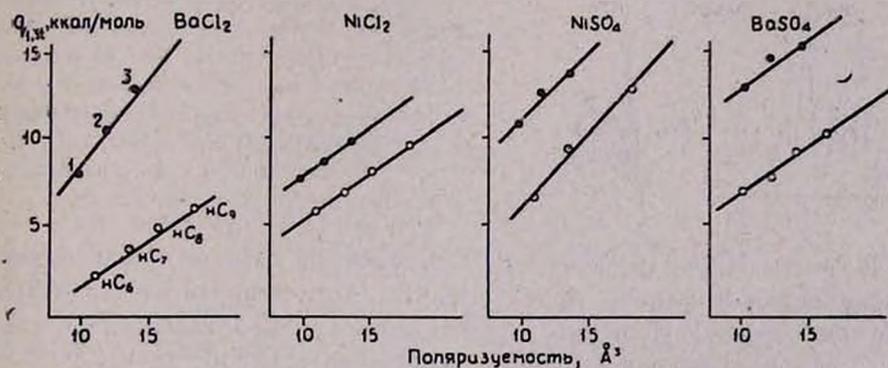


Рис. 1. Зависимости начальных теплот адсорбции  $q_{1, st}$  от величины общей поляризуемости их молекул.

Исходя из значений начальных теплот адсорбции бензола ( $q_{1, st, C_6H_6}$ ) и *n*-алкана ( $q_{1, st, n-алк.}$ ) с той же поляризуемостью, что и бензол (рис. 1), методом Барера [9] определены вклады специфического взаимодействия ( $\Delta q_{1, st, спец.}$ ) в общую энергию адсорбции на исследованных образцах ( $\Delta q_{1, st, спец.} = q_{1, st, C_6H_6} - q_{1, st, n-алк.}$ ).

Как видно из данных рис. 1 и таблицы, NiSO<sub>4</sub> проявляет среднюю специфичность поверхности между NiCl<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub> и BaCl<sub>2</sub>.

Известно, что специфичность поверхности адсорбента по отношению к ароматическим углеводородам определяется выходящими на поверхность концентрированными положительными зарядами [1].

Таблица

| Адсорбенты        | Температура термообработки, °С | $S_p$ , $\mu^2/g$ | $q_1$ , ат. бенз., кДж/моль | $q_1$ , ат. п-алк., кДж/моль | $\Delta q$ , кДж/моль |
|-------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------|
| BaSO <sub>4</sub> | 250                            | 2,3               | 55,176                      | 30,096                       | 25,08                 |
| BaCl <sub>2</sub> | 200                            | 0,5—1,0           | 33,858                      | 7,942                        | 25,916                |
| NiSO <sub>4</sub> | 300                            | 16                | 45,98                       | 28,588                       | 18,392                |
| NiCl <sub>2</sub> | 250                            | 12                | 29,678                      | 20,482                       | 9,196                 |

По всей вероятности, специфичности для BaSO<sub>4</sub> и BaCl<sub>2</sub> наибольшие вследствие большей концентрации поверхностных положительных ионов Ba<sup>2+</sup>. Все выходящие на поверхность грани этих солей содержат как сосредоточенные Ba<sup>2+</sup>, так и рассредоточенные SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>—для сульфата бария, и Cl<sup>-</sup> для хлоридов бария. Для NiCl<sub>2</sub> низкая специфичность объясняется тем, что здесь, кроме грани с выходящими на поверхность анионами Cl<sup>-</sup> и катионами Ni<sup>2+</sup>, развита основная грань только с Cl<sup>-</sup> анионами, в результате чего суммарная концентрация положительных зарядов на поверхности, следовательно и  $\Delta q_{\text{спец}}$ , получаются меньше.

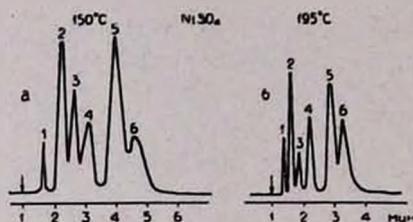


Рис. 2. Разделение смесей углеводородов на NiSO<sub>4</sub>, откачанном при 300°, скорость газа-носителя  $W = 45$  мл/мин,  $l = 2,0$  м,  $d = 3$  мм. а) 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — хлорбензол, 4 — этилбензол, 5 — хлортолуол. б) 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — бромбензол, 5 — о-бромтолуол, 6 — м-бромтолуол.

В случае NiSO<sub>4</sub> на поверхность адсорбента выходят грани, содержащие анионы и катионы, подобно BaSO<sub>4</sub> (элементарная ячейка NiSO<sub>4</sub> тоже ромбическая). Но размеры элементарных ячеек NiSO<sub>4</sub> и BaSO<sub>4</sub> разные: у сульфата никеля все три параметра больше [ $a = 11,88$ ;  $b = 12,1$ ;  $c = 6,8$ ], чем у сульфата бария ( $a = 7,13$ ,  $b = 8,85$ ,  $c = 5,4$ ) [11]. Видимо, это приводит к меньшей концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> на поверхности NiSO<sub>4</sub>, чем Ba<sup>2+</sup> на поверхности BaSO<sub>4</sub>, что и обуславливает меньший вклад специфичного взаимодействия поверхности сульфата никеля с ароматическими углеводородами, чем сульфата бария. Полученные специфичность сульфата никеля по отношению к ароматическим углеводородам и соотношение общего и специфического взаимодействий являются оптимальными для разделения смеси алкил- и бромароматических углеводородов.

Как видно из рис. 2, о-бромтолуол выходит из колонки раньше, чем м-бромтолуол. На BaSO<sub>4</sub> о- и м-ксилолы выходят обратным порядком. Это, видимо, можно объяснить относительно большой атомной массой

брома, вследствие чего легкая углеводородная часть адсорбированной молекулы в меньшей степени взаимодействует с адсорбентом в результате увеличения расстояния силовых центров молекул от поверхности.

Таким образом, сульфат никеля является специфическим адсорбентом по отношению к ароматическим углеводородам, на котором можно разделить смеси, состоящие из веществ с близкими физико-химическими свойствами.

## ՆԻԿԵԼԻ ՍՈՒԼՖԱՏԸ ՈՐՊԵՍ ԱԴՍՈՐԲԵՆՏ ԳԱԶԱՅԻՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻՆՈՒՄ

Ա. Մ. ԿԱԼՊԱԿՅԱՆ, Լ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՎԶԱՆԻՍՅԱՆ,  
Գ. Հ. ՍՈԼՈՅԱՆ և Ա. Կ. ՔԱՌՈՅԱՆ

Աշխատանքում հետազոտվել են նիկելի սուլֆատի (տեսակարար մակերեսը՝ 16 մ<sup>2</sup>/գ ադսորբցիոն և գազ-քրոմատոգրաֆիկ հատկությունները: Պարզվել է, որ NiSO<sub>4</sub>-ը հանդես է բերում մակերեսի միջանկյալ առանձնահատկությունը արոմատիկ ածխաջրածինների նկատմամբ, մինչև այժմ մեր կողմից ուսումնասիրված NiCl<sub>2</sub>-ի, BaCl<sub>2</sub>-ի և BaSO<sub>4</sub>-ի համեմատությամբ: Այդպիսի ադսորբցիոն հատկությունների շնորհիվ նիկելի սուլֆատը հանդես է բերում մեծ ընտրողականություն՝ ալկիլ և բրոմարոմատիկ ածխաջրածինների նկատմամբ և արագ բաժանում է այդ նյութերից կազմված խառնուրդները:

## NICKEL SULPHATE AS AN ADSORBENT IN GAS CHROMATOGRAPHY

A. M. KALPAKIAN, L. A. MARTIROSIAN, A. S. OVANNISSIAN,  
G. A. SOLOYAN and A. K. TAROYAN

The adsorption and gas chromatographic properties of NiSO<sub>4</sub> (with a specific surface area of 16 m<sup>2</sup>/g) have been studied. Nickel sulphate appeared to possess an intermediate specificity in relation to aromatic hydrocarbons compared with NiCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> and BaSO<sub>4</sub>, earlier investigated by us.

Due to such adsorptive properties NiSO<sub>4</sub> displays a great selectivity towards alkyl and bromoaromatic hydrocarbons and readily separates mixtures composed of such compounds.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газоадсорбционная хроматография, Изд. «Наука», М., 1967.
2. L. D. Belyakova, A. V. Kiselev, G. A. Soloyan, Chromatographia, 3, 254 (1970).
3. Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, Г. А. Солоян, ЖАХ, 27, 118 (1972).

4. *L. D. Belyakova, A. M. Kalpakian, A. V. Kiselev*, *Chromatographia*, 7, 14 (1974).
5. *Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, Н. Е. Михайленко, Г. А. Солоян, Викт. Н. Спицын*, *ДАН СССР*, 197, 88 (1971).
6. *Л. Д. Белякова, А. М. Калпакян, А. В. Киселев*, *Колл. ж.*, 35, 906 (1973).
7. *L. D. Belyakova, A. M. Kalpakian*, *J. Chromatog.*, 91, 699 (1974).
8. *М. Е. Позин*, *Технология минеральных солей*, Госхимиздат, Л., 1961.
9. *R. M. Barrer*, *J. Coll. Interface Sci.*, 21, 415 (1966).
10. *Struktur bericht*, т. 1, 389 (1938).
11. *И. Нараи-Сабо*, *Неорганическая кристаллохимия*, Изд. АН Венгрии, Будапешт, 1969, стр. 332.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.951.8+547.12+547.384

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XII. ТЕРМИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ  
 СОЛЕЙ АЛКИЛАММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Г. Г. ГЕКЧЯН, Г. О. ТОРОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 VII 1980

Осуществлено термическое алкилирование бромистых солей триметилфенацил(ацетонил)аммония хлоридами моно- и тетраалкиламмония.

Алкилированная соль в условиях реакции подвергается далее  $\beta$ -отщеплению с образованием  $\alpha$ -непредельного кетона.

Библ. ссылок 6.

Термическое алкилирование элемент-Н и С-Н кислот четвертичными аммониевыми солями изучалось многими исследователями. Однако в литературе нам не удалось найти работ по использованию в качестве С-Н кислот самих четвертичных аммониевых солей. Именно об этой возможности было сообщено недавно нами в [1].

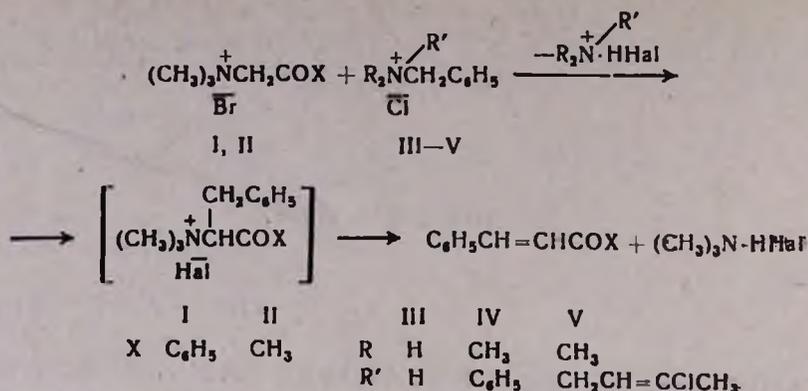
Настоящее сообщение посвящено исследованиям в этой области.

В качестве С-Н кислоты, наряду с бромистым триметилфенациламмонием (I), использован и триметилацетониламмоний (II), в качестве алкилирующих агентов—хлористые соли бензил- (III), диметилбензилфенил- (IV), диметилбензил(3-хлор-2-бутенил)- (V), диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)- (VI) и диметилфенил(3-метил-2-бутенил) аммония (VII).

Как и следовало ожидать [2], алкилированная соль далее в условиях реакции (100—150°) претерпевает термическое расщепление. При этом благодаря наличию  $\beta$ -водородного атома отщепляется непредельное соединение, в данном случае,  $\alpha, \beta$ -непредельный кетон.

Не вошедшая в реакцию часть исходных солей I и II возвращается обратно в неизменном виде (45—50%).

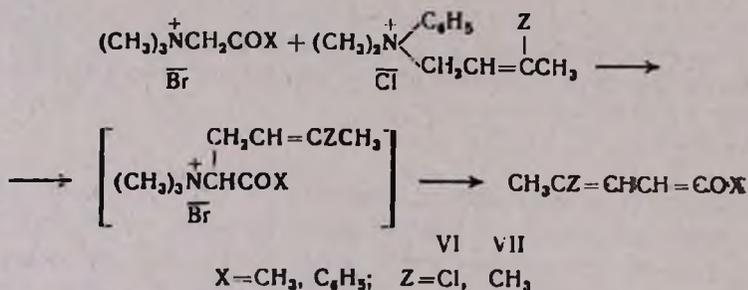
В результате взаимодействия солей I и II с аммониевыми солями III—V, содержащими бензильную группу, были получены бензилиден-ацетофенон (халкон) и бензилиденацетон, соответственно.



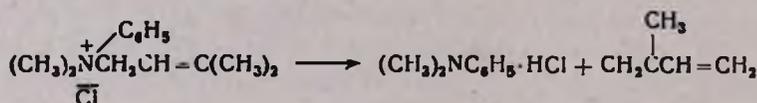
Часть халкона в условиях реакции переходит в димер.

Результаты, полученные в случае соли V, согласуются с ранее полученными данными [3] о большей подвижности бензильной группы по сравнению с 3-хлор-2-бутенильной.

Взаимодействием I и II с VI и VII были получены 3-хлор(метил)критилиденацетофены и 3-хлор(метил)критилиденацетоны, соответственно.



При алкилировании солью VII выход  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона очень низкий, что объясняется преобладанием конкурирующей реакции термического расщепления этой соли на изопрен и солянокислый диметиланилин [2].



Во всех случаях наряду с основной реакцией в той или иной степени имеет место и конкурирующая реакция термического расщепления солей III—VII, в результате чего образуются следующие безазотистые продукты: из солей III—V—хлористый бензил, VI—1,3-дихлор-2-бутен, VII—изопрен, наряду с небольшим количеством 1-хлор-3-метил-2-бутена (~4%).

Часть солей III—VII возвращается обратно.

Строение 3-хлор(3-метил)критилиденацетофена (ацетона) установлено физико-химическими методами, чистота—ТСХ.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, ПМР—на «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей *n*-бутанол : этанол : уксусная кислота : вода, 10 : 7 : 3 : 2 (проявление—парами йода).

*Общее описание термического алкилирования четвертичных аммониевых солей.* Смесь эквимолярных количеств исходных аммониевых солей нагревается на масляной бане 3—5 ч, затем разбавляется водой и экстрагируется эфиром. Эфирная вытяжка промывается титрованным раствором соляной кислоты, сушится над сульфатом магния. Эфир перегоняется, перегонкой остатка выделяются неаминные продукты реакции. Водный слой обрабатывается поташом. Летучие амины поглощаются в системе поглотителей с титрованным раствором соляной кислоты. Обратным титрованием определяется количество летучего амина. Из водного слоя экстрагированием эфиром выделяются высококипящие амины. Выпариванием водного слоя досуха и экстрагированием абс. спиртом выделяется непрореагировавшая часть исходных солей.

*Взаимодействие бромистого триметилфенил-аммония (I) с гидроклоридом бензиламина (III).* Опыт проведен по общему описанию.

Смесь 7,7 г (0,03 моля) соли I (т. пл. 191—192°,  $R_f$  0,52) и 4,3 г (0,03 моля) соли III (т. пл. 130°,  $R_f$  0,49) нагревалась при 150° 3 ч. Получено 2,8 г (45%) халкона, т. кип. 185—187°/2 мм, т. пл. 62° [4], т. пл. динитрофенилгидразона 185—186° [5]; 0,9 г (16%) димера халкона, т. пл. 225—227° [4]; 0,9 г (23%) хлористого бензила, т. кип. 65—66°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,5394 [6]. Обратное получено 3,5 г соли I, т. пл. 190°,  $R_f$  0,52, не дает депрессии т. пл. с известным образцом.

*Взаимодействие соли I с лейкотропом (IV).* Смесь 10,3 г (0,04 моля) соли I и 9,9 г (0,04 моля) соли IV (т. пл. 82—83°,  $R_f$  0,39) нагревалась при 135° 3 ч. Получено 2,5 г (30%) халкона, 1,78 г (21,4%) димера халкона, 0,73 г (14,4%) хлористого бензила, 3,2 г (66,6%) диметиланилина, т. кип. 90—91°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,5550 [6]. Получено обратно 6,8 г смеси исходных аммониевых солей с  $R_f$  0,52 и 0,39 (с преобладанием соли I).

*Взаимодействие соли I с хлористым диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)аммонием (V).* Смесь 8,8 г (0,034 моля) соли I и 8,9 г (0,034 моля) соли V нагревалась при 140—145° 5 ч. Получено 1,9 г (27%) халкона, 1,52 г (22%) димера халкона, 0,2 г (4,7%) хлористого бензила, 2,4 г (53%) диметил(3-хлор-2-бутенил)амин, т. кип. 140—145° [7]. Получено обратно 9,2 г смеси солей.

*Взаимодействие соли I с хлористым диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)аммонием (VI).* Смесь 5,2 г (0,02 моля) соли I и 4,9 г (0,02 моля) соли VI (т. пл. 49°,  $R_f$  0,31) нагревалась при 130° 3 ч. Получено 1,5 г (36%) 3-хлоркродилиденацетофенона, т. кип. 135—140°/2 мм [5]; 0,6 г (25%) 1,3-дихлор-2-бутена, т. кип. 50—55°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4762; 1,9 г (80%) диметиланилина. Получено обратно 3,3 г смеси солей,  $R_f$  0,52 и 0,31.

*Взаимодействие соли I с хлористым диметилфенил(3-метил-2-бутенил)аммонием (VII).* Смесь 7,7 г (0,03 моля) соли I и 6,8 г (0,03 моля) соли VII нагревалась при 100° 3 ч. Выделено 0,4 г (10,4%) 3-метилкротилиденацетофенона, т. кип. 130—132°/2 мм. Найдено %: С 83,21, Н 7,48. С<sub>13</sub>Н<sub>14</sub>О. Вычислено %: С 83,87, Н 7,53. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1510, 1600, 1665, 1685, 3070; 0,15 г (4%) 1-хлор-3-метил-2-бутена, т. кип. 30—33°/40 мм,  $n_D^{20}$  1,4396; 3,1 г (90%) диметиланилина. Обратно получено 6,3 г исходной соли I.

*Взаимодействие бромистого триметилацетониламмония (II) с лейкотропом (IV).* Смесь 5,9 г (0,03 моля) соли II (т. пл. 92—93°, R<sub>f</sub> 0,58) и 7,4 г (0,03 моля) соли IV нагревалась при 100° 3 ч. Получено 1,58 г (36%) бензилиденацетона, т. кип. 127—130°/8 мм [4], т. пл. динитрофенилгидразона 205—207° [5]; 0,81 г (21%) хлористого бензила, 2,08 г (56%) диметиланилина. Обратно получено 6,5 г смеси солей с R<sub>f</sub> 0,58 и 0,39.

*Взаимодействие соли II с солью V.* Смесь 5,9 г (0,03 моля) соли II и 7,8 г (0,03 моля) соли V нагревалась при 150° 5 ч. Получено 0,8 г (17,6%) бензилиденацетона, 0,2 г (5,3%) хлористого бензила, 1 г (25%) диметил(3-хлор-2-бутенил)амин. Обратно получено 6,7 г смеси солей.

*Взаимодействие соли II с солью VI.* Смесь 3,9 г (0,02 моля) соли II и 4,9 г (0,02 моля) соли VI нагревалась при 100° 3 ч. Получено 0,64 г (22%) 3-хлоркротилиденацетона, т. кип. 112—115°/2 мм [5]; 0,5 г (20%) 1,3-дихлор-2-бутена, 1,6 г (65%) диметиланилина. Обратно получено 3,1 г смеси солей.

*Взаимодействие соли II с солью VII.* Смесь 5,9 г (0,03 моля) соли II и 6,8 г (0,03 моля) соли VII нагревалась при 100° 3 ч. Получено 0,18 г (5%) 3-метилкротилиденацетона, т. кип. 110—111°/2 мм. Найдено %: С 78,50, Н 9,58. С<sub>8</sub>Н<sub>12</sub>О. Вычислено %: С 77,42, Н 9,68. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1600, 1655, 1675, 3070; 0,2 г (5%) 1-хлор-3-метил-2-бутена, 2,7 г (73%) диметиланилина. Обратно получено 5,2 г смеси солей.

## ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

### XXI. ՋՈՐՐՈՐԿԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՔԵՐԵԿ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԱԿԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐՈՎ

Գ. Հ. ԳՑՈԿՉՑԱՆ, Գ. Հ. ՔՈՐՈՍՅԱՔ և Ա. Ք. ԲԱՐՍԱՆ

*Իրականացվել է տրիմեթիլֆենացիլ- և ացետոնիլամոնիում բրոմիդների թերմիկ ալկիլումը մոնո- և տետրաալկիլամոնիում բրոմիդներով:*

*Ալկիլացված աղը ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում է հետագա β-ճեղքման, առաջացնելով α-չհագեցած կետոններ:*

## AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

### XII. THERMAL ALKYLATION OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS WITH ALKYLAMMONIUM SALTS

G. G. GYOKCHIAN, G. O. TOROSSIAN and A. T. BABAYAN

The thermal alkylation of trimethylphenacyl and acetonilammonium bromides with mono and tetraalkylammonium bromides has been carried out. The alkylated salt has been shown to undergo a subsequent  $\beta$ -cleavage under the reaction conditions forming  $\alpha$ -unsaturated ketones.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, ДАН Арм. ССР, 70, 179 (1980).
2. А. Т. Бабалян, Г. Т. Маргиросян, ЖОХ, 31, 819 (1961).
3. М. Г. Инджикян, С. А. Сурманян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, 10, 213 (1957).
4. Словарь орг. соед., том 1, ИЛ, М., 1949.
5. Г. Г. Гекчян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 34 (1981).
6. Справочник химика, том II, Изд. «Химия», М., 1965.
7. А. Т. Бабалян, А. Т. Терзян, ДАН Арм. ССР, 9, 105 (1948):

## АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XIV. АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТАМИДА И АЦЕТОУКСУСНОГО  
ЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ ЩЕЛОЧНЫХ АГЕНТОВ

Г. О. ТОРОСЯН, Н. К. ТАГМАЗЯН, С. Л. ПАРАВЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

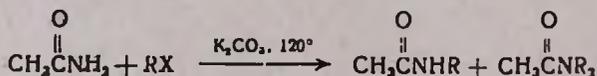
Поступило 10 VII 1980

Осуществлено алкилирование ацетамида и ацетоуксусного эфира в присутствии поташа (порошкообразного едкого кали) и каталитических количеств четвертичной аммониевой соли.

Табл. 2, библиографические ссылки 11.

В последнее десятилетие в синтетическую органическую химию прочно вошел новый метод проведения реакций алкилирования [1—4] в водно-щелочной среде в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей (ЧАС), получивший название межфазный катализ. Метод расширяет свои границы с необычной быстротой [5, 6], охватывая все новые рубежи. Одним из последних достижений является проведение реакции в безводной среде в присутствии поташа (сода) или порошкообразного едкого кали (натра) [7—9]. В ряде случаев такая система обеспечивает более высокие выходы по сравнению с водно-щелочной [7]. Этот метод удобен при реакциях субстратов, которые в водно-щелочной среде подвергаются иным превращениям [8, 9].

Нами было показано, что ацетамид алкилируется ЧАС при нагревании. Провести алкилирование ацетамида в водно-щелочной среде в присутствии каталитических количеств ЧАС не удалось из-за гидролиза амида [10]. Можно было ожидать положительных результатов при проведении реакции с твердым щелочным агентом. И действительно, при нагревании ацетамида с 1,3-дихлор-2-бутеном (ДХБ) или хлористым бензилом (БХ) в присутствии поташа или порошкообразного едкого кали и каталитических количеств хлористого бензилтриэтиламмония (ТЭБА) были получены соответствующие N-монозамещенные и N,N-дизамещенные амиды.



Как видно из данных табл. 1, выходы амидов невысокие. Применение растворителя положительно влияет на выход целевого амида. По-видимому, суспензия щелочного агента способствует лучшему контакту реагентов. Увеличение продолжительности реакции не приводит к увеличению выходов продуктов из-за высокого процента их осмоления. Непрореагировавшая часть возвращается обратно.

Таблица 1

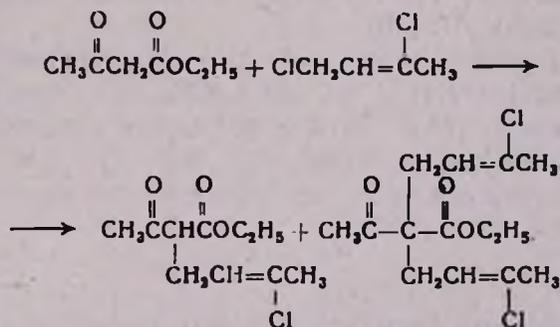
Алкилирование ацетамида алкилгалогенидами в присутствии  
2-кратного молярного количества твердого щелочного агента  
при 120°, 3 ч

| Щелочь | Галогенид | Растворитель | Выход амидов, % |        |
|--------|-----------|--------------|-----------------|--------|
|        |           |              | моно-           | ди-    |
| поташ  | ДХБ       | —            | 11 [10]         | 7 [10] |
| .      | .         | —            | 5*              | следи  |
| .      | .         | ксилол       | 18              | 9      |
| .      | БХ        | —            | 7 [10]          | следи  |
| .      | .         | ксилол       | 14*             | .      |
| КОН    | .         | .            | 11**            | .      |

\* В отсутствие ТЭБА.

\*\* Получено 17% бензилового спирта и 20% дибензилового эфира.

Таким способом проведено алкилирование и ацетоуксусного эфира (АУЭ) ДХБ [1, 3, 11] (табл. 2).



Как видно из данных табл. 2, применение растворителя существенным образом влияет на выходы продуктов алкилирования. Метод пригоден для целенаправленного синтеза моно- или дзамещенного продукта. Следует отметить, что применение поташа позволяет исключить другие превращения ДХБ, при применении же порошкообразного едкого кали наблюдается образование 3-хлор-2-бутенового спирта (10,6%) и соответствующего простого эфира (12,0%).

Таблица 2

Алкилирование АУЭ ДХБ (2-кратное молярное к-во)  
в присутствии 2-кратных молярных количеств  
щелочных агентов при 90°, 30 мин

| Щелочь | Катализатор | Растворитель | Выход продуктов, % |     |
|--------|-------------|--------------|--------------------|-----|
|        |             |              | моно-              | ди- |
| КОН    | ТЭБА        | —            | 7                  | 12  |
| .      | .           | толуол       | 17                 | 43  |
| .      | .           | .            | 19*                | 51  |
| .      | .           | .            | 15                 | 20  |
| поташ  | ТЭБА        | бензол       | 48                 | 15  |
| .      | .           | —            | 36                 | —   |

\* Реакцию проводили 1,5 ч.

### Экспериментальная часть

ГЖХ проведена на приборе ЛХМ-8МД: колонка АW-HMDS, Е-30 7%, скорость гелия 30 мл/мин, Т=220–240°.

*Общее описание.* Смесь ацетамида (АУЭ), ДХБ (БХ), щелочи ТЭБА в молярном соотношении 1 : 1,2 (2) : 2,0 : 0,1 перемешивали на кипящей водяной (масляной при 120°) бане 3 ч. Реакционную смесь экстрагировали бензолом, продукт извлекали перегонкой: N-3-хлор-2-бутенил ацетамид, т. кип. 120—121°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4891; N,N-ди(3-хлор-2-бутенил) ацетамид, т. кип. 140—142°/2 мм [10]; N-бензилацетамид, т. кип. 185—186°/2 мм, т. пл. 60—61° [10].

Моноалкилированный продукт АУЭ—3-хлорбутен-2-илацетоуксусный эфир, т. кип. 105—111°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4673,  $d_4^{20}$  1,0962 [1]. Диалкилированный продукт АУЭ—ди(3-хлорбутен-2-ил)ацетоуксусный эфир, т. кип. 141—142°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4882,  $d_4^{20}$  1,1267 [4].

Идентификацию продуктов реакции проводили, сравнивая с заводом известными образцами (ГЖХ).

### ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

ՃԻՎ. ԱՑԵՏԱՄԻԻ ԵՎ ԱՑԵՏՈՔԱՑԱՆԱԹՔՎԻ ԷՍԹԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ  
ՊԻԼԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԱԳՆԵՏԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԸ

Գ. Հ. ԹՈՐԱՑԱՆ, Ն. Կ. ՔԱՇՄԱԶՅԱՆ, Ս. Լ. ՊԱՌԱՎՅԱՆ Ե Ա. Թ. ՐԱՐԱՅԱՆ

Իրականացված է այցեռամիդի և այցետոքացախաթթվական էսթերի ալկիլումը ալկիլհալոգենիդներով պոտաշի (փոշի կծու կալիի) ու շորորոդային ամոնիումային աղի կատալիսիկ քանակի ներկայությամբ:

# AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

## XIV. ALKYLATION OF ACETAMIDE AND ETHYLACETOACETATE IN THE PRESENCE OF SOLID ALKALINE AGENTS

G. O. TOROSSIAN, N. K. TAGMAZIAN, S. L. PARAVIAN  
and A. T. BABAYAN

It has been shown that acetamide and ethylacetoacetate undergo alkylation in presence of solid alkaline agents.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Н. Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1837 (1954).
2. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, отд. техн. наук, 7, 81 (1955).
3. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).
4. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм. ССР, 28, 67 (1959).
5. М. Мокоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
6. В. Вебер, Г. Гокель, Межфазный катализ в органическом синтезе, Изд. «Мир», М., 1980.
7. М. Fedorynski, K. Wojciechowski, Z. Metacez, M. Makosza, J. Org. Chem., 43 4682 (1978).
8. А. Kozlara, S. Zavadski, A. Zvlerzak, Synthesis, 1978, 546.
9. А. V. Zonczik, M. Ludulcov, M. Makosza, Angew. Chem., 90, 58 (1978).
10. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 228 (1981).
11. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 33, 927 (1980).

РЕАКЦИИ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ФОСФОНАТА,  
 ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ 1,4-ДИБРОМ-2-ХЛОР-2-БУТЕНА

Р. К. ЛУЛУКЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН, Г. А. ПАНОСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

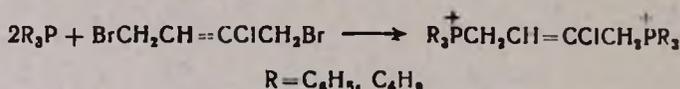
Поступило 6 VII: 1979

Исходя из 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена получены дифосфониевые, а также монофосфониевые соли с атомом хлора в  $\gamma$ -положении к фосфору и 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфонат. Осуществлены некоторые реакции нуклеофильного замещения полученных монофосфониевых солей и фосфоната.

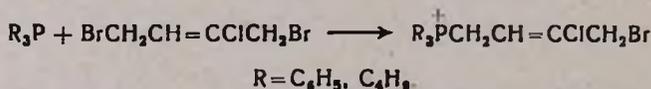
Бябл. ссылок 2.

Известно [1], что третичные фосфины при взаимодействии с 1,4-дихлор-2-бутеном в соотношении 2:1 гладко образуют дифосфониевые соли.

Нами установлено, что аналогично реагируют трифенил- и трибутилфосфины в спиртовом растворе с 1,4-дибром-2-хлор-2-бутеном с образованием дифосфониевых солей с  $\beta, \gamma$ -непредельным общим радикалом в схеме

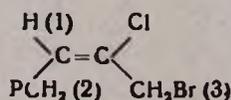


Изменением условий реакции, а именно, ее проведением при эквимолярном соотношении реагентов в эфире были получены чистые монофосфониевые соли с атомом хлора в  $\gamma$ -положении к фосфору.



Чистота полученных соединений установлена с помощью ТСХ, а положение в них атомов хлора — с помощью данных ПМР спектров.

Образование изомера с  $\gamma$ -атомом хлора следует из анализа констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) во фрагменте



Известно [2], что КССВ между протонами 1 и 2 меняется в пределах 6—7 Гц, а между 1 и 3—1—2 Гц.

В спектре ПМР полученного нами соединения при  $\delta=2,73$  м д. наблюдается сигнал от протонов РСН<sub>2</sub> группы, расщепленный в дублет на ядре атома фосфора с КССВ 21,3 Гц, каждая линия которого дополнительно расщеплена в дублет на протоне Н(1) с КССВ 6,6 Гц. Сигнал от протонов СН<sub>2</sub>Вг группы имеет дублетную структуру за счет взаимодействия с протоном Н(1) с КССВ 2,4 Гц.

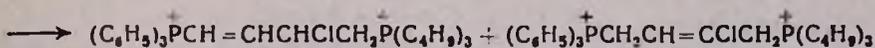
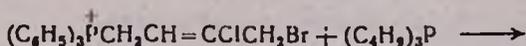
В случае образования изомера с β-атомом хлора сигнал от протонов РСН<sub>2</sub> группы имел бы такую же спектральную картину с той лишь разницей, что дублетная константа на ядре Н(1) была бы порядка 1—2 Гц, а сигнал от протонов СН<sub>2</sub>Вг группы должен был иметь дублетную структуру с КССВ порядка 6—7 Гц.

Изучен ряд реакций нуклеофильного замещения полученных монофосфониевых солей с аллильным атомом брома.

Показано, что бромистый трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфоний легко реагирует с триметиламином в метаноле, приводя к смешанной фосфониевоаммониевой соли с количественным выходом. В ИК спектре имеются поглощения, характерные для бензольного кольца и α,β-непредельной группы фосфониевого комплекса



α,β-Непредельная соль образуется, по-видимому, в результате протропной изомеризации первоначально получающейся соли с β,γ-непредельным общим радикалом. В соответствии со сказанным реакция бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония с более слабым основанием—трибутилфосфином, привела к образованию смеси дифосфониевых солей по схеме

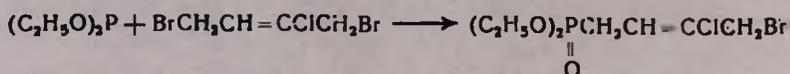


Нагреванием полученной смеси солей при 100° в течение 20 ч была получена чистая дифосфониевая соль с α,β-непредельным общим радикалом.

Сходная картина наблюдается и в случае бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония. Реакция последнего с триметиламином привела к чистой фосфониевоаммониевой соли с α,β-непредельным радикалом, а с трифенилфосфином—к смеси изомерных дифосфониевых солей.

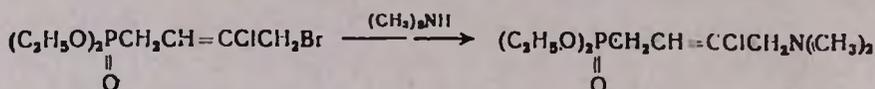
Изучено также взаимодействие 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена с триэтилфосфитом. Нагревание смеси компонентов до 140—150° в течение 7—8 ч не привело к удовлетворительным результатам. Осуществить эту реакцию удалось лишь при использовании ацетонитрила в качестве растворителя. Максимальные выходы (65—66%) фосфоната получают при

нагревании компонентов в ацетонитриле при 70—75° в течение 20 ч. Более длительное нагревание приводит к смолообразованию.

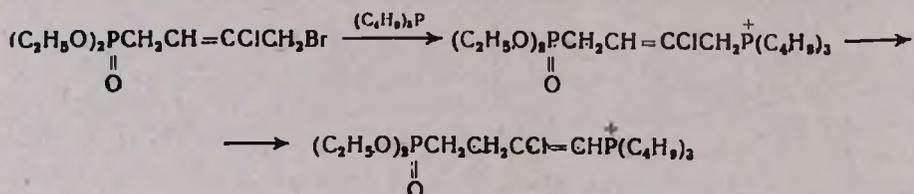


Строение полученного 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР спектров, свидетельствующими о протекании реакции за счет атома брома, более удаленного от атома хлора.

Изучены реакции полученного фосфоната с некоторыми аминами и фосфинами. Показано, что его взаимодействие с 4-кратным мольным количеством диметиламина в эфире при комнатной температуре приводит к образованию продукта нуклеофильного замещения—0,0-диэтил-3-хлор-4-диметиламино-2-бутенилфосфоната.



Нуклеофильное замещение имеет место и в случае трибутилфосфина. При этом образуется смесь фосфонатофосфониевых солей с  $\alpha$ , $\beta$ - и  $\beta$ , $\gamma$ -непредельными группами.



### Экспериментальная часть

ТСХ проводилась на пластинке марки «Silufol».

*Бромистый 1,4-ди(трифенилфосфоний)-2-хлор-2-бутен.* К 2,6 г (0,01 моля) трифенилфосфина, растворенного в 10 мл абс. этанола, прикапано 1,2 г (0,005 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена, и смесь оставлена на 2 дня. Растворитель удален при пониженном давлении, остаток тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 3,6 г (94,7%) бромистого 1,4-ди(трифенилфосфоний)-2-хлор-2-бутена, т. пл. 178—180°. Найдено %: Br 21,05.  $C_{40}H_{35}P_2Br_2Cl$ . Вычислено %: Br 20,71. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1590 (бенз. кольцо), 1650 (дв. связь). ТСХ, *n*-бутиловый спирт : уксусная кислота : вода, 2 : 1 : 1,  $R_f$  0,47.

*Бромистый 1,4-ди(трибутилфосфоний)-2-хлор-2-бутен.* К 4,3 г (0,021 моля) трибутилфосфина, растворенного в 10 мл абс. этанола, в токе аргона прикапано 2,6 г (0,0105 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена, и смесь оставлена на 3 дня. Растворитель удален при пониженном давлении, остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 6,8 г

(98,5%) бромистого 1,4-ди(трибутилфосфоний)2-хлор-2-бутена. Найдено %:  $\bar{B}r$  24,98.  $C_{28}H_{59}P_2Br_2Cl$ . Вычислено %:  $\bar{B}r$  24,52. Температуру плавления определить не удалось из-за гигроскопичности. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1650 (дв. связь). ТСХ, уксусная кислота: бутиловый спирт: вода, 1:2:1,  $R_f$  0,64.

*Бромистый трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфоний*. К 2,6 г (0,01 моля) трифенилфосфина, растворенного в 15 мл абс. эфира, прикапано 2,5 г (0,01 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена. На следующий день образовавшийся осадок отфильтрован, тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 5 г (98%) бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония с т. пл. 134—136°. Найдено %: С 51,64; Н 3,92; Р 6,06.  $C_{22}H_{20}PBr_2Cl$ . Вычислено %: С 51,71; Н 3,91; Р 6,07. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1590 (бенз. кольцо), 1650 (дв. связь). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 3,9 д. ( $CH_2Br$ ,  $J = 2,0$  Гц), 4,44 д. д. ( $PCN_3$ ,  $J_1^{13}P-^1H = 16,2$  Гц и  $J_2^{13}P-^1H = 6,7$  Гц), протон =СН группы—мультиплет при  $\delta = 6,09$  м. д., протоны  $P(C_6H_5)_3$  группы—уширенный сигнал при  $\delta = 7,36$  м. д. ТСХ, этанол: уксусная кислота, 2:1,  $R_f$  0,7.

*Бромистый трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфоний*. К 3,2 г (0,016 моля) трибутилфосфина, растворенного в 10 мл абс. эфира, в токе аргона, прикапано 4 г (0,016 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена. На следующий день выпавший осадок отфильтрован, тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 7,1 г (98,5%) бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония. Температуру плавления определить не удалось из-за гигроскопичности. Найдено %: С 42,30; Н 6,94; Р 6,50.  $C_{16}H_{32}PBr_2Cl$ . Вычислено %: С 42,61; Н 7,10; Р 6,88. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1650 (дв. связь). ТСХ *n*-бутиловый спирт: уксусная кислота: вода, 2:1:1,  $R_f$  0,62.

*Взаимодействие бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония с триметиламином*. К 0,5 г (0,001 моля) бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония, растворенного в 5 мл абс. этанола, добавлено 0,001 моля триметиламина в 5 мл абс. этанола. На следующий день этанол удален в вакууме, остаток тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 0,55 г (98,4%), бромистого 1-трифенилфосфоний-3-хлор-4-триметиламмоний-1-бутена с т. пл. 105—106°. Найдено %:  $\bar{B}r$  28,48.  $C_{23}H_{39}Br_2PClN$ . Вычислено %:  $\bar{B}r$  28,09. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1590 (бенз. кольцо), 1620 (С=С дв. связь, сопряж. с  $P$ ). ТСХ, *n*-бутиловый спирт: уксусная кислота: вода, 2:1:1,  $R_f$  0,48.

*Взаимодействие бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония с трибутилфосфином*. К 1,8 г (0,0035 моля) бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония, растворенного в 5 мл метанола, в токе аргона прикапано 0,7 г (0,0035 моля) трибутилфосфина. На следующий день метанол удален, остаток тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 2,4 г (96,3%) смеси бромистых солей 1-трифенилфосфоний-3-хлор-4-трибутилфосфоний-1-бутена и 1-трифенилфосфоний-3-хлор-4-трибутилфосфоний-2-бутена. Найдено %:

$\overline{\text{B}}\overline{\text{r}}\overline{22,45}$ .  $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{P}_2\text{Br}_2\text{Cl}$ . Вычислено %:  $\overline{\text{B}}\overline{\text{r}}\overline{22,45}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1590

(бенз. кольцо), 1620 (C=C дв. связь, сопряж. с P), 1650 (дв. связь).

*Изомеризация.* Полученная в предыдущем опыте смесь солей нагревалась 20 ч при 100°. Получен чистый бромистый 1-трифенилфосфоний-3-хлор-4-трибутилфосфоний-1-бутен с т. пл. 150°. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ :

1590 (бенз. кольцо), 1620 (C=C дв. связь, сопряж. с P). ТСХ, *n*-бутиловый спирт : уксусная кислота : вода, 2 : 1 : 1,  $R_f$ , 0,52.

*Взаимодействие бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония с триметиламином.* К хлороформному раствору 2 г (0,0044 моля) бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония добавлено 0,0044 моля триметиламина в 5 мл хлороформа. После удаления растворителя остаток тщательно промыт сухим эфиром, высушен в вакууме. Получено 2,2 г (98,2%) бромистого 1-трибутилфосфоний-3-хлор-4-триметиламмоний-1-бутена. Найдено %: С 44,50; Н 7,96; Р 5,57;  $\overline{\text{B}}\overline{\text{r}}\overline{31,44}$ .  $\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{PBr}_2\text{Cl}$ . Вычислено %: С 44,74; Н 8,04; Р 6,08,  $\overline{\text{B}}\overline{\text{r}}\overline{31,40}$ . ИК

спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 (C=C дв. связь, сопряж. с P). ТСХ, *n*-бутиловый спирт: уксусная кислота: вода, 2 : 1 : 1,  $R_f$ , 0,72.

*Взаимодействие бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония с трифенилфосфином.* К 2,7 г (0,006 моля) бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония, растворенного в 10 мл абс. этанола, добавлено 1,6 г (0,006 моля) трифенилфосфина, растворенного в 5 мл этанола. Через 2 дня растворитель удален, остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 4,2 г (98,2%) смеси бромистых солей 1-трифенилфосфоний-2-хлор-4-трибутилфосфоний-2-бутена и 1-трифенилфосфоний-2-хлор-4-трибутилфосфоний-1-бутена. Найдено %: С 57,54; Н 7,53; Р 7,04;  $\overline{\text{B}}\overline{\text{r}}\overline{22,04}$ .  $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{P}_2\text{Br}_2\text{Cl}$ . Вычислено %: С 57,26; Н 6,59; Р 8,70;  $\overline{\text{B}}\overline{\text{r}}\overline{22,45}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1590 (бенз. кольцо), 1620 (C=C дв. связь, сопряж. с P), 1650 (дв. связь).

*Взаимодействие триэтилфосфита с 1,4-дибром-2-хлор-2-бутеном.* Смесь 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита и 12,4 г (0,05 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена в 10 мл ацетонитрила нагревалась при 70—75° 20 ч. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Перегонкой получено 10,2 г (66,8%) 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната с т. кип. 121°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5022. Найдено %: С 31,60; Н 5,30; Р 8,95.  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{PO}_2\text{BrCl}$ . Вычислено %: С 31,42; Н 4,91; Р 10,14. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1250—1270 (P=O), 1655 (C=C дв. связь). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,32 т. (6H,  $J = 7,2$  Гц), 2,73 д. д. (2H,  $J_1 = 21,3$ ,  $J_2 = 6,6$  Гц), 4,04 псевдо кв. (4H,  $J = 7,2$  Гц), 4,28, уш. сигнал (2H), 6,15 уш. квадруплет (1H,  $J = 6,6$  Гц).

*Взаимодействие 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната с диметиламином.* К 3 г (0,01 моля) 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната добавлено 0,04 моля диметиламина в 15 мл сухого эфира. После стояния смеси в течение 5 дней осадок отфильтрован, фильтрат

перегонан. После удаления растворителя перегонкой в вакууме получено 1,7 г (63%) 0,0-диэтил-3-хлор-4-диметиламино-2-бутенилфосфоната с т. кип. 136—138°/1 мм. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1260 (P=O), 1660 (дв. связь). Найдено %: С 44,10; Н 8,16.  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{PO}_3\text{NCl}$ . Вычислено %: С 44,52; Н 7,79.

*Взаимодействие 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната с трибутилфосфином.* К 1,9 г (0,0064 моля) 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната добавлено в токе аргона 1,3 г (0,0064 моля) трибутилфосфина, растворенного в 10 мл сухого эфира. Выпавший осадок отфильтрован, промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 2,2 г (67,7%) смеси бромистых солей трибутил(2-хлор-4-диэтилфосфоно-1-бутен)илфосфония и трибутил(2-хлор-4-диэтилфосфоно-2-бутен)илфосфония. Найдено %: С 47,80; Н 8,75; Р 11,54; Br 16,08.  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{O}_3\text{BrCl}$ . Вычислено %: С 47,29; Н 8,27; Р 12,21; Br 15,76. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1265 (P=O), 1620 (C=C дв. связь, сопряж. с  $\text{C}^+\text{P}$ ) и 1660 (дв. связь).

1,4-ԴԻԲՐՈՄ-2-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏԱՑՎԱԾ  
ՆՈՍՅՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ ԱՂԵՐԻ ԵՎ ՆՈՍՅՈՆԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Մ. Ժ. ՕՎԱԿԻՄՅԱՆ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Մ. Գ. ԻՆՅԻԿՅԱՆ

1,4-Դիբրոմ-2-քլոր-2-բուտենից ստացվել են դիֆոսֆոնիումային աղեր և  $\gamma$ -դիբրոմ քլոր պարունակող մոնոֆոսֆոնիումային աղեր, ինչպես նաև 0,0-դիէթիլ-3-քլոր-4-բրոմ-2-բուտենիլֆոսֆոնատ: Իրականացվել են ստացված մոնոֆոսֆոնիումային աղերի և ֆոսֆոնատի նուկլեոֆիլ տեղակալման մի շարք ռեակցիաներ:

REACTIONS OF PHOSPHONIUM SALTS AND PHOSPHONATE  
OBTAINED ON THE BASIS OF 1,4-DIBROMO-2-CHLORO-2-BUTENE

R. K. LULUKIAN, M. Zh. OVAKIMIAN, G. A. PANOSSIAN  
and M. G. INJIKIAN

Diphosphonium salts and monophosphonium salts with a chlorine atom at the  $\gamma$ -position, as well as 0,0-diethyl-3-chloro-4-bromo-2-butenyl-phosphonate have been obtained from 1,4-dibromo-2-chloro-2-butene. Several nucleophilic substitution reactions of the mentioned monophosphonium salts and phosphonate have been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. N. Mc Donald, T. W. Campbell, J. Org. Chem., 24, 1969 (1959).
2. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 2, Изд. «Мир», М., 1969.

СИНТЕЗ И АЛКИЛИРОВАНИЕ  $\alpha,\beta$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
 КЕТОНОВ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕКИСЛОГО КАЛИЯ

Д. С. ХАЧАТРЯН, Н. М. МОРЛЯН, П. В. МХИТАРЯН, Р. Г. МИРЗОЯН  
 и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван  
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

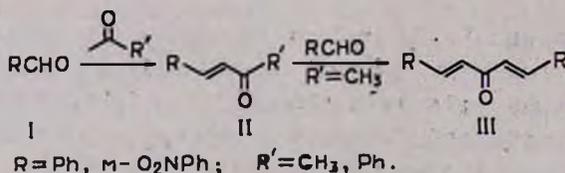
Поступило 13 V 1980

Исследована возможность синтеза и алкилирования  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов в присутствии углекислого калия в качестве катализатора в протонных растворителях и без них. Установлено, что синтез и алкилирование зрилзамещенных  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов сравнительно гладко протекает в спиртовых средах.

Табл. 1, библиограф. ссылок 13.

Недавно нами было установлено, что углекислый калий является хорошим катализатором генерирования карбанионов в реакциях кротовой конденсации и Михаэля [1—4]. В его присутствии реакции протекают в более мягких условиях и с более высокими выходами.

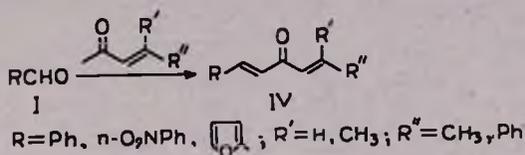
В продолжение этих исследований нами показано, что углекислый калий можно успешно применять для кросс-конденсации ряда ароматических и гетероароматических альдегидов с ацетоном или его производными. Так, оказалось, что при реакции бензальдегида с ацетоном (1 : 3), а также с ацетофеноном в спиртовом растворе при 50—60° получают бензальацетон и бензальацетофенон II с приемлемыми выходами.



*m*-Нитробензальдегид в аналогичных условиях не дает продукта моноалкилирования.

Выяснилось, что увеличением содержания альдегида можно добиться получения дивинилкетон III.

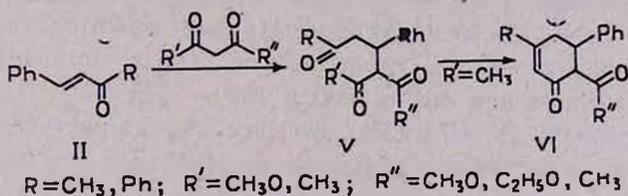
Для нахождения оптимальных условий кросс-конденсации альдегидов и  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов на примере окиси мезитила было исследовано влияние температуры, среды а также соотношения исходных компонентов на выход продуктов реакции. Найдено, что увеличение молярной доли исходного кетона и повышение температуры проведения реакции от 60 до 120—130° приводит к заметному увеличению выходов дивинилкетонсв IV.



Благоприятное влияние на реакцию оказывает применение этилового спирта в качестве растворителя. Последнее обстоятельство было использовано при конденсации альдегидов I с бензилиденацетоном. Проведение реакции в растворителе позволяет осуществлять ее при более низких температурах (80°).

Строение синтезированных  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов II—IV доказано сравнением с известными образцами, а также данными ИК и ПМР спектров. Например, в ИК спектрах соединений III и IV, снятых в вазелиновом масле, наблюдается характерная полоса 950—990  $\text{см}^{-1}$ , указывающая на *транс*-строение двойных связей, полоса же 1640—1670  $\text{см}^{-1}$  характеризует  $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -ненасыщенную карбонильную группу. *транс*-Строение полученных дивинилкетонсв IV ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , 2-фурил,  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$ ) подтверждается и данными их ПМР спектров, где константа спин-спинового взаимодействия винильных протонов составляет 15,5—16 Гц.

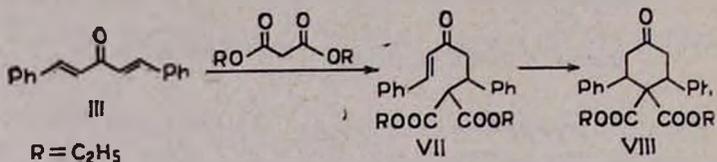
В продолжение исследований изучено поведение синтезированных кетонов в реакции Михаэля. Оказалось, что бензальацетон и бензальацетофенон в присутствии углекислого калия в метаноле гладко алкилируют диметилсвй эфир малоновои кислоты с образованием кетоэфира V ( $\text{R}' = \text{R}'' = \text{OCH}_3$ ).



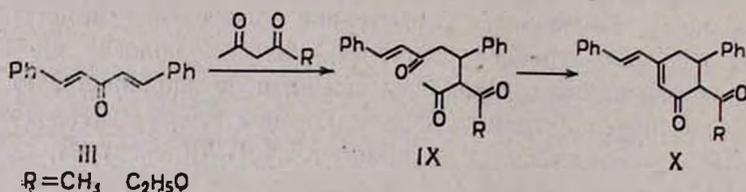
При проведении реакции с ацетоуксусным эфиром и ацетилацетоном промежуточно образующиеся кетоэфиры и трикетоны V ( $\text{R}' = \text{CH}_3$ ) путем внутримолекулярной кротоновои конденсации превращаются в производные циклогексенона VI. Следует отметить, что при конденсации ацетилацетона с бензальацетофеноном не удалось выделить индиви-

дуальных продуктов алкилирования. Реакция приводит к смеси нескольких соединений, которые подробно не исследованы. Интересно отметить, что в аналогичных условиях окись мезитила не вступает в реакцию алкилирования с указанными С-Н кислотами.

Мы попытались вовлечь дивинилкетоны в реакцию Михаэля в присутствии углекислого калия. На примере дибензилиденацетона показано, что имеет место двуступенчатое циклоалкилирование с малоновым эфиром с образованием эфира циклогексапондикарбоновой кислоты VIII.



Как и следовало ожидать, в случае ацетоуксусного эфира или ацетилацетона промежуточно образующиеся дикетоэфиры и трикетоны IX, вместо внутримолекулярного циклоалкилирования по Михаэлю, подвергаются реакции типа кротоновой конденсации с образованием X.



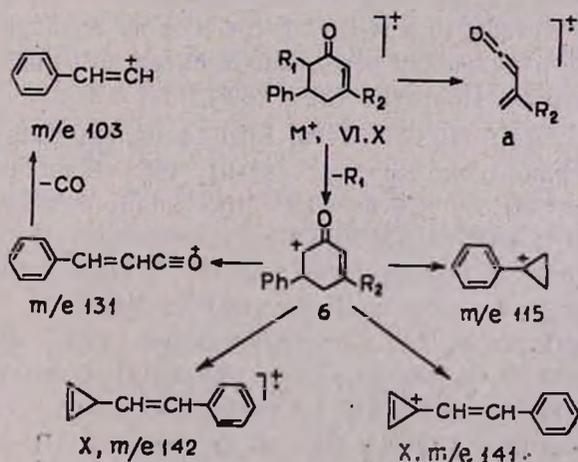
Строение синтезированных соединений установлено сравнением с известными образцами, а также ИК, ПМР и масс-спектрометрическими методами анализа. Например, в ИК спектрах соединений V и VIII в вазелиновом масле наблюдаются характеристические полосы поглощения несопряженных карбонильных групп сложноэфирного и ацетильного характера при 1730—1740 и 1700—1720  $\text{см}^{-1}$ , соответственно, а в случае соединения V ( $R' = R'' = \text{CH}_3$ ) также полоса при 3440  $\text{см}^{-1}$ , указывающая на енольный характер ацетилацетонового остатка. В ИК спектрах соединений VI и X наблюдаются полосы поглощения сопряженного винилкетона при 1610—1630 и 1660—1670  $\text{см}^{-1}$ . Надо отметить, что соединение X ( $R = \text{CH}_3$ ) не дает характеристических полос поглощения ни в вазелиновом масле, ни в таблетках—эти полосы были обнаружены в хлористом метиле. Более определенные данные о строении соединений VI, VIII и X получены при исследовании их масс-спектров (табл.). Основные пути диссоциативной ионизации соединений VI и X на первичных стадиях распада обусловлены как наличием кратной связи в цикле, так и ацильного и карбэтоксильного радикалов в положении 6 в цикле. Двойная связь приводит к образованию ионов типа *a*, по механизму ретрореакции Дильса-Альдера, а элиминирование ра-

дикалов в положении б—к ионам типа б. В масс-спектрах соединений VI пик последнего иона обладает максимальной интенсивностью, а в спектрах соединений X он является самым интенсивным осколочным ионом.

Таблица

Масс-спектры соединений VI, VIII и X

| Соединение  | Значение $m/e$ (относительные интенсивности, %)                           |   |  |  |   |   |
|---|---|---|--|--|---|---|
| VI ( $R_1 = \text{Ac}$ ,<br>$R_2 = \text{CH}_3$ )             | 229 (10),<br>165 (20),<br>115 (35),<br>82 (70)                            | 228 (54),<br>152 (12),<br>105 (34),<br>81 (48)                            | 213 (30),<br>151 (30),<br>104 (34),<br>77 (90)                         | 186 (30),<br>145 (32),<br>103 (80)                                       | 185 (100),<br>131 (80),<br>91 (50)                          | 171 (22),<br>128 (30),<br>83 (48)                           |
| VI ( $R_1 = \text{COOEt}$ ,<br>$R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) | 321 (18),<br>246 (20),<br>216 (10),<br>141 (12),<br>103 (12)              | 320 (72),<br>242 (15),<br>202 (7),<br>131 (14),<br>91 (12)                | 275 (10),<br>229 (14),<br>197 (14),<br>116 (26),<br>77 (10)            | 273 (24),<br>228 (6),<br>171 (12),<br>115 (38)                           | 248 (24),<br>219 (10),<br>145 (10),<br>105 (9)              | 247 (100),<br>218 (8),<br>144 (64),<br>104 (6)              |
| VIII ( $R = \text{C}_2\text{H}_5$ )                           | 395 (12),<br>302 (16),<br>235 (25),<br>188 (10),<br>146 (24),<br>103 (38) | 394 (45),<br>275 (12),<br>234 (13),<br>171 (12),<br>131 (36),<br>102 (20) | 347 (8),<br>274 (7),<br>217 (22),<br>170 (16),<br>115 (25),<br>91 (32) | 321 (9),<br>262 (12),<br>216 (100),<br>161 (10),<br>106 (12),<br>77 (22) | 320 (18),<br>248 (6),<br>203 (26),<br>160 (42),<br>105 (24) | 303 (8),<br>247 (12),<br>189 (10),<br>158 (20),<br>104 (47) |
| X ( $R_1 = \text{Ac}$ ,<br>$R_2 = \text{стир.}$ )             | 317 (20),<br>225 (8),<br>152 (7),<br>105 (12)                             | 316 (100),<br>195 (12),<br>142 (15),<br>103 (14)                          | 274 (14),<br>181 (18),<br>141 (38),<br>91 (34)                         | 273 (60),<br>171 (8),<br>131 (9),<br>77 (20)                             | 243 (80),<br>170 (10),<br>128 (13)                          | 239 (30),<br>165 (14),<br>115 (20)                          |
| X ( $R_1 = \text{COOEt}$ ,<br>$R_2 = \text{стир.}$ )          | 347 (20),<br>273 (94),<br>171 (10),<br>142 (66),<br>115 (28)              | 346 (100),<br>272 (36),<br>170 (52),<br>141 (94),<br>105 (24)             | 301 (12),<br>269 (14),<br>169 (26),<br>131 (26),<br>103 (22)           | 300 (14),<br>255 (13),<br>153 (12),<br>129 (20),<br>91 (38)              | 299 (16),<br>223 (16),<br>152 (10),<br>128 (22),<br>77 (24) | 274 (38),<br>181 (24),<br>143 (10),<br>127 (10)             |



Достаточно высокой интенсивностью обладают и пики ионов с массами 145, 131, 115 и 103, образующиеся при дальнейшем распаде ионов типа б. В масс-спектрах соединений X, кроме вышеуказанных ионов, присутствуют очень интенсивные пики ионов с массами 142 и 141, которые также образуются из ионов типа б.

В масс-спектре соединения VIII, наряду с пиком молекулярного иона с массой 394, присутствуют пики ряда характеристических ионов, происхождение которых не противоречит предполагаемой структуре.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон ТМС, растворители  $\text{CCl}_4$  и дейтероацетон, температура 34°.

Масс-спектры получены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температурах напуска на 20—30° ниже температуры плавления изученных соединений.

*Бензальацетон* (II,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R' = \text{CH}_3$ ). Смесь 106 г (1 моль) бензальдегида, 174 г (3 моля) ацетона и 300 мл этилового спирта в присутствии 10 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  кипятят 3 ч на водяной бане при 50—60°. После охлаждения реакционную смесь нейтрализуют 5% раствором соляной кислоты и после отгонки исходных веществ остаток перегоняют в вакууме. Получено 84,5 г (58,45%) II с т. кип. 130—135°/10 мм, кристаллизующегося при перемешивании стеклянной палочкой в светло-желтые кристаллы с т. пл. 41—42° [5], соответствующие по лит. данным *транс*-изомеру бензальацетона [6].

*Бензальацетофенон* (II,  $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5$ ). Аналогично предыдущему из 106 г (1 моль) бензальдегида и 110 г (1 моль) ацетофенона получено 122 г (61,6%) II с т. пл. 55—56° (из этанола) [5], что соответствует лит. данным *транс*-изомера бензальацетофенона [6].

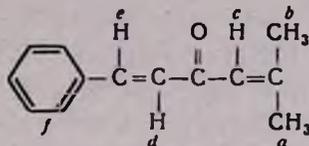
*1,5-Дифенил-1,4-пентадиен-3-он* (III,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ , а). Смесь 58 г (1 моль) ацетона, 212 г (2 моля) бензальдегида и 300 мл этилового спирта в присутствии 10 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  нагревают на водяной бане 3 ч при 50—78°. После охлаждения реакционной смеси до 0° выпадают светло-зеленые кристаллы. Получено 137 г (50%) III с т. пл. 111—111,5° [5]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 710, 760, 1490, 1580 (фенильные кольца), 930, 990, 1600—1620 (*транс-транс* кратные связи), 1660 (карбонильн. группа), 3030—3070 ( $=\text{CH}$ ). б). Смесь 10,6 г (0,1 моля) бензальдегида, 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона и 30 мл этилового спирта в присутствии 1 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  кипятилась на водяной бане при 78° 3 ч. После охлаждения реакционной смеси до 0° получено 15,8 г (69,9%) III.

*1,5-ди(м-Нитрофенил)-1,4-пентадиен-3-он* (III,  $R = m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ). а). Аналогично предыдущему из 75,6 г (0,5 моля) *м*-нитробензальдегида, 29 г (0,25 моля) ацетона и 150 мл этилового спирта в присутствии 5 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  получено 83,1 г (96%) III с т. пл. 218° [7]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ :

710, 750, 1590, 3080 (фенильные кольца), 1350, 1560 (нитрогруппа), 1620, 3030 (кратные связи), 1640 (карбонильн. группа). б). Аналогично предыдущему из 75,6 г (0,5 моля) *m*-нитробензальдегида и 58 г (0,5 моля) ацетона получено 80,5 г (93%) III.

5-Метил-1-фенил-1,4-гексадиен-3-он (IV.  $R'=R''=CH_3$ ,  $R=C_6H_5$ ).

а). Смесь 53 г (0,5 моля) бензальдегида и 73,5 г (0,75 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г  $K_2CO_3$  нагревают 6 ч на водяной бане при 90°. После охлаждения реакцию смесь нейтрализуют 5% раствором соляной кислоты, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над сульфатом магния и после отгонки непрореагировавших исходных веществ остаток перегоняют в вакууме. Получено 9,16 г (9,84%) IV с т. кип. 154—156°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,6000,  $d_4^{20}$  1,018 [8]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ : 710, 760, 1580, 3060 (фенильное кольцо), 990, 1600 (*транс*-кратная связь), 1630 (кратная связь), 1650 (карбонильн. группа). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,92 д (3H,  $CH_3$ , а,  $J_{ac}=1,25$  Гц), 2,18 д (3H,  $CH_3$ , б,  $J_{bc}=1,25$  Гц), 6,28 м (1H, =CH, с), 6,72 д (1H, =CH, d), 7,50 д (1H, =CH, e,  $J_{de}=J_{ed}=16$  Гц, *транс*-кратная связь), 7,2—7,6 м (5H,  $C_6H_5$ , f).

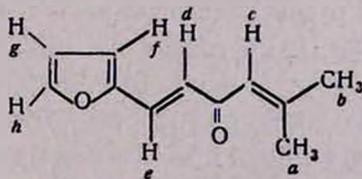


б). Смесь 53 г (0,5 моля) бензальдегида и 49 г (0,5 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г  $K_2CO_3$  нагревают 3 ч на масляной бане при 120—130°. После обработки аналогично предыдущей получают 28,9 г (31,75%) IV.

в). Аналогично из 53 г (0,5 моля) бензальдегида и 73,5 г (0,75 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г  $K_2CO_3$  получено 45,8 г (49,2%) IV.

г). Смесь 53 г (0,5 моля) бензальдегида, 49 г (0,5 моля) окиси мезитила и 150 г этилового спирта в присутствии 6 г  $K_2CO_3$  кипятят 3 ч на водяной бане при 78—80°. После охлаждения реакцию смесь фильтруют и после отгонки непрореагировавшей части исходных веществ остаток перегоняют в вакууме. Получено 22,8 г (25,05%) IV.

5-Метил-1-(2-фурил)-1,4-гексадиен-3-он (IV,  $R=2$ -фурил,  $R'=R''=CH_3$ ). а). Аналогично «а» из 48 г (0,5 моля) фурфурола и 73,6 г (0,75 моля) окиси мезитила получено 12,1 г (13,7%) IV с т. кип. 124—5°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,6200,  $d_4^{20}$  1,0546 [8]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ : 750, 1480, 1555, 1590 (фурановое кольцо), 930, 990, 1610—1630 (кратные связи), 1670 (карбонильн. группа), 1120 (простой эфир в фурановом кольце), 3030—3080 ( $=CH$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,91 д (3H,  $CH_3$ , а,  $J_{ac}=1,25$  Гц),



2,17 д (3H, CH<sub>3</sub>, b, J = 1,25 Гц), 6,22 м (1H, CH, c, J = 1,25 Гц), 6,64 д (1H, CH, d), 7,29 д (1H, =CH, e, J<sub>de</sub> = J<sub>ed</sub> = 15,7 Гц, транс-кратная связь), 6,44 (1H, =CH, g), 6,60 (1H, =CH, f), 7,47 (1H, =CH, h, J<sub>fg</sub> = 3,2, J<sub>fh</sub> = 0,8, J<sub>hg</sub> = 1,8 Гц).

б) Аналогично «б» из 48 г (0,5 моля) фурфурола и 49 г (0,5 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> получено 34,2 г (38,8%) IV.

в) Аналогично предыдущему «в» из 48 г (0,5 моля) фурфурола и 73,5 г (0,75 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> получено 48,4 г (54,9%) IV.

г) Аналогично «г» из 48 г (0,5 моля) фурфурола, 49 г (0,5 моля) окиси мезитила и 150 мл этилового спирта в присутствии 6 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> получено 31,4 г (35,7%) IV.

1-(*n*-Нитрофенил)-5-метил-1,4-гексадиен-3-он (IV), (R = *n*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = R'' = CH<sub>3</sub>). Смесь 15,1 г (0,1 моля) *n*-нитробензальдегида, 9,8 г (0,1 моля) окиси мезитила и 30 мл этилового спирта в присутствии 1 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> нагревают 1 ч на водяной бане при 60°. После фильтрования реакционную смесь охлаждают до 0°, выпавшие кристаллы отделяют и перекристаллизовывают из этанола. Получено 12,6 г (54,5%) IV с т. пл. 146° [9]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 710, 760, 1470, 1550, 1585, 3080 (фенильное кольцо), 870, 1375, 1520 (нитрогруппа), 960—990, 1600—1620, 3050—3070 (транс-транс-кратные связи), 1660 (карбонильн. группа).

1-(2-Фурил)-5-фенил-1,4-пентадиен-3-он (IV, R = 2-фурил, R' = H, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Смесь 36,5 г (0,25 моля) бензальацетона, 24 г (0,25 моля) фурфурола и 75 мл этилового спирта в присутствии 2,5 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> кипятят 1,5 ч на водяной бане при 78—80°. После охлаждения реакционной смеси до 0° выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из этилового спирта. Получено 40,9 г (73%) IV с т. пл. 56° [8]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 710, 760, 770, 1570, 1580 (фенильное и фурановое кольца), 990, 1620 (транс-транс-кратные связи), 1640 (карбонильн. группа), 3030—3080 (=CH).

1-(*n*-Нитрофенил)-5-фенил-1,4-пентадиен-3-он (IV, R = *n*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = H, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Аналогично предыдущему из 14,3 г (0,1 моля) *n*-нитробензальдегида и 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона в присутствии 1 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> получено 24,2 г (89%) IV с т. пл. 178° (этанол—ацетон, 1 : 1) [8]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 710, 750, 770, 1490, 1570—1580 (фенильное и нитрофенильное кольца), 870, 1340, 1520 (нитрогруппа), 980—990, 1600—1620 (транс-транс-кратные связи), 1650 (карбонильн. группа), 3030—3080 (=CH).

3-Ацетил-4-фенилгептандион-2,6 (V, R = CH<sub>3</sub>, R' = R'' = CH<sub>3</sub>). Смесь 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона, 10 г (0,1 моля) ацетилацетона и 100 мл этилового спирта в присутствии 2 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> перемешивают 3 ч при 30°, выпавшие кристаллы отделяют и перекристаллизовывают из этилового спирта. Получено 21,7 г (88,2%) V с т. пл. 162°. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 710, 760, 1495, 1595 (фенильное кольцо), 1635, 3440 (енол), 1690, 1720 (карбонильн. группа), 3030—3080 (=CH). Масс спектр, M<sup>+</sup>/e 246, m/e: 228 213, 203, 185, 171, 145, 131, 91, 77.

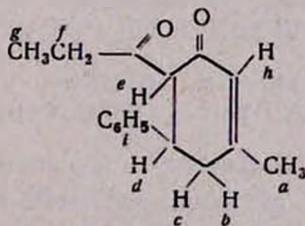
Метилловый эфир 2-карбметокси-3,5-дифенил-5-оксвалериановой кислоты ( $V$ ,  $R=C_6H_5$ ,  $R'=R''=OCH_3$ ). Смесь 20,8 г (0,1 моля) бензальацетофенона, 13,2 г (0,1 моля) диметилового эфира малоновой кислоты и 100 мл метанола в присутствии 2 г  $K_2CO_3$  нагревают на водяной бане 2 ч при 60°. После охлаждения реакционной смеси до 0° выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из метанола. Получено 30,9 г (90,9%) метилового эфира 2-карбметокси-3,5-дифенил-5-оксвалериановой кислоты с т. пл. 107° [10]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ : 710, 750, 1500, 1580, 1590 (фенильные кольца), 1165, 1245 (эфирная группа), 1690 (карбонильн. группа), 1740 (карбонильн. группа в сложнэфирной группе), 3060 (=CH кольца). Масс спектр,  $M^+/e$  340,  $m/e$ : 249, 221, 209, 189, 131, 91, 77.

Метилловый эфир 2-карбметокси-3-фенил-5-оксокапроновой кислоты ( $V$ ,  $R=CH_3$ ,  $R'=R''=OCH_3$ ). Аналогично предыдущему из 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона и 13,2 г (0,1 моля) диметилмалоната получено 23,4 г (84,2%) метилового эфира 2-карбметокси-3-фенил-5-оксокапроновой кислоты с т. пл. 64—65° [11]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ : 710, 770, 1580 (фенильное кольцо), 1720 (C=O), 1750 (C=O в сложном эфире), 3030—3070 (=CH) Масс-спектр,  $M^+/e$ , 278,  $m/e$ : 220, 187, 176, 160, 147, 145, 131, 115, 104, 103, 91, 77.

6-Ацетил-5-фенил-3-метил-2-циклогексен-1-он ( $VI$ ,  $R=CH_3$ ,  $R''=CH_3$ ). Смесь 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона, 10 г (0,1 моля) ацетилацетона и 100 мл этилового спирта в присутствии 2 г  $K_2CO_3$  кипятят на водяной бане 2 ч при 78—80°. После фильтрации из реакционной смеси отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Получено 18,6 г (82,3%)  $VI$  с т. кип. 165—8°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5720 [4].

3,5-Дифенил-6-карбэтоксн-2-циклогексен-1-он ( $VI$ ,  $R=C_6H_5$ ,  $R''=OC_2H_5$ ). Аналогично предыдущему из 20,8 г (0,1 моля) бензальацетофенона и 13 г (0,1 моля) ацетоуксусного эфира после охлаждения реакционной смеси до 0° получено 29,3 г (91,6%)  $VI$  с т. пл. 110° (из этанола) [5]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ : 710, 750, 760, 1500, 1580 (фенильные кольца), 1620 (C=C в цикле), 1660 (C=O в цикле), 1745 (C=O в карбэтоксн-группе), 3030—3080 (=CH).

6-Карбэтоксн-5-фенил-3-метил-2-циклогексен-1-он ( $VI$ ,  $R=CH_3$ ,  $R''=OC_2H_5$ ). Аналогично предыдущему из 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона и 13 г (0,1 моля) ацетоуксусного эфира после охлаждения реакционной смеси получено 19,7 г (76,4%)  $VI$  с т. пл. 95° (из этанола) [4].



ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,05 д (3H,  $CH_3$ ,  $a$ ,  $J_{ah} = 1,3$  Гц), 2,6—2,9 м (2H,  $CH_2$ ,  $c + b$ ), 3,6—3,9 м (2H,  $HCC$ ,  $d + e$ ), 1,00 т (3H,  $CH_3$ ,  $g$ ).

4,00 кв (2H, CH<sub>2</sub>, f, J<sub>кf</sub> = J<sub>fg</sub> = 6,7 Гц), 6,02 м (1H, =CH, h), 7,41 (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, t).

*Этиловый эфир 2,6-дифенилциклогексан-4-он-1,1-дикарбоновой кислоты (VIII)*. Аналогично предыдущему из 23,4 г (0,1 моля) дибензилденацетона и 16 г (0,1 моля) малонового эфира получено 35,4 г (89,8%) VIII с т. пл. 80° (из этанола) [11]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 710, 750, 765, 1490, 1580, 1590 (фенильное кольцо), 1715 (C=O в кольце), 1735 (C=O в карбэтоксигруппе), 3030—3060 (=CH).

*3-Стирил-5-фенил-6-карбэтокси-2-циклогексен-1-он (X, R=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)*. Аналогично предыдущему из 23,4 г (0,1 моля) дибензилиденацетона и 13 г (0,1 моля) ацетоуксусного эфира получено 30,7 г (88,72%) X с т. пл. 133° (из этанола) [13]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 710, 750, 760, 1490, 1580 (фенильное кольцо), 1610—1620 (кратные связи), 1665 (C=O в кольце), 1740 (C=O в сложном эфире), 3030—3060 (=CH).

*3-Стирил-5-фенил-6-ацетил-2-циклогексен-1-он (X, R=CH<sub>3</sub>)*. Смесь 23,4 г (0,1 моля) дибензилиденацетона, 10 г (0,1 моля) ацетилацетона и 100 мл этилового спирта (95%) в присутствии 1,5 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> нагревают на водяной бане 1 ч при 76—78°. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры выпадают кристаллы розового цвета. После перекристаллизации из этанол-ацетоновой смеси (1:1) получено 28,6 г (90,5%) X с т. пл. 156° [12]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 760, 1490, 1520, 1560, 1580 (фенильное кольцо), 1600—1615 [(C=C)<sub>2</sub>, сопряженные с карбонильной группой], 1660 (карбонильн. группа, сопряженная с C=C), 1715 (C=O в ацетиле).

ՊՈՏԱՇԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ  $\alpha,\beta$ -ՉՀԱԳԵՑԱՍ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵՋԸ ԵՎ ՓՈՒԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Դ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Պ. Վ. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ,  
Ռ. Գ. ՄԻՐՉՈՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Պոտաշն օգտագործվել է որպես կատալիզատոր  $\alpha, \beta$ -չհագեցած կետոնների սինթեզի և ալկիլման համար: Ալկիլումը տարվել է ինչպես պրոտոնային լուծիչներում, այնպես էլ առանց լուծիչի: Պարզվել է, որ պրոցեսը համատարար հեշտ է ընթանում սպիրտային միջավայրում:

SYNTHESIS AND ALKYLATION OF  $\alpha,\beta$ -UNSATURATED KETONES IN THE PRESENCE OF POTASSIUM CARBONATE

D. S. KHACHATRIAN, N. M. MORLIAN, P. V. MKHITARIAN,  
R. G. MIRZOYAN and Sh. O. BADANIAN

The possibility of the synthesis and alkylation of unsaturated ketones in the presence of potassium carbonate as a catalyst in protonic solvents or without any solvent has been investigated. It has been established that the synthesis and alkylation of arylsubstituted  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones proceed readily in an alcoholic medium.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 866 (1978).
2. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 874 (1978).
3. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 733 (1980).
4. Д. С. Хачатрян, Н. М. Морлян, Р. М. Мирзоян, М. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 850 (1980).
5. R. Claisen, Ber., 14, 2463 (1881); 20, 657 (1887).
6. M. Brink, Tetrah., 25, 995 (1969).
7. D. Donald, V. John, J. Org. Chem., 29, 495 (1964).
8. В. Ф. Лаврушин, ЖОХ, 31, 3037 (1961).
9. Th. Andre, V. Jean, Bull. soc. chim. France, 1962, 2182.
10. Qudrat-J-Khude, J. Indian Chem. Soc., 8, 215 (1931).
11. E. P. Kohler, J. Am. Chem. Soc., 46, 1267 (1924).
12. A. Sammour, A. F. Fahmy, A. Abd-El Maksoud, J. Prakt. Chem., 315, 193 (1973).
13. E. Knoevenagel, E. Speyer, Ber., 35, 395 (1902).

***p*-ЭФФЕКТ СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ В РЕАКЦИЯХ  
 ЭЛИМИНИРОВАНИЯ**

**РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ЭФИРОВ  
 3-МЕТИЛ-3-ХЛОРПЕНТАНДИОЛОВ-1,5**

А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН и О. В. АВАКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

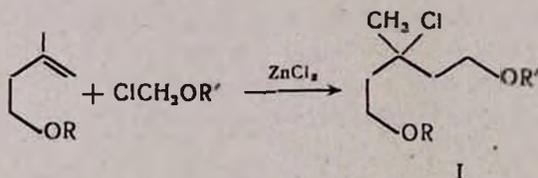
Поступило 6 III 1981

Показано, что при дегидрохлорировании  $\gamma$ -хлорэфиров I в основном образуются эфиры III и IV независимо от электронных и стерических характеристик R и R'.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

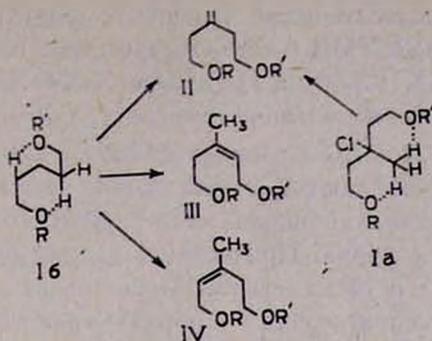
Недавно было показано, что при прогнозировании региоселективности элиминирования, кроме индукционного и электронного, следует учитывать также действующий через пространство *p*-эффект соседней группы [1]. Аналитический обзор литературы показывает, что хотя круг реакций, контролируемых *p*-эффектом, довольно широк, многие вопросы приложения и ограничения эффекта остаются все еще не раскрытыми.

С учетом вышесказанного и в продолжение наших работ [1, 2] мы осуществили присоединение  $\alpha$ -хлорэфиров к эфирам металлалкарбинола [3] по схеме



R<sub>1</sub>R' I: а. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CH<sub>3</sub>; б. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>; в. *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CH<sub>3</sub>; г. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;  
 д. CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; е. CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>.

и исследовали региоселективность элиминирования хлористого водорода из ряда диэфиров 3-хлор-3-метилпентандиолов-1,5 (I). Интересно было выяснить, увеличится ли давление на метильные протоны (и соответственно количество 1-алкенов II) при наличии в молекуле двух *p*-электронных центров (конформация Ia) или же в таких молекулах возобновляется действие правила Зайцева (конформация Ib).



Строение олефинов II—IV установлено исходя из данных элементного анализа, ИК и ПМР спектров, а для определения их соотношения использована совокупность ИК, ПМР и ГЖХ данных.

В ИК спектрах II—IV имеются характерные для олефинов II—IV поглощения при 1650, 1680 и 3080  $\text{см}^{-1}$  (слабой интенсивности). В ПМР спектрах соединений IIa и IIб непосредственное сравнение интегральных интенсивностей сигналов  $=\text{CH}_2$  и  $=\text{CH}$ , а также  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}$  и  $=\text{CH}_2$  показывает, что количество изомера II составляет 20%, а сумма изомеров III и IV—80%.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что дегидрохлорирование в основном приводит к образованию олефинов III и IV (соотношение II: (III+IV)  $\approx$  2 : 8). Встречный синтез олефинов III и IV и их ГЖХ идентификация с продуктами, полученными из аддуктов изопрена и  $\alpha$ -хлорэфиров по [4], а также попытка определения этим путем соотношения III : IV не дали достоверных результатов. Поэтому пришлось искать другие пути определения соотношения III и IV в смеси олефинов II—IV, т. к. оно позволило бы выяснить, каким образом электронные и стерические факторы радикалов R и R' влияют на региоселективность дегидрохлорирования I.

С этой целью нами проведено дополнительное исследование: смесь олефинов II—IV подвергнута действию хлористого ацетила в присутствии хлорного олова. При этом удалось показать, что олефины III и IV аналогично простым аллиловым эфирам [5] расщепляются с образованием смеси ацетатов низкокипящих спиртов, количественное соотношение которых удается легко и безошибочно определить газохроматографически, и, таким образом, судить о соотношении III : IV в смеси II—IV.

Было установлено, что при дегидрохлорировании I, действительно, в основном получают олефины III и IV, а соотношение их заметно не зависит от стерических или электронных характеристик радикалов R и R'—во всех случаях образуется почти эквимольное количество олефинов III и IV.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 Гц в  $\text{CCl}_4$  (внутренний стандарт—ТМС).

Чистоту и идентичность синтезированных продуктов определяли ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром на 2 и 3 м колонках с 15%, 10% ПЭГ-20М и 5% SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS, скорость газ-носителя (гелий) 40—60 мл/мин, температура 70—170°.

*Синтез эфиров 3-метил-3-хлорпентандиолов-1,5 (I).* В охлаждаемую до 0—+5° колбу помещают 0,1 моля эфира метилликарбинола, 1,5—0,5% от веса метилликарбинола свежеплавленного, растертого в порошок  $ZnCl_2$ , и 10 мл эфира. При перемешивании прикапывают раствор 0,1 моля хлорэфира в 10 мл эфира. Перемешивают реакцию массу при комнатной температуре еще 3 ч, обрабатывают 5% раствором  $K_2CO_3$ , экстрагируют эфиром, высушивают над  $MgSO_4$ . Разгонкой в вакууме выделены эфиры (I), некоторые физико-химические константы и данные элементного анализа которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Эфиры 3-метил-3-хлорпентандиола-1,5 (I)

| Соедине-<br>ние | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | С, %         |                | Н, %         |                | Cl, %        |                |
|-----------------|----------|-------------------|------------|------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|                 |          |                   |            |            | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| а               | 54       | 125—131/12        | 1,4442     | 0,9789     | 59,88        | 59,33          | 10,45        | 10,33          | 15,62        | 15,96          |
| б               | 52       | 90—92/11          | 1,4453     | 0,9815     | 55,35        | 55,53          | 9,48         | 9,77           | 18,03        | 18,25          |
| в               | 33       | 102—108/12        | 1,4531     | 0,9898     | 58,01        | 57,55          | 9,96         | 10,07          | 16,90        | 17,03          |
| г               | 56       | 102—104/2         | 1,4462     | 0,9505     | 63,72        | 63,51          | 10,95        | 10,96          | 13,05        | 13,42          |
| д               | 68       | 95—96/4           | 1,4440     | 0,9788     | 59,60        | 59,33          | 10,86        | 10,33          | 15,31        | 15,96          |
| е               | 63       | 83—85/11          | 1,4460     | 0,9825     | 52,89        | 53,19          | 9,25         | 9,42           | 19,37        | 19,67          |

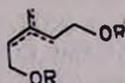
*Дегидрохлорирование эфиров 3-метил-3-хлорпентандиолов-1,5.* К метилату натрия, полученному из 4,6 г натрия и 35 мл метанола, нагретому до 60—70°, при перемешивании медленно прикапывают 0,05 моля эфира 3-метил-3-хлорпентандиола-1,5. Нагревание продолжают еще 6 ч. Реакционную массу упаривают досуха, остаток растворяют в воде, экстрагируют эфиром, высушивают над  $MgSO_4$ . Разгонкой в вакууме выделяют смеси олефинов II—IV, некоторые характеристики которых приведены в табл. 2. В спектре ПМР олефинов II—IV наблюдаются два синглетных сигнала для  $OCH_3$  группы с приблизительно одинаковой интенсивностью при 3,21 и 3,25 м. д. (с), при 3,87 м. д. (уш. д) для  $OCH_2$  изомеров III+IV, при 4,76 м. д. (м), для  $=CH_2$  изомера II, при 5,35 м. д. (уш. т) для  $=CH$  изомеров III+IV.

*Расщепление смеси олефинов II—IV под действием хлористого ацетила,* 0,5 мл смеси олефинов (расщеплению были подвергнуты олефины а, б, г, е) помещают в пробирку, охлаждаемую льдом, и прикапывают 0,6 мл смеси хлористого ацетила и каталитического количества  $SnCl_4$ . К потемневшей смеси через 15—20 мин прикапывают несколько капель

триэтиламина, декантируют и подвергают хроматографированию. Соотношение ацетатов низкокипящих спиртов было определено методом абсолютной калибровки [6].

Таблица 2

Олефины II-IV



| Соединение | Выход, % | Интервал кипения, °С/мм.в | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | С, %    |           | Н, %    |           |
|------------|----------|---------------------------|------------|------------|---------|-----------|---------|-----------|
|            |          |                           |            |            | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| а          | 77       | 103,5-107,11              | 1,4445     | 0,9286     | 70,23   | 70,97     | 11,54   | 11,83     |
| б          | 41       | 76-79/12                  | 1,4370     | 0,8986     | 68,21   | 68,35     | 11,56   | 11,39     |
| в          | —        | 92-104,11                 | —          | —          | 69,55   | 69,77     | 11,70   | 11,63     |
| г          | 75       | 84-86/2                   | 1,4430     | 0,8801     | 73,96   | 73,68     | 12,14   | 12,28     |
| д          | 86       | 105-107/13                | 1,4392     | 0,8845     | 70,38   | 70,97     | 11,50   | 11,83     |
| е          | 80       | 64-68,13                  | 1,4365     | 0,9032     | 66,23   | 66,66     | 10,95   | 11,11     |

ՀԱՐԵՎԱՆ ԽՄԻԻ *p*-ԷՖԵԿՏԸ ԷԼԻՄԻՆԱՑԻԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

3-ՄԵԹԻԼ-3-ՔԼՈՐՊԵՆՏԱՆ-1,5 ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԳԻՈՍԵԼԵԿՏԻՎ ԴԵՀԻԿԼՈՐԻՆԱՑԻՄԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Փ. Ի. ԴԱԶԱՐՅԱՆ և Հ. Վ. ԱՎԱԳՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 3-մեթիլ-3-քլորպենտանդիոլների-1,5 եթերների դեհիդրոքլորացումը հիմնականում ընթանում է մեթիլ տեղակալված շհազեցած եթերների առաջացումով, անկախ տեղակալիչների էլեկտրոնային և տարածական բնութագրերից:

THE P-EFFECT OF A NEIGHBOURING GROUP IN ELIMINATION REACTIONS

REGIOSELECTIVE DEHYDROCHLORINATION OF 3-METHYL-3-CHLOROPENTANE-1,5-DIOL ETHERS

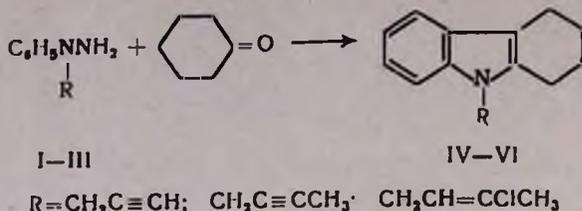
A. A. GUEVORKIAN, P. I. KAZARIAN and O. V. AVAKIAN

It has been shown that the dehydrochlorination of 3-methyl-3-chloropentane-1,5-diol ethers forms predominantly methylsubstituted unsaturated ethers, independent of the electronic or steric nature of the substituents.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

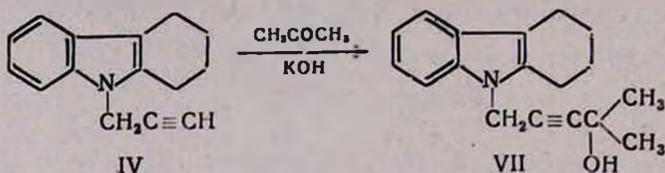
1. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 82, 57 (1979).
2. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).
3. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, О. В. Авакян, Г. А. Паносян, Арм. хим. ж., 83, 996 (1980).
4. А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ, 26, 1635 (1956), С. А. Вартамян, А. А. Геворкян, Ф. В. Данелян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 63 (1962).
5. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезалян, Арм. хим. ж., 31, 430 (1978).
6. Л. А. Коган, Количественная газовая хроматография, Изд. «Химия», М., 1975.



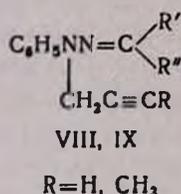


Как и следовало ожидать, дегидрохлорирование хлоркротильного производного VI приводит к N-бутинилтетрагидрокарбазолу V.

Тетрагидрокарбазол IV легко конденсируется с ацетоном в присутствии едкого кали.



Для исследования фармакологических свойств ацетиленовых фенилгидразинов осуществлен синтез VIII, IX взаимодействием  $\alpha$ -пропаргил- и  $\alpha$ -бутинилфенилгидразинов с альдегидами и кетонами (табл.).



### Экспериментальная часть

$\alpha$ -Бутинил- (II) и  $\alpha$ -хлоркротильфенилгидразины (III) получали по ранее описанной методике [1].

*$\alpha$ -Пропаргилфенилгидразин (I).* а. К 91 г (0,84 моля) фенилгидразина прибавляли 50 г (0,42 моля) бромистого пропаргила в течение 3 ч таким образом, чтобы температура реакции не превышала 40—50°. Смесь перемешивали при комнатной температуре 20 ч. После прибавления эфира выпавший гидробромид фенилгидразина отфильтровывали и фильтрат разгоняли в вакууме. Получено 50,5 г (82%)  $\alpha$ -пропаргилфенилгидразина с т. кип. 95°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5828,  $d_4^{20}$  1,072. Найдено %: N 19,00; MR<sub>D</sub> 45,53. C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: N 19,15; MR<sub>D</sub> 45,52. Гидрохлорид, т. пл. 155—157° (этанол—эфир). Найдено %: N 15,34. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl. Вычислено %: N 15,32.

б. К  $\alpha$ -натрийфенилгидразину [3] в сухом бензоле, приготовленному из 32,4 г (0,3 моля) фенилгидразина и 4,58 г (0,2 г-ат) натрия, прибавляли при комнатной температуре 23,8 г (0,2 моля) бромистого пропаргила. После нагревания на кипящей водяной бане в течение 3 ч реакцион-

ную смесь обрабатывали водой и бензольный слой сушили над сульфатом магния. Остаток после отгонки бензола перегоняли в вакууме. Получено 15,1 г (52%)  $\alpha$ -пропаргилфенилгидразина с т. кип. 93—95°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5820,  $d_4^{20}$  1,070. Гидрохлорид, т. пл. 156—158° (этанол—эфир).

*N*-Пропаргилтетрагидрокарбазол (IV). Смесь 9,8 г (0,1 моля) циклогексанона в 36 мл уксусной кислоты нагревали до 125—130° и при перемешивании по каплям прибавляли 14,6 г (0,1 моля)  $\alpha$ -пропаргилфенилгидразина, после чего нагревание продолжали еще 3 ч. Смесь разбавляли водой и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водным поташом и сушили над сульфатом магния. После удаления эфира остаток разогнали в вакууме. Получено 13 г (62,2%) *N*-пропаргилтетрагидрокарбазола в виде желтоватой жидкости с т. кип. 160°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,6125, которая при стоянии кристаллизуется, т. пл. 55° (петролейный эфир). Найдено %: С 85,76; Н 7,00; N 6,89.  $C_{15}H_{15}N$ . Вычислено %: С 86,03; Н 7,22; N 6,68.

*N*-(2-Бутинил)тетрагидрокарбазол (V). Аналогично предыдущему из 4,9 г (0,05 моля) циклогексанона, 8 г (0,05 моля)  $\alpha$ -(2-бутинил)фенилгидразина в 18 мл уксусной кислоты получено 6,64 г (59,3%) V в виде очень вязкого некристаллизующегося масла с т. кип. 161—163°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,6050. Найдено %: С 85,70; Н 7,50; N 6,11.  $C_{16}H_{17}N$ . Вычислено %: С 86,04; Н 7,62; N 6,26.

*N*-(3-Хлор-2-бутинил)тетрагидрокарбазол (VI). Аналогично из 4,9 г (0,05 моля) циклогексанона, 9,8 г (0,05 моля)  $\alpha$ -(3-хлор-2-бутинил)фенилгидразина в 25 мл уксусной кислоты получено 7,8 г (60%) VI с т. кип. 175—177°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,6020,  $d_4^{20}$  1,1467. Найдено %: С 73,39; Н 7,68; N 5,34.  $C_{16}H_{18}NCl$ . Вычислено %: С 73,96; Н 6,98; N 5,38.

*Дегидрохлорирование N*-(3-хлор-2-бутинил)тетрагидрокарбазола. К кипящей смеси этилата натрия, приготовленного из 0,6 г натрия и 20 мл абс. спирта, прибавили 4,1 г VI. Кипячение продолжали 4 ч. Смесь отфильтровали, фильтрат упаривали, остаток разогнали в вакууме. Получено 2,1 г (61,7%) V в виде вязкого некристаллизующегося масла с т. кип. 161—163°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,6040. Найдено %: С 86,50; Н 7,11; N 5,90.  $C_{16}H_{17}N$ . Вычислено %: С 86,05; Н 7,62; N 6,26.

*N*-(4-Окси-4-метил-2-пентинил)тетрагидрокарбазол (VII). К смеси 5,25 г (0,025 моля) *N*-пропаргилтетрагидрокарбазола, 2 г порошкообразного едкого кали и 25 мл абс. эфира при охлаждении до 10° прикапывали 2 г ацетона. Смесь перемешивали при комнатной температуре 8 ч, прибавляли воду, экстрагировали эфиром, сушили над сульфатом магния. После удаления эфира остаток разогнали в вакууме. Получено 3,9 г (58,3%) VII в виде очень вязкого некристаллизующегося масла с т. кип. 172—175°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5940. Найдено %: С 81,25; Н 7,50; N 5,10.  $C_{18}H_{21}NO$ . Вычислено %: С 80,90; Н 7,80; N 5,19.

*Получение  $\alpha$ -пропаргил- и  $\alpha$ -(2-бутинил)фенилгидразонов (VIII, IX).* Смесь 0,05 моля  $\alpha$ -пропаргил- или  $\alpha$ -(2-бутинил)фенилгидразинов и 0,05 моля соответствующего альдегида или кетона нагревали на водяной бане 2—3 ч. В случае ароматических альдегидов реакцию проводили в метаноле (30 мл) (табл.).

| R               | R'              | R''  | Выход, % | Т. кип., °C/1 мм |
|-----------------|-----------------|--|----------|------------------|
| H               | H               | CH <sub>3</sub>  | 67       | 87—89            |
| H               | H               | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 70       | 105—107          |
| H               | H               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                | 60       | 106—108          |
| H               | H               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | 61       | —                |
| H               | H               | <i>п</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                  | 70       | —                |
| H               | H               | <i>п</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 69       | —                |
| CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub>  | 53       | 96—97            |
| CH <sub>3</sub> | H               | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 62       | 118—120          |
| CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>  | 64       | 114—116          |
| CH <sub>3</sub> | H               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | 60       | —                |
| CH <sub>3</sub> | H               | <i>п</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>                  | 52       | —                |
| CH <sub>3</sub> | H               | <i>п</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 50       | —                |

## Соединения VIII, IX

Таблица

| Т. пл.,<br>°C | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |      |       | Вычислено, % |      |       |
|---------------|------------------------------|------------------------------|------------|------|-------|--------------|------|-------|
|               |                              |                              | C          | H    | N     | C            | H    | N     |
| —             | 1,5700                       | 1,0405                       | 76,91      | 7,16 | 17,08 | 76,70        | 7,02 | 16,26 |
| —             | 1,5572                       | 0,9992                       | 77,80      | 7,55 | 13,82 | 77,90        | 8,05 | 13,90 |
| —             | 1,5635                       | 1,0196                       | 77,40      | 7,90 | 14,46 | 77,90        | 8,05 | 13,90 |
| 88—90         | —                            | —                            | 82,74      | 6,18 | 11,30 | 82,02        | 6,01 | 11,90 |
| 100—102       | —                            | —                            | 68,23      | 4,40 | 14,06 | 68,80        | 4,69 | 15,00 |
| 154—156       | —                            | —                            | 78,12      | 7,10 | 15,31 | 77,90        | 6,90 | 15,10 |
| —             | 1,5755                       | 1,0597                       | 78,00      | 8,10 | 14,80 | 77,30        | 7,50 | 15,00 |
| —             | 1,5720                       | 1,0215                       | 79,50      | 8,76 | 13,46 | 78,50        | 8,50 | 13,00 |
| —             | 1,5740                       | 1,0323                       | 77,65      | 8,40 | 13,68 | 77,90        | 8,50 | 13,90 |
| 69—71         | —                            | —                            | 81,95      | 6,50 | 11,27 | 82,20        | 6,50 | 11,20 |
| 101—103       | —                            | —                            | 68,42      | 5,23 | 13,66 | 69,60        | 5,14 | 14,30 |
| 153—155       | —                            | —                            | 77,90      | 7,40 | 14,38 | 78,30        | 7,26 | 14,40 |

ԶԼԱԳԵՑԱՄ  $\alpha$ -ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ ՖԵՆԻԼՀԻԴՐԱԶԻՆՆԵՐԻ  
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ Լ Ա. Խ. ՄԱՀՄՈՒԴՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ֆենիլհիդրազինի և պրոպարգիլբրոմիդի փոխազդեցության արդյունքում ստացված է բացառապես  $\alpha$ -ազոտի ատոմի մոտ ակիլացման արգասիք: Ուսումնասիրված են ստացված և մի շարք այլ շահագրգիռ խմբեր պարունակող ֆենիլհիդրազինների փոխարկումները:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF UNSATURATED  
 $\alpha$ -SUBSTITUTED PHENYLHYDRAZINES

E. G. DARBINIAN, A. S. POGOSSIAN and A. Kh. MAKHMUDIAN

It has been shown that alkylation products exclusively at the  $\alpha$ -nitrogen atom are obtained by the interaction of phenylhydrazine with propargyl bromide. Some transformations of the  $\alpha$ -substituted unsaturated phenylhydrazines thus obtained have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Զ. Գ. Դարբինյան, Ա. Ս. Սաֆյան, Մ. Ա. Էլիազյան, Ս. Գ. Մազյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 23, 61 (1970).
2. Ա. Մ. Տլոպով, Ա. Գ. Շաբոնով, *Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза*, Изд. «Наука», Л., 1967, стр. 112.
3. A. *Michaells*, *Ann.*, 252, 266 (1889).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

XVIII. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ N-АРАЛКИЛ-6,7-ДИМЕТОКСИ-4-СПИРО-4'-ЦИКЛОГЕКСАНОЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ И ИХ РАЗОМКНУТЫХ АНАЛОГОВ

А. А. АГЕКЯН, С. В. ВОСКАНЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

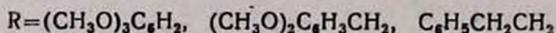
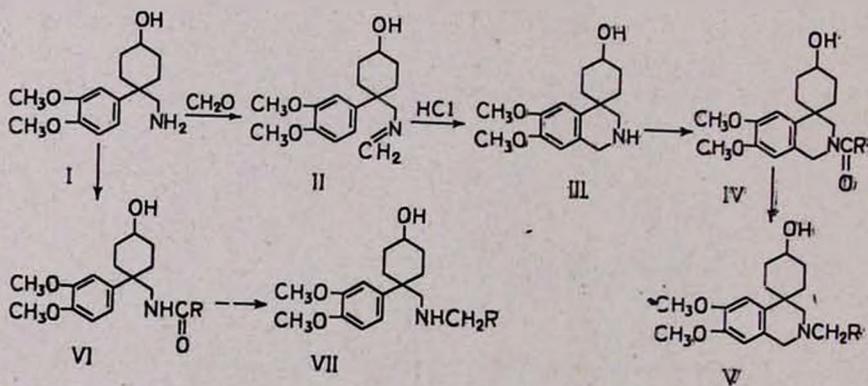
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1980

Конденсацией 4-(3',4'-диметоксифенил)-4-аминометилциклогексанола (I) с формалином синтезирован 6,7-диметокси-4-спиро-4'-циклогексанол-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (II). Взаимодействием последнего с хлорангидридами ароматических кислот получены амиды IV, далее восстановленные до соответствующих аминов V. Синтезированы также разомкнутые аналоги этих соединений.

Библ. ссылок 4.

В продолжение исследований по получению спирозамещенных производных изохинолина [1] нами осуществлен синтез N-аралкилизохинолинов, содержащих в спироциклоалкановом кольце гидроксильную группу в четвертом положении. Синтезированы также нециклизованные аналоги этих соединений. Синтез осуществлен по следующей схеме:

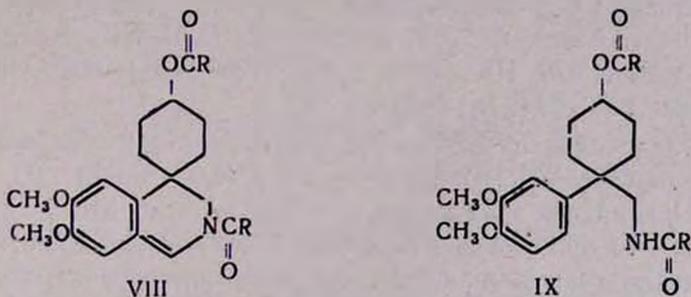


В качестве исходного продукта использован ранее описанный нами 4-(3',4'-диметоксифенил)-4-аминометилциклогексанол [2], образующий

с формалином основание Шиффа II. Последний в присутствии соляной кислоты [3] циклизуется в 6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-4-спиро-4'-циклогексанол (III).

Взаимодействием I и III с хлорангидридами триметоксибензойной, 3,4-диметоксифенилуксусной и фенилпропионовой кислот в присутствии пиридина получены амиды IV и VI.

Надо отметить, что при получении амидов, наряду с основными продуктами IV и VI, выделена также смесь последних с соединениями, которым мы приписали строение VIII и IX по аналогии с предыдущей работой [4].



Наличие последних в смеси доказано хроматографически и данными ИКС.

Хроматографическое разделение проведено на одном примере при  $R = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$ . Амид IV выделен перекристаллизацией из смеси бензол-эфир (1 : 1). VIII удалось получить в чистом виде лишь после хроматографического разделения смеси на тонком слое окиси алюминия. В ИК спектре VIII, кроме поглощения  $\text{C}=\text{O}$  амидной группы, наблюдается полоса поглощения при  $1735 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая эфирному карбонилу.

Восстановлением амидов алюмогидридом лития получены соответствующие амины V и VII, выделенные в виде кристаллических гидрохлоридов. Испытаны их адренолитические и холинолитические свойства. Вещества проявляют слабую активность. При изучении гипогликемической активности соединений оказалось, что они не оказывают влияния на содержание глюкозы в крови.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ проведена на пластинках «Silufol», проявитель—пары йода. Подвижная фаза для амидов IV и VI бензол—ацетон (2 : 1); для аминов II, V и VII—бутанол—уксусная кислота—вода (5 : 3 : 3). Температуры плавления определены на микронагревательном столике.

*Основание Шиффа (II)*. Смесь 5,3 г (0,02 моля) аминспирта I и 3,2 г 20% формалина кипятят 2 ч. По охлаждении экстрагируют бензолом 2 раза по 30 мл, промывают водой, сушат над сернистым натрием,

отгоняют растворитель и образовавшиеся кристаллы перекристаллизовывают из смеси бензол-эфир (1 : 1). Выход 5,3 г (95,6%), т. пл. 83—85°,  $R_f$  0,39. Найдено %: С 69,63; Н 8,05; N 5,08.  $C_{16}H_{23}NO_3$ . Вычислено %: С 69,53; Н 8,02; N 5,06. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3350—3410 (ОН), 1680 (N=CН<sub>2</sub>).

6,7-Диметокси-4-спиро-4'-циклогексанол-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (III). 5 г (0,018 моля) II растворяют в 4 мл 20% соляной кислоты и выпаривают на водяной бане. Остаток растворяют в 5 мл воды, добавляют 40% раствор едкого кали до щелочной реакции, экстрагируют 2 раза по 30 мл бензола, сушат над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Выход 3,6 г (61,2%), т. пл. 169—170° (бензол-эфир, 1 : 1),  $R_f$  0,34. Найдено %: С 69,29; Н 8,50; N 4,85.  $C_{16}H_{23}NO_3$ . Вычислено %: С 69,28; Н 8,35; N 5,04. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3250 (NH), 3420 (ОН). Т. пл. гидрохлорида 238—240° (из спирта).

N-Аралкилкарбонил-6,7-диметокси-4-спиро-4'-циклогексанол-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (IV). К смеси 2,8 г (0,01 моля) III и 0,79 г (0,01 моля) пиридина в 30 мл бензола прикапывают 0,01 моля хлорангидрида арилалкилкарбоновой кислоты в 15 мл бензола. Кипятят 6 ч, отфильтровывают гидрохлорид пиридина, фильтрат обрабатывают 15 мл 5% соляной кислоты, 15 мл воды, затем 15 мл 5% раствора бикарбоната натрия, сушат над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Остаток перекристаллизовывают из смеси бензол-эфир (1 : 1).

IV.  $R=(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$ , выход 3,13 г (68%), т. пл. 78—80°,  $R_f$  0,46 (окись алюминия, бензол-ацетон, 2 : 1). Найдено %: С 68,36; Н 7,41; N 3,12.  $C_{26}H_{33}NO_6$ . Вычислено %: С 68,55; Н 7,29; N 3,07. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3430 (ОН), 1670 ( $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ ).

Фильтрат, оставшийся после перекристаллизации и отделения IV, отгоняют. Остаток, около 1 г, дающий при хроматографировании два пятна с  $R_f$  0,46 и 0,26, растворяют в 5 мл метанола, проводят препаративное разделение на тонком слое окиси алюминия II степени активности по Брокману, подвижная фаза бензол-ацетон, 2 : 1. Разделенные слои окиси алюминия промывают этиловым спиртом и отгоняют растворитель. Получают две фракции: 1.  $R_f$  0,46, IV ( $R=(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$ ), выход 0,6 г, т. пл. 78—80°. 2.  $R_f$  0,26, выход 0,3 г, т. пл. 82—84°. Найдено %: С 74,91; Н 7,45; N 2,56.  $C_{33}H_{39}NO_5$ . Вычислено %: С 74,85; Н 7,37; N 2,64. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1735 ( $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ ), 1665 ( $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ ) соответствует VIII ( $R=(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$ ).

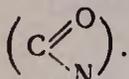
IV.  $R=(CH_3O)_3C_6H_3$ , выход 69%, т. пл. 161—163°,  $R_f$  0,33. Найдено %: С 66,30; Н 7,11; N 2,89.  $C_{26}H_{33}NO_7$ . Вычислено %: С 66,24; Н 7,05; N 2,96. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3535 (ОН), 1635 ( $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ ).

*N*-Аралкилкарбонил-4-(3,4-диметоксифенил)-4-аминометилциклогексанола (VI) получены вышеописанным методом взаимодействием 2,65 г (0,01 моля) I и 0,79 г (0,01 моля) пиридина в 30 мл бензола с 0,01 моля хлорангидрида аралалкилкарбоновой кислоты.

VI.  $R = (CH_3O)_3C_6H_2$ , выход 56%; т. пл. 149—151°,  $R_f$  0,37. Найдено %: C 65,57; H 7,41; N 2,89.  $C_{25}H_{33}NO_7$ . Вычислено %: C 65,34; H 7,23;

N 3,04. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3300—3400 (ОН, NH ассоц.), 1670  $\left( \begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ N \end{array} \right)$ .

VI.  $R = (CH_3O)_2C_6H_3CH_2$ , выход 62%, т. кип. 195—200°/1 мм,  $R_f$  0,48. Найдено %: C 67,82; H 7,61; N 3,08.  $C_{26}H_{33}NO_6$ . Вычислено %: C 67,79; H 7,49; N 3,15. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3300—3500 (ОН, NH ассоц.), 1690



VI.  $R = C_6H_5CH_2CH_2$ , выход 59%, т. пл. 123—125°,  $R_f$  0,46. Найдено %: C 72,73; H 7,92; N 3,35.  $C_{24}H_{31}NO_4$ . Вычислено %: C 72,51; H 7,86;

N 3,52. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3250—3500 (ОН, NH ассоц.), 1670  $\left( \begin{array}{c} O \\ // \\ C \\ \backslash \\ N \end{array} \right)$ .

*N*-Аралалкил-6,7-диметокси-4-спиро-4'-циклогексанола-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины (V) и 4-(3,4-диметоксифенил)-4-аминометилциклогексанола (VII). К 0,01 моля алюмогидрида лития в 50 мл эфира при перемешивании прибавляют 0,005 моля амида IV (или VI) в 30 мл бензола и кипятят 10 ч. Разлагают водой, фильтруют, отогнав растворитель, остаток растворяют в абс. эфире и обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода. Выделившийся гидрохлорид перекристаллизовывают из смеси спирт-эфир (1 : 1).

V.  $R = (CH_3O)_3C_6H_2$ , выход 50%, т. пл. 210—212°,  $R_f$  0,56. Найдено %: N 2,95; Cl 7,25.  $C_{26}H_{36}NO_6Cl$ . Вычислено %: N 2,83; Cl 7,17. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3520 (ОН).

V.  $R = (CH_3O)_2C_6H_3CH_2$ , выход 60%, т. пл. 193—195°,  $R_f$  0,57. Найдено %: N 2,69; Cl 7,68.  $C_{26}H_{36}NO_6Cl$ . Вычислено %: N 2,98; Cl 7,42. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3450 (ОН).

VII.  $R = (CH_3O)_3C_6H_2$ , выход 52%, т. пл. 126—128°,  $R_f$  0,50. Найдено %: N 2,75; Cl 7,18.  $C_{25}H_{36}NO_6Cl$ . Вычислено %: N 2,90; Cl 7,36. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3500 (ОН).

VII.  $R = (CH_3O)_2C_6H_3CH_2$ , выход 56%, т. пл. 222—225°,  $R_f$  0,55. Найдено %: N 3,22; Cl 7,90.  $C_{25}H_{36}NO_5Cl$ . Вычислено %: N 3,00; Cl 7,60. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3390 (ОН).

VII.  $R = C_6H_5CH_2CH_2$ , выход 63%, т. пл. 195—198°,  $R_f$  0,73. Найдено %: N 2,96; Cl 8,60.  $C_{24}H_{34}NO_3Cl$ . Вычислено %: N 3,23; Cl 8,45. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3370 (ОН).

## ԻԶՈՔԻՆՈԼԻՆԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XVIII. ՄԻ ՔԱՆԻ N-ԱՐԱԿԻԼ-6,7-ԴԻՄԵԹՕՔՍԻ-4-ՍՊԻՐՈ-4'-ՑԻԿԼՈՂԵՔ-ՍԱՆՈՂ-1,2,3,4-ՏԵԿՐԱԶԻԴՐՈՒԶՈՔԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՉՑԻԿԼԻԱԾ ԱՆԱՊԳՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ, Ս. Վ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Լ. Շ. ՊԻՐՋԱՆՈՎ Ե Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

4-(3,4-Դիմեթօքսիֆենիլ)-4-ամինամեթիլցիկլոհեքսանոլի և ֆորմալինի 4-ոնդ ենամամբ ստացվում է 6,7-դիմեթօքսի-4-սպիրո-4'-ցիկլոհեքսանոլ-1,2,3,4-տետրահիդրոիզոքինոլինը: Վերջինիս և արոմատիկ թթուների քլորանհիդրիդների փոխազդեցությամբ սինթեզվել են համապատասխան ամիդներ, որոնք լիթիումի ալյումոսիդրիդի միջոցով վերականգնվել են ամինների:

## ISOQUINOLINE DERIVATIVES

XVIII. SYNTHESIS OF N-ARALKYL-6,7-DIMETHOXY-4-SPIRO-4'-CYCLOHEXANOL 1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINES AND THEIR ACYCLIC ANALOGUES

A. A. AGEKIAN, S. V. VOSKANIAN, L. Sh. PIRJANOV  
and E. A. MARKARIAN

6,7-Dimethoxy-4-spiro-4'-cyclohexanol-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline has been synthesized by the condensation of 4-(3',4'-dimethoxyphenyl)-aminomethylcyclohexane with formalin. The corresponding amides have been obtained by the interaction of the former aromatic acid chlorides which were subsequently reduced to amines with lithium aluminum hydride.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Х. С. Арустамян, Арм. хим. ж., 32, 739 (1979).
2. А. А. Агекян, Л. Ш. Пирджанов, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 31, 689 (1978).
3. Р. Адамс, Орг. реакции, ИЛ, М., 6, 1953, стр. 198.
4. А. А. Агекян, Л. Ш. Пирджанов, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 33, 74 (1980).

УДК 547.841+547.335,2+541.69

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

ХIII. НЕКОТОРЫЕ N-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1-[1-(1,4-БЕНЗОДИОКСАН-2-ИЛ)-1-ЭТОКСИ]-3-АМИНО-2-ПРОПАНОЛА

С. О. ВАРТАНЯН, А. С. АВАКЯН, Э. А. МАРКАРЯН,  
 А. С. ЦАТИНЯН и К. Ж. МАРКАРЯН

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

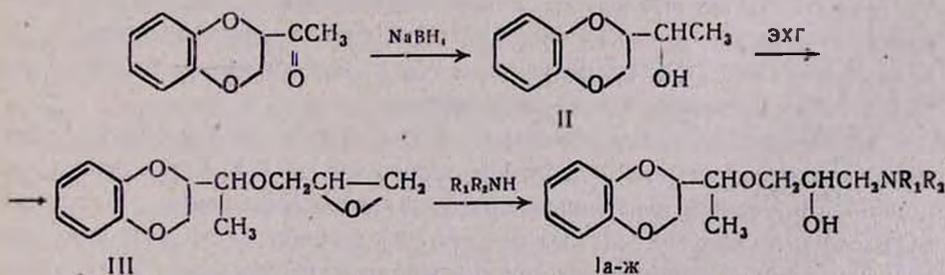
Поступило 3 VII 1980

С целью изучения биологических свойств синтезированы N-замещенные производные 1-[1-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этокси]-3-амино-2-пропанола взаимодействием ряда аминов с эпоксиэфиром III. Последний получен конденсацией 1-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этанола с эпихлоргидрином. Изучены  $\alpha$ - и  $\beta$ -адрено- и симпатолитические, а также антиаритмические свойства гидрохлоридов I.

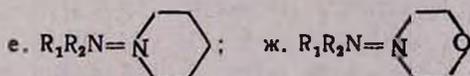
Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

К группе веществ, обладающих выраженной  $\beta$ -адренолитической активностью, относятся соединения, в которых аминопропанольный фрагмент связан со всевозможными ароматическими и гетероциклическими системами кислородным мостиком [1]. В настоящей работе представлены подобные структуры, содержащие в качестве гетероцикла 1,4-бензодиоксан.

Синтез указанных соединений I осуществлен по схеме

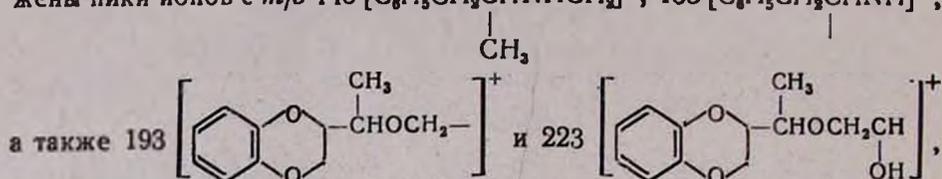


- а.  $R_1=R_2=C_2H_5$ ; б.  $R_1=H, R_2=CH(CH_3)_2$ ; в.  $R_1=H, R_2=C(CH_3)_3$   
 г.  $R_1=H, R_2=CH(CH_3)CH_2C_6H_5$ ; д.  $R_1=H, R_2=CH(CH_3)CH_2CH_2C_6H_5$



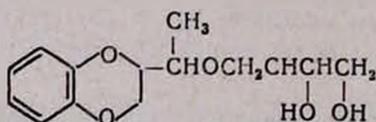
В качестве исходного продукта использовали ранее синтезированный нами 2-ацетил-1,4-бензодиоксан [2], который был восстановлен боргидридом натрия до 1-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этанола (II). Исходя из алкоголята натрия II и эпихлоргидрина получен эпоксиэфир III, взаимодействием которого с первичными и вторичными аминами в изопропиловом спирте в присутствии каталитических количеств воды синтезированы аминоспирты I.

Раскрытие эпоксидного кольца происходит только в одном направлении, что доказано данными ПМР и масс-спектрологии. В ПМР спектре I г, например, обнаружены следующие сигналы;  $\delta$ , м. д.: 0,8—1,3 (6H, 2CH<sub>3</sub>), 2,4—2,6 (7H, CH, CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH), 3,3—3,4 (3H, диоксановое кольцо), 3,7-4,0 (4H, CH<sub>2</sub>CHOH), 6,6 (4H, H-аромат.), 7,0 (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). В масс-спектре того же соединения, кроме молекулярного иона M<sup>+</sup> 371, обнаружены пики ионов с *m/e* 148 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CHNCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 133 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CHNH]<sup>+</sup>,



характерные для всех веществ приведенного ряда. Осколка с *m/e* 340 [M-CH<sub>2</sub>OH] не обнаружено, что еще раз доказывает вышеприведенную схему раскрытия эпоксидного цикла. В ИК спектрах I г и всех синтезированных соединений I обнаружены полосы поглощения, характерные для ассоциированных OH и NH групп (3200—3400 см<sup>-1</sup>) и C=C связи ароматического кольца (1500, 1600 см<sup>-1</sup>).

Показано, что изучаемая реакция сопровождается образованием 1-[(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этокси]-2,3-пропандиола (6—8%).



Данные ПМР, ИК и масс спектрологии, элементный анализ и хроматографирование в тонком слое подтверждают строение и чистоту полученных веществ. ТСХ. на силуфоле I г и Id в ряде систем выявила два пятна, что соответствует диастереомерам.

Изучены фармакологические свойства гидрохлоридов I (а-ж). Симпато- и адренолитическое действия проверены по [3]. Установлено, что наиболее активным в изученном ряду является соединение с фенилизобутильным радикалом. Остальные кратковременно блокируют симпатические нервные окончания и не оказывают существенного влияния на адренорецепторы.

Противоаритмические свойства гидрохлоридов I а-г, е испытывались по [4]. Опыты показали, что соединение I е в дозах 3 и 5 мг/кг обладает способностью кратковременно (7—15 мин) предупреждать нарушение сердечного ритма, повышать порог фибрилляции предсердий. Осталь-

ные соединения не проявляют выраженного противоритмического действия.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца, ПМР спектры—на приборе «Varian» в  $\text{CCl}_4$  при 60 МГц. ТСХ проведена на силифоловых пластинках марки UV-240 в системе бутанол—уксусная кислота—вода, 5 : 4 : 4, проявитель—пары йода.

*1-(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-1-этанол (II)*. К 17,8 г (0,1 моля) 2-ацетил-1,4-бензодиоксана в 300 мл абс. метанола при перемешивании и охлаждении до 0° прибавляют маленькими порциями 1,89 г (0,05 моля) боргидрида натрия. Перемешивают 1 ч при комнатной температуре и подкисляют разбавленной серной кислотой (1 : 20) до pH 3—4, отгоняют метанол, к остатку прибавляют 100 мл воды и маслообразный продукт экстрагируют эфиром. Сушат над сернокислым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме при 138—140°/3 мм. Выход 16,0 г (88,8%),  $R_f$  0,55 (бензол—ацетон, 4 : 3). Найдено %: С 66,51; Н 6,82.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 66,65; Н 6,77. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3530—3330 (ОН).

*1-(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-1-(2,3-эпоксипроокси)этан (III)*. К 18,0 г (0,1 моля) II, растворенного в 100 мл абс. толуола, при перемешивании и нагревании маленькими порциями прибавляют 2,3 г (0,1 г-ат) натрия. Нагревают 6 ч, прикапывают 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина и продолжают нагревание еще 6—8 ч. Выпавшие кристаллы хлористого натрия отфильтровывают, промывают 50 мл толуола. Фильтрат 2—3 раза промывают водой и сушат над сернокислым натрием. Отгоняют растворитель, маслообразный остаток кристаллизуют. Выход 14,2 г (60,1%), т. пл. 98—100° (эфир—петролейный эфир, 2 : 1). Найдено %: С 66,21; Н 6,90.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Вычислено %: С 66,08; Н 6,82.  $R_f$  0,78 (бензол—ацетон, 4 : 1),  $[\text{M}^+]$  236 (масс-спектрометрически).

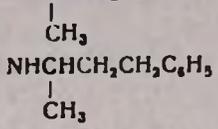
*N-Замещенные производные 1-[1-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этокси]-3-амино-2-пропанола (I а-ж)*. 4,6 г (0,02 моля) эпоксиэфира III и 0,04 моля соответствующего амина в 80 мл изопропилового спирта в присутствии каталитических количеств воды нагревают 8—10 ч при 100—120° (в случае легколетучих аминов реакцию проводят в запаянной ампуле). Отгоняют растворитель, остаток растворяют в абс. эфире, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из абс. эфира. Они представляют собой 1-[1-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этокси]-2,3-пропандиол, т. пл. 104—105°. Выход 6—8%. Найдено %: С 61,53; Н 7,12.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . Вычислено %: С 61,41; Н 7,10.  $R_f$  0,51 (бензол—ацетон, 4 : 1),  $[\text{M}^+]$  254 (масс-спектрометрически).

Фильтрат обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода. Выделившийся маслообразный гидрохлорид растворяют в воде, подщелачивают углекислым натрием и экстрагируют эфиром. Сушат, отгоняют

растворитель и непрореагировавший амин, маслообразный остаток не перегоняют из-за разложения. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3500—3200 (ОН и NH ассоц). Из оснований получают гидрохлориды (ингроскопичные кристаллические вещества) и оксалаты (табл.).

Таблица

N-Замещенные производные 1-[1-(1,4-бензодиазан-2-ил)-1-этокси]-3-амино-2-пропанола

| Соединение | NR <sub>2</sub> R <sub>3</sub>  | Выход, % | Найдено, % |      |      | Вычислено, % |      |      | R <sub>i</sub> | Т. пл., оксалата, °C |
|------------|---|----------|------------|------|------|--------------|------|------|----------------|----------------------|
|            |   |          | C          | H    | N    | C            | H    | N    |                |                      |
| Ia         | N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                    | 60       | 65,87      | 8,62 | 4,45 | 65,99        | 8,79 | 4,52 | 0,42           |                      |
| Iб         | NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 65       | 65,31      | 8,42 | 4,51 | 65,06        | 8,53 | 4,73 | 0,69           | 79—80                |
| Iв         | NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | 61       | 65,71      | 8,80 | 4,50 | 65,99        | 8,79 | 4,52 | 0,75           | 143—144              |
| Iг         | NHCHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | 46       | 71,52      | 7,49 | 3,60 | 71,13        | 7,87 | 3,75 | 0,55;<br>0,75  | 66—67                |
| Iд         |  | 55       | 71,66      | 8,10 | 3,63 | 72,00        | 8,20 | 3,90 | 0,65;<br>0,78  | 188—189              |
| Iе         |  | 62       | 67,41      | 8,32 | 4,12 | 67,26        | 8,46 | 4,35 | 0,55           | 73—74                |
| Iж         |  | 58       | 67,29      | 6,97 | 4,61 | 66,90        | 7,10 | 4,40 | 0,63           | *                    |

\* Т. пл. пикрата 73—80°.

### ԲԵՆԶՈՂԻԹՔՍԱՆԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XIII. 1-[1-(1,4-բենզոդիօքսան-2-իլ)-1-էթօքսի]-3-ամինա-2-պրոպանոլի քի ՔԱՆԻ N-ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

Ս. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՎԱԳՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ,  
Ա. Ս. ԾԱՏԻՆՅԱՆ և Կ. Ժ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Կենսաբանական հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են 1-[1-(1,4-բենզոդիօքսան-2-իլ)-1-էթօքսի]-3-ամինա-2-պրոպանոլի N-տեղակալված մի քանի ածանցյալներ էպօքսիեթերի և մի շարք ամինների փոխադրմամբ: Հետազոտված են ստացված հիդրոքլորիդների հակաարիթմիկ և  $\alpha$ ,  $\beta$ -ադրենո- և սիմպաթոլիտիկ հատկությունները:

## BENZODIOXANE DERIVATIVES

### XIII, SOME N-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF 1-[1-(1,4-BENZODIOXAN-2-YL)-1-ETHOXY]-3-AMINO-2-PROPANOL

S. O. VARTANIAN, A. S. AVAKIAN, E. A. MARKARIAN, A. S. TSATINIAN  
and K. Zh. MARKARIAN

Several N-substituted derivatives of 1-[1-(1,4-benzodioxan-2-yl)-1-ethoxy]-3-amino-2-propanol have been synthesized by the interaction of epoxyethers and amines with the purpose of investigating their biological properties.

The antiarrhythmic,  $\alpha,\beta$ -adrenolytic and sympatholytic properties of the hydrochlorides of the title compounds have been investigated.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. V. Crowter, L. H. Smith, J. Med. Chem., 11, 1009 (1968).
2. Э. А. Маркарян, С. О. Вартамян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 28, 323 (1975).
3. О. М. Авакян, Биол. ж. Армении, 21, 8 (1968).
4. Г. Берн, Функция химических передатчиков вегетативной нервной системы, ИЛ, М., 1961, стр. 45.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ УКСУСНЫХ КИСЛОТ  
 ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОГО РЯДА

Р. А. КУРОЯН, Л. А. АКОПЯН, С. А. ВАРТАНЯН и А. С. АЗЛИВЯН

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

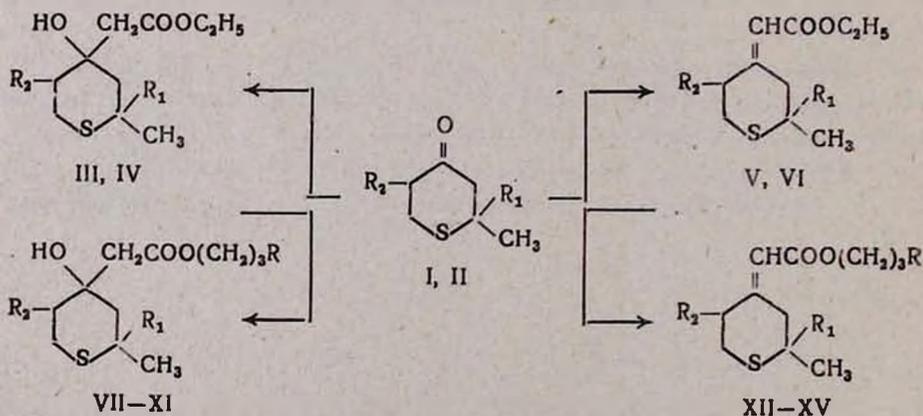
Поступило 3 VII 1980

Синтезированы некоторые производные уксусных и непредельных кислот с экзотиленовой связью тетрагидропиранового ряда.

Табл. 2, библи. ссылок 7.

Недавно мы сообщили о синтезе и биологических свойствах производных замещенных уксусных кислот пиперидинового [1] и тетрагидропиранового [2] рядов, проявивших коронарорасширяющие свойства. Нас интересовало, как изменяются эти свойства при замене кислорода в шестичленном гетероцикле серой. С этой целью были синтезированы аналогичные производные уксусных и непредельных кислот тетрагидропиранового ряда и исследованы их биологические свойства.

$\beta$ -Оксиэфир IV получен по [3], а III—аналогично IV, причем в обоих случаях в качестве конденсирующего агента использован металлический магний. Строения  $\beta$ -оксиэфиров III и IV подтверждены ИК спектрами ( $\nu_{OH}$  3530,  $\nu_{C=O}$  1730  $cm^{-1}$ ). В ходе синтеза соединений V и VI нами установлено, что тиопираноны I и II [4, 5] не реагируют с карбэтоксиметилтрифенилфосфораном, а в условиях реакции Виттига-Хорнера [6] с использованием диэтилового эфира карбэтоксиметилфосфоновой кислоты [7] они образуют эфиры непредельных кислот, структура которых подтверждена ИК спектрами ( $\nu_{C=O}$  1730,  $\nu_{C=C}$  1630  $cm^{-1}$ ).



Эфиры III—VI гидролизваны до соответствующих натриевых солей, взаимодействием которых с  $\gamma$ -аминопропилхлоридами в диметилформамиде получены аминоксифиры VII—XV.

Биологические испытания VII—XV показали полное отсутствие коронарорасширяющей активности. Анальгетическая активность изучена в опытах на белых мышах по тесту «горячей пластинки». Соединения испытывали в дозе 20 мг/кг при внутрибрюшинном введении. Было установлено, что они не обладают обезболивающим действием. Местноанестезирующее действие исследовали на изолированных нервах лягушки по проводниковой анестезии. Как показали результаты опытов, соединения VIII, IX, XI и XIII проявили слабую местноанестезирующую активность (20—30%).

### Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе UR-20, масс-спектры—на MX-1320.

*2,2-Диметил-4-окси-4-карбэтоксиметилтетрагидротиопиран (III)*. К 6 г (0,25 г-ат) магния при перемешивании добавляют 25 мл раствора, полученного из 36 г (0,25 моля) 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-она [4], 42 г (0,25 моля) этилбромацетата и 150 мл абс. бензола, и нагревают при 65° до начала реакции. Прикапывают остальную часть раствора с такой скоростью, чтобы температура поддерживалась в пределах 50—70°, после чего продолжают нагревание еще 4—5 ч. На следующий день при охлаждении ледяной водой комплекс разлагают 240 мл 15% уксусной кислоты. Экстрагируют эфиром, промывают раствором соды и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 13 г (65,0%)  $\beta$ -оксиэфира III, т. кип. 134°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4930,  $d_4^{20}$  1,0715. Найдено %: С 56,41; Н 9,05; S 13,27.  $C_{11}H_{20}SO_2$ . Вычислено %: С 56,86; Н 8,68; S 13,76.

*2,5-Диметил-4-окси-4-карбэтоксиметилтетрагидротиопиран (IV)* получен аналогично  $\beta$ -оксиэфиру III с выходом 42,1%, т. кип. 134—137°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4940 [3].

*2,2-Диметил-4-карбэтоксиметилидентетрагидротиопиран (V)*. К перемешиваемой смеси 100 мл диметилформамида и 23,2 г (0,13 моля) диэтилового эфира карбэтоксиметилфосфониевой кислоты [7] прикапывают 6,5 г этилата натрия в 50 мл этанола. Смесь перемешивают 1 ч и прикапывают 14,4 г (0,1 моля) 2,2-диметилтетрагидротиопирана-4 с такой скоростью, чтобы температура реакционной среды не превышала 30°. Нагревают при 70—80° 6—7 ч, добавляют 400 мл воды, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выход 8,5 г (39,1%) эфира V, т. кип. 106—108°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5018,  $d_4^{20}$  1,0260. Найдено %: С 62,00; Н 13,08; S 15,00.  $C_{11}H_{18}SO_2$ . Вычислено %: С 61,65; Н 13,16; S 14,95.

*2,5-Диметил-4-карбэтоксиметилидентетрагидротиопиран (VI)*. Получен аналогично непредельному эфиру V с выходом 64,4%, т. кип. 120—123°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5070,  $d_4^{20}$  1,0420. Найдено %: С 61,30; Н 12,95; S 14,65.  $C_{11}H_{18}SO_2$ . Вычислено %: С 61,65; Н 13,16; S 14,95.

| Соедине-<br>ние | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>  | R   | Выход, % | T. кип.,<br>°C/мм |
|-----------------|-----------------|-----------------|---|----------|-------------------|
| VII             | H               | CH <sub>3</sub> | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 43       | 185—187/5         |
| VIII            | H               | CH <sub>3</sub> | N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                    | 62       | 192—195/4         |
| IX              | H               | CH <sub>3</sub> |  | 53       | 210—215/4         |
| X               | CH <sub>3</sub> | H               | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 37       | 180—184,5         |
| XI              | CH <sub>3</sub> | H               |  | 45       | 207—210/5         |

| Соедине-<br>ние | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>  | R   | Выход, % | T. кип.,<br>°C/мм |
|-----------------|-----------------|-----------------|---|----------|-------------------|
| XII             | H               | CH <sub>3</sub> | N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                      | 42       | 187—190/5         |
| XIII            | H               | CH <sub>3</sub> |  | 48       | 195/3             |
| XIV             | CH <sub>3</sub> | H               | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 40       | 168—170/5         |
| XV              | CH <sub>3</sub> | H               |  | 38       | 198,5             |

Таблица 1

Аминоэфиры VII—XI

| $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Найдено, % |      |      | Вычислено, % |      |      | Т. пл. оксалата, °C |
|------------|------------|------------|------|------|--------------|------|------|---------------------|
|            |            | C          | H    | N    | C            | H    | N    |                     |
| 1,4962     | 1,0558     | 58,27      | 9,61 | 4,94 | 58,09        | 9,32 | 4,83 | 62                  |
| 1,4930     | 1,0295     | 60,14      | 9,63 | 5,00 | 60,52        | 9,76 | 4,40 | 89                  |
| 1,5024     | 1,0642     | 61,00      | 9,86 | 4,78 | 61,97        | 9,48 | 4,25 | 82                  |
| 1,4982     | 1,0574     | 58,36      | 9,56 | 4,75 | 58,09        | 9,32 | 4,83 | 76                  |
| 1,5098     | 1,0675     | 62,40      | 9,94 | 4,71 | 61,97        | 9,48 | 4,25 | 110                 |

Таблица 2

Аминоэфиры XII—XV

| $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Найдено, % |      |      | Вычислено, % |      |      | Т. пл. оксалата, °C |
|------------|------------|------------|------|------|--------------|------|------|---------------------|
|            |            | C          | H    | N    | C            | H    | N    |                     |
| 1,5028     | 0,9988     | 64,22      | 9,91 | 4,51 | 64,17        | 9,74 | 4,69 | 112                 |
| 1,5058     | 1,0356     | 65,55      | 9,48 | 4,53 | 65,54        | 9,31 | 4,49 | 108                 |
| 1,5040     | 1,0067     | 58,26      | 9,56 | 4,96 | 58,09        | 9,32 | 4,83 | 105                 |
| 1,5162     | 1,0462     | 65,72      | 9,46 | 4,52 | 65,54        | 9,31 | 4,49 | 135                 |

*Общая методика получения аминоэфиров.* Смесь 2 мл 20% раствора едкого натра и 0,01 моля одного из эфиров III—VI нагревают при 30° 2 ч. Экстрагируют эфиром, водный слой упаривают досуха. К полученной таким способом 0,01 моля натриевой соли кислот III—VI добавляют 0,012 моля  $\gamma$ -N,N-диалкиламинопропилхлорида и при перемешивании нагревают 8—10 ч при 100—110°. Растворитель отгоняют, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1,2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1720—1730 (C=O), 1630—1640 (C=C), 3530 (OH).

Структура полученных аминоэфиров подтверждена также масс-спектрометрическим методом. Массы молекулярных ионов аминоэфиров VIII, X, XI, XII, XIV, XV равны соответственно 317, 289, 329, 299, 271, 311.

### ԹԻՈՊԻՐԱՆԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ ՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ռ. Հ. ԿՈՐՈՅԱՆ, Լ. Հ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ս. Հ. ՎԱՐՏԱՆԻԱՆ Ե Ա. Ս. ԱԶԼԻՎԻԱՆ

*Սինթեզված են թիոպիրանային շարքի բացախաթթուների և չհագեցած թթուների մի շարք ածանցյալներ: Կենսաբանական փորձարկումները ցույց են տվել, որ ի տարբերություն թթվածնային անալոգի այստեղ բացակայում է սրտի պսակաձև անոթների անոթալայնիչ ազդեցությունը: Մի բանի ամինո-էթերները ցուցաբերում են թույլ արտահայտված անալգետիկ ակտիվություն:*

### SYNTHESIS OF ACETIC DERIVATIVES OF THE THIOPYRAN SERIES

R. A. KUROYAN, L. A. AKOPIAN, S. A. VARTANIAN and A. S. AZLIVIAN

Several acetic and unsaturated acid derivatives of the thiopyran series have been synthesized. Biological investigations have shown that these compounds are devoid of coronary vasodilating properties in contrast to the oxygen--containing analogs. Some aminoesters display a slight analgetic activity.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Куроян, Л. А. Акопян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 34, 142 (1981).
2. Р. А. Куроян, Л. А. Акопян, С. А. Варганян, Э. С. Марашян, Арм. хим. ж., 34, 56 (1981).
3. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, ЖОХ, 22, 835 (1952).
4. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 118.
5. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Н. А. Гурвич, ЖОХ, 19, 2148 (1949).
6. Z. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, Ber., 91, 61 (1958).
7. J. Wolinsky, K. Z. Ertckson, J. Org. Chem., 30, 2208 (1965).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

III. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ  
 N<sub>1</sub>-(ПИРИМИДИЛ-4)-5-ФТОРУРАЦИЛОВ

В. Э. ХАЧАТРЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН, В. С. МИРЗОЯН,  
 Ж. С. МАНУКЯН и С. А. ПАПОЯН

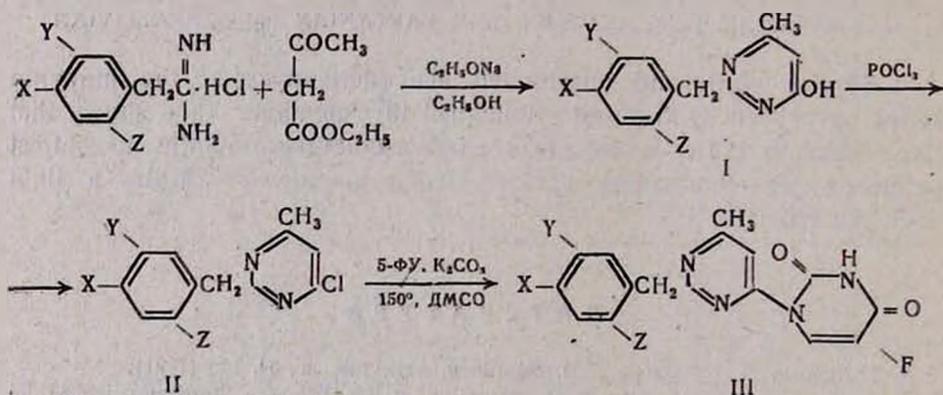
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 XII 1979

Синтезирован ряд N<sub>1</sub>-(2-бензол-6-метилпиримидил-4)-5-фторурацилов. Исследованы ИК, ПМР, масс-спектры, токсичность и противоопухолевая активность полученных соединений.

Табл. 2, библиографических ссылок 10.

В продолжение исследований по поиску малотоксичных противоопухолевых соединений среди N-замещенных 5-фторурацилов [1, 2] в настоящем сообщении описан синтез некоторых N<sub>1</sub>-(пиримидил-4)-5-фторурацилов III по следующей схеме:



- а. X=CH<sub>3</sub>O, Y=Cl, Z=H, б. X=CH<sub>3</sub>O, Y=Br, Z=H, в. X=CH<sub>3</sub>O, Y=NO<sub>2</sub>, Z=H,  
 г. X=H, Y=Cl, Z=CH<sub>3</sub>O, д. X=H, Y=Br, Z=CH<sub>3</sub>O, е. X=H, Y=NO<sub>2</sub>, Z=CH<sub>3</sub>O,  
 ж. X=CH<sub>3</sub>O, Y=Z=H

Гидрохлорид 2-метокси-5-нитрофенилацетамидина получен действием газообразного аммиака на этиловый иминоэфир, синтезированный пропусканьем сухого хлористого водорода через эквимольную смесь 2-

метокси-5-нитробензилцианида [3] и этилового спирта. Аналогично из гидрохлорида этилового иминозфира 3-нитро-4-метоксифенилуксусной кислоты [4] синтезирован соответствующий амидин. Остальные амидины получены по описанному в литературе методу [5—8].

Конденсацией замещенных метоксифенилацетамидинов с ацетоуксусным эфиром (нагревание 6—8 ч в среде абс. этанола и в присутствии этилата натрия) синтезированы 2-замещенные 4-окси-6-метилпиримидины I, которые под действием хлорокиси фосфора и в присутствии диметиланилина переведены в соответствующие хлорпроизводные II. 2-Замещенные 4-хлор-6-метилпиримидины (II) введены в реакцию с 5-фторурацилом в среде диметилсульфоксида в присутствии безводного углекислого калия. При нагревании этой смеси до 150° с 55—70% выходом образуются N<sub>1</sub>-(2-бензил-6-метилпиримидил-4)-5-фторурацилы (III).

Строение I—III подтверждено данными ИК, ПМР и масс-спектрометрии. Чистота и индивидуальность определена ТСХ и элементным анализом (табл. 1,2).

В ИК спектрах соединений I—III присутствуют полосы поглощения в областях 1600 и 3080 см<sup>-1</sup>, характерные для бензольного ядра, и 1250 см<sup>-1</sup>—для метоксильной группы. Спектры 4-оксипиримидинов I содержат интенсивное поглощение при 1660—1680 см<sup>-1</sup>, соответствующее карбонильной группе. В этих спектрах почти отсутствуют полосы поглощения в областях 3300 (валентные колебания оксигруппы) и 1580 см<sup>-1</sup> (колебания ароматического пиримидинового ядра). Исходя из этих данных можно предположить, что 4-оксипиримидины I в кристаллическом состоянии существуют в виде оксо-таутомера с примесью окси-формы.

В спектрах 4-хлорпиримидинов II, как и следовало ожидать, сильно возрастает интенсивность поглощения пиримидинового ядра при 1575 см<sup>-1</sup>. В соединениях III карбонильным группам 5-фторурацила соответствует поглощение двух отдельных полос при 1680 и 1750 см<sup>-1</sup>, а частота 3190 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям NH-группы.

В ПМР спектрах II и III ароматические протоны бензольного кольца дают мультиплеты в области 7,38—6,75 м. д., характерные для 1,3,4- или 1,2,5-тризамещенных бензолов. Синглет (м. д) 2,45 относится к метильным протонам у С<sup>6</sup> пиримидинового ядра, 3,70—к метоксильной группе, 4,10—к метиленовым протонам бензильного радикала, 7,96—к протону у С<sup>6</sup> пиримидинового ядра. Кроме того, в спектрах соединений III имеются дублеты при 8,60 м. д., которые возникают вследствие взаимодействия протона у С<sup>6</sup> с атомом фтора 5-фторурацильного ядра.

Молекулярные веса I—III, определенные масс-спектрометрически, совпадают с молекулярными формулами этих соединений.

Токсичность и противоопухолевая активность III исследованы по описанному в литературе методу [9]. Полученные данные свидетельствуют о том, что эти соединения обладают значительно более слабой токсичностью по сравнению с 5-фторурацилом, причем N<sub>1</sub>-[2-(5-замещенные 2-метоксибензил)-6-метилпиримидил-4]-5-фторурацилы (IIIг-е) менее токсичны, чем изомерные им 3-замещенные-4-метоксибензилааналоги

(IIIa-в). По сравнению с 5-фторурацилом эти соединения почти не обладают противоопухолевой активностью на опухолевом штамме саркома-45.

### Экспериментальная часть

ИК спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле сняты на приборе UR-20, ПМР спектры—на приборе «Вариан Т-60» с рабочей частотой 60 МГц. Спектры соединений II получены в стандартных условиях (7% растворы  $CCl_4$ ), а соединений III—в дейтеропиридине. Внутренним эталоном служил ГМДС. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации. ТСХ проведена на силуфоле UV-254 в системах этилацетат—метанол, 9:1 для Ia-e, эфир—гексан, 9:1 для IIa-e, этилацетат—бензол, 5:1 для IIIa-ж, проявление в УФ свете.

*Гидрохлорид этилового иминоэфира 2-метокси-5-нитрофенилуксусной кислоты.* Через смесь 5,8 г (0,03 моля) 2-метокси-5-нитробензилцианида, 1,4 г (0,03 моля) абс. этанола, 30 мл абс. эфира и 30 мл хлороформа при охлаждении водой пропускают ток безводного хлористого водорода до насыщения. Смесь оставляют на 12 ч, выпавший осадок фильтруют, промывают эфиром. Выход 7,0 г (82,5%), т. пл. 144—145° (из спирта). Найдено %: С 48,51; Н 5,28; Cl 12,80; N 10,33.  $C_{11}H_{15}ClN_2O_4$ . Вычислено %: С 48,27; Н 5,52; Cl 12,59. N 10,24.

*Гидрохлорид 2-метокси-5-нитрофенилацетамида.* Смесь 2,66 г (0,01 моля) гидрохлорида этилового иминоэфира 2-метокси-5-нитрофенилуксусной кислоты и 20 мл этанола насыщают газообразным аммиаком (около 20 мин). Отгоняют спирт досуха, прибавляют 20 мл ацетона и фильтруют. Выход 2,16 г (86,6%), т. пл. 233—234° (из спирта). Найдено %: С 44,19; Н 4,55; Cl 14,15; N 16,98.  $C_9H_{12}ClN_2O_3$ . Вычислено %: С 44,00; Н 4,93; Cl 14,43; N 17,10.

*Гидрохлорид 3-нитро-4-метоксифенилацетамида.* Синтезирован из гидрохлорида этилового иминоэфира 3-нитро-4-метоксифенилуксусной кислоты аналогично предыдущему. Выход 2,26 г (91,5%), т. пл. 195—196° (из спирта). Найдено %: С 43,92; Н 4,85; Cl 14,78; N 17,25.  $C_9H_{12}ClN_2O_3$ . Вычислено %: С 44,00; Н 4,93; Cl 14,43; N 17,10.

*2-Замещенные 4-окси-6-метилпиримидины (Ia-e).* Получены из гидрохлоридов соответствующих амидинов, ацетоуксусного эфира и этилата натрия аналогично Iж [10] и перекристаллизованы из этанола (табл. 1).

*2-Замещенные 4-хлор-6-метилпиримидины (IIa-e).* Получены из Ia-e действием на них хлорокси фосфора в присутствии диметиланилина аналогично IIж [10], перекристаллизованы из холодного этанола (табл. 1).

*N<sub>1</sub>-(2-Бензил-6-метилпиримидил-4)-5-фторурацилы (IIIa-ж).* Смесь 0,01 моля II, 1,3 г (0,01 моля) 5-фторурацила, 1,38 г (0,01 моля) безводного углекислого калия и 15 мл диметилсульфоксида нагревают при перемешивании до 150°. После охлаждения смесь выливают в 100 мл воды, подкисляют конц. соляной кислотой до pH 3—4, кристаллы фильтруют,

промывают спиртом и эфиром. Перекристаллизовывают из смеси спирт—диоксан, 1:1 (табл. 2).

Таблица 1

2-Замещенные 4-окси- и 4-хлор-6-метилпиримидины Ia-e, IIa-e

| Соединение | Выход, % | Т. пл., °C | R <sub>f</sub> | Найдено, % |      |       |       | Вычислено, % |      |       |       |
|------------|----------|------------|----------------|------------|------|-------|-------|--------------|------|-------|-------|
|            |          |            |                | C          | H    | Cl    | N     | C            | H    | Cl    | N     |
| Ia         | 89       | 205—206    | 0,62           | 59,13      | 4,66 | —     | 10,71 | 58,98        | 4,95 | —     | 10,58 |
| Iб         | 84       | 179—180    | 0,59           | 50,24      | 4,63 | —     | 9,45  | 50,50        | 4,24 | —     | 9,06  |
| Iв         | 83       | 206—207    | 0,47           | 56,90      | 4,50 | —     | 14,82 | 56,72        | 4,76 | —     | 15,07 |
| Iг         | 81       | 168—169    | 0,65           | 59,06      | 4,78 | —     | 10,75 | 58,98        | 4,95 | —     | 10,58 |
| Iд         | 91       | 181—182    | 0,61           | 50,41      | 4,60 | —     | 9,27  | 50,50        | 4,24 | —     | 9,06  |
| Ie         | 93       | 225—226    | 0,51           | 56,60      | 4,46 | —     | 15,51 | 56,72        | 4,76 | —     | 15,27 |
| IIa        | 88       | 74—75      | 0,64           | 55,53      | 4,30 | 25,00 | 9,62  | 55,14        | 4,27 | 25,04 | 9,90  |
| IIб        | 91       | 82—83      | 0,60           | 47,67      | 4,09 | —     | 8,82  | 47,66        | 3,69 | —     | 8,61  |
| IIв        | 76       | 113—114    | 0,43           | 52,98      | 4,12 | 11,95 | 14,40 | 53,16        | 4,12 | 12,07 | 14,31 |
| IIг        | 79       | 91—92      | 0,70           | 55,27      | 4,60 | 24,88 | 9,58  | 55,14        | 4,27 | 25,04 | 9,90  |
| IIд        | 81       | 84—85      | 0,69           | 47,30      | 3,81 | —     | 9,05  | 47,66        | 3,69 | —     | 8,61  |
| IIe        | 71       | 111—112    | 0,56           | 53,20      | 4,46 | 11,88 | 14,55 | 53,16        | 4,12 | 12,07 | 14,31 |

Таблица 2

N<sub>1</sub>-(2-Бензил-6-метилпиримидил-4)-5-фторурацилы IIIa-ж

| Соединение | Выход, % | Т. пл., °C | R <sub>f</sub> | Найдено, % |      |       | Вычислено, % |      |       |
|------------|----------|------------|----------------|------------|------|-------|--------------|------|-------|
|            |          |            |                | C          | H    | N     | C            | H    | N     |
| IIIa       | 58       | 184—185    | 0,61           | 54,33      | 3,95 | 14,56 | 54,19        | 3,74 | 14,87 |
| IIIб       | 62       | 175—176    | 0,64           | 48,70      | 3,48 | 13,55 | 48,47        | 3,35 | 13,30 |
| IIIв       | 64       | 171—172    | 0,50           | 52,81      | 3,28 | 17,74 | 52,72        | 3,64 | 18,05 |
| IIIг       | 61       | 203—204    | 0,71           | 54,02      | 3,93 | 15,01 | 54,19        | 3,74 | 14,87 |
| IIIд       | 71       | 224—225    | 0,72           | 48,65      | 3,16 | 13,26 | 48,47        | 3,35 | 13,30 |
| IIIе       | 68       | 233—234    | 0,60           | 52,50      | 3,46 | 18,32 | 52,72        | 3,64 | 18,05 |
| IIIж       | 66       | 163—164    | 0,68           | 59,71      | 4,35 | 16,59 | 59,65        | 4,42 | 16,37 |

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

III. ՄԻ ՔԱՆԻ N<sub>1</sub>-(ՊԻՐԻՄԻԴԻԼ-4)-5-ՖՈՐՈՒՐԱՑԻՆՆԵՐԻ ՍԽԹԵՋԸ, ԿԱՌՈՒԹՎԱԾՔԸ ԵՎ ԿԵՆԱՐԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Է. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕՂԱՆՋԱՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՄԻՐՋՈՑԱՆ, Ժ. Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Ս. Ա. ՊԱՊՈՑԱՆ

Սինթեզված են մի շարք N<sub>1</sub>-(2-տեղակալված-6-մեթիլպիրիմիդիլ-4)-5-ֆթորուրացիլները: Ուսումնասիրված են նրանց իկ, ՊՄՌ, մասս-սպեկտրները և հակառուրցբային ազդեցությունը:

## PYRIMIDINE DERIVATIVES

### LII. SYNTHESIS, STRUCTURE, AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF SOME $N_1$ -(PYRIMIDYL-4)-5-FLUOROURACILS

V. E. KHACHATRIAN, R. G. MELIK-OGANJANIAN, V. S. MIRZOYAN,  
Zh. S. MANUKIAN and S. A. PAPOYAN

Several  $N_1$ -(2-substituted-6-methylpyrimidyl-4)-5-fluorouracils have been synthesized for pharmacological investigation purposes. Their IR, PMR, mass spectra, and antitumour properties have been studied.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Мелик-Оганджанян, Р. Г. Мирзоян, В. Э. Хачатрян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, В. М. Охикян, С. А. Папоян, Хим. фарм. ж., 12, 38 (1978).
2. Р. Г. Мелик-Оганджанян, В. Э. Хачатрян, В. С. Мирзоян, Арм. хим. ж., 32, 915 (1979).
3. J. Harley-Mason, A. H. Jackson, J. Chem. Soc., 1158 (1964).
4. А. А. Ароян, М. Л. Ирадян, Р. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 136 (1975).
5. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, Арм. хим. ж., 22, 498 (1969).
6. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Арм. хим. ж., 23, 185 (1970).
7. А. С. Азарян, Ш. А. Аветян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 25, 151 (1972).
8. М. А. Ирадян, Р. А. Ароян, В. П. Акопян, Л. А. Кцоян, А. А. Ароян, Хим. фарм. ж., 14, 49 (1980).
9. В. А. Черноп, Методы экспериментальной химиотерапии, Изд. «Медицина», М., 1971, стр. 357.
10. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, В. Э. Хачатрян, Р. Г. Мирзоян, Арм. хим. ж., 27, 428 (1974).

## ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

### V. ПРЕПАРАТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛХЛОРИДА

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Э. Л. САРКИСЯН, И. М. РОСТОМЯН и А. Г. ИСРАЕЛЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 8 X 1980

Проведено дегидрохлорирование дихлорэтана водными растворами гидроокиси калия и натрия в присутствии ряда катализаторов межфазного переноса. Установлено, что этот способ может быть успешно применен в лабораторной практике для получения винилхлорида из дихлорэтана.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Известно, что основными способами получения винилхлорида являются гидрохлорирование ацетиленов и дегидрохлорирование дихлорэтана [1, 2].

В препаративном отношении получение винилхлорида из 1,2-дихлорэтана предпочтительнее, работа с ним безопаснее, чем с ацетиленом, а разделение и очистка винилхлорида легче, чем в случае ацетиленов.

Дегидрохлорирование дихлорэтана в лабораторной практике обычно осуществляют спиртовым раствором щелочи [2, 3]. В качестве растворителей применяют метиловый и этиловый спирты. Для разработки удобного препаративного метода получения винилхлорида нами изучено дегидрохлорирование дихлорэтана водными растворами гидроокисей калия и натрия. Применение воды взамен спирта позволяет избежать спиртовых примесей в винилхлориде, для очистки от которых необходимо проводить ректификацию сырца или многократную переконденсацию. Применение же воды в качестве растворителя исключает эту стадию очистки—достаточно поставить осушитель перед оборником винилхлорида для улавливания следов влаги, уносимой при его интенсивном выделении.

Ранее в [4, 5] было показано, что галоидорганические соединения успешно дегидрогалогенируются в присутствии катализаторов межфазного переноса водными растворами гидроокисей натрия или калия.

Изучение поведения дихлорэтана в этих условиях показало, что он легко дегидрохлорируется до винилхлорида. Попытки получить этим

способом из дихлорэтана ацетилен не увенчались успехом. В качестве катализаторов межфазного переноса был использован целый ряд четвертичных аммониевых и фосфониевых солей. Результаты дегидрогалогенирования дихлорэтана водными растворами гидроокисей калия и натрия сведены в табл. 1, из которой видно, что наилучший эффект оказывает катамин АБ, а фосфониевые соли играют как бы роль ингибиторов. Кроме катамина АБ, для вышеуказанной цели можно использовать также оксиэтилированный цетиловый спирт (ОС-20).

Таблица 1

Дегидрохлорирование дихлорэтана водными растворами  
KOH и NaOH в присутствии ПАВ.

Условия: 10% раствор водной щелочи, соотношение дихлорэтан :  
щелочь, 1 : 2, время реакции 3 ч, количество катализатора  
2–5 вес. %, температура 70–75°

| К а т а л и з а т о р   | Выход винилхлорида<br>(%) при применении |      |
|---|--|------|
|   | KOH                                      | NaOH |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (катамин АБ)<br>Cl                   | 86                                       | 74   |
| $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (катаминал LB-80)<br>Cl | 72                                       | 70   |
| $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{OH}$ (ОС-20)                      | 79                                       | 70   |
| $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$ (Е-30)   | 65                                       | 58   |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$<br>Cl  | 20                                       | 10   |
| $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$<br>Cl  | 25                                       | 10   |
| без катализатора  | 45                                       | 29   |

Изучено влияние изменения концентрации щелочи и температуры (табл. 2) на процесс дегидрогалогенирования дихлорэтана водным раствором гидроокиси калия в присутствии катамина АБ. Повышение температуры оказывает положительное влияние на выход винилхлорида зависимость от концентрации щелочи обратная. Наилучшие результаты получены при концентрации щелочи 10%.

### Экспериментальная часть

**Винилхлорид.** В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, обратным холодильником, соединенным через хлоркальциевую трубку с ловушкой-приемником, помещенной в сосуд Дьюара

( $-40^{\circ}\text{C}$ ), помещали 11,2 г (0,2 моля) КОН, 10,0 г  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,5—1 г катамина АБ (или другой катализатор) и при  $70-75^{\circ}$  и интенсивном перемешивании прикапывали 9,9 г дихлорэтана. Через 2—3 ч в ловушке конденсировалось 5,35 г (86%) винилхлорида. Аналогично из 8 г NaOH, 72 г  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,5—1 г катализатора в этих же условиях из 9,9 г дихлорэтана в течение 3 ч получено 4,6 г (74%) винилхлорида. Идентификация винилхлорида осуществлялась хроматографически в сравнении с образцом, синтезированным по известной методике [2]. КОН и NaOH использовались гранулированными.

Таблица 2

Зависимость выхода винилхлорида от температуры и концентрации КОН. Условия: соотношение ДХЭ:щелочь, 1:2; катализатор—катамин АБ 2—3 вес. %

| Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$ | Концентрация водного р-ра КОН, % | Выход ВХ, % |
|---|----------------------------------|-------------|
| 50                                      | 10                               | 50          |
| 70—75                                   | 10                               | 86          |
| 80—90                                   | 10                               | 87          |
| 70—75                                   | 30                               | 82          |
| 70—75                                   | 20                               | 83          |
| 70—75                                   | 5                                | 83          |

ՀԱՆՈՒԿԵԼՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴՐՈՂԱՆՈՒՄԸ  
ՄԻՋՑԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆՆԻՎԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

V. վեներելուրիի սսսսսսս, Գրեգուրսիվ սեթոդ

Գ. Ա. ՉՈՒԿԱՋՅԱՆ, Է. Լ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ և Ա. Գ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ

Իրականացվել է դիքլորէթանի դեհիդրոհալոգենացումը նատրիումի և կալիումի հիդրօքսիդների ջրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ: Հաստատվել է, որ այդ մեթոդը կարելի է իրականացնել լաբորատոր պայմաններում դիքլորէթանից վինիլքլորիդ ստանալու համար:

DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING INTERPHASE TRANSFER CATALYSTS

V. A LABORATORY METHOD OF VINYLCHLORIDE PREPARATION

G. A. CHUKHAJIAN, E. L. SARKISSIAN, I. M. ROSTOMIAN and A. G. ISRAELIAN

Dehydrohalogenation of dichloroethane has been carried out in aqueous solutions of sodium or potassium hydroxides in the presence of interphase transfer catalysts leading to the formation of vinyl chloride.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. Вацулик, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 239.
2. Промышленные хлорорганические продукты, Справочник, Изд. «Химия», М., 1978, стр. 53.
3. А. П. Григорьев О. Я. Федотова, Лабораторный практикум по технологии пластических масс, Изд. «Высшая школа», М., 1977, стр. 89.
4. К. А. Кургиян, И. М. Ростомян, А. Е. Калайджян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 32, 945 (1979).
5. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.1+542.943+547.211+542.945.27

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ  
 НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящем сообщении приводятся полученные нами экспериментальные данные, показывающие, что активные центры, возникающие в цепной разветвленной или вырожденно-разветвленной реакциях окисления углеводородов и водорода, взаимодействуя с твердыми веществами, могут также вызвать химические превращения, протекающие с заметной скоростью и индуцировать другую реакцию. С этой целью изучено окисление углеводородов и водорода в струевых условиях в кварцевом реакторе ( $d=16$  мм), помещенном в электропечь. Продукты реакции анализировались хроматографически.

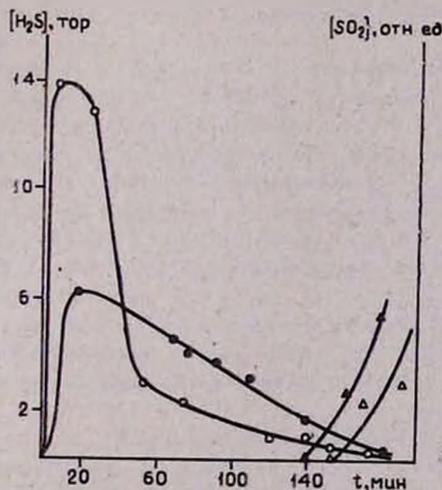


Рис. Выход  $H_2S$  (●, ○) и  $SO_2$  (△, ▲) в случае:  $MoS_2$  (темные знаки) и  $CuFeS_2$  (светлые знаки),  $T=740^\circ C$ ,  $CH_4:O_2=3:1$ ,  $\tau=32$  с.

В отдельных опытах в реактор помещали кварцевую лодочку с порошкообразным сульфидом молибдена и халькопиритом ( $CuFeS_2$ ).

Опыты показывают, что в условиях контактирования с сульфидами по мере повышения температуры в продуктах реакции появляется также

сероводород и другие серосодержащие соединения, концентрации которых при 600° и выше значительные.

Типичные кинетические кривые выделения сероводорода, полученные в опытах для одинаковых навесок в 0,5 г сульфида молибдена и халькопирита при  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 3 : 1$ , представлены на рисунке. Как видим, выход сероводорода (по ходу опыта) проходит через максимум и со временем уменьшается. С уменьшением концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в реагирующей системе до некоторых минимальных значений наблюдается появление  $\text{SO}_2$ , концентрация которой резко возрастает во времени.

Таким образом, газофазные цепные реакции окисления углеводородов и водорода могут вызвать превращения неорганических соединений, в частности, индуцировать процесс образования сероводорода и других серосодержащих продуктов при осуществлении цепной реакции в контакте с сульфидами металлов.

Институт химической физики  
АН Армянской ССР, Ереван

А. А. МАНТАШЯН,  
О. М. НИАЗЯН

Поступило 3 III 1981

Ըճգիտմուհ և ֆիզիկական բիմիա

Գրիգորյան Ա. Կ.— Ջրային միջավայրում ամենայն կոմպլեքսները ներկայութամբ հիդրոպեքստիզների ջրայուման կինետիկական օրինաչափությունները 443

Աղաջանյան Ա. Ն., Տեր-Ասաթյան Կ. Ա., Հարությունյան Ռ. Վ., Բաբայան Զ. Գ.— ԱՄ-25 անիտիտատի հետ արծաթի թիուսուլֆատային կոմպլեքսի սաքր-ցիտի կինետիկան . . . . . 449

Աճօրգտմական և ամալիտիկ բիմիա

Հովանցիսյան Է. Բ., Գալոպյան Վ. Գ., Շանճազարյան Յ. Ս., Գրիգորյան Ա. Ն., Գրիգորյան Ս. Զ.—  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$  համակարգի լուծե-լիության ուսումնասիրությունը 20°-ում . . . . . 455

Կալպայկյան Ա. Ս., Մարտիրոսյան Լ. Ա., Հովանցիսյան Ա. Ս., Սուրյան Գ. Զ., Թառայան Ա. Կ.— Նիկելի սուլֆատը որպես ազոտաբեռնող գազային ջրամուս-ղրաֆիտյում . . . . . 460

Օրգանական բիմիա

Դյուկյան Գ. Զ., Թորոսյան Գ. Զ., Բաբայան Ա. Թ.— Ամոնիումային ազերը ան-կիլման ևեակցիաններում: XII. Չորրորդային ամոնիումային ազերի թեր-միկ ալիլիումը ալիլիումամոնիումային ազերով . . . . . 465

Թորոսյան Գ. Զ., Թանճազյան Ն. Կ., Գառավյան Ս. Լ., Բաբայան Ա. Թ.— Ամո-նիումային ազերը ալիլիուման ևեակցիաններում: XIV. Ացետամիզի և ացե-տոքացտիաթթվի էթերի ալիլիումը պինգ հիմնային ազինանների ներկա-յութամբ . . . . . 470

Լավալկյան Ռ. Կ., Հովակիմյան Գ. Ժ., Փանոսյան Զ. Ա., Իճեհիկյան Մ. Զ.— 1,4-Դիբրոմ-3-բրոմ-3-բուսանիլ հիման վրա ստացված ֆուսֆինիումային ազերի և ֆուսֆինատի ևեակցիանները . . . . . 474

Խաչատրյան Ռ. Ս., Մարյան Ն. Մ., Մխիթարյան Գ. Վ., Միրզայան Ռ. Գ., Բաղան-յան Շ. Զ.— Գոտաշի ներկայութամբ  $\alpha$ , $\beta$ -չհագեցած կետոնների սինթեզը և փոխարկումները . . . . . 489

Գեորգյան Ա. Ա., Ղազարյան Փ. Ի., Ավագյան Զ. Վ.— Հարեան իմբի  $\pi$ -էֆեկտը էլեմիտացման ևեակցիաններում: 3-Մեթիլ-3-բրոմպենտանոլիների-1,5 եթերների բեզիտոկիկտիկ գեներոբրոմացումը . . . . . 490

Դարբինյան Է. Գ., Գողոսյան Ա. Ս., Մահմադյան Ա. Խ.— Զուգեցած  $\alpha$ -տեղակալ-ված ֆենիլիդրապինների սինթեզը և փոխարկումները . . . . . 495

Ալեկյան Ա. Ա., Ոսկանյան Ս. Վ., Գիրջանով Լ. Շ., Մարգարյան Է. Ա.— Իզոքինո-լինի ածանցյալների: XVIII. Մի շանի N-տերիլիլ-6,7-գիմեթոքսի-4-սուլբո-4'-ցիկլոնեբուտոլ-1,2,3,4-տետրաբեզիտոկոբենալիլների և նրանց շերկված անալոգների սինթեզը . . . . . 500

Վարդանյան Ս. Օ., Ավագյան Ա. Ս., Մարգարյան Է. Ա., Մատինյան Ա. Ս., Մար-գարյան Կ. Ժ.— Բենզոպրոքսանի ածանցյալներ: XIII. 1-1-(1,4-բենզոպրո-քսան-3-իլ)-1-էթոքսի-3-ամինա-2-պրոպանոլի մի շանի N-տեղակալված ածանցյալներ . . . . . 505

Կուրոյան Ռ. Զ., Հակոբյան Լ. Զ., Վարդանյան Ս. Զ., Աղիվյան Ա. Ս.— Թիուդի-բանային շարքի ջրացտիաթթուների սինթեզ . . . . . 510

Խաչատրյան Վ. Է., Մխիթ-Օհանջանյան Ռ. Գ., Միրզայան Վ. Ս., Մանուկյան Ժ. Մ., Գալոպյան Ս. Ա.— Գիրմիդիլի ածանցյալներ: LII. Մի շանի  $\text{N}_2$ -(պիրի-միդիլ-4)-5-ֆտորուրացիլների սինթեզը, կառուցվածքը և կենսաբանական հատկությունները . . . . . 514

Զուխտյան Գ. Ա., Մարգարյան Է. Լ., Ռուսոսմյան Ի. Մ., Բարսեղյան Ա. Գ.— Հալո-գենոբրոմանական միացությունների գեներոբրոմացումը միջֆազային կառուցվածքների ներկայութամբ: V. Վինիլուրիլիկ ստացման պրե-պարատիվ մեթոդ . . . . . 519

Նամակներ խմբագրությունը

Մանրաշյան Ա. Զ., Նիսողյան Օ. Մ.— Ածխածնածինների և ջրածնի օքսիդացումը տեորգանական միացությունների ներկայութամբ . . . . . 529

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

|  |     |
|--|-----|
| <i>Григорян С. К.</i> — Кинетические закономерности распада гидроперекисей в присутствии аминных комплексов ионов металлов в водных растворах      | 443 |
| <i>Агаджанян А. Е., Тер-Аракелян К. А., Арутюнян Р. В., Бабалян Г. Г.</i> — О кинетике сорбции тиосульфатного комплекса серебра на аннионите АМ-2Б | 449 |

## Неорганическая и аналитическая химия

|   |     |
|---|-----|
| <i>Оганесян Э. Б., Галстян В. Д., Шахназарян Ф. С., Григорян А. Е., Григорян С. А.</i> — Изучение растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—NaHPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°C | 455 |
| <i>Каллакян А. М., Мартиросян Л. А., Оганесян А. С., Солоян Г. А., Тароян А. К.</i> — Сульфат никеля в качестве адсорбента в газовой хроматографии  | 460 |

## Органическая химия

|  |     |
|--|-----|
| <i>Гекчян Г. Г., Торосян Г. О., Бабалян А. Т.</i> — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XII. Термическое алкилирование четвертичных аммониевых солей алкиламмониевыми солями   | 465 |
| <i>Торосян Г. О., Тагмазян Н. К., Паравян С. Л., Бабалян А. Т.</i> — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XIV. Алкилирование ацетамида и ацетоуксусного эфира в присутствии твердых щелочных агентов                        | 470 |
| <i>Лулукян Р. К., Овакисян М. Ж., Паносян Г. А., Инджикян М. Г.</i> — Реакции фосфониевых солей и фосфоната, полученных на основе 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена   | 474 |
| <i>Хачатрян Д. С., Морлян Н. М., Мхитарян П. В., Мирзоян Р. Г., Бадалян Ш. О.</i> — Синтез и алкилирование $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов в присутствии углекислого калия  | 480 |
| <i>Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В.</i> — р-Эффект соседней группы в реакциях элиминирования. Региоселективное дегидрохлорирование эфиров 3-метил-3-хлорпентандиолов-1,5  | 490 |
| <i>Дарбинян Э. Г., Погосян А. С., Махмудян А. Х.</i> — Синтез и превращения ненасыщенных $\alpha$ -замещенных фенилгидразинов  | 495 |
| <i>Агемян А. А., Восканян С. В., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А.</i> — Производные изохинолина. XVIII. Синтез некоторых N-аракил-6,7-диметокси-4-спиро-4'-циклогексанол-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и их разомкнутых аналогов | 500 |
| <i>Вартамян С. О., Авакян А. С., Маркарян Э. А., Цатинян А. С., Маркарян К. Ж.</i> — Производные бензодиоксана. XIII. Некоторые N-замещенные производные 1-[1-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этокси]-3-амино-2-пропанола              | 505 |
| <i>Куроян Р. А., Акопян Л. А., Вартамян С. А., Азлиян А. С.</i> — Синтез производных уксусных кислот тетрагидротопиранового ряда   | 510 |
| <i>Хачатрян В. Э., Мелик-Оганджян Р. Г., Мирзоян В. С., Манукян Ж. С., Папоян С. А.</i> — Производные пиримидина. LI. Синтез, строение и биологические свойства некоторых N <sub>2</sub> -(пиримидил-4)-5-фторурацилов           | 514 |
| <i>Чухаджян Г. А., Саркисян Э. Л., Ростомян И. М., Израелян А. Г.</i> — Дегидрогалогенирование галоидорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. V. Препаративный метод получения винилхлорида   | 519 |

## Письма в редакцию

|  |     |
|--|-----|
| <i>Манташян А. А., Ниазян О. М.</i> — Окисление углеводов и водорода в присутствии неорганических соединений | 523 |
|--|-----|

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

|  |     |
|--|-----|
| <i>Grlgorian S. K.</i> — Kinetics of Hydroperoxide Decomposition in Aqueous Solutions and in the Presence of Amine Complexes . . . . .                                   | 443 |
| <i>Agajanian A. E., Ter-Arakelian K. A., Aroutyunian R. V., Babayan G. G.</i> — The Sorption Kinetics of the Silver Thiosulphate Complex on the AM-2B Anionite . . . . . | 449 |

## Inorganic and Analytical Chemistry

|   |     |
|---|-----|
| <i>Ovantsian E. B., Galstian V. D., Shahnazarian F. S., Grlgorian A. E., Grlgorian S. A.</i> — Solubility of the System $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$ at 20°C . . . . . | 455 |
| <i>Kalpakistan A. M., Martirosian L. A., Ovantsian A. S., Soloyan G. A., Taroyan A. K.</i> — Nickel Sulphate as an Adsorbent in Gas Chromatography . . . . .  | 460 |

## Organic Chemistry

|   |     |
|---|-----|
| <i>Gyokchian G. G., Torossian G. O., Babayan A. T.</i> — Ammonium Salts in Alkylation Reactions. XII. Thermal Alkylation of Quaternary Ammonium Salts with Alkylammonium Salts . . . . .  | 465 |
| <i>Torossian G. O., Tagmazian N. K., Paravian S. L., Babayan A. T.</i> — Ammonium Salts in Alkylation Reactions. XIV. Alkylation of Acetamide and Ethylacetate in the Presence of Solid Alkaline Agents . . . . .                             | 470 |
| <i>Lulukian R. K., Ovaktmian M. Zh., Panossian G. A., Injikian M. G.</i> — Reactions of Phosphonium Salts and Phosphonate Obtained on the Basis of 1,4-Dibromo-2-chloro-2-butene . . . . .  | 474 |
| <i>Khachatryan D. S., Morltian N. M., Mkhitarian R. V., Mirzoyan R. G., Badantan Sh. O.</i> — Synthesis and Alkylation of $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones in the Presence of Potassium Carbonate . . . . .                                | 480 |
| <i>Guevorkian A. A., Kazarian P. I., Avakian O. V.</i> — The P-Effect of a Neighbouring Group in Elimination Reactions. Regioselective Dehydrochlorination of 3-Methyl-3-chloropentane-1,5-diol Ethers . . . . .                              | 490 |
| <i>Darbintan E. G., Pogossian A. S., Makhmudian A. Kh.</i> — Synthesis and Transformations of Unsaturated $\alpha$ -Substituted Phenylhydrazines . . . . .  | 495 |
| <i>Agekian A. A., Voskanian S. V., Pirjanov L. Sh., Markarian E. A.</i> — Isoquinoline Derivatives. XVIII. Synthesis of N-Aralkyl-6,7-dimethoxy-4-spiro-4'-cyclohexanol-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines and Their Acyclic Analogues . . . . . | 500 |
| <i>Vartanian S. O., Avakian A. S., Markarian E. A., Tsalntian A. S., Markarian K. Zh.</i> — Benzodioxane Derivatives. XIII. Some N-Substituted Derivatives of 1-[1-(1,4-benzodioxan-2-yl)-1-ethoxy]-3-amino-2-propanol . . . . .              | 505 |
| <i>Kuroyan R. A., Akoptian L. A., Vartanian S. A., Aziltvian A. S.</i> — Synthesis of Acetic Acid Derivatives of the Thiopyran Series . . . . .   | 510 |
| <i>Khachatryan V. E., Melik-Oganjanian R. G., Mirzoyan V. S., Manukian Zh. S., Papoyan S. A.</i> — Pyrimidine Derivatives. LII. Synthesis, Structure, and Biological Properties of Some $\text{N}_1$ -(Pyrimidyl-4)-5-Fluorouracils . . . . . | 514 |
| <i>Chukhajian G. A., Sarkissian E. L., Rostomian I. M., Israellian A. G.</i> — Dehydrohalogenation of Organic Halides using Interphase Transfer Catalysts. V. A Laboratory Method of Vinylchloride Preparation . . . . .                      | 519 |

## Letters to the Editor

|  |     |
|--|-----|
| <i>Mantashian A. A., Nlazian O. M.</i> — Oxidation of Hydrocarbons and Hydrogen in the Presence of Inorganic Compounds . . . . . | 523 |
|--|-----|