

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՅԳԻԱ

Ա. Ք. Բարսյան (գլխ. խմբագիր), Ն. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ա. Հ. Վարդանյան,  
Ս. Ա. Ցեք-Դանիելյան (պատ. 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)

**Հնգհամուր և Ֆիզիկական Բիմիւ**

Բաղդասարյան Ս. Ս., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Երբբարային բուս-  
տիկ հիզբողբբոքորդի քայքայման կիսնակիայի ուսումնասիրութիւնը  
տարբեր պիսի մակերևութիւնի վրա . . . . .* 631

**Անօրգանական և անալիտիկ Բիմիւ**

Թորոյան Վ. Գ., Հովհաննիսյան Ռ. Մ., Կոստանյան Կ. Ա. — *Ալյումինի օքսիդի  
ազդեցութիւնը ալյումիոքարբորատային ապակիների հատկութիւնների  
վրա . . . . .* 636

**Օրգանական Բիմիւ**

Թորոյան Գ. Հ., Գոռասվյան Ս. Լ., Մկրտչյան Ա. Տ., Գողոսյան Գ. Մ., Բաբայան  
Ա. Թ. — *Ամոնիումային ազբը ալիլման սեակցեթաներում, XVII. Ֆինուլի  
ալիլուիդը . . . . .* 640

Ռազիկա Տ. Լ., Օհանջանյան Ս. Մ., Քոչարյան Ս. Տ., Բաբայան Ա. Թ. — *Հետազո-  
տութիւններ ամինների և ամոնիումային միացութիւնների բնագազա-  
ուում, CLXII. Տարբեր գործանների ազդեցութիւնը Ստիվենսի և Սոմերլի  
վերամբարդումների վրա . . . . .* 644

Բաբայանյան Ա. Վ., Մարտիրոսյան Կ. Ա., Բաբայան Վ. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — *N-Տեղակալված էթանոլամինների և ամոնիումային միացութիւնների  
սինթեզը . . . . .* 648

Կուռոյան Ռ. Հ., Սեխյան Գ. Մ., Վարդանյան Ս. Հ., Գորոնիկյան Ռ. Վ. — *Տե-  
բակիդրոպիլան-Վ-ալկիլիզների հիման վրա սպիրտիկետոնցիկլիկի սին-  
թեզը և նրանց որոշ հատկութիւնները . . . . .* 651

Կուռոյան Ռ. Հ., Մարկոսյան Ա. Ի., Սեխյան Գ. Մ., Վարդանյան Ս. Հ. — *Արիլ-  
տետրակիդրոպիլանիկետոնների սինթեզի մեթոդ . . . . .* 658

Հարությանյան Վ. Ս., Գլատավա Տ. Վ., Տիտանյան Ս. Հ., Զալիյան Մ. Գ. — *Հե-  
տազոտութիւններ կետուկանոնների և կետոթթուների բնագազաուում,  
I. 6-Տեղակալված 6-կարբէթօքսի-5-օքսոկետոնաթթուների սինթեզը և  
որոշ փոխարկումները . . . . .* 663

Հարությանյան Վ. Ս., Ղաչիկյան Տ. Վ., Զալիյան Մ. Գ. — *Հետազոտութիւններ  
կետուկանոնների և կետոթթուների բնագազաուում, IV. 2-Ացետիլ- կամ  
3-տեղակալված 5-ալիօքսի-6-պիւտանոլիզների սինթեզը . . . . .* 668

Վարդանյան Ռ. Ս., Շահինյան Ռ. Ս., Վարդանյան Ս. Հ. — *1-(2,2-Դիմէթիլուտե-  
բակիդրոպիլանի-6)-բուտանոլի-1,3-ի ստացման եղանակ . . . . .* 671

Մինասյան Ս. Ա., Նազարյան Վ. Մ., Արսենյան Յ. Գ., Գորոնիկյան Գ. Մ., Մար-  
գարյան Է. Ա. — *Ֆենոլաթթուների անոնցյալների XXXI. Ալիօքսիբեն-  
զոյական և արիլցիկլուպիտան կարբոնաթթուների N-β-հիդրօքսիէթիլ- և  
N-β-քլօրէթիլամինէթիլ էսթերների սինթեզը . . . . .* 674

Վարդանյան Ս. Հ., Ավագյան Ա. Ս., Մարգարյան Է. Ա., Կալտիրիյան Հ. Ա., Ար-  
զանունց Է. Մ. — *Ֆենոլաթթուների անոնցյալներ, XIV. 1,4-Ֆենոլաթթուան-  
2-ացետօքսիմի մի քանի Օ-տեղակալված ամինաէթերների սինթեզը և  
Ֆարմակոլոգիական հատկութիւնները . . . . .* 679

Դովլարյան Վ. Վ., Խաչատրյան Լ. Ա., Համբարձումյան Է. Ն. — *սիմ-Տրիպտիկ  
միզանյութերի ստացումը . . . . .* 684

**Կարճ Խաղորդումներ**

Կուկոլի Վ. Գ., Բայրաշիկա Ն. Ա., Զուխաջյան Գ. Ա. — *Թթվածին պարունակող  
չհազեցած միացութիւնների վերականգնումը մրջնաթթվով ջրում լուծ-  
վող առդիէ կամպլեքսի տեղալուծումը . . . . .* 688

**Նամակներ Խմբագրութեանը**

Պաշտարյան Ռ. Հ., Սալադյան Ս. Վ., Իննիկյան Մ. Հ. — *Դիֆէնիլ-3,3-բուտա-  
զիէիլֆոսֆիտի սինթեզը միլֆոզային կատալիզի օգնութեամբ . . . . .* 690

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Багдасарян С. С., Варданян И. А., Налбандян А. Б.</i> — Исследование кинетики распада гидроперекиси третичного бутила на разных твердых поверхностях . . . . .	631
---	-----

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>Тороян В. П., Оганесян Р. М., Костаян К. А.</i> — Влияние окиси алюминия на физико-химические свойства алюмобариевооборотных стекол . . . . .	635
--	-----

## Органическая химия

<i>Торосян Г. О., Паравян С. Л., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М., Бабаян А. Т.</i> — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XVII. Алкилирование фенола . . . . .	640
<i>Разина Т. Л., Оганджян С. М., Кочарян С. Т., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLXII. Влияние различных факторов на перегруппировки Стивенса и Соммеле . . . . .	644
<i>Бабахаян А. В., Мартirosян К. А., Бабаян В. О., Бабаян А. Т.</i> — Синтез N-замещенных этаноламинов и аммониевых соединений . . . . .	648
<i>Куроян Р. А., Сихчян Г. М., Вартамян С. А., Пароникян Р. В.</i> — Синтез спиробигетероциклов на основе тетрагидропиран-4-карбальдегидов и некоторые их свойства . . . . .	651
<i>Куроян Р. А., Маркосян А. И., Сихчян Г. М., Вартамян С. А.</i> — Метод синтеза арилтетрагидропиранилкетонов . . . . .	658
<i>Арутюнян В. С., Глотова Т. В., Титанян С. А., Залиян М. Г.</i> — Исследования в области кетолактонов и кетокислот. I. Синтез и некоторые превращения 4-замещенных 4-карбэтокси-5-оксогексановых кислот . . . . .	663
<i>Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залиян М. Г.</i> — Исследования в области кетолактонов и кетокислот. IV. Синтез 2-ацетил- или 2-замещенных 5-алкокси-4-пентанолидов . . . . .	668
<i>Вартамян Р. С., Шагинян Р. С., Вартамян С. А.</i> — Способ получения 1-(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)-бутандиона-1,3 . . . . .	671
<i>Минасян С. А., Назарян В. М., Арсенян Ф. Г., Пароникян Г. М., Маркарян Э. А.</i> — Производные фенолоксидов. XXXI. Синтез N-β-гидроксипентил- и N-β-хлорэтиламиноэтиловых эфиров алкоксибензойных и арилциклопентанкарбонновых кислот . . . . .	674
<i>Вартамян С. О., Авакян А. С., Калтрикян А. А., Арзанунц Э. М., Маркарян Э. А.</i> — Производные бензодноксана. XIV. Синтез и фармакологические свойства некоторых O-замещенных производных 1,4-бензодноксан-2-ацетоксиа . . . . .	679
<i>Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н.</i> — Способ получения сим-триазинилмочевин . . . . .	684

## Краткие сообщения

<i>Куколев В. П., Балюшина Н. А., Чухаджян Г. А.</i> — Восстановление кислородсодержащих непредельных соединений муравьиной кислотой в присутствии водорастворимого комплекса родия . . . . .	689
---	-----

## Письма в редакцию

<i>Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Инджикян М. Г.</i> — Синтез дифенил-2,3-бутадиенилфосфина с помощью межфазного катализа . . . . .	690
--	-----

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

- Bagdasarjan S. S., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.* — Investigation of the Decomposition Kinetics Tert-Butylhydroperoxide on Various Solid Surfaces . . . . . 631

## Inorganic and Analytical Chemistry

- Toroyan V. P., Oganessian R. M., Kostanian K. A.* — The Influence of Alumina on the Physico-Chemical Properties of Alumo-Barium Borate Glasses . . . . . 635

## Organic Chemistry

- Torosian G. O., Paravian S. L., Mkrtchian A. T., Pogossian G. M., Babayan A. T.* — Ammonium Salts in Alkylation Reactions. XVII. Alkylation of Phenol . . . . . 640
- Razina T. L., Oganjanian S. M., Kocharian S. T., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLXII. The Effect of Various Factors on the Stevens and Sommelet Rearrangements . . . . . 644
- Babakhanian A. V., Martirosian K. A., Babayan V. O., Babayan A. T.* — Synthesis of N-Substituted Ethanolamines and Ammonium Compounds 648
- Kuroyan R. A., Snkchian G. M., Vartanian S. A., Paronkian R. V.* — Synthesis of Spiroheterocycles on the Basis of Tetrahydropyran-4-aldehydes and Some Properties of the former . . . . . 651
- Kuroyan R. A., Markosian A. I., Snkchian G. M., Vartanian S. A.* — A Method for the Synthesis of Aryltetrahydropyranylketones . . . . 657
- Aroutyunian V. S., Glotova T. V., Titanian S. A., Zaitnian M. G.* — Investigations in the Field of Ketolactones and Ketoacids. I. Synthesis and Some Transformations of 4-Substituted-4-Carbethoxy-5-Oxohexanoic Acids . . . . . 663
- Aroutyunian V. S., Khochikian T. V., Zaitnian M. G.* — Investigations in the Field of Ketolactones and Ketoacids. IV. Synthesis of 2-Acetyl or 2-Substituted-5-alkoxy-4-pentanolides . . . . . 668
- Vartanian R. S., Shaginian R. S., Vartanian S. A.* — A Method of Synthesis of 1-(2,2-dimethyltetrahydropyranyl-4)-butanedione-1,3 . . . . . 671
- Minassian S. A., Nazarian V. M., Arsenian F. G., Paronkian G. M., Markarian E. A.* — Derivatives of Phenolic Acids. XXXI. Synthesis of N- $\beta$ -Hydroxyethyl and N- $\beta$ -Chloroethylaminoethyl Esters of Alkoxybenzoic and Acrylcyclopentane Carboxylic Acids . . . . . 674
- Vartanian S. O., Avakian A. S., Kaltrikian A. A., Arzanunts E. M., Markarian E. O.* — Benzodioxane Derivatives. XIV. Synthesis and Pharmacological Properties of a Number of *o*-Substituted Derivatives of 1,4-Benzodioxane-2-acetoxime . . . . . 679
- Dovlatian V. V., Khachatryan L. A., Ambartsumian E. N.* — Methods of Preparation of *s*-Triazinylureas . . . . . 684

## Short Communications

- Kakolev V. P., Balyushina N. A., Chukhajian G. A.* — Reduction of Oxygen Containing Unsaturated Compounds with Formic Acid in the Presence of Water-Soluble Rhodium Complexes . . . . . 688

## Letters to the Editor

- Khachatryan R. A., Sayadian S. V., Injikian M. G.* — Synthesis of Diphenyl-2,3-bis(adenylophosphin) with the Help of Interphase Catalysts . . . . . 690

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 642.043.43 : 541.135.86 : 541.127

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ  
ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА НА РАЗНЫХ  
ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

С. С. БАГДАСАРЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 VI 1981

Исследована реакция радикального распада гидроперекиси третичного бутила на поверхностях Ni, Pt и Pd. Установлена корреляция между электронным строением элемента и его каталитической активностью в процессе гетерогенного радикального распада органической перекиси. Активность катализатора убывает в следующем порядке: Ni > Pt > Pd.

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

В ряде работ [1—4] нами показано, что органические перекиси распадаются на твердой поверхности с образованием радикалов, частично переходящих в газовую фазу. Открытие этого явления, представляющего не только теоретический, но и значительный практический интерес, стимулировало проведение исследований в двух направлениях: детализации процесса, идущего на поверхности, и поисков связи между активностью катализатора и скоростью реакции распада.

В качестве объекта изучения выбрана гидроперекись третичного бутила. Ранее нами было установлено [5], что на платине распад ее протекает по радикальному механизму. Целью настоящего исследования явилось выяснение возможности радикального распада указанной перекиси на таких катализаторах, как Ni и Pd и установление на примере трех катализаторов зависимости радикального выхода с поверхности в газовую фазу от положения элемента в периодической системе Менделеева.

Методика эксперимента описана в [2, 5]. В опытах использованы никелевая ( $d \approx 0,01$  см,  $S = 0,3$  см<sup>2</sup>), платиновая сетки ( $d \approx 0,01$  см,  $S = 2,1$  см<sup>2</sup>) и палладиевая проволока, свернутая в плоскую спиральку ( $d \approx 0,03$  см,  $S = 1$  см<sup>2</sup>). Катализатор помещался поперек пирексовой трубки ( $d \approx 1$  см). Температура изменялась от 398 до 498°K. Газом-носителем паров перекиси (0,18%) служил азот, содержащий до 0,5% O<sub>2</sub>. В ряде случаев с целью уменьшения концентрации кислорода применялся гелий, содержащий до 0,15% O<sub>2</sub>.

Впервые на примере гидроперекиси третичного бутила методом ЭПР было показано, что как на Ni, так и на Pd распад органической перекиси происходит по радикальному механизму. Экспериментальным обоснованием является обнаружение перекисных радикалов в газовой фазе. На рис. 1 представлена кинетика накопления радикалов с исполь-

зованием вышеуказанных катализаторов в зависимости от условной величины, обратно пропорциональной объемной скорости струи газа. Выход радикалов приведен к единице ( $1 \text{ см}^2$ ) площади поверхности катализатора. Кривые накопления радикалов с поверхностями Ni и Pt получены при  $398^\circ\text{K}$ , с Pd из-за низкой концентрации радикалов—при  $448^\circ\text{K}$ .

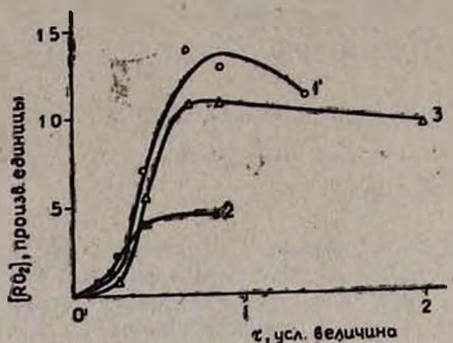


Рис. 1. Кинетика накопления радикалов на Ni (1), Pt (2) и Pd (3) в зависимости от величины  $\tau$  пропорциональной  $\frac{1}{W}$ , где  $W$  — объемная скорость потока газа.  $[(\text{CH}_3)_2\text{COOH}] = 0,18\%$ ; 1 —  $398^\circ\text{K}$ ; 2 —  $398^\circ\text{K}$ ; 3 —  $448^\circ\text{K}$ .

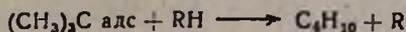
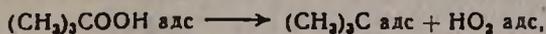
Из полученных данных следует, что наибольшее количество радикалов образуется в случае Ni, наименьшее — в случае Pd. При  $398^\circ\text{K}$  количество распавшейся перекиси ниже чувствительности ее анализа. Как показали опыты, с повышением температуры от  $398$  до  $498^\circ\text{K}$  концентрация радикалов растет. Однако количество распавшейся перекиси даже при  $498^\circ\text{K}$  оказывается недоступным точному измерению. О ее количествах косвенно можно судить, основываясь на данных хроматографического анализа продуктов реакции на наиболее активном катализаторе—Ni: ацетона, *изо*-бутана, метилового спирта (табл.). Оценки показывают, что в этих условиях доля радикалов, перешедших в газовую фазу, составляет примерно  $10\%$  от количества распавшейся перекиси.

Таблица  
Результаты опытов по распаду  $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$  на Ni при  $T=498^\circ\text{K}$   $[(\text{CH}_3)_2\text{COOH}]=0,18\%$

Газ-носитель	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 10^{14} \text{ част/см}^3$	$\text{C}_4\text{H}_{10} \cdot 10^{14} \text{ част/см}^3$	$\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10^{14} \text{ част/см}^3$
$\text{N}_2$	22	1,9	~5

Как видно из таблицы, на Ni образуются значительные количества ацетона, выход же *изо*-бутана и метилового спирта заметно меньше. Что касается палладия, то выход продуктов ниже чувствительности анализа. На основании экспериментальных данных, представленных на рис. 1, можно заключить, что по активности изученные катализаторы располагаются в следующий ряд:  $\text{Ni} > \text{Pt} > \text{Pd}$ . Как видно, существует определенная корреляция между электронным строением, а именно, заполнением *d*-орбиталей элемента и его каталитической активностью в процессе гетерогенного радикального распада органической перекиси. Чем меньше заполнение *d*-орбиталей, тем больше активность.

Серия опытов с никелем была проведена при 498°K с газом-носителем гелием. В этом случае выход радикалов резко уменьшился и, что особенно интересно, изменился состав продуктов реакции. Выход *изо*-бутана вырос более чем в 2,5 раза, а ацетона уменьшился около 3 раз. Наличие *изо*-бутана в продуктах реакции может свидетельствовать об определенном вкладе следующего канала гетерогенного распада гидроперекиси третичного бутила:



Возможные пути образования ацетона и перекисных радикалов рассматривались нами ранее [5] с учетом гомолиза перекисной связи при гетерогенном распаде перекиси на платиновой поверхности.

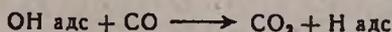
Для уточнения влияния концентрации кислорода и выяснения возможности образования радикалов OH при распаде гидроперекиси была проведена серия опытов на пятислойной платиновой сетке. Увеличение поверхности катализатора было предпринято с целью увеличения абсолютного количества распавшейся перекиси.

Влияние содержания кислорода на скорость распада гидроперекиси и выход радикалов в объеме исследовались в струе гелия в интервале 423—498°K. Результаты сопоставлялись с полученными с газом-носителем азотом.

Опыты показали, что в случае с гелием количество распавшейся перекиси больше, причем с возрастанием температуры скорость распада растет. В продуктах реакции обнаружены заметные количества ацетона, *изо*-бутана, *трет*-бутилового спирта и CO<sub>2</sub>. Так, если в струе гелия при 498°K и времени  $7,9 \cdot 10^{-3}$  с распадается ~19% гидроперекиси третичного бутила, то при тех же условиях в струе азота количество распавшейся перекиси ниже чувствительности применяемого метода регистрации. С уменьшением концентрации кислорода от 0,5 до 0,15% в реагирующем газе концентрация радикалов, переходящих в объем, уменьшилась примерно в 2 раза.

Влияние температуры на кинетику накопления радикалов изучено при 473 и 498°K (рис. 2). Как видно из рисунка, с увеличением времени пребывания концентрация радикалов растет и достигает максимума при  $5,3 \cdot 10^{-3}$  с. В этих же условиях прослежено влияние температуры на концентрацию радикалов, накопленных в узле вымораживания при 423 и 448°K. Опыты показали, что с ростом температуры от 423 до 498°K количество радикалов возрастает примерно в 2 раза.

Ранее [2, 3, 6] при исследовании распада надпропионовой кислоты, перекиси водорода и гидроперекиси метила было сделано заключение, что реакция идет с гомолизом перекисной связи и образованием радикалов OH. Этот вывод был обоснован опытами, проведенными в присутствии добавок CO. По дополнительному образованию CO<sub>2</sub> предполагалось осуществление взаимодействия



Для выявления радикалов  $\text{OH адс}$  в ходе распада гидроперекиси третичного бутила опыты были проведены с гелием в качестве газа-носителя, в присутствии  $\text{CO}$  в количестве  $\sim 0,6\%$ , при времени  $6,6 \cdot 10^{-3}$  с. Установлено, что в присутствии  $\text{CO}$  концентрация радикалов больше  $\sim$  в 3 раза. В то же время заметно увеличивается выход  $\text{CO}_2$  от  $0,95 \cdot 10^{15}$  до  $2,84 \cdot 10^{15}$  *част/см<sup>3</sup>*. Что касается количества распавшейся перекиси, то её возможные изменения ниже чувствительности метода регистрации. Однако, если судить по данным хроматографического анализа продуктов реакции, чувствительность которого значительно выше метода титрования, можно предположить о дополнительном небольшом распаде перекиси.

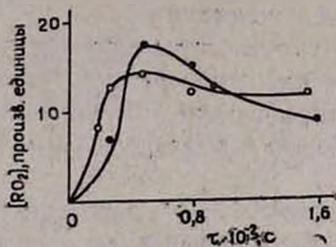


Рис. 2. Кинетика накопления радикалов в зависимости от температуры на пятислойной платиновой сетке.  $[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}] = 0,18\%$ .

Влияние добавок  $\text{CO}$  на ход реакции гетерогенного распада гидроперекиси третичного бутила может быть объяснено в предположении, что при распаде гидроперекиси протекают следующие стадии, предложенные нами в [5]:

1.  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH адс} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CO адс} + \text{OH адс}$
2.  $(\text{CH}_3)_3\text{CO адс} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_3 адс$
3.  $\text{CH}_3 адс + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 адс \longrightarrow$  частичный выход в объем
4.  $\text{CH}_3 адс + \text{OH адс} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

Согласно предложенной схеме, количество радикалов, перешедших в объем, определяется количеством радикалов  $\text{CH}_3$  и их реакцией с  $\text{O}_2$  (2 и 3). Добавка в систему  $\text{CO}$ , интенсивно уводящей из системы радикалы по реакции  $\text{OH адс} + \text{CO} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H адс}$ , приводит к увеличению концентрации  $\text{CH}_3$  в реакционной смеси, а отсюда и к концентрации радикалов  $\text{RO}_2$ . С другой стороны, наличие адсорбированной на поверхности  $\text{CO}$  может привести к уменьшению вероятности столкновения радикалов  $\text{R}$  с другими частицами на поверхности, что также может увеличить вклад стадии 3. Образование  $\text{OH}$  групп при хемосорбции гидроперекиси третичного бутила на аэросиле показано в работе [7].

На основании вышеприведенных стадий можно также объяснить уменьшение концентрации перекисных радикалов при замене азота на гелий в связи с уменьшением окрестности акта 3. Нарушение пропорциональности между  $[\text{O}_2]$  и выходом радикалов в газовую фазу, по-видимому, связано с гибелью радикалов, образующихся на поверхности.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼ ՀԻՊՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԱՐԲԵՐ ՊԻՆԴ ԿԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Ս. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ -ի քայքայման ունակցիան  $\text{Ni}$ -ի,  $\text{Pt}$ -ի և  $\text{Pd}$ -ի մակերևույթների վրա: Ցույց է տրված, որ էլեմենտի էլեկտրոնային կառուցվածքի և կատալիտիկ ակտիվության միջև գոյություն ունի համապատասխանություն: Կատալիզատորի ակտիվությունը նվազում է հետևյալ հերթա-կանությունով՝  $\text{Ni} > \text{Pt} > \text{Pd}$ :

INVESTIGATION OF THE DECOMPOSITION KINETICS OF TERT-BUTYLHYDROPEROXIDE ON VARIOUS SOLID SURFACES

S. S. BAGDASARIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The decomposition reaction of tert-butylhydroperoxide on Ni, Pt and Pd surfaces has been investigated. The correlation between the electronic structure of the element and its catalytic activity in the process of heterogeneous radical decomposition of organic peroxides has been established. The catalytic activity decreases in the following order:  $\text{Ni} > \text{Pt} > \text{Pd}$ .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 406 (1973).
2. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359 (1975).
3. Эм. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 234, 386 (1977).
4. Э. Г. Саркисян, Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 232, 351 (1977).
5. С. С. Багдасарян, Г. Ш. Алавердян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 252, 380 (1980).
6. Л. А. Вартикян, Э. Г. Гарибян, Г. Л. Григорян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кия. в кат., 21, 174 (1980).
7. М. Чалтыкян, Р. К. Алиев, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 34, 93 (1981).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 635—640 (1982 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862 : 666.112.7

ВЛИЯНИЕ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОБАРИЕВООБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

В. П. ТОРОЯН, Р. М. ОГАНЕСЯН и К. А. КОСТАНЫН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 X 1981

Исследованы зависимости изменения температуры ликвидуса, кристаллизационной способности, рефрактометрических и дилатометрических характеристик, микротвердости стекол системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ .

На основании данных ИК спектров сделано предположение о координационных состояниях атомов бора и алюминия в изученных стеклах.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылов 6.

Исследованы физико-химические свойства бесщелочных боратных стекол в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—BaV}_2\text{O}_4$ . В литературе имеются сведения о стеклообразовании и некоторых физико-химических свойствах стекол в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—BaO—V}_2\text{O}_5$  [1], частным разрезом которой является изученная нами система. Авторами [2] определены температуры ликвидуса в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—BaO—V}_2\text{O}_5$  до области составов, содержащих 22—23 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по разрезу  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ . В системе определена природа фаз, выделяющихся при кристаллизации стекол соответствующих составов [2, 3].

### Экспериментальная часть

Синтез стекол осуществлялся в электрических печах с карборундовыми нагревателями. Составы, содержащие 15—35 мол. % окиси алюминия, синтезировались в атмосфере азота, в тиглях из стеклоуглерода марки СУ—2000 при 1200—1250° в течение 1 ч. При содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  40—50 мол. % стекла варились в платиновых тиглях при 1350—1400° в течение 1 ч.

В качестве реактивов служили борат бария и окись алюминия марок «ч.» и «ч.д.а», соответственно.

Стеклообразование, кристаллизационная способность, плотность, показатель преломления, dilatометрические характеристики, ИК спектры стекол изучались по методике [4].

Температура ликвидуса определялась методами ДТА и политермической кристаллизации. Дериватограммы стекол снимались на дериватографе марки «ОД—102». Микротвердость измерялась на приборе ПМТ—3, градуированном на монокристаллах  $\text{NaCl}$ . Нагрузка и время вдавливания подбирались специальной серией экспериментов и составляли 100 г и 7 с.

Рентгеновское исследование проводилось на дифрактометре типа «ДРОН-1» по порошковому методу с использованием медного излучения и никелевого фильтра.

### Обсуждение результатов

В изученной системе введение окиси алюминия уменьшает склонность к кристаллизации бариевоборатного расплава и способствует стеклообразованию. Область стеклообразования лежит в интервале составов, содержащих 15÷50 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и прекращается из-за резкого увеличения тугоплавкости расплава.

На рис. 1 приведены данные по изменению температуры ликвидуса от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые коррелируют с приведенными в [2]. Как видно из рисунка, введение окиси алюминия приводит к снижению  $t_l$ , которая при содержании 30—35 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проходит через минимум, соответствующий эвтектике на диаграмме состояния  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ . Стекла, лежащие в данной области составов, наиболее устойчивы к кристаллизации. Такой ход температуры ликвидуса связан с изменением состава кристаллических фаз. Так, при кристаллизации стекол, содержащих до 30 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выпадают различные модификации метабората бария. В исходном метаборате бария имеется его низкотемпературная  $\alpha$  форма (рис. 2, кр. 1). В дальнейшем на-

ряду с  $\alpha$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  появляется  $\gamma$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  (состав, содержащей 20 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (рис. 2, кр 2). При термообработке состава, содержащего 30 мол. % окиси алюминия, выкристаллизовывается только  $\gamma$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  (рис. 2, кр. 3). При содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  35 мол. % и более происходит изменение состава кристаллических фаз. В стекле состава  $65 \text{BaV}_2\text{O}_4 \cdot 35 \text{Al}_2\text{O}_3$  наряду с  $\gamma$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  появляются рефлексы, характерные для тройного соединения  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{BaAB}$ ) (рис. 2, кр 4). При увеличении количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержание соединения  $\text{BaAB}$  в продуктах кристаллизации увеличивается. При кристаллизации состава  $50\text{BaV}_2\text{O}_4 \cdot 50\text{Al}_2\text{O}_3$  имеется только  $\text{BaAB}$  (рис. 2, кр. 6). Продуктами кристаллизации стекла состава  $60\text{BaV}_2\text{O}_4 \cdot 40\text{Al}_2\text{O}_3$ , кроме  $\text{BaAB}$ , являются  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{B}_2$  и  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{B}_6$ , образующие твердые растворы (рис. 2, кр. 5). Полученные данные полностью подтверждают данные Хюбнера [3] и дополняют данные Грина и Уалера для области составов, содержащих свыше 35 мол. % (20 вес. %)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2].

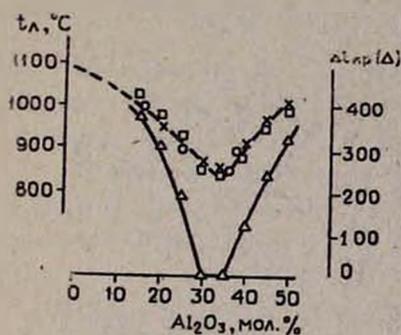


Рис. 1. Изменение температуры ликвидуса ( $t_l$ ) и температурного интервала кристаллизации ( $\Delta t_{cr}$ ) стекол системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ . □ — данные, полученные по лодочкам кристаллизации; х — методом ДТА; о — взятые из работы [3].

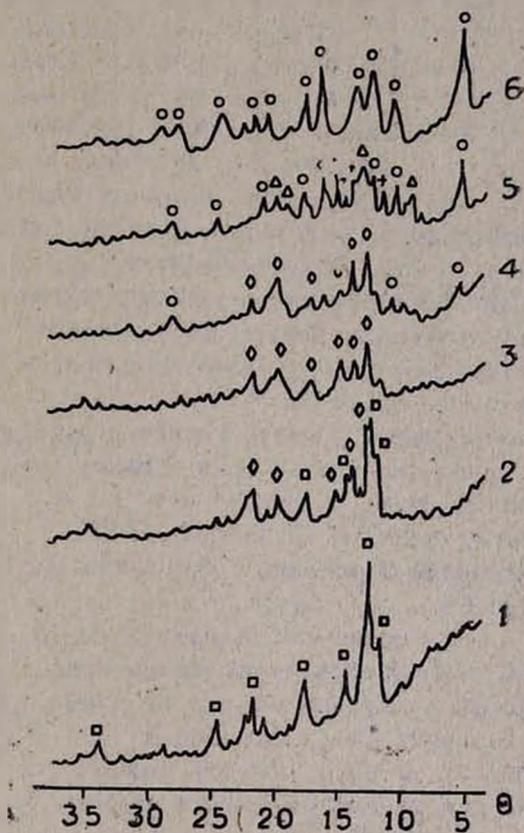


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов кристаллизации стекол системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1 — исходный  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ; 2 — 20 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $690^\circ$ , 6 ч; 3 — 30 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $745^\circ$ , 10 ч; 4 — 35 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $760^\circ$ , 10 ч; 5 — 40 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $750^\circ$ , 2 ч; 6 — 50 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $925^\circ$ , 10 ч. Температуры термообработок взяты из кривых ДТА. □ —  $\alpha$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , ◇ —  $\gamma$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , о —  $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , + —  $3\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , △ —  $5\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$ .

В таблице приведены значения микротвердости, рефрактометрических и dilatометрических характеристик стекол изученной системы.

Показатель преломления и плотность стекол практически уменьшаются линейно во всем интервале вводимых концентраций окиси алюминия.

Изменение физико-химических свойств стекол системы  $BaV_2O_4-Al_2O_3$ 

Состав стекол, мол. %		$d, \text{г/см}^3$	$n_D$	$\alpha_{20-300} \cdot 10^7, \text{град}^{-1}$	$t_g, \text{°C}$	$H_v, \text{кг/мм}^2$
$BaV_2O_4$	$Al_2O_3$					
85	15	3,93	1,614	—	—	—
80	20	3,85	—	104	510	570
75	25	3,76	1,633	100	516	560
70	30	3,68	1,628	98	525	510
65	35	3,60	1,621	94	526	480
60	40	3,52	1,614	91	544	540
55	45	3,42	—	85	555	—
50	50	3,35	1,60	80	580	600

$Al_2O_3$  снижает термический коэффициент линейного расширения стекол и увеличивает их  $t_g$ . Влияние окиси алюминия на dilatометрические характеристики проявляется резко при ее содержании в стекле свыше 35+40 мол. %. Это, по-видимому, связано с изменением структурной роли атомов алюминия в связи с вхождением их в сетку стекла и образованием алюмобариевооборотных структурных единиц.

Изменение микротвердости стекол коррелирует с изменением температуры ликвидуса, и в области составов, содержащих 30—35 мол. %  $Al_2O_3$ , имеется минимум на кривой зависимости  $H_v$ —состав.

ИК спектры стекол изученных систем характеризуются наличием полос поглощения в области 1400—1200 и 1100—800  $\text{см}^{-1}$ , которые, согласно [5], приписываются валентным колебаниям связей В—О—В в трех- (1370—1330, 1200—1250  $\text{см}^{-1}$ ) и четырехкоординированных (1050—1040, 960, 870  $\text{см}^{-1}$ ) группировках. Поглощения в области 700—400  $\text{см}^{-1}$

приписываются деформационным колебаниям связей В—О—В. В исходном борате бария имеется незначительное количество четырехкоординированных атомов бора (поглощение у 965, 955 и 900  $\text{см}^{-1}$ , рис. 3, кр. 1). При переходе в стеклообразное состояние (состав, содержащий 15 мол. %

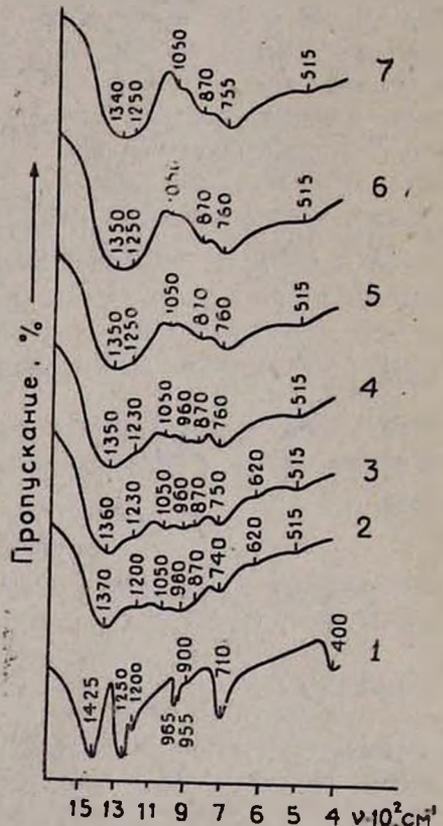


Рис. 3. ИК спектры стекол системы  $BaV_2O_4-Al_2O_3$ . Содержание  $Al_2O_3$  (мол. %): 1—0; 2—15; 3—25; 4—30; 5—40; 6—45; 7—50.

$Al_2O_3$ ) на спектрах стекол увеличивается поглощение в области колебаний четырехкоординированных группировок бора (полосы поглощений 1050, 960, 870  $cm^{-1}$ , рис. 3, кр. 2), т. е. происходит переход  $[BO_3] \rightarrow [BO_4]$  и количество группировок четырехкоординированных атомов бора становится соизмеримым с трехкоординированными. Характер спектров практически не изменяется при увеличении содержания  $Al_2O_3$  до 30 мол. % (рис. 3, кр. 3,4). При дальнейшем увеличении количества  $Al_2O_3$  в стекле происходит значительное изменение характера спектра, связанное с уменьшением количества  $[BO_4]$ —тетраэдров в стекле—исчезновение полосы поглощения 960  $cm^{-1}$ , резкое уменьшение полосы 1050  $cm^{-1}$ . Усиливается полоса поглощения 760—780  $cm^{-1}$ , приписываемая колебаниям связей Al—O—Al в тетраэдрических группировках [6]. Атомы бора при этом находятся в основном в тройной координации (поглощение 1330  $cm^{-1}$ ), с незначительной частью четырехкоординированных (1040, 870  $cm^{-1}$ ). Исходя из характера ИК спектров, а также природы кристаллических фаз можно предположить, что в области составов, содержащих 15—30 мол. %  $Al_2O_3$ , структура стекол в основном состоит из группировок, подобных метаборату бария. Дальнейшее увеличение количества окиси алюминия приводит к образованию алюмобариевооборотных структурных единиц, в которых атомы бора находятся преимущественно в тройной, а алюминия—в четверной координациях.

ԱՆՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆՅՈՒՄՈՐԱՐԻԲՈՐԱՏԱՅԻՆ  
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Վ. Պ. ԹՈՐՈՅԱՆ, Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Հետազոտված են  $BaB_2O_4-Al_2O_3$  սիստեմի ապակիներում լիկվիդուսի ջերմաստիճանի, բյուրեղացման, օպտիկական և ջերմային ընդարձակման ցուցանիշների, կարծրության կախումը բաղադրությունից:

Ի՛վ սպեկտրների արդյունքների հիման վրա արված են ենթադրություններ բորի և ալյումինի ատոմների կոորդինացիոն լիճակների մասին հետազոտված ապակիներում:

THE INFLUENCE OF ALUMINA ON THE PHYSICO-CHEMICAL  
PROPERTIES OF ALUMO-BARIUM BORATE GLASSES

V. P. TOROYAN, R. M. OGANESSIAN and K. A. KOSTANIAN

The dependence of the liquidus temperature, the crystallization, optical and thermal dilatometric characteristics and the glass microhardness in the system  $BaB_2O_4-Al_2O_3$  upon the composition has been studied. On the basis of IR spectral data assumptions have been made about the coordination state of the boron and aluminium atoms in the glasses in question.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская, Свойства стекол и стеклообразующих расплавов, Справочник, т. III, часть 2; Трехкомпонентные несиликатные системы, Изд. «Наука», Л., 1979, стр. 486.

2. В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, А. И. Бойкова, Н. Н. Курцева, Справочник, вып. 4, Тройные окисные системы, Изд. «Наука», Л., 1974, стр. 486.
3. K. H. Nubner, *Neus Jahrb Mineral., Abhandl.*, 112, 150 (1970).
4. P. M. Oганесян, *Арм. хим. ж.*, 33, 33 (1980).
5. C. E. Weir, R. K. Schroeder, *J. Res. Nat. Bur. Stand*, 68, 465 (1970).
6. P. Tarte, *Spectroch. Acta*, 23A, 2127 (1967).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 640—644 (1982 г.)

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.562+538.41

### АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

#### XVII. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА

Г. О. ТОРОСЯН, С. Л. ПАРАВЯН, А. Т. МКРТЧЯН,  
Г. М. ПОГОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

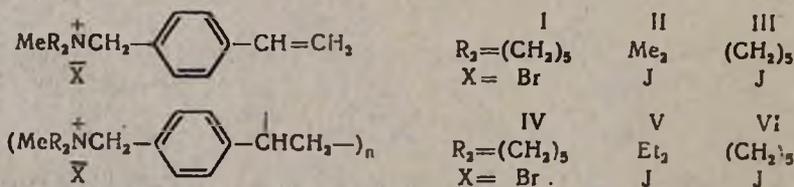
Поступило 24 VII 1981

Проведено алкилирование фенола в условиях межфазного катализа. В качестве катализаторов применены мономерные и полимерные четвертичные аммониевые соли (ЧАС). Установлено, что обычно применяемые ЧАС эффективнее соответствующих полиаммониевых солей.

Рис. 1, табл. 2, библи. ссылок 6.

Ранее было показано, что при алкилировании фенола бромистым амилем в межфазной каталитической системе в присутствии катамина АБ образуется исключительно продукт О-алкилирования — *n*-амил-фениловый эфир с высоким выходом [1].

Настоящее сообщение посвящено дальнейшему изучению этого процесса с использованием в качестве катализаторов новых ЧАС



и сополимеров *N*-(*n*-винилбензил)пиперидина со стиролом и *n*-дивинилбензолом.

Синтез и полимеризация исходных аминов осуществлены известными способами [2, 3]. Соединения I, IV и II, III, V, VI получены бром (йод) метилированием соответствующих аминов и полиаминов. Данные приведены в табл. 1.

Сополимеры *N*-(*n*-винилбензил)пиперидина со стиролом и *n*-дивинилбензолом получены аналогично [4].

Результаты алкилирования фенола бромистым амилем в присутствии ЧАС I—VI в качестве катализаторов приведены в табл. 2.

## Мономерные и полимерные ЧАС

Соль	Выход, %	Т. пл., °C (т. см., °C)	R <sub>f</sub>	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	Br (J)	N	Br (J)
I	92	182—184	0,53	4,95	27,46	4,72	27,00
II	95	178—180	0,77	4,73	(42,14)	4,62	(41,91)
III	96	135—136	0,70	4,33	(37,40)	4,08	(36,90)
IV	89	(200—230)	0,80	4,89	27,50	4,72	27,00
V	90	(260—280)	—	4,18	(38,51)	4,23	(38,37)
VI	91	(260—280)	0,73	3,90	(36,30)	4,08	(36,90)

Таблица 2

## Алкилирование фенола бромистым амидом при 95—96°

Катализатор	Выход <i>n</i> -амилфенилового эфира, %		
	за 30 мин		за 60 мин
	по ГЖХ	титрацией NaI <sup>-</sup>	по ГЖХ
—	32	47	
I	53	72	
II	58	87	82
III	71	86	
IV	34	60	
V	42	81	80
VI	40	75	

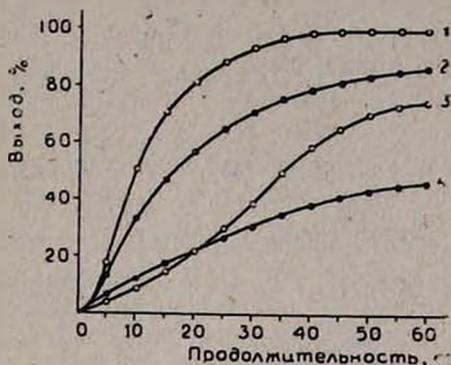


Рис. Кинетические кривые реакции фенола с бромистым амидом в присутствии ЧАС и 10 *n* водного раствора едкого натра при 95—96°. 1 — катализатор катамин АБ; 2 — мономерная ЧАС III; 3 — полимерная ЧАС VI; 4 — без катализатора.

Как видно из табл. 2, во всех случаях имеет место катализ алкилирования. При этом йодистые соли эффективнее бромистых. На примере ЧАС II и V выходы *n*-амилфенилового эфира, определенные по ГЖХ и титрованием NaI<sup>-</sup>, хорошо согласуются. Это дало основание определять выходы в остальных опытах титрованием ионного галоида.

На примере йодистых солей III и VI изучали также влияние продолжительности реакции на выход продукта алкилирования. За ходом реакции следили по ГЖХ. Через каждые 5 мин отбирали пробу из органической части реакционной смеси и хроматографировали. На рисунке приведены кинетические кривые в координатах «выход—продолжительность».

Как видно из рисунка, в случае фазовых катализаторов реакция начинается более энергично. Сравнение результатов алкилирования в присутствии мономерных и полимерных ЧАС дает основание предполагать, что не все аммониевые центры полимерных аммониевых солей участвуют в катализировании процесса.

Интересные результаты получены в случае сополимеров. Линейные сополимеры с 20 и 30% весовым содержанием N-(*n*-винилбензил)пиперидина не пригодны для катализа из-за сильной набухаемости. Не способствует реакции и добавление органического растворителя—толуола. При перемешивании катализатор налипает на мешалку и сильно набухает. Не катализировалась реакция и при проведении эксперимента по [5], т. е. при перемешивании 2—5 мин на вибрационной мешалке, далее при нагревании на кипящей водяной (масляной) бане без перемешивания.

В качестве катализатора был применен кросслинейный сополимер N-(*n*-винилбензил)пиперидина с *n*-дивинилбензолом (25% по весу). В условиях перемешивания реакция этерификации не катализировалась. Катализ не наблюдался и при проведении реакции по [5], с добавлением толуола. Имея ввиду, что в условиях трехфазного катализа один из реагентов берется в большом избытке [6], и то, что гидролиз бромистого амила в наших условиях незначителен (1—2%), мы взамен толуола использовали 6—8-кратный молярный избыток бромистого амила. Вышеуказанные линейные сополимеры и в этих условиях сильно набухали, но кросслинейный сополимер дал хорошие результаты. Без катализатора выход всего 5%, с катализатором—58%. После выделения катализатора (фильтрация) и повторного проведения опыта выход 59%.

### Экспериментальная часть

ГЖХ проведено на хроматографе «ЛХМ-8МД» модель 3 с детектором по теплопроводности: колонка из нержавеющей стали размерами 2000×3 мм, наполнитель 7% силиконового эластомера Е-301 на хезосорбе АW-HMDS (0,25—0,36 мм), газ-носитель — гелий, скорость 70—80 мл/мин, температура 180—220°.

ТСХ солей проведено на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей бутанол : этанол : вода : уксусная кислота, 7 : 5 : 2 : 2, проявление парами йода.

*Алкилирование в присутствии мономерных и линейных полимерных ЧАС (табл. 2).* Опыты без катализатора и с катализаторами I, III, IV, VI проводили следующим образом: смесь 5 г (0,05 моля) фенола, 9,1 г (0,06 моля) бромистого амила, 7,5 мл 10 н водного раствора едкого натра и катализатор (0,005 моля) интенсивно перемешивали в колбе на кипящей водяной бане. Через каждые 5 мин приостанавливали перемешивание и после расслаивания смеси отбирали из органической части 0,25—0,3 мл пробы и хроматографировали. Остановка мешалки длилась 25—35 с. Реакцию проводили в течение 60 мин, затем реакционную колбу охлаждали и экстрагированием эфиром отделяли органический слой. В водном слое титрацией определяли количество образовавшегося  $\text{NaI}^-$ .

Опыты с катализаторами II, V проводили аналогично, но пробу отбирали только один раз через 30 мин и хроматографировали. Реакцию проводили в течение 60 мин, затем колбу охлаждали и экстрагировали эфиром органическую часть. Эфирный экстракт сушили над сульфатом натрия и после отгонки растворителя газо-жидкостным хроматографи-

рованием сравнением с известными образцами методом внутренней нормализации определяли выход продукта. В водном слое титрацией определяли количество образовавшегося  $\text{NaI}^-$ .

*Алкилирование в присутствии кросслинейного сополимера.* В пробирку помешали 0,8 г (0,0085 моля) фенола, 6 г (0,04 моля) бромистого амила, 1,7 мл (0,017 моля) 10 н водного раствора едкого натра и 0,5 г катализатора. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 мин на вибромешалке и затем 60 мин грели на кипящей водяной бане. Далее пробирку охлаждали, отфильтровывали катализатор и экстрагировали органическую часть эфиром. В водной части титрацией определяли количество образовавшегося  $\text{NaI}^-$ —58%. Катализатор промывали, сушили и использовали повторно, выход 59%, в отсутствие катализатора—5%.

*Синтез катализаторов.* Синтез исходных аминов осуществлен взаимодействием пиперидина, диметиламина, диэтиламина с *n*-2-бромэтилбензилхлоридом с последующим дегидробромированием [2]. Полимеризацию [3] и сополимеризацию [4] со стиролом проводили в массе в присутствии 0,5 мол. % динитрилазо-бис-изомаасляной кислоты (ДАК) при 80° (содержание аминотилстирола в сополимере 20, 30%). Соплимеризацию указанного аминотилстирола с *n*-дивинилбензолом проводили в водном растворе в присутствии ДАК (2 вес. % от мономеров) при 80° (содержание аминотилстирола в кросслинейном сополимере 75%). Бром (йод) метилаты аминотилстирола, его полимера и сополимера получены их взаимодействием с соответствующим метилгалогенидом в сухом бензоле.

## ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԳԵՐԸ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

### XVII. ՅԵՆՈՒԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ

Գ. Ն. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ս. Լ. ՊԱՐԱՎՅԱՆ, Ա. Տ. ՄԿՐՏՉԱՆ,

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

*Իրականացված է ֆենոլի ալկիլումը միջֆազ կատալիզի պայմաններում. Որպես կատալիզատորներ կիրառվել են մոնոմերային և պոլիմերային ամոնիումային աղեր: Հաստատված է, որ կիրառվող շորթորդային ամոնիումային աղերը էֆեկտիվ են համապատասխան պոլիամոնիումային աղերից: Ամոնիումային խումբ պարունակող գծային պոլիմերները չեն կատալիզում ալկիլման ռեակցիան: Որոշակի պայմաններում ֆենոլի ալկիլման համար լավ կատալիզատորներ են հանդիսանում կրոսս գծային համապոլիմերները:*

## AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

### XVII. ALKYLATION OF PHENOL

G. O. TOROSSIAN, S. L. PARAVIAN, A. T. MKRTCHIAN, G. M. POGOSSIAN  
and A. T. BABAYAN

Quaternary ammonium salts have been shown to be more effective in the alkylation of phenol than polyammonium salts. Linear copolymers containing ammonium groups do not catalize the alkylation reaction. In

certain cases cross linear copolymers have been proved to be good catalysts in the alkylation of phenol.

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
2. Г. М. Погосян, А. Т. Мкртчян, С. Г. Мацолян, Арм. хим. ж., 24, 451 (1971).
3. А. Т. Мкртчян, Г. А. Жамкоян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 27, 976 (1974).
4. Б. А. Зайцев, ВМС, А9, 1802 (1967).
5. S. L. Regen, J. Am. Chem. Soc., 98, 6270 (1976).
6. S. L. Regen, J. Org. Chem., 42, 875 (1977).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 644—648 (1982 г.)

УДК 542.924+547.333'4+547.384

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИИ

### СЛXII. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА И СОММЕЛЕ

Т. Л. РАЗИНА, С. М. ОГАНДЖАНЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

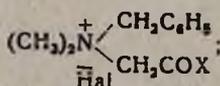
Поступило 31 VII 1981

Изучено влияние растворителя, температуры реакции и структуры аммониевого комплекса на перегруппировки Стивенса и Соммеле, а также на 1,2- и 3,2-перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих наряду с бензильной или пропаргильной карбалкоксиметильную или ацетонильную группу. Показано, что повышение полярности растворителя и понижение температуры способствуют перегруппировке Соммеле и 3,2-перегруппировке Стивенса и, наоборот, понижение полярности растворителя, повышение температуры и увеличение размера групп у азота—1,2-перегруппировке Стивенса.

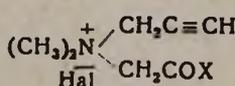
Табл. 3, библ. ссылок 7.

Нами было показано, что аммониевые соли, содержащие наряду с карбалкоксиметильной бензильную группу, под действием алкоголятов натрия в эфире (бензоле) образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле [1]. В тех же условиях аммониевые соли, содержащие  $\gamma$ -замещенные  $\beta, \gamma$ -непредельные группы, образуют только продукты 3,2-перегруппировки Стивенса, за исключением хлористого диметилпропаргилкарбметоксиметиламмония, приводящего к смеси продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса [2, 3].

В продолжение этих исследований изучено влияние биполярных растворителей, структуры аммониевого комплекса и температуры реакции на названные перегруппировки. В качестве объекта исследования выбраны аммониевые соли I—VI. Результаты приведены в табл. 1 и 2.



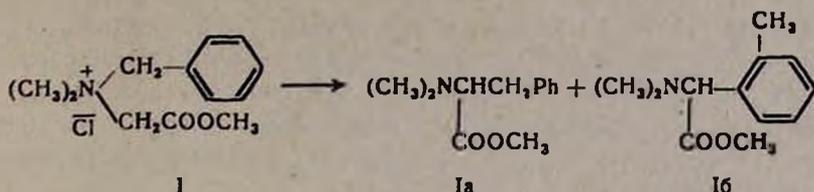
I—IV



V, VI

I	II	III	IV	V	VI
X=OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Hal=Cl	Cl	Cl	Br	Br	Cl

Влияние биполярных растворителей на соотношение продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле изучено на примере соли I.



В качестве растворителей использованы диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), гексаметиленфосфортриамид (ГМФТА). Как и следовало ожидать [4, 5], биполярные растворители сильно опосредствуют образованию продукта перегруппировки Соммеле. Так, при замене бензола на ДМСО, ДМФА или ГМФТА соотношение продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле обратное (табл. 1, оп. 1—5).

Таблица 1

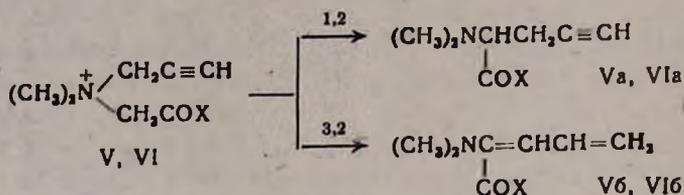
Влияние различных факторов на перегруппировку Стивенса и Соммеле солей I—IV

№ опыта	Исходная соль	Основание	Растворитель	Температура, °C	Процентное соотношение продуктов перегруппир.		Общий выход, %
					Стивенса Ia—Va	Соммеле Ib—Vb	
1		CH <sub>3</sub> ONa	бензол	30—35	80	20	68
2		CH <sub>3</sub> ONa	эфир	30—35	54	46	75
3		CH <sub>3</sub> ONa	ДМСО	30—35	25	75	62
4	I	CH <sub>3</sub> ONa	ДМФА	30—35	22	78	65
5		CH <sub>3</sub> ONa	ГМФТА	30—35	24	76	70
6		CH <sub>3</sub> ONa	ДМСО	15—20	15	85	58
7		CH <sub>3</sub> ONa	ДМФА	15—20	12	88	57
8		CH <sub>3</sub> ONa	ГМФТА	15—20	10	90	71
9	II	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ONa	эфир	30—35	60	40	71
10		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ONa	бензол	30—35	87	13	63
11		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ONa	ДМСО	20—25	34	66	65
12	III	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa	эфир	30—35	75	25	68
13		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa	бензол	30—35	95	5	67
14		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa	бензол	78—80	98	2	65
15	IV	CH <sub>3</sub> ONa	эфир	30—35	100	0	75
16		CH <sub>3</sub> ONa	ДМФА	30—35	100	0	50

Понижение температуры реакции также приводит к увеличению относительного количества продукта перегруппировки Соммеле (Ib) в смеси. Относительное количество продукта стивенсовской перегруппировки в смеси увеличивается при увеличении размера принимающей группы (сравн. оп. 1, 2 с 9, 10, 12, 13).

Известно, что соль IV, сочетающая бензильную и ацетонильную группы, в эфире образует только продукт перегруппировки Стивенса [6]. Можно было ожидать, что биполярные растворители, способствующие перегруппировке Соммеле, могут изменить ход реакции. Однако опыты, проведенные в ДМФА, показали, что и в этом случае образуется исключительно продукт перегруппировки Стивенса (табл. 1).

Влияние температуры, объема принимающей группы и природы растворителя на конкуренцию 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса изучено на примере солей V и VI (табл. 2).



Показано, что в этом случае сохраняются почти те же закономерности, что и для солей I—III, т. е. биполярные растворители в большей степени способствуют 3,2-перегруппировке Стивенса, а повышение температуры и, особенно, замена карбметоксиметильной группы в соли V на карббутоксиметильную (соль VI) приводят к увеличению доли продукта 1,2-перегруппировки.

Таблица 2

Влияние различных факторов на конкуренцию 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса солей V и VI

Исходная соль	Основание	Растворитель	Температура, °C	Процентное соотношение продуктов перегруппир.		Общий выход, %
				1,2-	3,2-	
V	CH <sub>3</sub> ONa	бензол	30—35	50	50	65
	CH <sub>3</sub> ONa	эфир	30—35	30	70	70
	CH <sub>3</sub> ONa	ДМСО	50—55	10	90	50
	CH <sub>3</sub> ONa	ДМСО	20—25	2	98	57
VI	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa	эфир	30—35	85	15	59
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa	бензол	30—35	90	10	61
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa	бензол	50—55	97	3	60

Строение вновь синтезированных соединений доказано данными ИК и ПМР спектров, а чистота и соотношение всех изученных продуктов проверена методом ГЖХ.

#### Экспериментальная часть

ГЖХ анализ соединений проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка—силиконовый эластомер Е-301 5% (или апиезон 15%) на хроматоне N—AW—HMDS (0,125—0,160 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 150—220°, l=2,4 м, d=6 мм. ИК спектры

соединений сняты на спектрометрах UR—10 и UR—20, спектр ПМР—в растворе  $CCl_4$  на спектрометре «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц.

*Общее описание.* а) К 0,03—0,06 моля алкоголята натрия в 30—40 мл растворителя добавили 0,015—0,03 моля испытуемой соли. Реакционную колбу время от времени встряхивали и охлаждали водой. После окончания экзотермической реакции добавили эфир и воду; эфирный слой отделили, водный дважды экстрагировали эфиром. Хроматографированием эфирных вытяжек определяли процентное соотношение продуктов реакции. Эфирный слой подкисляли 10% соляной кислотой. Верхний слой отделили. После выпаривания эфира получено 3—8% дибензола\*, т. пл. 52° (из этанола). К водной части добавили эфир и поташ. Эфирный слой отделили и после высушивания над сульфатом магния перегонкой выделили продукты перегруппировки (табл. 1—3).

Таблица 3

Физико-химические характеристики вновь синтезированных соединений

Исходная соль (т. пл., °С)	Hal, %		Продукты перегонки	Выход, %	Т. кип., °С, 4 мм	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см <sup>-1</sup>
	найде-но	вычис-лено				С	Н	N	С	Н	N	
II (93—95)	13,40	13,07	IIa + IIб	71	122—125	71,15	9,20	6,20	71,49	8,94	5,95	1605, 1745, 1820, 3020, 3060, 3085,
III (118—120)	12,14	12,41	IIIa	65	137—139	72,60	9,06	5,90	72,28	9,25	5,62	1610, 1740, 1810, 3025, 3065
VI (—)	14,83	15,18	VIa**	60	95—96	67,40	9,51	6,80	67,00	9,64	7,11	1735, 2170, 3300

\* В случае солей I—IV, \*\*  $n_D^{20}$  1,4715.

Ниже приводятся ПМР спектры соединений (IIa+IIб) и IIIa, м. д. IIa: ~0,7—1,6 м ( $CH_2CH_2$ ), 2,40 с [ $N(CH_3)_2$ ], ~2,7—3,6 м ( $CH_2CH$ ), 3,94 т ( $OCH_2$ ), ~7,0—7,3 м ( $C_6H_5$ ). IIб: ~0,7—1,6 м ( $CH_2CH_2$ ), 2,17 с ( $CH_2Ar$ ), 2,43 с [ $N(CH_3)_2$ ], 3,97 т ( $OCH_2$ ), 4,12 с ( $NCH$ ), ~7,0—7,3 м ( $C_6H_5$ ). IIIa: 0,7—1,7 м ( $CH_2CH_2CH_2$ ), 2,20 с [ $N(CH_3)_2$ ], ~2,7—3,6 м ( $CH_2CH$ ), 3,95 т ( $OCH_2$ ), 7,18 с ( $C_6H_5$ ).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXII. ՏԱՐԲԵՐ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ԵՎ ՍՈՄԵԼԻԻ ՎԵՐԱՆՄԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԻ ՎՐԱ

Տ. Լ. ՌԱԶԻՆԱ, Ս. Մ. ՕՂԱՆԶԱՆՅԱՆ, Ս. Ց. ՔՈԶՄՐՅԱՆ և Ա. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լուծիչի, ջերմաստիճանի և ամոնիումային աղի կառուցվածքի ազդեցությունը Ստիվենսի և Սոմելիի վերախմբավորումների

վրա: Ցույց է տրված, որ բենտացված լուծիչները և ցածր շերմաստիճանները նպաստում են Ստիվենսյան 1,2- ու 3,2- և Սոմեյլի վերախմբավորումներին, իսկ բարձր շերմաստիճանները և աղում ընդունող խմբի շափսերի մեծացումը՝ Ստիվենսյան 1,2-վերախմբավորմանը:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

### CLXII. THE EFFECT OF VARIOUS FACTORS ON THE STEVENS AND SOMMELET REARRANGEMENTS

T. L. RAZINA, S. M. OGANJANIAN, S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

The influence of solvent, temperature and structure of ammonium salts on the Stevens and Sommelet rearrangements, as well as upon the 1,2 and 3,2-Stevens rearrangements has been studied.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 409 (1976).
2. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 42 (1976).
3. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 409 (1976).
4. Organic reactions, v. 18, p. 403, N.-Y., 1970.
5. В. С. Тхугараян, Mechanisms of molecular migrations, v. 3, N. Y., 1971, p. 297.
6. В. С. Восканян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 30, 327 (1977).
7. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, ЖОХ, 16, 859 (1946).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 648—651 (1982 г.)

УДК 547.322

## СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНОЛАМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. В. БАБАХАНЯН, К. А. МАРТИРОСЯН, В. О. БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

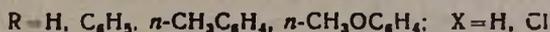
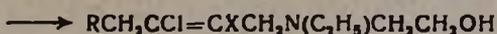
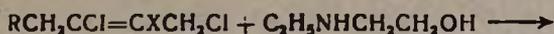
Поступило 7 VIII 1981

Синтезирован ряд новых третичных аминоспиртов и четвертичных аммониевых соединений, содержащих 3(2,3)-хлор(дихлор)-4-арил-2-бутенильную группу.

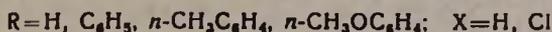
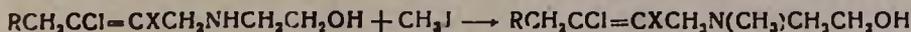
Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

В ранее опубликованных сообщениях [1, 2] нами в качестве исходных веществ для синтеза вторичных и третичных N-замещенных аминоспиртов использовались продукты галогенирования 2-хлор-, 2,3-дихлор-1,3-бутадиенов [3, 4], а также 1,3-дихлор-2-бутен.

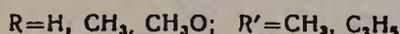
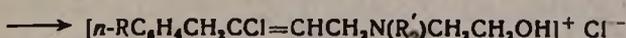
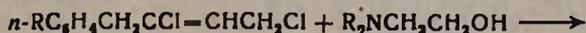
В настоящей работе описывается синтез новых третичных аминоспиртов и аммониевых соединений. В результате взаимодействия 1-арил-2,4-дихлор-, 1-арил-2,3,4-трихлор- и 1,3-дихлор-2-бутенов с N-этилэтанол амином получены с удовлетворительными выходами соответствующие третичные аминоспирты:



Взаимодействием 3-хлор-, 4-арил-3-хлор- и 4-арил-2,3-дихлор-2-бутенил-β-оксиэтиламинонов [1] с йодистым метилом синтезировали ряд соответствующих третичных аминоспиртов (табл. 1):



Взаимодействием 1-арил-2,4-дихлор-2-бутена с N-диалкилэтанол-аминнами с хорошими выходами получены соответствующие хлористые соли 4-арил-3-хлор-2-бутенил-N-диалкил-β-оксиэтиламмония (табл. 2):



Структуры синтезированных соединений подтверждены ИК и ПМР спектрами.

Предварительное изучение защитного действия синтезированных четвертичных аммониевых солей показало, что при 20 и 60° они являются эффективными ингибиторами коррозии стали Ст. 10 при травлении ее в 4 н соляной кислоте в течение 4 и 2 ч, соответственно.

#### Экспериментальная часть

**4-Фенил-3-хлор-2-бутенилэтил-β-оксиэтиламин.** К 20,1 г (0,1 моля) 1-фенил-2,4-дихлор-2-бутена при перемешивании постепенно добавляли 17,8 г (0,2 моля) N-этиламиноэтанола, при этом температура реакционной смеси поднялась до 64°. Перемешивание продолжали при комнатной температуре 6 ч. Реакционную смесь подкислили 10% соляной кислотой, к кислому водному слою добавили щелочь и выделившийся амин экстрагировали эфиром, эфирный раствор несколько раз промыли водой и высушили безводным серноокислым барием. После удаления растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 13 г (51%) 4-фенил-3-хлор-2-бутенил-этил-β-оксиэтиламина. Аналогично получены остальные 4-арил-3-хлор-, 4-арил-2,3-дихлор-2-бутенилэтил-β-оксиэтиламины (табл. 1).

**4-Фенил-3-хлор-2-бутенилметил-β-оксиэтиламин.** К 3,2 г (0,01 моля) йодистого метила при перемешивании постепенно прибавляли 5,2 г (0,02 моля) 4-фенил-3-хлор-2-бутенил-β-оксиэтиламина в 50 мл эфира. Перемешивание продолжали при комнатной температуре 6 ч. К реакционной смеси прибавили воду, водный раствор промыли эфиром и подщелочили. Выделившийся амин экстрагировали эфиром и высушили над безводным серноокислым барием. После отгонки растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 2,5 г (46%) 4-фенил-3-хлор-2-бутенилметил-β-оксиэтиламина. Аналогично получены остальные 4-арил-

-3-(2,3)хлор (дихлор)-2-бутенилметил-β-оксиэтиламина (табл. 1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1030, 1180 (N), 1620 (C=C), 1690, 1790, 1920, 1990 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3410—3430 (OH). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,0 ( $\text{CH}_3$ ), 2,4 ( $\text{CH}_2$ ), 3,4 (N), 3,8 (OH), 5,5 (C=C), 7,0 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Таблица 1

Соединение	$\text{RCH}_2\text{CCl}=\text{CXCH}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$										
	R	R'	X	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм (т. пл., °C)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %	
								N	Cl	N	Cl
I	H	$\text{CH}_3$	H	43	85—86	1,4820	1,0666	8,70	21,20	8,62	21,66
II	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	H	46	(66—67)	—	—	5,85	14,50	5,84	14,78
III	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	H	45	(82—83)	—	—	5,27	13,60	5,56	13,97
IV	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	H	52	190—191	1,5420	1,1358	5,30	13,17	5,93	13,14
V	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	Cl	53	163—164	1,5580	1,2149	5,50	25,35	5,10	25,85
VI	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	Cl	52	(172—173)	—	—	4,76	25,05	4,85	24,60
VII	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	Cl	58	(92—93)	—	—	4,70	23,23	4,60	23,30
VIII	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	H	45	68—69	1,4830	1,0460	7,77	19,60	7,88	19,95
IX	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	H	51	154—155	1,5390	1,0944	5,60	14,34	5,47	13,86
X	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5$	H	52	158—159	1,5360	1,0829	5,50	13,80	5,23	13,23
XI	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5$	H	57	180—181	1,5410	1,1217	5,10	12,70	4,93	12,49
XII	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	Cl	61	164—165	1,5490	1,1083	5,02	24,87	4,85	24,60
XIII	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5$	Cl	60	(114—115)	—	—	4,70	24,00	4,63	23,45
XIV	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5$	Cl	63	(90—91)	—	—	4,72	22,05	4,40	22,27

Хлористая соль 4-фенил-3-хлор-2-бутенилдиэтил-β-оксиэтиламмония. К 10 г (0,05 моля) 1-фенил-2,4-дихлор-2-бутена небольшими порциями прибавляли 5,85 г (0,05 моля) диэтиламиноэтанола. Смесь перемешивали при 25—30° 2 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, несколько раз промыли небольшими порциями эфира и высушили в эксикаторе над хлористым кальцием. Получено 10,2 г (65%) хлористой соли 4-фенил-3-хлор-2-бутенилдиэтил-β-оксиэтиламмония. Аналогично получены остальные четвертичные аммониевые соединения (табл. 2).

Таблица 2

Соединение	$[\text{n-RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{NR}'_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{Cl}^-$									
	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	$\bar{\text{Cl}}$	N	Cl	$\bar{\text{Cl}}$
I	H	$\text{CH}_3$	77	98—99	5,02	24,65	12,42	4,82	24,43	12,21
II	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	84	119—120	4,86	23,34	11,70	4,60	23,30	11,65
III	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3$	90	102—103	4,20	22,40	11,18	4,37	22,14	11,07
IV	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	65	119—120	4,73	22,14	10,86	4,40	22,27	11,13
V	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	67	139—140	4,22	21,92	10,83	4,21	21,33	10,66
VI	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5$	78	122—123	4,20	20,90	10,43	4,02	20,35	10,17

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640 (C=C), 1690, 1780, 1810, 1880 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3360 (OH).

**N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ  
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ**

Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Վ. Օ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

*Սինթեզվել են մի շարք նոր երրորդային ամինոսպիրտներ և չորրորդային ամոնիումնային միացութուններ, որոնք պարունակում են 3(2,3)-քլոր-(դիքլոր)-4-արիլ-2-բուտենիլային խումբ:*

**SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED ETHANOLAMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS**

A. V. BABAKHANIAN, K. A. MARTIROSSIAN, V. O. BABAYAN  
and A. T. BABAYAN

A series of new tertiary aminoalcohols and quaternary ammonium compounds containing 3(2,3)-chloro(dichloro)-4-aryl-2-butenyl groups have been synthesized.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. А. В. Бабаханян, К. А. Мартиросян, С. В. Тоганян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 232 (1979).
2. А. В. Бабаханян, К. А. Мартиросян, С. В. Тоганян, Темат. сб. науч. тр. АГПИ им. Х. Абовяна, 3, 9 (1980).
3. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 5, 317 (1969).
4. А. В. Домбровский, Н. И. Ганущак, Укр. хим. ж., 24, 217 (1958).

*Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 651—658 (1982 г.)*

УДК 547.81.07+824.07

**СИНТЕЗ СПИРОБИГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ  
ТЕТРАГИДРОПИРАН-4-КАРБАЛЬДЕГИДОВ И  
НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА**

Р. А. КУРОЯН, Г. М. СНХЧЯН, С. А. ВАРТАНЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

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

Поступило 4 VIII 1981

Циклогидрированием цианэтилированных тетрагидропиран-4-карбальдегидов разработан общий метод получения спиротетрагидропиранопиперидинов. Показана зависимость выхода продукта от концентрации катализатора и найдены оптимальные условия процесса. Исследованы некоторые превращения спиросоединений с целью выявления их биологических свойств.

Табл. 2, библи. ссылок 4.

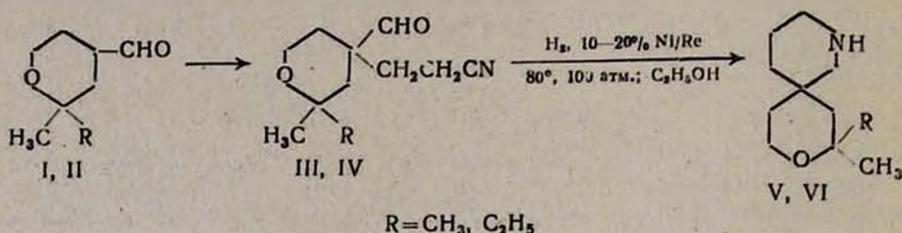
Ранее [1] нами была показана возможность одностадийного циклогидрирования 2,2-диметил-4-β-цианоэтил-4-формилтетрагидропирана. С целью повышения выхода спиробигетероциклов в настоящей работе ис-

следовано влияние растворителя и концентрации катализатора Ni Реня на эту реакцию. Используя в качестве растворителя этиловый, бутиловый и *трет*-бутиловый спирты, мы установили, что наиболее приемлемым является первый в соотношении к исходному реагенту ~ 2 : 1. Значительное влияние на реакцию оказывает относительное количество катализатора (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость выхода V, VI от концентрации катализатора при постоянстве других параметров

Соединение	V	V	V	V	V	V	V	VI	VI	VI	VI	VI
% катализатора к молю III или IV	8	10	13	16	18	38	50	11	15	17	20	37
Выход V или VI, %	32	53	61	63	55	50	45	54	63	66	56	43



Чистота спиросоединений V, VI установлена ГЖХ анализом; молекулярные веса определены масс-спектрометрически и составляют соответственно 183 и 197. В ИК спектре полностью исчезают поглощения альдегидной и нитрильной групп и появляется поглощение N—H связи в области 3330—3340 см<sup>-1</sup>.

Показано, что соединение V легко образует нитрозосоединение VII. Спиросоединения V, VI взаимодействуют с эфиром акриловой кислоты, этилбромацетатом, броммалоновым эфиром, бромацетофеноном, образуя соединения VIII—XV, соответственно. Из V, VI реакцией Манниха получены соединения XVI, XVII. Синтезированы аминоспирты XVIII—XXVII как гидрированием кетонной, сложноэфирной групп, так и взаимодействием с фениллитием. Синтезирован ряд аминоэфиров XXVIII—XXXI из эфиров аминокислот X, XI.

Изучено биологическое действие гидрохлоридов X, XI, XVI—XVIII, XX, XXII, XXIV—XXVII. Максимально переносимые дозы гидрохлоридов X, XI при однократном подкожном введении белым мышам 1000—2000 мг/кг. Они неактивны *in vitro* в отношении золотистого стафилококка и дизентерийной палочки. При лечении экспериментальной стафилококковой инфекции белых мышей, вызванной штаммами 4—0 и 91, соединения проявляют активность. При инфекции, вызванной стафилококковыми штаммами Smith и 180, они не обладают выраженным лечебным действием. Действие гидрохлоридов XVIII, XX, XXII, XXIV на α-адренорецепторы изучали по методу [4]. Установлено, что они обладают умеренным или слабым блокирующим действием на α-адренорецепторы



2-Метил-2-этил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (VI). Аналогично из 40,4 г (0,19 моля) 2-метил-2-этил-4-формил-4-β-цианозтилтетрагидропирани (IV) [3], 100 мл спирта и 7 г никеля Ренея получают 24,5 г (66,2%) VI, т. кип. 99—102°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4900,  $d_4^{20}$  0,9870;  $\nu_{NH}$  3340  $cm^{-1}$ ,  $m/e$  197, время удерживания 2,3 мин/204°. Найдено %: С 73,82; Н 11,53; N 7,30.  $C_{13}H_{23}NO$ . Вычислено %: С 74,17; Н 11,93; N 7,25.

2,2-Диметил-8-нитрозо-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (VII). Смесь 5,49 г (0,03 моля) V, 5 мл 2 н соляной кислоты нагревают до 70—75°, одновременно прикапывают раствор нитрита натрия, приготовленный из 2,2 г (0,032 моля) нитрита натрия и 3 мл воды, поддерживая среду слабощелочной прикапыванием 15 мл 2 н соляной кислоты. Нагревание продолжают при 70—75° еще 4 ч, подщелачивают поташом, экстрагируют эфиром, после высушивания над сульфатом натрия и отгонки эфира остаток кристаллизуется при охлаждении. Получают 4 г (62,8%) VII, т. пл. 64—66° (гексан),  $m/e$  212;  $\nu_{NO}$  1460—1480  $cm^{-1}$ . Найдено %: С 62,28; Н 9,01; N 13,41.  $C_{11}H_{20}N_2O_2$ . Вычислено %: С 62,23; Н 9,49; N 13,19.

2,2-Диметил-8-β-карбметоксиэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (VIII). 7,3 г (0,04 моля) V, 3,9 г (0,044 моля) метилакрилата нагревают при перемешивании 6 ч при 90—95°, перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 132—134°/2 мм. Получают 9,3 г (86,4%) VIII,  $n_D^{20}$  1,4813,  $d_4^{20}$  1,0318,  $\nu_{C=O}$  сложн. эфира 1750—1760  $cm^{-1}$ . Найдено %: С 66,83; Н 9,80; N 5,38.  $C_{16}H_{27}NO_2$ . Вычислено %: С 66,87; Н 10,10; N 5,19. Гидрохлорид, т. пл. 180—181°.

Аналогично из 6,9 г (0,035 моля) VI, 3,5 г (0,4 моля) метилакрилата получают 8,4 г (84,8%) 2-метил-2-этил-8-β-карбметоксиэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекана (IX), т. кип. 143—145°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4862,  $d_4^{20}$  1,0304;  $\nu_{C=O}$  сложн. эфира 1750—1760  $cm^{-1}$ . Найдено %: С 67,63; Н 9,82; N 4,85.  $C_{16}H_{29}NO_2$ . Вычислено %: С 67,80; Н 10,31; N 4,94. Гидрохлорид, т. пл. 159—161°.

2,2-Диметил-8-карбэтоксиметил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (X). К смеси 20 г поташа, 35 мл 76% этанола, 18,3 г (0,1 моля) V прикапывают 16,8 г (0,1 моля) этилбромидата. Смесь кипятят 3—4 ч, удаляют этанол, экстрагируют эфиром. После высушивания над сульфатом натрия и отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 19,4 г (69,8%) X, т. кип. 124—126°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4800,  $d_4^{20}$  1,0298,  $m/e$  269, время удерживания 3,9 мин/214°;  $\nu_{C=O}$  сложн. эфира 1750—1760  $cm^{-1}$ . Найдено %: С 66,39; Н 9,87; N 5,25.  $C_{15}H_{17}NO_2$ . Вычислено %: С 66,86; Н 10,11; N 5,26. Гидрохлорид, т. пл. 160—161°.

Аналогично из 19,7 г (0,1 моля) VI, 16,8 г (0,1 моля) этилбромидата получают 20,8 г (73,5%) 2-метил-2-этил-8-карбэтоксиметил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекана (XI), т. кип. 135—137°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4812,  $d_4^{20}$  0,9368, время удерживания 5,1 мин/214°;  $\nu_{C=O}$  сложн. эфира 1750—1760  $cm^{-1}$ . Найдено %: С 67,59; Н 10,40; N 4,60.  $C_{16}H_{29}NO_2$ . Вычислено %: С 67,80; Н 10,31; N 4,94. Гидрохлорид, т. пл. 144—145°.

2,2-Диметил-8-дикарбэтоксиметил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XII). К смеси 10 г поташа, 5 мл воды, 15 мл ацетонитрила, 9,15 г

(0,05 моля) V прикапывают 12 г (0,05 моля) диэтилового эфира броммалоновой кислоты и нагревают смесь при  $50^{\circ}$  6 ч. После охлаждения смесь обрабатывают разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром. Солянокислый раствор подщелачивают поташом, экстрагируют эфиром. После высушивания над сульфатом натрия и отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 9,8 г (57,4%) XII, т. кип.  $161-163^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,4750, вязкая масса,  $m/e$  341:  $\nu_{C=O}$  сложн. эфира  $1750-1760$  см $^{-1}$ . Найдено %: С 63,60; Н 9,40; N 4,38.  $C_{18}H_{31}NO_5$ . Вычислено %: С 63,31; Н 9,15; N 4,10. Гидрохлорид гигроскопичен.

Аналогично из 9,85 г (0,05 моля) VI, 12 г (0,05 моля) диэтилового эфира броммалоновой кислоты получают 7,3 г (41,1%) 2-метил-2-этил-8-дикарбэтоксиметил-3-окса-8-азаспиро/5,5/ундекана (XIII), т. кип.  $166-170^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,4785, вязкая масса;  $\nu_{C=O}$  сложн. эфира  $1730-1740$  см $^{-1}$ . Найдено %: С 64,06; Н 9,48; N 4,29.  $C_{19}H_{33}NO_5$ . Вычислено %: С 64,16; Н 9,35; N 3,99. Гидрохлорид гигроскопичен.

2,2-Диметил-8-бензоилметил-3-окса-8-азаспиро/5,5/ундекан (XIV). К 7,3 г (0,04 моля) V в 80 мл сухого эфира прикапывают 3,98 г (0,02 моля) бромацетофенона в 20 мл сухого эфира и кипятят при перемешивании в течение 6 ч. Охладив, смесь подщелачивают раствором поташа, экстрагируют эфиром. Высушив над сульфатом натрия и отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме; при этом наблюдается осмоление. Выход 1,3 г (43,0%) XIV, т. кип.  $152-158^{\circ}/1,5$  мм,  $n_D^{20}$  1,5142, вязкая масса;  $\nu_{C=O}$  1680—1690,  $\nu_{C=C}$  аром. 1600, 1500 см $^{-1}$ . Найдено %: С 75,91; Н 9,26; N 4,90.  $C_{19}H_{27}NO_2$ . Вычислено %: С 76,03; Н 9,02; N 4,61. Гидрохлорид, т. пл.  $171-172^{\circ}$ .

Аналогично из 3,95 г (0,04 моля) VI и 1,99 г (0,01 моля) бромацетофенона получают 1,1 г (35,5%) 2-метил-2-этил-8-бензоилметил-3-окса-8-азаспиро/5,5/ундекана XV, т. кип.  $144-150^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,5180, вязкая масса;  $\nu_{C=O}$  1680—1690,  $\nu_{C=C}$  аром. 1610, 1500 см $^{-1}$ . Найдено %: С 76,09; Н 9,49; N 3,99.  $C_{20}H_{29}NO_2$ . Вычислено %: С 76,14; Н 9,26; N 4,44. Гидрохлорид, т. пл.  $120-122^{\circ}$ .

2,2-Диметил-8-β-бензоилэтил-3-окса-8-азаспиро/5,5/ундекан (XVI). Смесь 12,7 г (0,055 моля) гидрохлорида V, 5,2 г (0,043 моля) ацетофенона, 1,6 г (0,051 моля) параформа, 25 мл этанола и несколько капель конц. соляной кислоты кипятят 12—13 ч. Отогнав спирт, остаток подщелачивают раствором поташа и экстрагируют эфиром. Высушив над сульфатом натрия и отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,2 г (60,7%) XVI, т. кип.  $142-145^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,5310, вязкая масса;  $\nu_{C=O}$  1680—1690,  $\nu_{C=C}$  аром. 1600, 1505 см $^{-1}$ ,  $m/e$  315. Найдено %: С 76,13; Н 9,60; N 4,41.  $C_{20}H_{29}NO_2$ . Вычислено %: С 76,14; Н 9,26; N 4,43. Гидрохлорид, т. пл.  $150-152^{\circ}$ .

Аналогично из 11,5 г (0,049 моля) гидрохлорида VI, 4,6 г (0,038 моля) ацетофенона, 1,4 г (0,046 моля) параформа получают 5,8 г (46,4%) 2-метил-2-этил-8-β-бензоилэтил-3-окса-8-азаспиро/5,5/ундекана (XVII); т. кип.  $143-145^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,5325; вязкая масса;  $\nu_{C=O}$  1690,  $\nu_{C=C}$  аром. 1590, 1508 см $^{-1}$ . Найдено %: С 76,35; Н 9,45; N 4,06.  $C_{21}H_{31}NO_2$ . Вычислено %: С 76,55; Н 9,48; N 4,25. Гидрохлорид, т. пл.  $143-145^{\circ}$ .

2,2-Диметил-8-β-оксиэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XVIII). К эфирному раствору 1,1 г (0,027 моля) алюмогидрида лития при  $-10^{\circ}$ — $-5^{\circ}$  прикапывают эфирный раствор 5,4 г (0,02 моля) X, затем массу перемешивают при  $0^{\circ}$  1 ч, после чего при  $-5^{\circ}$  прикапывают последовательно 1,1 мл воды, 1,1 мл 15% раствора едкого натра, 3,3 мл воды и перемешивание продолжают при  $0^{\circ}$  еще 30 мин. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме, получают 2,9 г (63,9%) XVIII; т. кип.  $117-120^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,4945,  $d_4^{20}$  1,0194,  $m/e$  227, время удерживания 3 мин/214°;  $\nu_{OH}$  3450—3440  $см^{-1}$ . Найдено %: С 68,15; Н 11,51; N 6,64.  $C_{13}H_{25}NO_2$ . Вычислено %: С 68,67; Н 11,08; N 6,16. Гидрохлорид, т. пл.  $176-178^{\circ}$ .

Аналогично из 5,66 г (0,02 моля) XI и 1,1 г (0,027 моля) алюмогидрида лития (АГЛ) получают 4,1 г (85,4%) 2-метил-2-этил-8-β-оксиэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекана (XIX), т. кип.  $129-131^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,4945;  $d_4^{20}$  1,0104;  $\nu_{OH}$  3450—3440  $см^{-1}$ . Найдено %: С 69,30; Н 11,03; N 5,62.  $C_{14}H_{27}NO_2$ . Вычислено %: С 69,66; Н 11,27; N 5,80. Гидрохлорид, т. пл.  $137-139^{\circ}$ .

2,2-Диметил-8-β-окси-β-фенилэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XX). Аминокетон XIV, полученный из 3,7 г (0,02 моля) V и 1,9 г (0,01 моля) бромацетофенона, без выделения гидрируют аналогично XVIII 0,68 г (0,018 моля) АГЛ, в результате получают 2,2 г (72,6%) XX в расчете на моль V, т. кип.  $177-180^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,5245, вязкая масса;  $\nu_{OH}$  3390—3420,  $\nu_{C-S}$  аром. 1490, 1600  $см^{-1}$ . Найдено %: С 75,43; Н 9,60; N 4,20.  $C_{19}H_{29}NO_2$ . Вычислено %: С 75,20; Н 9,63; N 4,61. Гидрохлорид, т. пл.  $188-189^{\circ}$ .

2-Метил-2-этил-8-β-окси-β-фенилэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXI). Аминокетон XV, полученный из 3,9 г (0,02 моля) VI и 1,9 г (0,01 моля) бромацетофенона, без выделения гидрируют аналогично XVIII 0,68 г (0,018 моля) АГЛ, получают 2 г (63,0%) XXI в расчете на моль VI; т. кип.  $191-194^{\circ}/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,5200; вязкая масса;  $\nu_{OH}$  3410—3450  $см^{-1}$ ;  $\nu_{C-S}$  аром. 1600, 1500  $см^{-1}$ . Найдено %: С 75,55; Н 9,61; N 4,41.  $C_{20}H_{31}NO_2$ . Вычислено %: С 75,65; Н 9,84; N 4,41. Гидрохлорид, т. пл.  $156-158^{\circ}$ .

2-2-Диметил-8-γ-окси-γ-фенилпропил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXII) получен гидрированием 4,7 г (0,015 моля) XVI, 0,95 г (0,025 моля) АГЛ аналогично XVIII. Получают 3,7 г (77,8%) XXII, т. кип.  $194-197^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,5150, вязкая масса;  $\nu_{OH}$  3390—3410,  $\nu_{C-S}$  аром. 1600, 1490  $см^{-1}$ . Найдено %: С 75,45; Н 9,89; N 4,50.  $C_{20}H_{31}NO_2$ . Вычислено %: С 75,66; Н 9,84; N 4,41. Гидрохлорид, т. пл.  $32-34^{\circ}$ .

2-Метил-2-этил-8-γ-окси-γ-фенилпропил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXIII) получают гидрированием 3,3 г (0,01 моля) XVII, 0,57 г (0,015 моля) АГЛ аналогично XVIII, выход 2,6 г (78,5%), т. кип.  $205-207^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,5190, вязкая масса;  $\nu_{OH}$  3380—3420,  $\nu_{C-S}$  аром. 1600, 1495  $см^{-1}$ . Найдено %: С 75,98; Н 9,80; N 4,46.  $C_{21}H_{33}NO_2$ . Вычислено %: С 76,08; Н 10,03; N 4,22. Гидрохлорид, т. пл.  $39-41^{\circ}$ .

2,2-Диметил-8-β-окси-β,β-дифенилэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXIV). К эфирному раствору 4,3 г (0,016 моля) X в среде азота при-

капывают эфирный раствор свежеприготовленного из 0,44 г (0,064 г-ат) лития и 5 г (0,032 моля) бромбензола, фениллития. Смесь кипятят 6—7 ч, охладив, обрабатывают водой, эфирный слой выделяют, водный экстрагируют эфиром. Высушив над сульфатом натрия и отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,5 г (58,3%) XXIV, т. кип. 222—226°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5480, вязкая масса. Гидрохлорид, т. пл. 203—205°.  $\gamma_{OH}$  3320—3380,  $\gamma_{C=C \text{ аром.}}$  1580, 1490 см<sup>-1</sup>.

Аналогично получен 2-метил-2-этил-8-β-окси-β,β-дифенилэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXV) из 3,5 г (0,012 моля) XI и свежеприготовленного из 0,33 г (0,048 г-ат) лития и 3,8 г (0,024 моля) бромбензола, фениллития. Выход 2,5 г (53,4%), т. кип. 225—230°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5490, вязкая масса. Гидрохлорид, т. пл. 152—154°.  $\gamma_{OH}$  3310—3350,  $\gamma_{C=C \text{ аром.}}$  1590, 1490 см<sup>-1</sup>.

2,2-Диметил-8-γ-окси-γ,γ-дифенилпропил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXVI) получен аналогично XXIV из 4 г (0,015 моля) VIII и свежеприготовленного из 0,4 г (0,06 г-ат) лития и 4,7 г (0,03 моля) бромбензола, фениллития. Выход 3,9 г (66,1%), т. пл. 71—73° (декан);  $\gamma_{OH}$  широкая полоса поглощения с тах 3170,  $\gamma_{C=C \text{ аром.}}$  1590 см<sup>-1</sup>: Найдено %: С 78,91; Н 8,84; N 3,21. C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 79,33; Н 8,96; N 3,56. Гидрохлорид, т. пл. 100—102°.

2-Метил-2-этил-8-γ-окси-γ,γ-дифенилпропил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXVII) получен аналогично XXIV из 3,6 г (0,013 моля) IX и свежеприготовленного из 0,36 г (0,052 г-ат) лития и 4,1 г (0,026 моля) бромбензола, фениллития. Выход 5 г (56,6%), т. пл. 108—109° (декан);  $\gamma_{OH}$  широкая полоса поглощения с тах 3150,  $\gamma_{C=C \text{ аром.}}$  1580 см<sup>-1</sup>. Найдено %: С 79,64; Н 9,60; N 3,63. C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 79,54; Н 9,15; N 3,43. Гидрохлорид, т. пл. 68—70°.

2,2-Диалкил-8-N,N-диалкиламинопропоксикарбонилметил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундеканы (XXVIII—XXXI). 0,013 моля натриевой соли 2,2-диалкил-8-карбоксиметил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекана, полученной из 0,013 моля X, XI и 1,5 мл 35% раствора едкого натрия, 0,023 моля γ-N,N'-диалкиламинопропилхлорида, 100 мл сухого ДМФА нагревают 18 ч при 100—110°. После удаления ДМФА остаток обрабатывают небольшим количеством воды, экстрагируют хлороформом. Высушив над сульфатом натрия и отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 2

Аминоэфиры XXVIII—XXXI

Соединение	R	R <sub>1</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/2 мм	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %			Гидрохлорид, т. пл., °С
						С	Н	N	С	Н	N	
XXVIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	62	166—171	1,4817	66,00	10,02	8,32	66,21	10,49	8,58	—
XXIX	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	43	170—175	1,4845	67,42	10,64	7,90	67,75	10,80	7,90	151—153
XXX	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	61	165—170	1,4850	66,83	10,33	8,27	67,01	10,65	8,22	—
XXXI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84	180—183	1,4822	68,06	10,75	7,40	68,43	10,93	7,60	180—182

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-4-ԱԼԴԵԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ  
ՍՊԻՐՈՐԻԶԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՐՈՇ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ, Գ. Մ. ՍՆԿՉՅԱՆ, Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԳԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Ցիանիեթիլացված տետրահիդրոպիրան-4-ալդեհիդների ցիկլոհիդրմամբ մշակվել է ընդհանուր մեթոդ սպիրոտետրահիդրոպիրանոպիպերիդինների ստացման համար: Ցույց է տրված արգասիքի ելքի կախվածությունը օգտագործվող կատալիզատորի կոնցենտրացիայից և գտնված են ռեակցիայի օպտիմալ պայմանները: Ուսումնասիրվել են ստացված սպիրոբիհետերոցիկլների որոշ փոխարկումները նրանց կենսաբանական վարքը պարզաբանելու համար:

SYNTHESIS OF SPIROBIHETEROCYCLES ON THE BASIS OF  
TETRAHYDROPIRAN-4-ALDEHYDES AND SOME  
PROPERTIES OF THE FORMER

R. A. KUROYAN, G. M. SNKHCHIAN, S. A. VARTANIAN  
and R. V. PARONIKIAN

A general method for the preparation of tetrahydropyranopiperidines has been elaborated by cyclohydrogenation of cyanoethylated tetrahydropyran-4-aldehydes.

The dependence of the product yields upon the concentration of the catalyst used has been demonstrated and the optimum reaction conditions have been found. Several transformations of the obtained spirobiheterocycles have been studied with the purpose of elucidating their biological behaviour.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. С. Нораян, Э. С. Саркисян, Р. А. Куроян, Авт. свид. СССР № 482456 (1975), Бюлл. изобр. № 32 (1976).
2. А. С. Нораян, Р. А. Куроян, Э. С. Саркисян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 292 (1975).
3. Р. А. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 33, 415 (1980).
4. О. М. Авакян, Биол. ж. Армении, 21, 8 (1968).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 658—662 (1982 г.)

УДК 547.81.07

МЕТОД СИНТЕЗА АРИЛТЕТРАГИДРОПИРАНИЛКЕТОНОВ

Р. А. КУРОЯН, А. И. МАРКОСЯН, Г. М. СИХЧЯН и С. А. ВАРТАНЯН

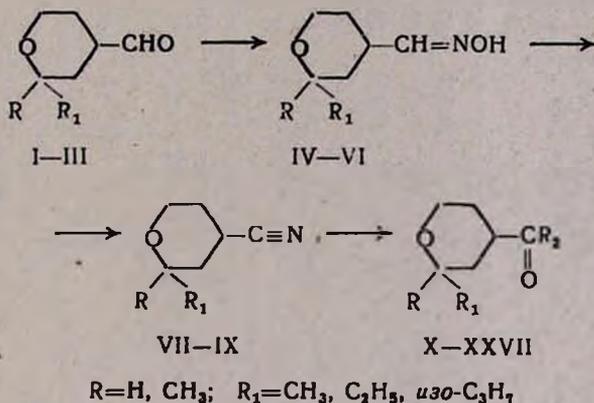
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1981

Разработан метод синтеза 2-алкил(диалкил)-4-арилтетрагидропиранов на основе 4-формилтетрагидропиранов.

Табл. 3, библиограф. ссылки 5.

Недавно нами был разработан метод получения 4-ацетилтетрагидропиранов на основе реакции тетрагидропиран-4-онов с эфиром  $\alpha$ -хлорпропионовой кислоты с последующим гидролизом и декарбоксилированием глицидной кислоты [1]. Получить арилтетрагидропиранилкетоны по реакции Дарзана невозможно из-за аномального расщепления  $\alpha$ -фенилсодержащих глицидных кислот [2], синтез которых практически неудобен. Поэтому нами разработан препаративный метод получения арилтетрагидропиранилкетонов на основе тетрагидропиран-4-карбальдегидов [3]. Реакция последних с гидросиламином приводит к соответствующим оксимам, дегидратация которых в уксусном ангидриде дает 4-циантетрагидропираны с хорошими выходами. Синтез одного из полученных цианидов нами был ранее описан дегидратацией 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоксамида [4], но разработанная в настоящей работе схема более рациональна. Введением полученных цианидов в реакцию с литий- или магнийорганическими соединениями получены арилтетрагидропиран-4-илкетоны, которые являются ценными полупродуктами для поиска новых биологически активных соединений. Отметим, что единственный известный фенилтетрагидропиран-4-илкетон описан в работе [5].



Чистота полученных соединений установлена ГЖХ анализом, а структура—ИК и ПМР спектрами, некоторые данные которых приведены в табл. 3.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, ПМР спектры — на «ЯМР Т-60» (60 МГц), внутренний стандарт ТМС. Хроматографический анализ проведен на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, колонка 120×0,3 см, неподвижная фаза «Silicon Elastomer E-301» (6%) на хроматоне N-AW (0,20—0,25 мм), обработанном ГМДС. Газ-носитель—азот (0,9—1,2 л/ч).

Оксимы 2-алкил(диалкил)-4-формилтетрагидропиранов IV—VI. К смеси 0,3 моля 2-алкил(диалкил)-4-формилтетрагидропирана и 0,32 моля солянокислого гидросиламина при перемешивании и охлаждении прикапывают раствор 16 г едкого натра в 60 мл воды при 0—5°. По окончании массу перемешивают при комнатной температуре 5 ч. Орга-

Таблица 1

## Оксимы IV-VI

Соединение	R	R <sub>1</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %			Вычислено, %		
							С	Н	N	С	Н	N
IV	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	64	108-109/1,5	1,4830	1,0612	61,07	9,72	8,79	61,12	9,61	8,91
V	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65	118-120/2	1,4850	1,0342	63,19	10,08	8,24	63,08	10,01	8,17
VI	H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	78	126-127/3	1,4820	1,0290	63,12	9,98	8,00	63,08	10,01	8,17

Таблица 2

## Нитрилы VII-IX

Соединение	R	R <sub>1</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Время удерживания, мин, °С	Найдено, %			Вычислено, %		
								С	Н	N	С	Н	N
VII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	94	70-71/1,5	1,4530	0,9790	1,2/142	68,96	9,29	10,03	69,03	9,40	20,06
VIII	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	89	94-95/2	1,4600	0,9770	2,5/142	70,51	9,97	9,02	70,56	9,86	9,14
IX	H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	67	92-93/3,5	1,4550	0,9656	2,3/142	70,71	9,72	9,20	70,56	9,86	9,14

## Арилтетрагидропиранилкетоны X—XXVII

Таблица 3

Соединение	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм.м	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Время удерживания, мин/°С	ИК спектр, см <sup>-1</sup>		ПМР спектр, δ, м. д.	Найдено, %		Вычислено, %		Ме- год
									ν <sub>C=O</sub>	ν <sub>C=C аром.</sub>		С	Н	С	Н	
X	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69	131—132/1	1,5365*	—	3,7/205	1690	1590; 1610	7—8 м (аром СН)	77,20	8,30	77,02	8,31	Б
XI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	88	139—141/1	1,5285	1,0085	2,8/205	1710	1590; 1610	3,47 с (CH <sub>2</sub> бензил)	77,40	8,57	77,55	8,68	А
XII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87	139/1	1,5300	1,0074	2,7/205	1690	1580; 1605	2,30 с (ОСН <sub>3</sub> )	77,48	8,56	77,55	8,68	А
XIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	71	154—155/2	1,5335	1,0070	3,2/205	1685	1590; 1610	2,37 с ( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> )	77,61	8,75	77,55	8,68	А
XIV	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	160—162/3	1,5360	1,0102	3,5/205	1680	1580; 1610	2,35 с ( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> )	77,53	8,62	72,55	8,68	А
XV	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	68	184—185/1	1,5480*	—	—	1680	1585; 1610	3,77 с ( <i>n</i> -ОСН <sub>3</sub> )	72,50	8,05	77,55	8,11	А
XVI	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78	134—136/1	1,5370	1,0810	3,8/213	1690	1590; 1610	7—8 м (аром СН)	77,60	8,50	77,55	8,68	Б
XVII	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	76	168—170/4	1,5210	1,0145	4,2/205	1715	1590; 1610	3,47 с (CH <sub>2</sub> бензил)	78,13	9,07	78,01	9,00	А
XVIII	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	96	166—167/4	1,5240	1,0132	4,2/205	1690	1570; 1600	2,28 с (ОСН <sub>3</sub> )	77,88	8,98	78,01	9,00	А
XIX	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	178—179/5	1,5210	1,0051	4,6/205	1685	1590; 1610	2,37 с ( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> )	77,95	8,90	78,01	9,00	А
XX	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95	177—178/4	1,5330	1,0081	5,0/205	1685	1580; 1610	2,33 с ( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> )	78,06	8,93	78,01	8,44	А
XXI	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	61	189—191/1	1,5460*	—	—	1680	1585; 1610	3,73 с ( <i>n</i> -ОСН <sub>3</sub> )	73,18	8,29	73,25	8,68	А
XXII	H	<i>изо</i> -C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72	145—147/1	1,5325	1,0783	3,2/205	1685	1585; 1605	7—8 м (аром СН)	77,63	8,60	77,55	9,00	Б
XXIII	H	<i>изо</i> -C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	95	170—172/4	1,5210	1,0040	3,7/205	1710	1680; 1600	3,5 с (CH <sub>2</sub> бензил)	78,10	9,10	78,01	9,00	А
XXIV	H	<i>изо</i> -C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95	164/4	1,5280	1,0054	3,5/205	1690	1570; 1600	2,28 с (ОСН <sub>3</sub> )	78,09	9,08	78,01	9,00	А
XXV	H	<i>изо</i> -C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	76	175—176/4	1,5310	1,0079	4,3/205	1685	1590; 1610	2,37 с ( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> )	77,96	8,97	78,01	9,00	А
XXVI	H	<i>изо</i> -C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82	170—171/3	1,5330	1,0035	4,7/205	1685	1580; 1610	2,33 с ( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> )	77,94	8,89	78,01	9,00	А
XXVII	H	<i>изо</i> -C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	58	184—186/1	1,5450	—	—	1680	1580; 1610	3,73 с ( <i>n</i> -ОСН <sub>3</sub> )	73,15	8,35	73,25	8,44	А

\* Вязкая масса.

нический слой отделяют, а водный дважды экстрагируют бензолом. Экстракты присоединяют к органическому слою, сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

2-Алкил(диалкил)-4-цианотетрагидропираны (VII—IX). Раствор 0,2 моля оксима 2-алкил(диалкил)-4-формилтетрагидропирана в 120 мл усусного ангидрида при перемешивании нагревают в колбе с обратным холодильником при 120—125° 4 ч. К реакционной массе, охлажденной льдом с солью, прикапывают раствор поташа до щелочной реакции. Экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

2-Алкил(диалкил)-4-тетрагидропираниларилкетоны (X—XXVII). К реактиву Гриньяра, полученному из 2,88 г (0,12 г-ат) магния и 0,12 моля арилгалогенида, прибавляют 0,03 моля 2-алкил(диалкил)-4-цианотетрагидропирана (метод А); или к эфирному раствору фениллития, приготовленному из 3,5 г (0,5 г-ат) лития и 0,25 моля бромбензола, прибавляют 0,05 моля 2-алкил(диалкил)-4-цианотетрагидропирана (метод Б). Смесь при перемешивании кипятят 5 ч. Затем массу выливают на смесь 50 г льда и 35 мл конц. соляной кислоты. Эфирный слой отделяют, а водный кипятят в колбе с обратным холодильником 7 ч. Нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

#### ԱՐԻԼՏԵՏՐԱԿԻՏԻՐԱՊԻՐԱՆԻԼԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՄԵԹՈԴ

Ռ. Հ. ԿՈՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Գ. Մ. ՍՆԿԻՉՅԱՆ Ե Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

4-Ֆորմիլտետրահիդրոպիրանների հիման վրա մշակվել է արիլտետրահիդրոպիրանիլկետոնների սինթեզի մատչելի եղանակի նշված ալդեհիդների օքսիմների դեհիդրատացիայից ստացվում են նիտրիլներ, որոնք տարբեր կառուցվածք ունեցող Գրինյարի ռեագենտի միջոցով վերածվել են կետոնների:

#### A METHOD FOR THE SYNTHESIS OF ARYLTETRAHYDRO-PYRANYLKETONES

R. A. KUROYAN, A. I. MARKOSSIAN, G. M. SNKHCHIAN  
and S. A. VARTANIAN

A convenient method for the synthesis of aryltetrahydropyranylketones has been elaborated on the basis of 4-formyltetrahydropyrans. By dehydration of the oxime of the mentioned aldehydes the corresponding nitriles have been obtained which have been further converted into ketones by means of Grignard reagents of various structure.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. A. Куроян, А. И. Маркосян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 32, 801 (1979).
2. S. P. Singh, J. Kogan, J. Org. Chem., 35, 2203 (1970).
3. P. A. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 516 (1977).
4. P. A. Куроян, Ф. В. Дангян, Н. С. Арутюнян, С. А. Вартамян, Э. С. Марашян, Арм. хим. ж., 29, 447 (1976).
5. H. R. Henze, R. L. Mckee, J. Am. Chem. Soc., 64, 1672 (1942).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ  
И КЕТОКИСЛОТI. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ  
4-КАРБЭТОКСИ-5-ОКСОГЕКСАНОВЫХ КИСЛОТВ. С. АРУТЮНЯН, Т. В. ГЛОТОВА, С. А. ТИТАНЯН  
и М. Г. ЗАЛИНЯН

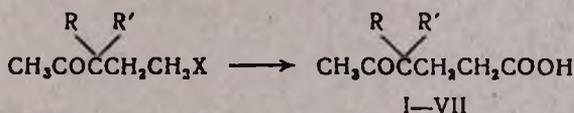
Ереванский государственный университет

Поступило 24 VII 1981

Селективным гидролизом эфиров и нитрилов 4-замещенных 4-карбэтокси-5-оксогексановых кислот получены 4-замещенные 4-карбэтокси-5-оксогексановые кислоты (I—VII) с высоким выходом. Взаимодействием I—VII с хлористым тионилом в присутствии каталитических количеств диметилформаида получены хлорангидриды VIII с количественным выходом. Последние при перегонке циклизуются в 4-замещенные 4-карбэтокси-5-метилпентанолиды-5 (X—XVI). Взаимодействием I—VII с галогенпроизводными получены смешанные эфиры XVII—XXXVI.

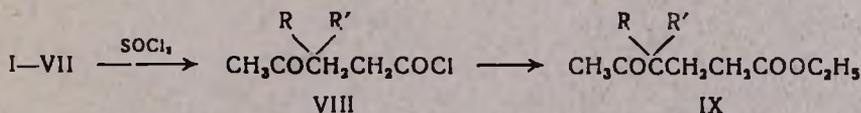
Табл. 3, библиограф. ссылок 8.

Ранее [1] нами было сообщено о возможности получения 4-алкил-4-карбэтокси-5-оксогексановых кислот окислением 4-алкил-4-карбэтокси-5-оксогексаналей перекисью водорода в среде 80% муравьиной кислоты, причем исходные гексанали получались конденсацией алкилацетоуксусных эфиров с акролеином. Однако конденсация обеспечивала низкие выходы (30—35%). Выяснилось, что моноэфиры I—VII успешно получают селективным гидролизом эфиров и нитрилов 4-замещенных 4-карбэтокси-5-оксогексановых кислот, полученных нами ранее [2, 3] действием разбавленной соляной кислоты. Строгую селективность гидролиза, вероятно, можно объяснить пространственными факторами. Выходы 70—95%.



X = COOCH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; CN; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>,  
*изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>; R' = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

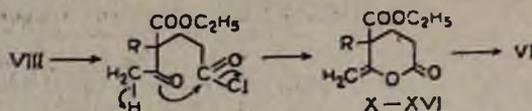
При взаимодействии I—VII с хлористым тионилом образуются хлорангидриды соответствующих кислот (VIII).



Следует отметить, что реакция ускоряется при добавлении каталитических количеств диметилформаида (ДМФА). Если в отсутствие ДМФА реакция длится 7—8 ч в условиях кипячения смеси на водяной бане и сопровождается осмолением, то в его присутствии за 2—3 ч полу-

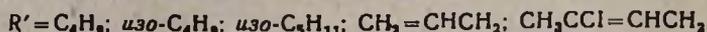
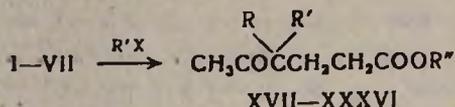
чаются продукты с количественными выходами. Хлорангидриды VIII были переведены в диэтиловые эфиры IX.

При перегонке хлорангидриды VIII циклизуются в 4-замещенные 4-карбэтокси-5-метилепентанолиды-5 (X—XVI).



Лактоны подобного строения [4] представляют определенный интерес для ряда синтезов. Кроме того, они могут служить в качестве виниловых мономеров. Они идентифицированы сравнением констант с известными образцами, а также гидролизом ( $R = \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$ , XV), приведшим к исходному VI.

I—VII переведены также в смешанные эфиры XVII—XXVI под действием галогенпроизводных в присутствии триэтиламина. Следует отметить, что синтез таких эфиров известными способами затруднен, и что они применяются в качестве пластификаторов, добавок к смазочным маслам, эффективных противозносных присадок к дизельному и реактивному топливу, ПАВ и т. д. [5—8].



Найдены оптимальные условия реакции, обеспечивающие высокие выходы.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10. ГЖХ анализ X—XV проведен на приборе ЛХМ-72, размеры колонок  $4 \times 2000$  мм, твердая фаза хроматов N-AW 5% SE-301. Температура колонки  $150\text{—}250^\circ$ , газ-носитель — гелий, скорость 60 мл/мин. ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности в системе гексан—этилацетат—бензол (40:3:10). Проявление парами йода. Исходные кетоз эфиры и нитрилы получены по [2, 3].

**4-Замещенные 4-карбэтокси-5-оксогексановые кислоты (I—VII).** Смесь 0,4 моля метилового эфира 4-замещенной 4-карбэтокси-5-оксогексановой кислоты и 40 мл разб. (1:1) соляной кислоты кипятят с обратным холодильником 5—6 ч, охлаждают и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки эфира остаток дважды перегоняют в вакууме (табл. 1).

**Гидролиз этиловых эфиров и нитрилов 4-замещенных 4-карбэтокси-5-оксогексановых кислот.** Проведен аналогично предыдущему. 0,2 моля этилового эфира 4-замещенной 4-карбэтокси-5-оксогексановой кислоты и 300 мл разб. (1:1) соляной кислоты кипятят 10—12 ч.

Аналогично 0,2 моля нитрила 4-замещенной 4-карбэтокси-5-оксогексановой кислоты и 400 мл разб. (2:1) соляной кислоты кипятят 12—14 ч (табл. 1).

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1740 (C=O сложнэф.), 1240, 1250 (COC), 1735 (C=O кислот.), 1710 (C=O кетон.), 3300—3450 (ОН кислот.); для VII также 1500, 1590, 3050.

Таблица 1

4-Замещенные 4-карбэтокси-5-оксогексановые кислоты

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %	
						C	H	C	H
I*	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92	145—147/1	1,4562	1,1158	57,45	7,90	57,39	7,83
II	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	93	136—137/0,5	1,4548	1,0924	59,20	8,10	59,00	8,25
III**	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	95	140—142/0,5	1,4558	1,0708	60,55	8,60	60,45	8,58
IV	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	94	159—160/2	1,4560***	1,0692	60,50	8,49	60,45	8,58
V	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	93	156—157/1	1,4565	1,0582	61,60	8,80	61,74	8,88
VI	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	92	144—145/0,5	1,4565	1,0570	62,00	9,05	61,74	8,88
VII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	92	184—185/1	1,5132	1,1612	65,90	6,80	65,74	6,90

\* [1], \*\* [1], \*\*\* т. пл. 30°.

Таблица 2

4-Замещенные 4-карбэтокси-5-метилпентанолиды-5

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %	
						C	H	C	H
X*	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	97	112—113/2	1,4728	1,1050	62,15	7,50	62,26	7,54
XI	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	92	131—132/3	1,4720	1,0880	63,60	8,05	63,70	8,02
XII**	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	97	120—121/0,5	1,4720	1,0700	64,80	8,30	64,98	8,39
XIII	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	96	115/0,5	1,4730	1,0741	64,85	8,30	64,98	8,39
XIV	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	95	145—146/3	1,4720	1,0508	66,00	8,70	66,12	8,72
XV	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	94	132—133/2	1,4690	1,0477	65,95	8,60	66,12	8,72
XVI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	93	172—174/2 (т. пл. 70°)	—	—	70,00	6,65	70,06	6,61

\* [1], \*\* [1].

4-Замещенные 4-карбэтокси-5-метилпентанолиды-5 (X—XVI). Смесь 0,05 моля I, 0,06 моля хлористого тионила и 2—3 капли ДМФА в 30—40 мл абс. бензола нагревают с обратным холодильником с отводной трубкой на водяной бане. Выделение хлористого водорода наблюдается уже при комнатной температуре. Температуру бани за 1—1,5 ч доводят до 75° и при этом выдерживают в течение часа. Затем отгоняют бензол и избыток хлористого тионила, а остаток после циклизации (30—40 мм рт. ст.) дважды перегоняют в вакууме. По данным ГЖХ, полученные X—XV не содержат примесей (табл. 2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1740 (C=O сложнэф.), 1250 (COC), 1640 (C=C), 1770 (C=O лактон); для XVI также 1500, 1590, 3050.

## Эфиры 4-замещенных 4-карбтоток и 5-оксигексановых кислот

Таблица 3

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %		Вычислено, %		R <sub>f</sub>
							C	H	C	H	
XVII	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	93	142—143/3	1,4493	1,0058	64,80	9,60	64,94	9,62	0,67
XVIII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	90	140—141/2	1,4485	0,9918	65,75	9,80	65,82	9,82	0,58
XIX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	85	166—167/2	1,4920	1,0702	68,80	8,15	68,94	8,10	0,48
XX	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80	140—141/4	1,4480	1,0020	64,85	9,65	64,94	9,62	0,61
XXI	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	82	145—146/2	1,4485	0,9940	66,00	9,90	65,82	9,82	0,60
XXII	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	92	127—128/2	1,4463	0,9952	65,00	9,60	64,94	9,62	0,47
XXIII	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	80	143—144/3	1,4492	0,9943	65,92	9,90	65,82	9,82	0,61
XXIV	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	89	143—144/2	1,4490	0,9831	66,50	10,00	66,63	10,00	0,58
XXV	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	78	128/2	1,4548	1,0394	63,50	8,60	63,36	8,51	0,52
XXVI	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	81	126—127/1	1,4565	1,0300	64,80	8,80	64,41	8,78	0,42
XXVII	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	77	136—137/3	1,4575	1,0320	64,35	8,80	64,41	8,78	0,58
XXVIII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	75	133—134/2	1,4585	1,0200	65,10	9,00	65,36	9,03	0,49
XXIX	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	78	137—138/3	1,4535	1,0190	65,20	9,05	65,36	9,03	0,42
XXX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	77	148/2	1,5030	1,1020	68,50	7,30	68,65	7,28	0,43
XXXI	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> CCl=CHCH <sub>2</sub>	79	141—143/2	1,4683	1,1034	57,60	7,50	57,74	7,57	0,38
XXXII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> CCl=CHCH <sub>2</sub>	80	160—161/3	1,4690	1,0908	58,95	7,80	56,87	7,85	0,43
XXXIII	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> CCl=CHCH <sub>2</sub>	80	142—143/1	1,4712	1,0966	58,60	7,70	58,87	7,85	0,52
XXXIV	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> CCl=CHCH <sub>2</sub>	80	161/2	1,4695	1,0777	59,84	8,80	59,91	8,10	0,58
XXXV	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> CCl=CHCH <sub>2</sub>	85	150—151/2	1,4663	1,0740	59,80	8,00	54,91	8,10	0,59
XXXVI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CCl=CHCH <sub>2</sub>	82	185—186/2	1,5092	1,1540	63,00	6,60	63,07	6,62	0,48

\* Гексан—этилацетат—бензол (40 : 5 : 10).

Диэтиловый эфир 2-бутил-2-ацетилглутаровой кислоты (IX). К хлорангидриду, полученному из 12,9 г (0,05 моля) 4-ацетил-4-карбэтоксиктановой кислоты и 7,7 г (0,065 моля) хлористого тионила, после 2-кратной отгонки бензола и избытка хлористого тионила при охлаждении добавляют 12 мл абс. этилового спирта и нагревают на водяной бане 2 ч. Затем добавляют воду, экстрагируют эфиром, эфирные экстракты промывают раствором соды, водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме при 135—136°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4460 [2].

Эфиры 4-замещенных 4-карбэтокси-5-оксогексановых кислот (XVII—XXVI). Смесь 0,03 моля I, 0,034 моля сухого триэтиламина и 0,034 моля соответствующего галогенпроизводного при перемешивании нагревают на водяной бане 3—5 ч, охлаждают, добавляют воду, обрабатывают раствором соды и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 3). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1740 (C=O сложноэф.), 1710 (C=O кетон), 1240 (COC), для XXV—XXXVI также 1640 (C=C), а для XXX—XXXVI также 860 (C—Cl); для XIX, XXX, XXXVI также 1500, 1590, 3050.

Гидролиз 4-изоамил-4-карбэтокси-5-метилпентанолида-5. Смесь 12,7 г (0,05 моля) пентанолида XV и 30 мл воды нагревают на кипящей водяной бане 3 ч, охлаждают, экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты объединяют, сушат, удаляют эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 13 г (95%) VI, т. кип. 144—145°/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4565 (табл. 1).

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿԵՏՈԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ  
ԵՎ ԿԵՏՈԹՔՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

**I. 4-ՏԵԼԱԿԱԼՎԱԾ 4-ԿԱՐՔԷԹՕՐՍԻ-5-ՕՔՍՈԶԵՔՍԱՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ  
ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈՆԵԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Տ. Վ. ԳԼՈՏՈՎԱ, Ս. Հ. ՏԻՏԱՆՅԱՆ Ե Մ. Գ. ՋԱԼԻՆՅԱՆ

4-Տեղակալված 4-կարբէթօքսի-5-օքսոհեքսանաթթուների էսթերների և նիտրիլների ընտրողական հիդրոլիզով ստացված են 4-տեղակալված 4-կարբէթօքսի-5-օքսոհեքսանաթթուներ: Ցույց է տրված, որ վերջիններիս փոխազդեցությունը թիոնիլ քլորիդի հետ, կատալիտիկ քանակությամբ դիմեթիլ ֆորմամիդի ներկայությամբ, քանակապես բերում է համապատասխան քլորանհիդրիդների, որոնք թորման պայմաններում ցիկլվում են 4-տեղակալված 4-կարբէթօքսի-5-մեթիլեն-5-պենտանոլիդների: Իրագործված են նաև վերոհիշյալ թթուների մի քանի խառը էսթերների սինթեզը:

**INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF KETOLACTONES  
AND KETOACIDS**

**I. SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 4-SUBSTITUTED-  
4-CARBETHOXY-5-OXOHEXOANOIC ACID**

V. S. AROUTYNIAN, T. V. GLOTOVA, S. A. TITANIAN and M. G. ZALINIAN

The title compounds has been obtained by the selective hydrolysis of their esters and nitriles. The corresponding acid chlorides were pre-

pared by their interaction with thionyl chloride. These acid chlorides were cyclized during distillation into 4-substituted-4-carbethoxy-5-methylene-5-pentanolides. The synthesis of some mixed esters of the above acids has been realized too.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. А. Казарян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 772 (1972).
2. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, С. Б. Погосян, Р. К. Шахатуни, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 763 (1972).
3. В. С. Арутюнян, Т. В. Глотова, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 33, 515 (1980).
4. В. С. Арутюнян, Т. В. Глотова, М. Г. Залинян, Авт. свид. СССР № 857133 (1981), Бюлл. изобр. № 31 (1981).
5. Пат. США № 3745076 (РЖХ, 10П181 (1974)).
6. Пат. США № 3734929 (РЖХ, 11Н136 (1974)).
7. Пат. США № 3751234 (РЖХ, 10П193 (1974)).
8. Яп. пат. № 48—19853 (РЖХ, 10С574 (1974)).

*Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 668—671 (1982 г.)*

УДК 547.294.314.07(088.8)

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И КЕТОКИСЛОТ

### IV. СИНТЕЗ 2-АЦЕТИЛ- ИЛИ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АЛКОКСИ-4-ПЕНТАНОЛИДОВ

В. С. АРУТЮНЯН, Т. В. КОЧИКЯН и М. Г. ЗАЛИНЯН

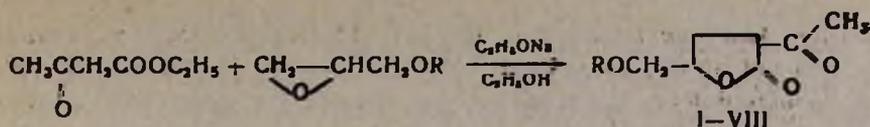
Ереванский государственный университет

Поступило 18 I 1982

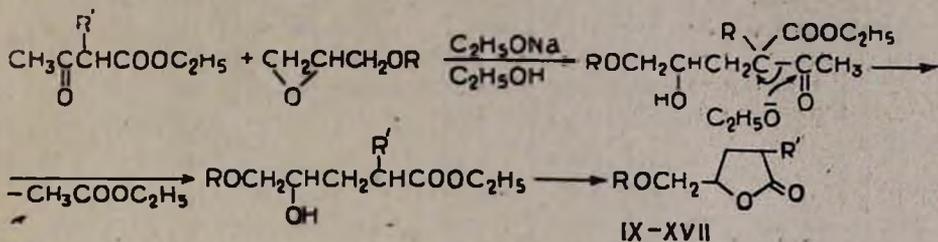
Разработан удобный препаративный способ получения 2-ацетил- или 2-замещенных 5-алкокси-4-пентанолидов конденсацией алкилглицеридовых эфиров с ацетоуксусными эфирами.

Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Ранее [1, 2] нами на основе 2-ацетил-5-алкокси-4-пентанолидов был описан синтез различных 2-замещенных 5-алкокси-4-пентанолидов, причем исходные лактоны получались конденсацией ацетоуксусного эфира с алкилглицеридовыми эфирами по [3, 4] с выходом 12—55%. Настоящая работа посвящена разработке более удобного препаративного способа получения этих лактонов. Нами опробованы различные варианты проведения конденсации ацетоуксусного эфира с алкилглицеридовыми эфирами. Показано, что наилучшие результаты получаются при конденсации в абс. этаноле в присутствии этилата натрия, соотношении реагентов 1 : 1, при 20—25° в течение 5—8 ч с последующим 6—7-часовым нагреванием при 40—45°. Выходы 2-ацетил-5-алкокси-4-пентанолидов при этом составляет 70—80%.



Нами изучена также конденсация алкилглицидиловых эфиров с замещенными ацетоуксусными эфирами. Исследования показали, что вместо ожидаемых 2-ацетил-2-замещенных-5-алкокси-4-пентанолидов результатом конденсации являются известные в литературе [5, 6] 2-замещенные 5-алкокси-4-пентанолиды с высокими выходами. Причиной этого является сольволиз ацетильной группы у промежуточного продукта по схеме:



Полученные лактоны охарактеризованы сравнением их констант с известными образцами, а также ИК спектроскопически. Чистота контролировалась методом ГЖХ. Кроме того, наличие лактонового кольца подтверждается и тем, что все лактоны при нагревании титруются эквивалентным количеством 0,1 N щелочи. В ИК спектрах обнаружены следующие четкие полосы поглощения,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1760 (C=O лактон) 1190, 1250 (COC); для I—VIII 1715 (C=O кетон); для XIII и XVI 1640 (C=C), а для XIV и XVII 3050 (CH ар.) 1590 (CC ар.).

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в виде жидкой пленки. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-72. Размеры колонок  $4 \times 2000$  мм. Твердая фаза хроматон N-AW 5% SE-301. Температура колонок 50—150°, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин.

**2-Ацетил-5-алкокси-4-пентанолиды (I—VIII).** К 80 мл абс. этилового спирта добавляют 4,6 г (0,2 моля) натрия. Полученный раствор охлаждают водой и прикапывают 26 г (0,2 моля) свежеперегнанного ацетоуксусного эфира. Затем в течение 10—15 мин при 20—25° добавляют 0,2 моля алкилглицидилового эфира. Смесь перемешивают 5—8 ч при 20—25° и 6—7 ч при 40—45°. Отгоняют спирт, охлаждают и в тех же условиях подкисляют 10—15% раствором серной кислоты до pH 2—3. Экстрагируют эфиром, экстракты промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

**2-Замещенные 5-алкокси-4-пентанолиды (IX—XVII).** К алкогольату натрия, полученному из 80 мл абс. этилового спирта и 4,6 г (0,2 моля) натрия, при охлаждении водой добавляют 0,4 моля алкилацетоуксусного эфира и перемешивают около часа. После чего при 20—25° добавляют

0,2 моля алкилглицидилового эфира. Перемешивание продолжают 3 ч без нагревания, затем 12—18 ч при 50—60° и отгоняют спирт. После аналогичной обработки продукт перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 1

2-Ацетил-5-алкокси-4-пентанолиды (I—VIII)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %		Вычислено, %		Литература
						C	H	C	H	
I	CH <sub>3</sub>	70	100—101/2	1,4628	1,1713	55,60	7,10	55,81	6,98	8
II	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78	115—117/4	1,4587	1,1313	58,20	7,40	58,06	7,53	9
III	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	73	116—117/2	1,4583	1,0983	60,15	7,80	60,00	8,00	4
IV	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	72	116—117/2	1,4535	1,0892	60,20	7,90	60,00	8,00	4
V	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78	134—135/3	1,4550	1,0682	61,50	8,55	61,68	8,41	8
VI	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75	114—115/1	1,4552	1,0647	61,55	8,60	61,68	8,41	3
VII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	75	137—138/2	1,4555	1,0523	63,40	9,00	63,16	8,77	8
VIII	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	80	123—125/1	1,4550	1,0497	63,35	8,90	63,16	8,77	3

Таблица 2

2-Замещенные 5-алкокси-4-пентанолиды (IX—XVII)

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %		Вычислено, %		Литература
							C	H	C	H	
IX <sup>a</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	69	85—87	1,4440	0,9999	64,80	9,50	64,52	9,68	6
X	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	72	88—89	1,4453	0,9928	65,75	10,20	66,00	10,00	6
XI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	70	99—100	1,4465	0,9763	67,00	10,35	67,29	10,28	
XII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	78	98	1,4465	0,9730	67,40	10,30	67,29	10,28	6
XIII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	73	86—87	1,4560	1,0205	65,50	8,95	65,22	8,70	
XIV	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	68	138—139	1,5125	1,0938	72,60	7,00	72,41	6,90	
XV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71	101—102	1,4476	0,9767	67,10	10,00	67,29	10,28	
XVI	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	76	108—109	1,4573	0,9939	67,60	9,50	67,92	9,43	
XVII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	75	163—164	т. пл. 63°	—	73,40	8,30	73,28	8,40	7

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿԵՏՈՂԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈԹԹՈՒՆՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱԹՈՒՄ

IV. 2-ԱՅԵՏԻԼ- ԿԱՄ 2-ՏԵՂԱԿԱՎԱՄ 5-ԱԼԿՕՔՍԻ-4-ՊԵՆՏԱՆՈՂԻԿՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Տ. Վ. ՂՈԶԻԿՅԱՆ և Մ. Գ. ԶԱԼԻՅԱՆ

Արևիկալիցիդիլիբերների և ացետոքացախաթթվի էսթերների կոնդենսացման հիման վրա մշակված է 2-ացետիլ- կամ 2-տեղակալված 5-ալկոքսի-4-պենտանոլիդերի ստացման համար պրեպարատիվ եղանակ:

# INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF KETOLACTONES AND KETOACIDS

## IV. SYNTHESIS OF 2-ACETYL OR 2-SUBSTITUTED-5-ALKOXY-4-PENTANOLIDES

V. S. AROUTYUNIAN, T. V. KOCHIKIAN and M. G. ZALINIAN

A convenient preparative method of 2-acetyl or 2-substituted-5-alkoxy-4-pentanolide synthesis has been elaborated by the condensation of alkylglycidyl ethers with acetoacetates.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. С. Арутюнян, Т. В. Кочикян, М. Г. Залинян, Арм. хим. ж., 34, 1001 (1981).
2. В. С. Арутюнян, Т. В. Кочикян, М. Г. Залинян, Арм. хим. ж., ж., 35, 386 (1982).
3. Ф. Г. Пономарев, Н. И. Коптева, Г. И. Щетинина, ЖОХ, 34, 1502 (1964).
4. Ф. Г. Пономарев, В. Т. Забровская, Л. К. Алексеева, ЖОХ, 34, 3133 (1964).
5. С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, С. А. Саркисян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 439 (1962).
6. С. В. Аракелян, Г. Б. Арсенян, М. Т. Дангян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 126 (1971).
7. Г. Б. Арсенян, С. Т. Налбандян, С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 390 (1970).
8. Ф. Г. Пономарев, Н. И. Коптева, ЖОрХ, 3, 477 (1967).
9. Van Zyl, Georg D. Zuidema, John F. Zack, Paul B. Kroman, J. Am. Chem. Soc., 75, 5002 (1953).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 671—674 (1982 г.)

УДК 547.811

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1-(2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРО- ПИРАНИЛ-4)-БУТАНДИОНА-1,3

Р. С. ВАРТАНЯН, Р. С. ШАГИНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

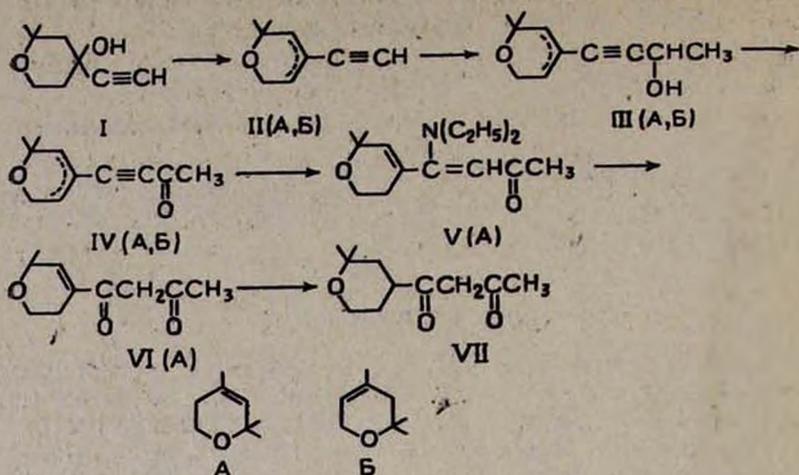
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1981

Предложен метод синтеза 1-(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)бутандиона-1,3.  
Библ. ссылок 5.

Недавно нами сообщалось о синтезе  $\beta$ -кетозэфиров—производных тетрагидропирана [1—3].

В продолжение этих исследований предлагается способ получения 1-(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)бутандиона-1,3— $\beta$ -дикетона тетрагидропиранового ряда по нижеприведенной схеме, где в качестве исходного соединения использован легкодоступный 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ол (I) [4].



Дегидратацией I хлорокисью фосфора в пиридине получены изомерные 2,2-диметил-4-этинилдигидропираны II (А, Б) в соотношении 70 : 30 [2], переведенные затем в 1-(2,2-диметилдигидропиранил-4)бутин-1-олы-2 III (А, Б), которые далее окислены в соответствующие этинилкетоны IV (А, Б) действием хлорохромата пиридиния [5]. Присоединение диэтиламина к IV приводит исключительно к изомеру А енамина V. Гидролизом последнего получен  $\beta$ -дикетон VI (80% енольной формы), который восстановлением по Адамсу переведен в 1-(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)бутандион-1,3 (VII) (75% енольной формы).

#### Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе «Хром-4» на стеклянных набивных колонках с использованием в качестве жидкой фазы 5% силикона ХЕ-60 на хроматоге N-AW, силианизированном ГМДС. ИК спектры регистрировались на приборе UR-20, ПМР спектры—на «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

*1-(2,2-Диметилдигидропиранил-4)бутин-1-олы-3 (III, А и Б).* К раствору реактива Гриньяра, полученного из 4,1 г магния и 18,6 г бромистого этила в 50 мл абс. эфира, медленно добавляют 23 г (0,17 моля) II (А, Б) в 40 мл эфира. После окончания выделения этана прибавляют по каплям 15 г (0,34 моля) уксусного альдегида в 40 мл эфира и оставляют на ночь. На следующий день смесь кипятят 1—2 ч и при охлаждении льдом гидролизуют 8—10% раствором соляной кислоты. Отделяют органический слой, водный экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывают водой и сушат над сульфатом магния. Удаляют растворитель и перегоняют в вакууме. Получают 21,9 г (71,7%) III с т. кип. 108—109°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5091,  $d_4^{20}$  1,0113. Найдено %: С 73,49; Н 9,07.  $C_{11}H_{16}O_2$ . Вычислено %: С 73,30; Н 8,95. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1640 (C=C), 2230 (C≡C), 3340—3445 (ОН). Спектр ПМР (в  $CCl_4$ ), м. д.: 6,0 т.т (0,3H, C=CH, Б), 5,89 т (0,7H, C=CH, А), 4,57 к (1H, CHC≡C), 4,25 уш. с (1,6H, ОН;  $CH_2O$ , Б), 3,75 т (1,4H,  $CH_2O$ , А), 2,18 м (2H, 5- $CH_2$ , 3- $CH_2$ , А, Б), 1,42 д (3H,  $CH_3CH$ ), 1,25 с (4,2H, 2- $CH_3$ , А), 1,23 с (1,8H, 2- $CH_3$ , Б).

*1-(2,2-Диметилдигидропиранил-4)бутин-1-оны-3 (IV, А и Б).* К суспензии 47,6 г (0,22 моля) хлорохромата пиридиния [5] в 150 мл сухого хлористого метилена приливают при перемешивании раствор 20 г (0,11 моля) III в 30 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . При этом наблюдается небольшое повышение температуры и образование черного осадка. Смесь перемешивают 2—3 ч при комнатной температуре, затем разбавляют ее абс. эфиром, фильтруют, осадок несколько раз промывают эфиром. Из фильтрата отгоняют растворители и остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,1 г (36%) IV с т. кип.  $96-98^\circ/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,5079,  $d_4^{20}$  1,0308. Найдено %: С 74,25; Н 8,02.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 74,13; Н 5,92. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1690 (C=C), 1747 (C=O), 2215 (C≡C). Спектр ПМР (в  $\text{CCl}_4$ ), м. д.: 6,42 т. т (0,3Н, C=CH, Б), 6,28 т (0,7Н, C=CH, А), 4,22 м (0,6Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ , Б), 3,77 т (1,4Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ , А), 2,33 с (3Н,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2,20 м (2Н, 5- $\text{CH}_2$ , 3- $\text{CH}_2$ , А, Б), 1,26 с (4,2Н, 2- $\text{CH}_3$ , А), 1,23 с (1,8Н, 2- $\text{CH}_3$ , Б).

*1-(2,2-Диметилдигидропиранил-4)-1-(N,N-диэтиламино)бутен-1-он-3. (V, А).* Смесь 6,8 г (0,04 моля) IV и 5,8 г (0,08 моля) диэтиламина в 50 мл абс. спирта кипятят 1 ч, отгоняют спирт, остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,3 г (53%) V А с т. кип.  $133-135^\circ/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,5210,  $d_4^{20}$  1,0127. Найдено %: С 71,42; Н 9,89; N 5,73.  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ . Вычислено %: С 71,67; Н 10,02; N 5,57. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1660 (C=C), 1760 (C=O). Спектр ПМР (в  $\text{CCl}_4$ ), м. д.: 5,83, 5,25 м (1Н, C=CH), 4,90 д (1Н, C=CHCO), 3,85 м (2Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,20 к (4Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 1,97 м (2Н, 5- $\text{CH}_2$ ), 1,87 с (3Н,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1,18 м (12Н, 2- $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ).

*1-(2,2-Диметилдигидропиранил-4)бутандион-1,3 (VI).* К эфирному раствору 3,8 г (0,015 моля) аминокетона V добавляют при перемешивании насыщенный раствор 2 г (0,022 моля) щавелевой кислоты в системе этанол—эфир (1 : 10), содержащей несколько капель воды. Смесь перемешивают 12 ч, фильтруют, упаривают наполовину, 2 раза промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,1 г (71,4%) VI с т. кип.  $115-117^\circ/5$  мм (т. пл. медной соли  $197-198^\circ$ ),  $n_D^{20}$  1,4880,  $d_4^{20}$  1,0913. Найдено %: С 67,51; Н 8,37.  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 67,33; Н 8,22. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1655 (C=C), 1745 (C=O), 3410—3470 (ОН). ПМР спектр (в  $\text{CCl}_4$ ), м. д.: 15,80 с (0,8Н, НО енол.), 6,60, 5,90 м (1Н, C=CH), 5,60 с (0,8Н, C=CH енол.), 3,70 м (2,4Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{COCH}_2\text{CO}$ ), 2,18 м (2Н, 5- $\text{CH}_2$ ), 2,15 с (3Н,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1,30 с (6Н, 2- $\text{CH}_3$ ).

*1-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)бутандион-1,3 (VII).* Гидрируют 2 г (0,01 моля) β-дикетона VI в 50 мл абс. этанола в присутствии 0,1 г двуокиси платины до поглощения рассчитанного количества водорода. Получают 1,5 г (75%) VII с т. кип.  $99-100^\circ/3$  мм,  $n_D^{20}$  1,4860,  $d_4^{20}$  1,0697. Найдено %: С 66,36; Н 8,98.  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 66,64; Н 9,15. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1635 (C=C енол.), 1740 (C=O), 3410—3500 (ОН). Спектр ПМР (в  $\text{CCl}_4$ ), м. д.: 15,70 с (0,75Н, ОН енол.), 5,43 с (0,75Н, C=CH енол.), 3,60 м (2,5Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{COCH}_2\text{CO}$ ), 2,03 с (3Н,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1,60 м (4Н, 3- $\text{CH}_2$ , 5- $\text{CH}_2$ ), 1,14 с (6Н, 2- $\text{CH}_3$ ).

1-(2,2-ԴԻՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱԼԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼ-4)-ԲՈՒՏԱՆԴԻՈՆ-1,3-Ի  
ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ՇԱԶԻՆՅԱՆ Լ Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Առաջարկված է տեսրահիդրոպիրանային շարքի  $\beta$ -դիկետոնի 1-(2,2-դիմեթիլտեսրահիդրոպիրանիլ-4)-բուտանդիոն-1,3-ի ստացման եղանակ ել-նելով 2,2-դիմեթիլ-4-էթինիլտեսրահիդրոպիրան-4-ոլից:

A METHOD OF SYNTHESIS OF 1-(2,2-DIMETHYLTETRAHYDRO-  
PYRANYL-4)-BUTHANEDIONE-1,3

R. S. VARTANIAN, R. S. SHAGINIAN and S. A. VARTANIAN

A method for the preparation of 1-(2,2-dimethyltetrahydropyran-4)-buthanedione-1,3 from 2,2-dimethyl-4-ethynyltetrahydropyran-4-ol has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, ХГС, 3, 309 (1979).
2. P. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, ХГС, 4, 466 (1979).
3. P. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 33, 163 (1980).
4. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, Ф. В. Рябченко, Изв. АН СССР, ОХН, 960 (1956).
5. E. J. Corey, J. Willam Suggs, Tetrahedron Lett., 31, 2647 (1975).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 674—679 (1982 г.)

УДК 547.587.12+547.586.2

ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛОКИСЛОТ

XXXI. СИНТЕЗ N- $\beta$ -ГИДРОКСИЭТИЛ- и N- $\beta$ -ХЛОРЕТИЛАМИНОЭТИЛОВЫХ  
ЭФИРОВ АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ И АРИЛЦИКЛОПЕНТАН-  
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С. А. МИНАСЯН, В. М. НАЗАРЯН, Ф. Г. АРСЕНЯН,  
Г. М. ПАРОНИКЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 31 VII 1981

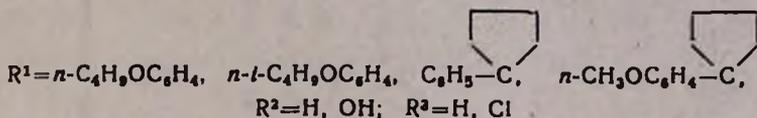
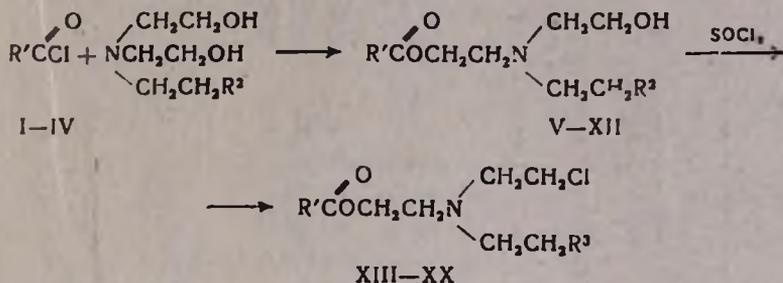
Синтезированы N- $\beta$ -гидроксиэтил- и N- $\beta$ -хлорэтиламиноэтиловые эфиры алкоксибензойных и арилциклопентанкарбонových кислот. Изучена противоопухолевая, мутагенная, противосудорожная и анальгетическая активность указанных соединений.

Табл. 2, библ. ссылок 4.

Аминоэфиры алкоксибензойных [1] и арилциклопентанкарбонových кислот [2] известны как вещества с высокой биологической активностью. Однако в литературе отсутствуют данные о подобных эфирах, содержащих N- $\beta$ -гидроксиэтильные или N- $\beta$ -хлорэтильные заместители у азота, влияние же последних на противоопухолевую активность в различных соединениях общеизвестно [3].

В настоящей работе описаны синтез и биологические свойства некоторых аминоэфиров *n*-бутокси- (I) и *n*-изобутокси- (II) бензойных кислот, а также фенилциклопентан- (III) и *n*-метоксифенилциклопентан- (IV) карбоновых кислот.

Конденсацией хлорангидридов вышеуказанных кислот I—IV с триэтаноломином и *N*-этилдиетаноломином, взятым в избыточном количестве [4], получены *N*-β-гидроксиэтиламиноэтиловые эфиры V—XII.



В основном гидроксиэтильные аналоги—вязкие высококипящие жидкости, которые при перегонке частично разлагаются, поэтому некоторые из них охарактеризованы в виде солей (табл. 1). Замещение гидроксильных групп на хлор осуществлено хлористым тиоцилом, при этом образовавшиеся аминоэфиры выделяются в виде гидрохлоридов (табл. 2).

Исследована противоопухолевая, мутагенная, обезболивающая и противосудорожная активность синтезированных соединений V—XX.

Исследования противоопухолевой активности показали, что соединения IX, XVII, XVIII и XIX подавляют рост саркомы 45 на 30—59%, а XX—на 60—70%. Эти соединения тормозят также рост саркомы 180 на 30—59%. Наиболее выраженное антибластическое действие на асцитную карциному Эрлиха оказывают соединения XIX и XX, которые увеличивают продолжительность жизни животных на 67—79%.

Результаты изучения мутагенной активности по треониновому и лизиновому локусам показали, что соединения XI, XVII, XVIII и XIX проявляют высокую активность. Наиболее активным среди них является XIX, индуцирующий мутации по треониновому и лизиновому локусам соответственно в 840 и 769 раз больше контроля (спонтанной мутации) и по активности превосходящий контрольный мутаген—азотистый иприт.

Исследование анальгетических свойств, проведенное Власенко, показало, что XIII и XIV проявляют слабую анальгетическую активность. Эти же соединения обладают заметным местноанестезирующим действием.

Изучение противосудорожных свойств синтезированных соединений, проведенное Мелконян, показало, что они выражены очень слабо или вовсе отсутствуют.

N-Этил, N,β-оксиэтил- и бис-N,β-оксиэтиламиноэтиловые эфиры V—XII

Таблица 1

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub>	Т. пл., °С
					С	Н	N	С	Н	N		
V	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H	64	155—159/0,2	65,68	8,61	4,68	65,99	8,79	4,53	0,48	84—86*
VI	<i>n</i> - <i>l</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H	60	126—128/0,1	65,76	8,50	4,23	65,99	8,79	4,53	0,42	84—86**
VII	 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C	H	66	140—142/0,1	71,14	8,80	4,46	70,78	8,91	4,59	0,58	94—96**
VIII	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C 	H	59	166—170/0,2	68,21	8,52	4,42	68,03	8,71	4,21	0,52	80—82*
IX	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OH	95	—	54,48	7,48	3,58	54,93	7,04	3,37	0,34	100—101**
X	<i>n</i> - <i>l</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OH	98	—	54,67	7,22	3,48	54,93	7,04	3,37	0,31	82—83**
XI	 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C	OH	94	—	58,22	7,41	3,28	58,36	7,11	3,41	0,46	78—80**
XII	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C 	OH	93	—	57,42	7,17	3,03	57,13	7,08	3,17	0,41	82—84*

\* Гидрохлорид, \*\* Оксалат.

Таблица 2

## Гидрохлориды N-этил,N-β-хлорэтил- и бис-N-β-хлорэтиламиноэтиловые эфиры XIII—XX

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %				Вычислено, %			
					С	Н	N	Cl	С	Н	N	Cl
XIII	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4$	H	70	93—95	56,38	7,79	3,65	19,84	56,04	7,47	3,84	19,46
XIV	$n\text{-}i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4$	H	70	106—108	56,10	7,20	3,88	19,30	56,04	7,47	3,84	19,46
XV	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$ 	H	69	130—132	59,70	7,84	4,11	19,47	59,99	7,55	3,88	19,69
XVI	$n\text{-CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{-C}$ 	H	69	103—105	59,01	7,91	3,89	17,75	58,76	7,52	3,60	17,74
XVII	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4$	Cl	65	95—97	51,35	6,90	3,78	26,24	51,20	6,57	3,51	26,67
XVIII	$n\text{-}i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4$	Cl	61	101—102	51,31	6,72	3,92	26,18	51,20	6,57	3,51	26,67
XIX	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$ 	Cl	71	93—95	54,36	6,08	3,27	26,62	54,76	6,38	3,55	26,94
XX	$n\text{-CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{-C}$ 	Cl	52	98—99	54,03	6,88	3,21	24,82	53,72	6,64	3,30	25,04

## Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрографе UR-10. Чистота полученных веществ проверялась ТСХ на «Silufol UV-254» в системе бензол—ацетон (3:2), а обнаружение пятен—с помощью ультрахемоскопа или параами йода.

*N-Этил-, N-β-оксиэтил- и бис-N-β-оксиэтиламиноэтиловые эфиры V—VII.* К 0,1 моля хлорангидрида соответствующей кислоты в 50 мл абс. бензола при комнатной температуре медленно добавляют 0,2 моля этилдидэтианоламина или триэтианоламина в 80 мл бензола, при этом температура реакционной смеси поднимается до 40—50°. После добавления амина смесь нагревают на водяной бане 5—7 ч, отфильтровывают образовавшийся гидрохлорид аминоспирта и несколько раз промывают бензолом. Из фильтрата отгоняют растворитель и в вакууме (1—2 мм) отгоняют непрореагировавшие хлорангидрид и аминоспирт. Оставшийся аминоэфир достаточно чист и его можно использовать в следующей стадии. Для очистки аминоэфиры перегоняют в вакууме или выделяют в виде солей, которые перекристаллизовывают из этилового спирта (табл. 1).

ИК спектры,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1750—1760 (C=O), 3450—3470 (OH).

*N-Этил-, N-β-хлорэтил- и бис-N-β-хлорэтиламиноэтиловые эфиры VIII—XX.* К раствору 0,1 моля N-этил-, N-β-оксиэтил- или бис-N-β-оксиэтиламиноэтилового эфира (V—VII) в 50 мл безводного хлороформа прибавляют 0,13 моля (или 0,26 моля) хлористого тионила в 50 мл хлороформа. Затем смесь кипятят на водяной бане 1—2 ч до прекращения выделения газов. После отгонки хлороформа избыток хлористого тионила удаляют на водяной бане в вакууме водоструйного насоса. Оставшуюся вязкую массу растворяют в ацетоне и осаждают абс. эфиром. Выпавшие кристаллы дважды перекристаллизовывают из этилового спирта (табл. 2).

## ՅԵՆՈՒԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXXI. ԱՎՈՐՍԻԲԵՆՁՈՅԱԿԱՆ ԵՎ ԱՐԻՆԻՎՈՊԵՏԱՆ ԿԱՐՐՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ  
N-β-ԶԻՂՐՕՔՍԻԷԹԻԼ- ԵՎ N-β-ՔԼՈՐԷԹԻԼԱՄԻՆՈՒԷԹԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Ա. ՄԻՆԱՅԱՆ, Վ. Մ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ, Յ. Գ. ԱՐՍԵՆՅԱՆ,  
Գ. Մ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ Ե Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ավորսիբենզոլայկան և արիցիկլոպենտան կարբոնաթթուների ջլորանհիդրիդների փոխազդեցությունից տրիէթանոլամինի և N-էթիլդիէթանոլամինի հետ ստացվել են N-β-հիդրօքսիէթիլամինաէթիլ էսթերներ, որոնք տիոնիլ ջլորիդի միջոցով վեր են ածվել N-β-ջլորէթիլամինաէթիլ էսթերներին:

Ուսումնասիրվել են այդ միացությունների հակառուտացային, մուտազեն, անալգետիկ և հակացնցումային հատկությունները:

## DERIVATIVES OF PHENOLIC ACIDS

### XXXI. SYNTHESIS OF N- $\beta$ -HYDROXYETHYL AND N- $\beta$ -CHLOROETHYL-AMINOETHYL ESTERS OF ALKOXYBENZOIC AND ARYLCYCLOPENTANE CARBOXYLIC ACIDS

S. A. MINASSJAN, V. M. NAZARIAN, F. G. ARSENIAN, G. M. PARONIKIAN  
and E. A. MARKARIAN

The title compounds have been obtained by the interaction of alkoxybenzoic and arylcyclopentane carboxylic acid chlorides with triethanolamine and N-ethyl-diethanolamine and then with thionyl chloride. Further, their antitumour, mutagenic, analgesic and anticonvulsive properties have been investigated.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Миджоян, Ганглерон и опыт его клинического применения, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1959.
2. М. Д. Машковский, Лекарственные средства, Изд. «Медицина», М., 1967, т. I, стр. 214.
3. М. Д. Машковский, Лекарственные средства, Изд. «Медицина», М., т. 2, 1967, стр. 236.
4. Э. А. Маркарян, Е. А. Аракелян, Г. Х. Хоренян, Арм. хим. ж., 25, 598 (1972).

*Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 679—684 (1982 г.)*

УДК 547.841+547.335,2+541.69

## ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

### XIV. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ О-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БЕНЗОДИОКСАН-2-АЦЕТОКСИМА

С. О. ВАРТАНЯН, А. С. АВАКЯН, А. А. КАЛТРИКЯН,  
Э. М. АРЗАНУНЦ и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 31 VII 1981

На основе 1,4-бензодиоксан-2-ацетоксима синтезирована ряд аминоалкиловых и 2'-окси-3'-аминопропиловых эфиров. Изучены адрено- и симпатолитические свойства их оксалатов, а также действие на ЦНС.

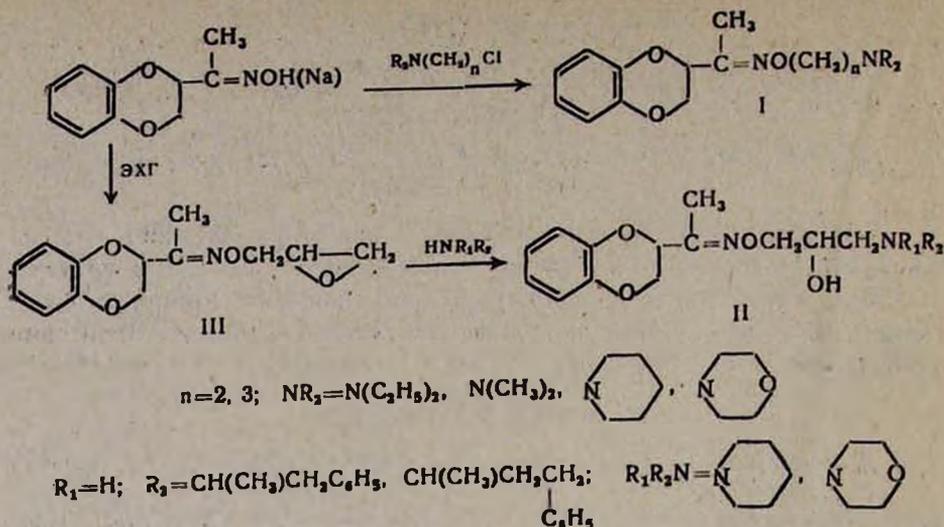
Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Описанные в литературе [1, 2] аминоалкиловые эфиры разнообразных оксимов проявили высокую биологическую активность, воздействуя как на ЦНС, так и на адренорецепторы.

Известны также подобные соединения [3, 4], действующие на адренореактивные системы, содержащие у атома кислорода вместо аминоалкильной группы аминспиртовый фрагмент.

С учетом также высокой адренергофильности 1,4-бензодиоксановой гетероциклической системы нами синтезированы аминоалкиловые и 2'-окси-3'-аминоалкиловые эфиры 1,4-бензодиоксан-2-ацетоксима.

Синтез осуществлен по схеме



Выбор радикалов у атома азота обоснован ранними работами в области синтеза биологически активных соединений [5].

На основе натриевого производного 1,4-бензодioxан-2-ацетокси-ма получены аминоалкиловые эфиры I взаимодействием со свежеперегнанными аминоалкилхлоридами. С другой стороны, действием эпихлоргидрина получен эпоксипропиловый эфир III, взаимодействием которого с различными замещенными аминами в среде толуола и изо-пропилового спирта в присутствии каталитических количеств воды син-тезированы аминоспирты II.

Кроме того, нами была предпринята попытка синтезировать ряд со-единений с СНННО группой. Однако восстановление II с помощью алюминогидрида лития и боргидрида натрия приводило во всех случаях к разрыву N-O связи и образованию (1,4-бензодioxан-2-ил)-1-этила-мина.

Чистота и строение синтезированных соединений подтверждены с помощью ИК, ПМР, масс-спектрологии, а также данными элемент-ного анализа и тонкослойной хроматографии.

В ИК спектрах I обнаружены полосы поглощения, характерные для C=N связи при  $1680 \text{ см}^{-1}$  и ароматических C=C связей при  $1500$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ . В ПМР спектрах соединений I характерными являются сле-дующие сигналы,  $\delta, \text{ м. д.}$ : 6,78 с (4H, аром.), 3,8—4,3 м (5H, диокс. кольцо и  $OSCH_2$ ), 1,9 с (3H,  $CH_3C=$ ). В масс-спектрах имеются пики молеку-лярных ионов.

В ИК спектрах II, кроме приведенных  $1680, 1500, 1600 \text{ см}^{-1}$ , об-наружена полоса поглощения гидроксильной группы в области  $3200—3400 \text{ см}^{-1}$ .

В ПМР спектре соединений II имеются сигналы протонов фрагмен-та  $OSCH_2CHON$  ( $\delta=4,12—4,50 \text{ м. д.}$ ) и  $CH_2NHCH$  ( $\delta=2,7—2,95 \text{ м. д.}$ ), что в сочетании с данными масс-спектрологии однозначно доказывает раскрытие эпоксидного кольца с образованием вторичного спирта. Для соединений с первичноспиртовой группой характерно наличие в масс-

спектрах ионов с  $m/e$ , равными (M-31), что соответствует отрыву  $\text{CH}_2\text{OH}$  группы. В масс-спектрах полученных аминоспиртов II такие пики отсутствуют. В масс-спектре II ( $R_1=\text{H}$ ,  $R_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), например, обнаружены пики с  $m/e$ , равными 293 ( $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ), 91 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ), 148 [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_2$ ], 135 [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}$ ] и др.

Изучение психотропного действия оксалатов I показало, что соединения вызывают повышение тактильной чувствительности, не влияя существенно на двигательную активность и поведение животных. Кроме того, указанные соединения проявляют кратковременное гипотермическое действие и несколько усиливают симптомы депрессивного действия резерпина. Было изучено также действие соединений I и II на  $\alpha$ -адренорецепторы и на проведение возбуждения через постганглионарные симпатические нервы. Установлено, что выраженным, но не длительным блокирующим действием обладают лишь соединения I ( $n=3$ ,  $\text{NR}_2=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) и II ( $R_1=\text{H}$ ,  $R_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ). Остальные соединения проявляют умеренное или слабое действие.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на MX-1303 с прямым вводом образца, ПМР спектры—на «Varian» в  $\text{CCl}_4$  при 60 МГц. ТСХ проведена на силуфоловых пластинках марки UV-240, проявитель—пары йода.

Аминоалкиловые эфиры 1,4-бензодиоксан-2-ацетоксима (I). К 3,86 г (0,02 моля) I в абс. толуоле при нагревании прибавляют маленькими порциями 0,46 г (0,02 г-ат натрия, кипятят 5 ч и прибавляют по каплям 0,02 моля соответствующего свежеперегнанного диалкиламиноалкилхлорида [6]. Кипятят 5—6 ч. По охлаждении отфильтровывают образовавшийся осадок хлорида натрия, промывают фильтрат водой, сушат над серноокислым натрем. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

Аминоалкиловые эфиры 1,4-бензодиоксан-2-ацетоксима

NR <sub>2</sub>	n	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>1</sub>	Т. пл. оксалата, °C
				C	H	N	C	H	N		
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	43	180—181/0,8	63,79	7,39	11,05	63,62	7,24	10,59	0,60 <sup>a</sup>	115—116
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	34	191/1	64,89	8,00	10,35	64,73	7,96	10,06	0,57 <sup>a</sup>	60—61
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2	48	210/2	65,91	8,25	9,50	65,64	8,27	9,56	0,59 <sup>b</sup>	82—83
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	3	54	190/1,5	66,46	8,32	9,31	66,60	8,55	9,14	0,46 <sup>b</sup>	100—101 <sup>a</sup>
	2	71	225/1,5	66,80	7,70	9,47	67,07	7,94	9,19	0,61 <sup>b</sup>	148—149
	2	41	197/1	62,45	7,31	9,02	62,70	7,01	9,13	0,49 <sup>b</sup>	140—141 <sup>a</sup>

Подвижная фаза бутанол—уксусная кислота—вода в соотношении: а) 5:3:5, б) 5:3:13; в) т. пл. гидрохлорида.

Таблица 2

## 2'-Окси-3'-аминопропиловые эфиры 1,4-бензодиксан-2-ацетоксима

NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Элементный анализ						R <sub>f</sub>	Т. пл. оксалата, °C
			найдено, %			вычислено, %				
			С	Н	N	С	Н	N		
NHCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	40	220	68,70	7,38	7,49	68,74	7,34	7,44	0,41; 0,50 <sup>a</sup>	156—157
NHCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	53	225	69,60	7,40	6,89	69,32	7,58	7,02	0,45; 0,58 <sup>a</sup>	212—213
	51	256	61,04	7,35	8,54	60,70	7,19	8,32	0,54 <sup>b</sup>	150—151
	68	243	67,68	8,51	8,76	67,41	8,32	8,89	0,52 <sup>b</sup>	92—93 <sup>г</sup>

Подвижная фаза бутанол—уксусная кислота—вода в соотношении: а) 10:1:3, б) 5:4:4, в) 5:3:3; г) т. пл. гидрохлорида.

*2',3'-Эпокси-1'-пропиловый эфир 1,4-бензодиоксан-2-ацетоксима (III).*  
 К 9,65 г (0,05 моля) I в 100 мл абс. толуола при перемешивании и нагревании маленькими порциями прибавляют 1,15 г (0,05 г-ат) натрия. Кипятят 5 ч до полного растворения натрия. Затем прибавляют по каплям 4,63 г (0,05 моля) эпихлоргидрина в 20 мл абс. толуола. Кипятят 8 ч. Отфильтровывают осадок хлорида натрия, фильтрат промывают водой, сушат над серноокислым натрием. Отгоняют растворитель, остаток кристаллизуют из абс. эфира. Выход 8,16 г (65,5%), т. пл. 98° (петролейный эфир—абс. эфир, 5:1). Найдено %: С 62,68; Н 6,28; N 5,39.  $C_{13}H_{15}NO_4$ . Вычислено %: С 62,69; Н 6,06; N 5,62. ТСХ, бензол—ацетон, 5:3. R<sub>f</sub> 0,81. [M] 249 (масс-спектрально). ИКС,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1680 (C=N), 1500, 1600 (аром.), 1250 (эпоксид.).

*2'-Окси-3'-аминопропиловые эфиры 1,4-бензодиоксан-2-ацетоксима*  
 II. 2,5 г (0,1 моля) III и 0,2 моля соответствующего амина нагревают в смеси толуол-изопропиловый спирт (5:1) в присутствии каталитических количеств воды в течение 12—14 ч при 100—110°. Отгоняют растворитель, к остатку прибавляют абс. эфир, отфильтровывают непрореагировавший III. Из фильтрата отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Смешиванием эфирных растворов оснований и щавелевой кислоты при 10—15° получают оксалаты II (табл. 2).

### ԲԵՆԶՈՂԻՌՔՍԱՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XIV 1,4-ԲԵՆԶՈՂԻՌՔՍԱՆ-2-ԱՅՆՏՕՔՍԻՄԻ ՄԻ ՔԱՆԻ Օ-ՑԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՄԻՆԱԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵՂԸ ԵՎ ՅԱՐՄԱԿՈՂՈՒԿԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Ն. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՎԱԳՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ,  
 Հ. Ա. ԿԱՅՐԻՔՅԱՆ Ե Է. Մ. ԱՐՁԱՆՈՒՆՑ

Կենսաբանական հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով 1,4-բենզոդիօքսան-2-ացետօքսիմի հիման վրա սինթեզված են մի շարք ամինաակիլ-և 2'-օքսի-3'-ամինապրոպիլ եթերներ: Հետազոտված են նրանց ադրենո-և սիմպատոլիթիկ հատկությունները, նաև ազդեցությունը կենտրոնական նյարդային համակարգի վրա:

### BENZODIOXANE DERIVATIVES

XIV. SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL PROPERTIES OF A NUMBER OF O-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF 1,4-BENZODIOXANE-2-ACETOXIME

S. O. VARTANIAN, A. S. AVAKIAN, A. A. KALTRIKIAN, E. M. ARZANUNTS  
 and E. A. MARKARIAN

A number of aminoalkyl and 2'-hydroxy-3'-aminoalkylethers of 1,4-benzodioxane-2-acetoxime have been synthesized. The adrenolytic and sympatholytic properties of these compounds, as well as their action on the central nervous system have been investigated.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. М. Мещерякова, Т. С. Цикалова, Э. К. Орлова, Ю. В. Буров, Н. П. Сперанский, В. А. Загоревский, Хим. фарм. ж., 3, 37 (1976).
2. Y. Van Dijk, Y. E. Davits, Patent USA № 3937841, 1976.

3. A. Martani, M. Magla, G. Orzalesi, Farmaco Ed. Sci., 30, 370 (1975).
4. Л. М. Мецгерякова, Э. К. Орлова, Э. П. Сенова, О. А. Мочалова, Н. П. Сперанский, Ю. В. Бузов, В. А. Загоревский, Хим. фарм. ж., 4, 50 (1978).
5. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Арм. хим. ж., 22, 812 (1969).
6. F. Caral, M. Caseagares, Sci., 5, 1056 (1944).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 684—687 (1982 г.)

УДК 547.491.8.07.(088.8)

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ *симм*-ТРИАЗИНИЛМОЧЕВИН

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

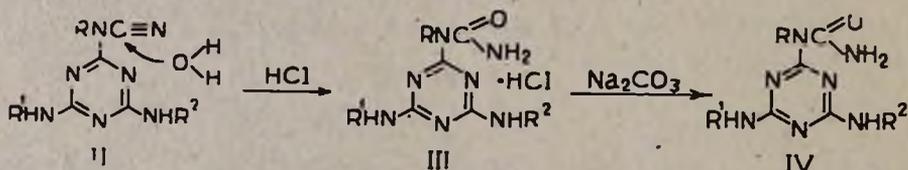
Поступило 8 XII 1980

Изучены кислотный гидролиз и алкоголиз цианамино-*симм*-триазинов и на этой основе разработан способ получения *симм*-триазинилмочевин.

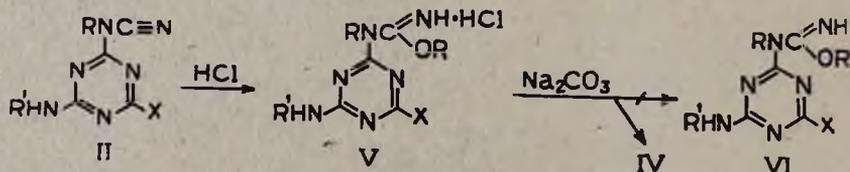
Табл. 2, библи. ссылок 11.

В ряду производных мочевины *симм*-триазинового ряда найдены бактерициды, фунгициды, противоопухолевые средства, а также перспективные гербициды [1—7]. Описано также получение карбамидомеламина путем гидролиза соответствующего цианпроизводного [8]. В настоящей статье приведены данные по изучению кислотного гидролиза ранее описанных цианамино-*симм*-триазинов [9—10] и разработаны на этой основе способы синтеза *симм*-триазинилмочевин.

Показано, что 2-*N*-цианамино-4,6-бис-алкиламино-*симм*-триазины (I) растворяются в концентрированной соляной кислоте, не подвергаясь при этом каким-либо изменениям. В противоположность этому 2-*N*-алкил-*N*-цианаминопроизводные (II) в аналогичных условиях превращаются в гидрохлориды производных мочевины III, переходящие под действием соды в основания IV.



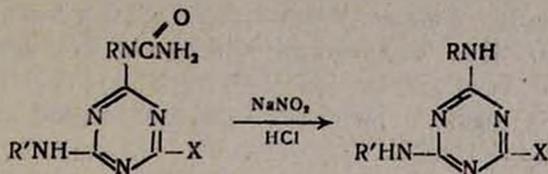
Соединения II подвергаются также алкоголизу в условиях реакции Гимлера. Однако образующиеся при этом гидрохлориды *O*-алкилмочевины V под действием соды превращаются в соединения IV вместо ожидаемых свободных иминоэфиров VI.



Следует указать, что нам удалось осуществить переход от I к незамещенным *симм*-триазинилмочевинам путем насыщения их эфирных

суспензий хлористым водородом и последующими обработкой спиртом и водой и нейтрализацией.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК спектроскопии и переводением в известные алкиламинопроизводные.



### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в вазелиновом масле.

*Гидрохлориды N-4,6-бис-алкиламино-симм-триазинил-2-N-метилмочевин (III).* Через раствор 2,5 г (0,01 моля) 2-N-метил-N-цианамин-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина в 15 мл метилового спирта пропускают 2 г сухого хлористого водорода. Смесь оставляют на ночь, затем прибавляют 10 мл воды, оставляют 3 ч при комнатной температуре и отфильтровывают. Получают 2,5 г (76,3%) гидрохлорида N-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазинил-2-N-метилмочевин с т. пл. 160—161°. ИК

спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640 ( $\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{N}}$ ), 1540, 1570 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{сопр.}}$ ).

Гидрохлориды остальных триазинмочевин получены аналогично (табл. 1).

Таблица 1

Гидрохлориды триазинилмочевин IV

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %	Т. пл., °С	Cl, %		N, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	HNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54	226—227	13,20	13,95	38,00	37,47
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	HNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84	168—169	12,60	13,25	35,71	35,57
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	HNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62	172—173	12,30	12,26	32,83	33,85
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	HNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55	158—160	12,21	11,69	30,23	31,26
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	66	200—201	12,90	13,25	35,30	35,57
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	76	155—156	11,90	12,26	32,48	33,84
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	58	160—161	10,89	11,69	30,76	31,26
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	56	172—174	11,20	11,14	29,06	30,23
H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	56	197—199	13,21	12,26	34,08	33,84
CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	76	160—161	10,91	11,69	31,45	31,26
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	62	165—167	11,82	11,14	29,04	30,23
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	59	164—165	10,59	10,68	28,02	28,68

*N-4,6-бис-Изопропиламино-симм-триазинил-2-N-метилмочевин (IV).*

а) 3,0 г (0,01 моля) гидрохлорида N-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазинил-2-N-метилмочевин растворяют в 10 мл воды и нейтрализуют

углекислым натрием. Кристаллический продукт отфильтровывают и промывают водой. Получают 2,0 г (75,4%) IV с т. пл. 158—159°.

б) *N*-4,6-бис-Изопропиламино-симм-триазирил-2-*N*-метилмочевина (IV). К 1,25 г (0,005 моля) 2-*N*-метил-*N*-цианамино-4-6-бис-изопропиламино-симм-триазина прибавляют 4 мл конц. соляной кислоты и оставляют на ночь. Затем прибавляют 7—10 мл воды и нейтрализуют углекислым натрием. Кристаллический продукт отфильтровывают, получают 1,1 г (86,6%) IV с т. пл. 158—59°.

Остальные представители получаются аналогично табл. 2.

Таблица 2

Триазирилмочевины V

R	R'	X	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	S	N	S
H	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	HNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55	236—237	43,22		43,55	
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	HNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73	150—152	40,96		41,42	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	HNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64	125—126	39,11		38,73	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	HNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66	152—153	36,88		36,70	
H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	HNC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	64	113—114	36,55		36,98	
H	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	61	208—210	41,09		41,42	
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	68	105—107	38,74		38,73	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63	111—113	36,05		36,70	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	66	137—138	35,11		34,87	
H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60	106—108	34,86		35,12	
H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	67	220—221	40,00		39,73	
CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	75	158—159	36,45		36,70	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	64	155—156	34,29		34,87	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	40	143—144	34,00		33,22	
H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>изо</i> -HNC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	56	153—154	33,00		33,34	
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	70	<270	37,73		37,16	
CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	63	132—133	35,36		35,00	
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	66	211—213	34,36	13,57	34,71	13,22
CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	90	154—156	32,56	12,81	32,81	12,50
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	90	>270	34,91		34,71	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	79	119—120	32,60		33,07	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	83	124—126	32,43	12,74	32,81	12,50
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	93	123—125	31,39	11,59	31,11	11,85

*N*-4-Метилтио-6-изопропиламино-симм-триазирил-2-*N*-метилмочевина. Через суспензию 2,4 г (0,01 моля) 2-*N*-метил-*N*-цианамино-4-метилтио-6-изопропиламино-симм-триазина в 8 мл метилового спирта при охлаждении при 0—5° пропускают 1,5 г (0,04 моля) сухого хлористого водорода и оставляют на ночь в холодильнике. На следующий день прибавляют 15 мл холодной воды, оставляют на 3 ч при комнатной температуре и осадок фильтруют. Получают 2,3 г (90%) *N*-4-метилтио-6-изопропиламино-симм-триазирил-2-*N*-метилмочевины с т. пл. 154—56° (октан)

(табл. 2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640 ( $\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{N} \end{array}$ ), 1540, 1570, 1600

(C=C сопряж.).

*2,4,6-трис-Этиламино-симм-триазин*. К суспензии *4,6-бис-этиламино-симм-триазинил-2-N-этилмочевины* и 0,6 г  $\text{NaNO}_2$  в 1—1,5 мл воды при охлаждении льдом прибавляют 8 мл конц. соляной кислоты, перемешивают 1 ч, затем 2 ч при комнатной температуре, прибавляют воду и нейтрализуют углекислым натрием при охлаждении и отфильтровывают. Фильтр хорошо промывают водой. Получают (45%) 0,4 г *трис-этиламино-симм-триазина* с т. пл. 71—73° (II). Найдено %: N 38,50.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: N 38,33.

### սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆԻԼ ՄԻՉԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Լ. Ա. ԿԽԱՇԱՏՐԻԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՑՈՒՄԻԱՆ

Ուսումնասիրվել են ցիանամինո-սիմ-տրիազինների թթվային հիդրոլիզը և ալկոհոլիզը, որոնց հիման վրա մշակվել է սիմ-տրիազինի միզանյութների ստացման եղանակը:

### METHODS OF PREPARATION OF *s*-TRIAZINYLUREAS

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

Acidic hydrolysis and alcoholysis of cyanamino-*s*-triazines have been investigated and methods of preparing *s*-triazinylureas have been worked out on their basis.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Matolesy, G. Ubrlcsy, Acta Agron. Acad. Sci. Hung, 11, 173 (1961); C. A. 56, 10621 (1962).
2. Бельг. пат. 617033, С. А., 58, 11383 (1963); 613648, С. А., 58, 3448 (1963).
3. Англ. пат. 955911 РЖ хим., 1Н40211 (1966).
4. Пат. ФРГ 1182667; С. А., 62, 7781 (1965).
5. Голл. пат. 301098, С. А., 62, 3335 (1965).
6. Пат. ФРГ 1193725; С. А., 63, 3557 (1965).
7. Пат. Японии 28101 (65); С. А., 64, 11232 (1966).  
Пат. Японии 9155 (67); С. А. 68, 39654 (1968).
8. H. Bletting, M. Raduechel, G. Wenzel, H. Beyer, J. Prakt. chem., 28 (5—6), 325 (1965).
9. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 492 (1979).
10. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 569 (1979).
11. D. W. Kaiser, J. T. Thurston, J. Am. Chem. Soc., 73, 2984 (1951).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.732.Л : 546.97—546.92

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ  
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МУРАВЬИНОЙ  
КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМОГО  
КОМПЛЕКСА РОДИЯ

В. П. КУКОЛЕВ, Н. А. БАЛЮШИНА и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 29 XII 1981

В недавно опубликованной работе сообщалось, что муравьиная кислота и ее соли в присутствии водорастворимых фосфиновых комплексов переходных металлов способны восстанавливать различные непредельные соединения в водной среде [1]. Наиболее активным катализатором в этих реакциях оказался водорастворимый сульфированный комплекс родия.

Учитывая теоретический и практический интерес указанной реакции, мы исследовали возможность ее применения для восстановления органических соединений с функциональными группами. В качестве субстратов были использованы непредельные спирты, альдегиды и другие кислородсодержащие соединения. Восстановление проводили используя чистую муравьиную кислоту, формиат натрия, а также их смесь.

В качестве катализатора использовали водорастворимый комплекс родия, содержащий сульфированный фосфиновый лиганд состава  $(\text{фрт})_3\text{RhCl}$ . Комплекс получен по описанной в литературе методике [1]. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Полученные результаты показывают, что водорастворимый комплекс родия катализирует восстановление органических соединений, представленных в таблице. Откуда следует, что при использовании в качестве восстановителя чистой муравьиной кислоты восстановлению подвергается исключительно ненасыщенная углерод-углеродная связь. Степень восстановления в этом случае невелика (табл.)

Использование в качестве восстановительного агента смеси муравьиной кислоты и формиата натрия приводит к восстановлению как ненасыщенной углерод-углеродной связи, так и карбонильной группы с более высокой степенью восстановления по сравнению с чистой муравьиной кислотой.

Интересно отметить, что при наличии в молекуле субстрата одновременно ненасыщенной углерод-углеродной связи и карбонильной группы восстановлению подвергается только первая. Это, по-видимому, можно объяснить более быстрым восстановлением непредельной  $\text{C}=\text{C}$  связи с последующей дезактивацией катализатора. Использование формиата натрия в качестве восстановителя приводит к аналогичному ре-

зультату, как и в случае смеси, однако с меньшей степенью восстановления.

Таблица

Восстановление органических соединений в воде в присутствии  $(\text{dpm})_2\text{RhCl}$ .  
Время реакции 1,5 ч

Субстрат	Т. реакции; °С	Продукт восстановления	Гидрирующая система		
			HCOOH	HCOOH + HCOONa	HCOONa
выход продукта, %					
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	100	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2	100	69
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	80	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1	66	62
$\text{CH}_2\text{OHCH}=\text{CH}^*$	100	—	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	100	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	95	98	95
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	100	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	52	100	41
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	80	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	30	61	47
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	100	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	—	10	—
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	100	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	64	64	31
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	80	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	25	7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CCH}_2$    O	100	—	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$    O	100	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCCH}_2$    O	7	59	6
$\text{CH}_2=\text{CHOOC}_4\text{H}_9$	100	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9$	—	80	15
$\text{CH}_3$   $\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$   $\text{CH}_3$	100	$\text{CH}_3$   $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   $\text{CH}_3$	—	15	7

\* Имеет место полимеризация.

Полученные результаты открывают определенные возможности для селективного восстановления непредельных кислородсодержащих соединений. В зависимости от природы восстанавливаемого субстрата и используемого восстановительного агента процесс можно проводить более или менее селективно.

### Экспериментальная часть

а) В стеклянную дегазированную ампулу помещают 0,05 г катализатора, муравьиную кислоту (формиат натрия) и восстанавливаемый субстрат в соотношении 1 моль кат.: 100 молей  $(\text{HCOONa})$ :20 молей субстрата в 1—2 мл дистиллированной воды.

б) В дегазированную ампулу помещают 0,05 г катализатора, муравьиную кислоту, формиат натрия и субстрат в соотношении 1 моль кат.: 50 молей HCOOH : 50 молей HCOONa : 20 молей субстрата в 1—2 мл дистиллированной воды. Запаянную ампулу нагревают 1,5 ч, после чего охлаждают, вскрывают, вводят соответствующий внутренний стандарт и анализируют хроматографически. Хроматографический анализ продукта восстановления акролеина, винилацетата, масляного

альдегида и аллилового спирта проводили на колонке длиной 1 м×3 мм, содержащей 20 % β.β'-оксидипропионитрила на хромосорбе W с использованием детектора ионизации в пламени. Анализ продуктов восстановления кротонового альдегида, метилэтилкетона и бензальдегида проводили на колонке длиной 1 м×3 мм, содержащей 8% ПЭГ 20 М на хромосорбе W, с использованием детектора ионизации в пламени.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Borowski, D. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nouveau Journal Le chimie*, 2, 137 (1977).

*Армянский химический журнал*, т. 35, № 10, стр. 690—691 (1982 г.)

#### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.211

### СИНТЕЗ ДИФЕНИЛ-2,3-БУТАДИЕНИЛФОСФИНА С ПОМОЩЬЮ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

В 1960 г. Петровым и Корнер было изучено взаимодействие винилацетиленовых углеводородов с диалкилфосфидами лития [1]. Авторы установили, что в случае винилметил- и винилэтилацетиленов имеет место 1,4-присоединение с образованием алленовых фосфонатов с выходом ~ 35%. С незамещенным же винилацетиленом авторам не удалось выделить индивидуальных продуктов.

В продолжение исследований по алкилированию вторичных фосфинов [2] и диалкилфосфитов [3] в условиях межфазного катализа нами найдено, что дифенилфосфин гладко реагирует с винилацетиленом при 10—15° в водно-щелочной среде в присутствии каталитических количеств катамина АБ с образованием дифенил-2,3-бутадиенилфосфина с выходом ~ 61%.



К смеси 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 мл тетрагидрофурана, 2,5 г (0,0062 моля) катамина АБ в виде 50% водного раствора и 2,8 г (0,05 моля) технического едкого кали в виде 50% водного раствора при 10—15° и перемешивании в течение 30 мин добавлено 2,2 г (0,04 моля) винилацетилена в 5 мл тетрагидрофурана. Перемешивание продолжалось в течение часа. Реакционная смесь промыта водой, органический слой отделен и после сушки над MgSO<sub>4</sub> и отгонки растворителя перегнан в вакууме. Получено 4,61 г (60,7%) дифенил-2,3-бутадиенилфосфина с т. кип. 153—155°/2 мм. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1595 (бензольное кольцо) и 1960 (аллен). Масс-спектр, M<sup>+</sup> 238. Индивидуальность вещества установлена с помощью ГЖХ. По данным ПМР, в веществе отсутствует метильная группа.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Петров, В. А. Корнер, ДАН СССР, 132, 1095 (1960).
2. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 334 (1981).
3. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, А. М. Торгомян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 889 (1981).

Р. А. ХАЧАТРЯН,  
С. В. САЯДЯН,  
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VIII 1982