

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Ի Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ե Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսահանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կարյան, Հ. Ա. Մանուկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Բ. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ֆ. Վ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալ-
բանյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. ծախքագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Маткншян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),
Ф. В. Мирзоян, А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12+541.128.13+546.215

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПАДА ПАРОВ H_2O_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА

Л. А. ВАРТИКЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

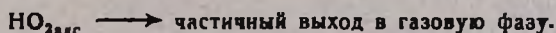
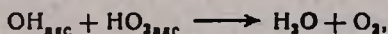
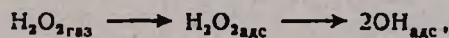
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 III 1985

Изучено разложение паров H_2O_2 на поверхности графита в проточных условиях проведения процесса при $T=473\div 723\text{K}$, $P_{\text{H}_2\text{O}_2}=0,067$ и $0,133$ $\kappa\text{Па}$. Обнаружено, что наряду с продуктами распада H_2O_2 —водой и кислородом—в газовую фазу переходят кислородсодержащие соединения углерода (CO_2 , CO , CH_3OH и т. д.). Установлено, что распад не сопровождается выбросом гидроперекисных радикалов в объем газа.

Табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Факт обнаружения гидроперекисных радикалов в газовой фазе, образующихся при распаде паров H_2O_2 на ряде поверхностей [1], послужил причиной для проведения работ [2—4], в которых детально были изучены закономерности гетерогенного разложения паров H_2O_2 . На основании полученных данных был предложен механизм распада перекиси водорода [5]:



Образование H_2O_2 как одного из промежуточных продуктов в ряде газофазных окислительных процессов и существование взаимосвязи между развивающейся в объеме реакцией и процессами, протекающими на поверхности реактора, делает актуальным вопрос выяснения влияния отдельных актов, идущих с участием частиц $\text{OH}_{\text{адс}}$, $\text{OH}_{2\text{адс}}$ и $\text{HO}_{2\text{газ}}$, на общий процесс.

Решение такой задачи требует дальнейшего углубления знаний о роли самой поверхности и, следовательно, необходимости изучения распада паров H_2O_2 на самых различных веществах.

В данной работе в качестве материала, на поверхности которого изучалось разложение паров перекиси водорода, был выбран графит.

Опыты проводились на струевой установке, описанной в работе [4]. В качестве газа-носителя паров высококонцентрированной H_2O_2 (~100%) марки «ос. ч.» в зависимости от цели опыта в различных экспериментах брались поочередно N_2 , CH_4 , H_2 и их смеси. Реактором служила трубка из молибденового стекла ($l=1$ см, $d=0,7$ см), внутри ко-

торой располагался графит, выточенный в виде цилиндра ($l=1$ см, $d=0,5$ см). Температура в опытах менялась от 473 до 723К. Процесс распада изучался как при низком (0,4 кПа), так и при атмосферном давлении. Время пребывания реагирующей смеси (τ) в зоне реактора в первом случае варьировалось в пределах от 10^{-4} до 10^{-3} с, а во втором составляло около 10^{-1} с. Давление паров H_2O_2 в обоих случаях поддерживалось постоянным и не превышало 0,133 кПа.

Хроматографический анализ показал, что распад H_2O_2 (газ-носитель N_2) сопровождается образованием CO_2 (до 15% от израсходованной H_2O_2). Помимо CO_2 , в газовой фазе была обнаружена в меньших количествах CO . Но самым интересным и неожиданным, на наш взгляд, явился впервые наблюдаемый в этих условиях факт образования метилового спирта, следов этанола, формальдегида и других веществ.

В ходе опытов регулярно производился анализ только основных продуктов реакции CO_2 и CH_3OH .

В исследуемой области времен контакта (τ) увеличение температуры реактора и содержания H_2O_2 в смеси приводило к возрастанию скоростей образования CO_2 и CH_3OH . В таблице приведены некоторые данные, касающиеся кинетики расходования H_2O_2 и образования CO_2 , полученные для двух значений давления паров H_2O_2 —0,067 и 0,133 кПа (общее давление равно 0,4 кПа, газ-носитель N_2). Возрастание τ в одном случае (573К) приводит к увеличению выхода CO_2 , а в другом (523 и 473К) наблюдается обратная картина. Что касается метанола, то независимо от температуры реактора рост τ способствует возрастанию скорости его образования. Отметим, что выход метанола при этом не превышает 0,1% от количества распавшейся H_2O_2 .

Таблица

Температура реактора, К	$\tau \cdot 10^3$, с	К-во распавшейся H_2O_2 , %		К-во образовавшейся CO_2 , % от распавшейся H_2O_2	
		$P_{H_2O_2} = 0,067$ кПа	$P_{H_2O_2} = 0,133$ кПа	$P_{H_2O_2} = 0,067$ кПа	$P_{H_2O_2} = 0,133$ кПа
573	0,1	86	89	8	9
	0,2	90	94	10	10
	0,85	93	98	15	14
523	0,1	80	85	10	9
	0,23	87	88	7	11
	0,9	89	96	4	5
	0,12	65	77	8	12
473	0,3	79	87	2	7
	1,0	87	92	2	4

При изучении влияния добавок некоторых соединений на процесс распада H_2O_2 на поверхности графита оказалось, что они, заметно не влияя на глубину распада, сильно сказываются на составе продуктов реакции. Так, выяснилось, что присутствие CH_4 во всех случаях благоприятствует увеличению количества метанола, не изменяя при этом су-

щественно количества образующего CO_2 . Для наглядности укажем, что если выход метанола по отношению к израсходованной перекиси не превышал 0,1%, когда газом-носителем являлся азот, то в случае метана он достигал 1% при общем давлении 0,4 кПа и 3—4%, когда опыты велись при атмосферном давлении. Наличие кислорода практически не меняло картины, в присутствии же H_2 наблюдалось увеличение выхода CH_3OH и уменьшение CO_2 . В лучшем случае выход CH_3OH удалось повысить заменой N_2 на H_2 приблизительно в 2 раза.

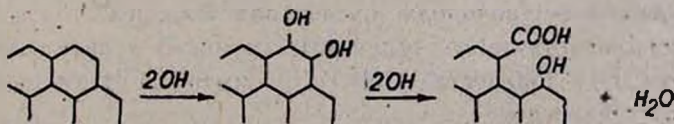
Подобная картина распада H_2O_2 наблюдалась и на других модификациях углерода (сажа, активированный уголь).

Необходимо отметить, что во всех опытах гидроперекисные радикалы не регистрировались. Только при наличии метана в смеси с помощью ЭПР [6] удалось обнаружить алкилперекисные радикалы. Этот факт говорит о том, что CH_4 в ходе реакции с H_2O_2 приводит к образованию радикалов RO_2 , которые, будучи более пассивными, чем радикалы HO_2 , отрываются от поверхности углерода и переходят в газовую фазу.

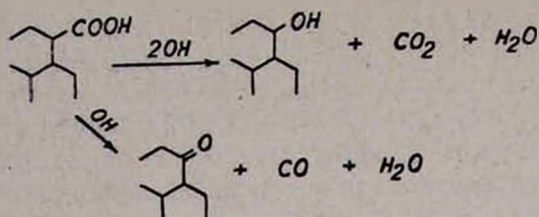
Заметим также, что в указанном интервале температур замена графита таким же куском стекла приводит к резкому падению скорости образования углеродсодержащих продуктов при газе-носителе CH_4 и полному их исчезновению при газе-носителе N_2 . Из этих опытов следует, что графит принимает участие в реакции образования вышеназванных веществ.

Известно [7—11], что при окислении указанных модификаций углерода кислородом, жидкой H_2O_2 или HNO_3 на поверхности образуются окислы. Вполне определенно установлено образование карбоксильных, фенольных, гидроксильных и карбонильных групп. Что касается окисления углерода газообразной H_2O_2 , то можно предположить, что и здесь образуются вышеназванные поверхностные группы. Факт регистрации в газовой фазе кислородсодержащих соединений углерода, образующихся в результате взаимодействия H_2O_2 с графитом, говорит о том, что в данном случае имеет место деструктивное окисление, идущее с разрывом «ароматических» циклов у частично окисленных ранее атомов углерода. Это подтверждается и тем, что длительная обработка парами H_2O_2 приводит к постепенному уменьшению веса и охрупчиванию образцов графита.

Таким образом, если приведенная схема гетерогенного распада паров H_2O_2 отражает реальную картину и на поверхности графита, то можно предполагать, что $\text{HO}_{2\text{адс}}$ и $\text{HO}_{2\text{вдс}}$ вступают в реакцию с углеродом. Начальную стадию окисления на поверхности в соответствии с возможными формами поверхностных окисных групп можно схематично представить следующим образом:



образование же CO_2 и CO :



Для доказательства подобных реакций с участием гидроперекисных радикалов были поставлены дополнительные опыты, где источником радикалов HO_2 являлся гетерогенный распад паров H_2O_2 на поверхности молибденового стекла (в остальных условиях проведения опытов не отличались от опытов, где активной поверхностью являлся графит). При наличии графита, расположенного между реактором и узлом вымораживания, где происходит накопление продуктов реакции и, в частности, радикалов HO_2 [4], нам не удалось зарегистрировать последних даже при очень длительных временах накопления, в то время как в отсутствие графита уже через несколько минут регистрировался спектр радикалов HO_2 . Таким образом, на поверхности графита гидроперекисные радикалы очень эффективно вступают в реакции и выход их в газовую фазу резко снижается.

Подобная картина получалась и при замене графита таким же куском активированного угля и стекла, на котором предварительно осаждалась сажа.

Что касается метилового спирта, а в равной мере этанола и формальдегида, то их образование можно представить, если предположить существование поверхностных водородсодержащих групп (CH_3 , C_2H_5 , CH). В литературе [8] есть данные, говорящие в пользу такого предположения. Конкретно в наших опытах с графитом (газ-носитель паров $\text{H}_2\text{O}_2\text{—N}_2$) возможны два источника связанного водорода. Первый—водород, имеющийся в самом графите. Анализ показал, что в исследуемых образцах количество его может достигать 1% от веса образца. Второй источник—водород, образующийся из самой перекиси при ее химическом взаимодействии с графитом. В обоих случаях при исследовании процесса распада H_2O_2 следует ожидать появления H_2 в газовой фазе.

Для проверки такой возможности нами использовалась ловушка, заполненная синтетическим цеолитом NaA (фракция 0,2 мм), размер пор которого составлял 4 Å. Контрольные опыты показали, что после предварительной активации цеолита ловушка, помещенная в жидкий азот, эффективно захватывает молекулярный водород. Пропуская через эту ловушку продукты реакции H_2O_2 с графитом, нам удалось обнаружить следы водорода, т. е., действительно, распад H_2O_2 сопровождается образованием водорода и, следовательно, имеется возможность для образования указанных гидридных групп. В пользу этого говорит факт возрастания количества CH_3OH в опытах с газом-носителем H_2 , о чем было сказано ранее.

Учитывая хорошую воспроизводимость результатов по продуктам реакции H_2O_2 с графитом, мы склонны предполагать, что водород вполне может образоваться из H_2O_2 при ее химическом взаимодействии с графитом.

Полученные данные не только представляют интерес для понимания механизма распада перекиси водорода, но и могут оказаться полезными для выяснения условий, при которых возможно проведение целенаправленного окисления в мягких условиях (невысокие температуры, давление) горючих ископаемых до ценных кислородсодержащих соединений.

H_2O_2 ԳՈՂՈՐԶԻՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՈՐՈՇ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԳՐԱՖԻՏԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ՎՐԱ

Լ. Ա. ՎԱՐԴԻԿՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ ԵՎ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է H_2O_2 գոլորշիների քայքայումը գրաֆիտի մակերեսի վրա հոսքային պայմաններում: Հալոնաբերված է, որ քայքայման արգասիքներից բացի (H_2O և O_2) գազային ծավալ են անցնում ածխածնի β բաժին պարունակող միացություններ (CO_2 , CO , CH_3OH և այլն): Պրոցեսի ընթացքում գազային ծավալում չեն հալոնաբերված HO_2 ռադիկալներ:

CERTAIN FEATURES OF HYDROGEN PEROXIDE VAPOUR DECOMPOSITION ON GRAPHITE SURFACES

L. A. VARDIKIAN, G. L. GRIGORIAN and A. B. NALBANDIAN

The decomposition of H_2O_2 vapours on graphite surfaces has been investigated under flow conditions. It has been found that compounds of carbon containing oxygen pass into the gas volume (CO_2 , CO , CH_3OH etc) besides decomposition products (H_2O and O_2). No HO_2 radicals have been discovered in the gas volume during the process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 235, с. 381.
2. Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 1, с. 45.
3. Вартикян Л. А., Гарибян Э. Г., Григорян Г. Л., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Кн. в кат., 1980, т. 21, с. 174.
4. Вартикян Л. А., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1980, т. 254, с. 914.
5. Вартикян Л. А. — Гетерогенный радикальный распад паров перекиси водорода. Автореферат на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1982.
6. Налбандян А. Б., Мантасян А. А. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1975.
7. Линсен Б. Г. — Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., Мир, 1973.
8. Баландин А. А. — сб. «Стереохимия и механизмы органических реакций». М., Мир, 1968.
9. Смирнов Е. П., Краснобрыжий А. В. — Изв. вузов, сер. химия и хим. технология, 1981, т. 24, с. 1029.
10. Василенко И. И. — ЖПХ, 1982, т. 55, с. 926.
11. Немеровец Н. Н., Суровкин В. Ф., Оредов С. В., Сажин Г. В., Садовничук Н. Г. — Химия твердого топлива, 1980, № 4, с. 120.

ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РАДИКАЛОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ВОДОРОДА И МЕТАНА В КОНТАКТЕ С МОЛИБДЕНИТОМ

А. Ж. КОСОЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН, О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 III 1985

Методом ЭПР изучался процесс превращения молибденита в условиях протекания цепных газофазных реакций окисления метана и водорода. Исследование проводилось при атмосферном давлении в струевых условиях при температурах 863, 1078 К и разных временах контакта. Соотношение исходных веществ 15:1. Показано, что развитие процесса происходит с участием серосодержащих радикалов.

Рис. 2, библиограф. ссылок 8.

Как было показано в [1—3], цепные реакции окисления водорода и углеводородов, в ходе которых возникают высокие концентрации атомов и радикалов, активно воздействуют на неорганические соединения, вызывая их превращения. В частности, при контактировании с халькопиритом наблюдается образование сероводорода и других серосодержащих продуктов.

Исходя из того, что атомы и радикалы, образующиеся в цепной газофазной реакции, обладая высокой реакционной способностью, могут, взаимодействуя с сульфидом, приводить к образованию новых радикалов, выходящих в газовую фазу и продолжающих в ней развитие цепей, в данной работе методом ЭПР изучался процесс превращения сульфида молибдена под воздействием цепных реакций окисления водорода и метана.

Опыты проводились на струевой установке, реактором служила кварцевая цилиндрическая трубка размерами $d=18$ мм, $V=46$ см³, в которую помещалась кварцевая лодочка с порошкообразным сульфидом молибдена массой в 1 г. Из газовой фазы отбиралась проба для анализа газообразных продуктов на хроматографе. Отбор производился через капиллярную трубку, вставленную в реактор, непосредственно над сульфидом молибдена. Температура в реакторе контролировалась и регулировалась с помощью термопар и системы терморегулирования. Обогрев реактора осуществлялся с помощью электропечи. Для обнаружения активных центров применялся метод вымораживания радикалов [4].

Для осуществления цепного процесса и сопряженного превращения сульфида молибдена газовая смесь, состоящая из водорода и кислорода или метана и кислорода в соотношении 15:1, подавалась в нагретый реактор при атмосферном давлении после предварительного смешивания. Эксперимент проводился при разных температурах.

В каждой серии опытов скорость газового потока поддерживалась постоянной, что обеспечивало определенную степень превращения и, сле-

довательно, определенные концентрации свободных радикалов и атомов, генерируемых газовой цепной реакцией.

Экспериментальные данные, полученные для смеси $15\text{H}_2:\text{O}_2$ ($\tau=40$ с) при $T=863\text{K}$, представлены на рис. 1, из которого видно, что через одну минуту после начала процесса концентрация H_2S достигает своего максимального значения в газовой фазе. Максимум выхода H_2S и дальнейшее уменьшение концентрации его, очевидно, связаны с уменьшением содержания серы в исходном образце в результате превращения сульфида молибдена по ходу процесса. В этих условиях производился отбор газов на вымораживание с целью обнаружения радикалов. Спектр ЭПР вымороженных из зоны реакции радикалов представлен на рис. 2а.

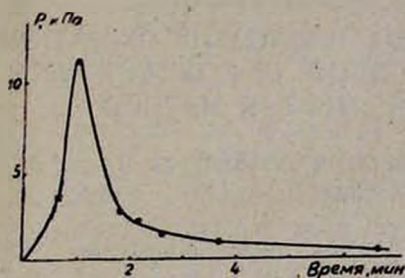


Рис. 1. Кинетика выделения H_2S при $\tau=40$ с. $\text{H}_2:\text{O}_2=15:1$, $m=1$ г.

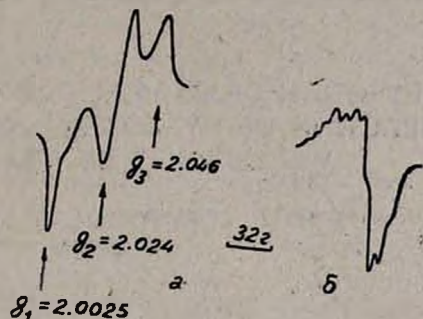


Рис. 2. Спектр вымороженных радикалов, полученных: а — при взаимодействии цепной реакции окисления водорода ($T=863\text{K}$, $\tau=40$ с, $\text{H}_2:\text{O}_2=15:1$) и метана ($T=1078\text{K}$, $\tau=30$ с, $\text{CH}_4:\text{O}_2=15:1$) с молибденитом; б — при окислении метана, $\text{CH}_4:\text{O}_2=15:1$, $T=1078\text{K}$, $\tau=30$ с.

Процесс превращения молибденита под воздействием реакции окисления метана кислородом изучался при 1078K , когда время контакта газовой фазы реакции составляло $\tau=30$ с.

Предварительно в тех же условиях изучалась реакция окисления метана без сульфида молибдена в реакторе. В этих условиях регистрируются перекисные радикалы типа RO_2 , аналогичные полученным в работе [5] (рис. 2б). В опытах, когда в реактор помещалась лодочка с сульфидом, с увеличением продолжительности опыта по ходу развития процесса наблюдается изменение спектра ЭПР. Зарегистрированные при этом спектры ЭПР парамагнитных частиц, представленные на рис. 2а, по ширине и структуре похожи на спектры ЭПР серосодержащих радикалов, зафиксированных в работах [6, 7]. Они совпадают со спектрами ЭПР радикалов, вымороженных из зоны газовой фазы реакций окисления водорода и метана, в среде которых подвергался превращению халькопирит [8].

Таким образом, при воздействии цепными реакциями окисления водорода и метана на сульфид молибдена (MoS_2) происходит превращение сульфида с образованием сероводорода и серосодержащих радикалов.

**ՄԵԹԱՆԻ ԵՎ ՋՐԱՄԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏԻ
ՓՈԽԱՋՐԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԵՎԱՆՔՈՎ ԱՌԱՋԱՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ
ՀԱՅՏՆԱՐԵՐՈՒՄԸ ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ**

Հ. Ժ. ԿՈՍՍՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

ԷՊՌ մեթոդով ուսումնասիրվել է մեթանի և ջրածնի օքսիդացման շղթայական գազաֆազ ռեակցիաների պայմաններում մոլիբդենիտի փոխարկման պրոցեսը:

Հետազոտությունը կատարվել է մթնոլորտային ճնշման տակ հոսքային պայմաններում, 863, 1073K ջերմաստիճաններում և տարբեր կոնտակտի տևողությունների տակ: Ելանյութերի հարաբերությունը եղել է 15 : 1.

Ցույց է տրվել, որ պրոցեսի զարգացումը տեղի է ունենում միևնույն ակտիվ կենտրոնների՝ ծծումբ պարունակող ռադիկալների օգնությամբ:

DETECTION OF RADICALS PRODUCED DURING THE OXIDATION REACTION OF HYDROGEN AND METHANE IN CONTACT WITH MOLYBDENITE BY MEANS OF THE EPR METHOD

H. Zh. KOSSOYAN, L. A. KHACHATRIAN, O. M. NIAZIAN
and A. A. MANTASHIAN

The conversion process of molybdenites under gas-phase chain reaction conditions of the oxidation of methane and hydrogen has been studied by the EPR method.

The investigation has been carried out at atmospheric pressure, at various contact times, under flow conditions and at temperatures $T=863\text{K}$ and 1078K . The ratio of the starting materials was 15 : 1.

It has been shown that the development of the process occurs by means of the same active centres sulfur containing radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мантashian А. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 523.
3. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Мантashian А. А. — Арм. хим. ж., 1984, с. 37, № 2, с. 73.
3. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Мантashian А. А. — Арм. хим. ж., 1984, с. 37, № 2, с. 73.
4. Налбандян А. Б., Мантashian А. А. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1975.
5. Мантashian А. А., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М. — ЖФХ, 1977, т. 41, с. 341.
6. Rodford H. E., Rice P. O. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 33, p. 774.
7. Hodgson W. G., Bueckler S. A., Peters G. — J. Amer. Soc., 1963, vol. 85, p. 543.
8. Багдасарян В. Р., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Мантashian А. А. — Кнв. и кат. 1986, т. 27, № 1, с. 16.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.853.7

ОКСАЗОЛО[5,4-d]ПИРИМИДИНЫ

Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫ, Т. А. ХАЧАТРЯН, А. Г. МАНУКЯН и
М. А. КАЛДРИКЯН

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

Поступило 13 XII 1984

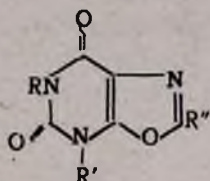
Систематизирован накопленный к настоящему времени материал по методам синтеза и химическим свойствам оксазоло[5,4-d]пиримидинов.

В в е д е н и е

Среди конденсированных гетероциклических систем особое место занимают оксазоло[5,4-d]пиримидин и его производные, которые не были найдены в природных продуктах. Известны лишь его синтетические производные, являющиеся оксоаналогами природных пуринов и представляющие интерес как потенциальные антиметаболиты нуклеинового обмена.

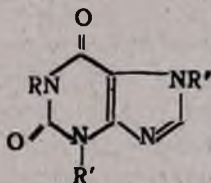
Кроме того, указанные соединения могут служить промежуточными веществами для получения некоторых биологически важных соединений. Так, Фалко с сотр. [1] синтезирован ряд неприродных пуринов и родственных конденсированных пиримидиновых систем в качестве исходных веществ для синтеза нуклеиновых кислот.

Некоторые производные оксазоло[5,4-d]пиримидина I—IV



- I. $R=R'=R''=H$; II. $R=R'=CH_3$, $R''=H$; III. $R'=R''=H$, $R'=CH_3$;
IV. $R=R'=CH_3$, R —алкил, арил и аралкил

являются аналогами ксантина (V), кофеина (VI), теофиллина (VII) и теобромина (VIII)



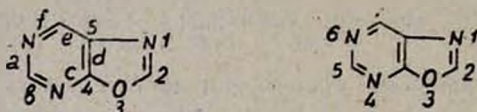
- V. $R=R'=R''=H$; VI. $R=R'=R''=CH_3$; VII. $R=R'=CH_3$, $R''=H$;
VIII. $R=H$, $R'=R''=CH_3$

Так как кофеин, теofilлин и теобромин применяются в медицине как стимуляторы ЦНС, коронарорасширяющие средства и диуретики [2], то из-за близкого структурного сходства можно было ожидать, что N-метилированные оксазоло[5,4-d]пиримидины будут обладать определенной биологической активностью. И действительно, синтезированные Хагером и сотр. [3] оксазолопиримидины IV оказались биологически активными соединениями, в частности, они обладали гипотензивными свойствами.

Впервые оксазоло[5,4-d]пиримидин был синтезирован в 1905 г. [4], однако широкие исследования этого ряда соединений проведены после 50-х годов. К настоящему времени назрела необходимость обобщения литературных данных по химии оксазолопиримидинов.

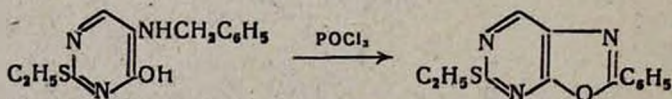
В данном обзоре рассмотрены основные методы синтеза оксазоло[5,4-d]пиримидинов и их химические свойства. Методы синтеза можно разделить на две группы: замыкание оксазолового цикла исходя из производных шестичленного гетероцикла—пиримидина и замыкание пиримидинового цикла исходя из производных пятичленного гетероцикла—оксазола.

Ниже приведена номенклатура и нумерация системы оксазолопиримидина по ИЮПАК, которые мы будем использовать в настоящем обзоре.



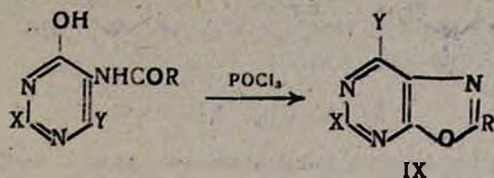
II. Методы синтеза оксазоло[5,4-d]пиримидинов замыканием оксазолового цикла в замещенных пиримидинах

Основными исходными веществами этого метода являются замещенные или незамещенные 5-амино-6-оксипиримидины. Система оксазоло[5,4-d]пиримидина впервые была получена Джоузоном кипячением 2-этилтио-4-окси-5-бензиламинопиримидина с хлорокисью фосфора [4].



Широкие исследования по синтезу оксазоло[5,4-d]пиримидинов были проведены Хитчингс и сотр. [1, 5], которые фактически вновь «открыли» эту малоизвестную систему, исследовав как способы ее получения, так и некоторые химические свойства. Ими обнаружено в частности, что в зависимости от условий проведения реакции 4-окси-5-ацетиламинопиримидинов с хлорокисью фосфора получается смесь пуринов и оксазоло[5,4-d]пиримидинов. Показано, что при применении тщательно высушенных амидопиримидинов и свежеперегнанной хлорокиси фосфора выходы оксазолопиримидинов снижаются до следов, в то время как при использовании хлорокиси фосфора, содержащей 0,5 мл воды на моль амидопи-

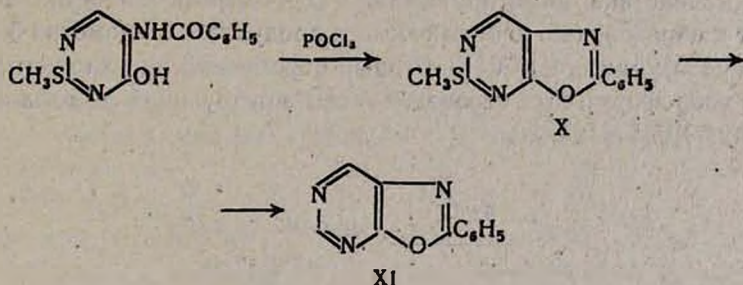
римидинов, оксазолопиримидины получают с достаточно высокими выходами. Этим способом исходя из 5-ацетиламинопиримидинов была получены различные 2,5,7-тризамещенные оксазоло[5,4-d]пиримидины IX.



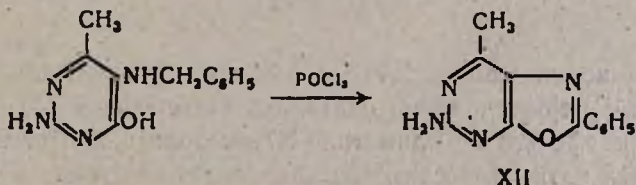
$R = H, C_6H_5, 4-CH_3C_6H_4, 4-ClC_6H_4, 4-NO_2C_6H_4, 4-NH_2C_6H_4, CH_3, 3-NO_2C_6H_4, 4-BrC_6H_4, 2-BrC_6H_4, X = H, CH_3, N(CH_3)_2, Cl, NH_2;$
 $Y = H, CH_3, NH_2$

Нагреванием IX ($R = C_6H_5, X = Cl, Y = H$) со спиртовым раствором аммиака при 140° получено 5-аминопроизводное 2-фенилоксазоло[5,4-d]-пиримидина (IX, $R = C_6H_5, X = NH_2, Y = H$).

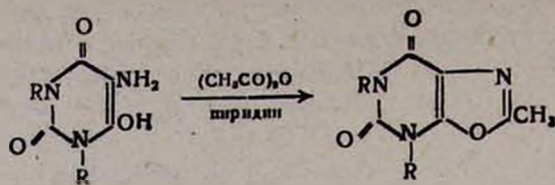
Боарланд и Маккоми [6], проводя синтезы 5-амино-4-оксипиримидинов—аналогов цитозина, получили 2-фенилоксазоло[5,4-d]пиримидин (XI) обработкой 5-бензиламида-4-окси-2-метилтиопиримидина хлорокисью фосфора и последующим десульфуриванием образовавшегося 2-фенил-5-метилтиооксазоло[5,4-d]пиримидина X.



Аналогично нагревание 2-амино-5-бензиламино-4-метил-6-оксипиримидина с хлорокисью фосфора при 110° приводит к 5-амино-7-метил-2-фенилоксазоло[5,4-d]пиримидину (XII) [7].

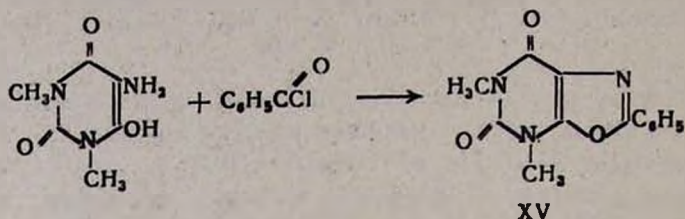


Интересные исследования по синтезу производных оксазоло[5,4-d]-пиримидинов были проведены Билтцем и сотр., а также Хагером и сотр., [8—10], которые конденсацией 1,3-диметилаурамила и урамила с уксусным ангидридом синтезировали оксазоло[5,4-d]пиримидин XIII—8-замещенный аналог теофиллина и 2-метилоксазоло[5,4-d]пиримидин XIV.



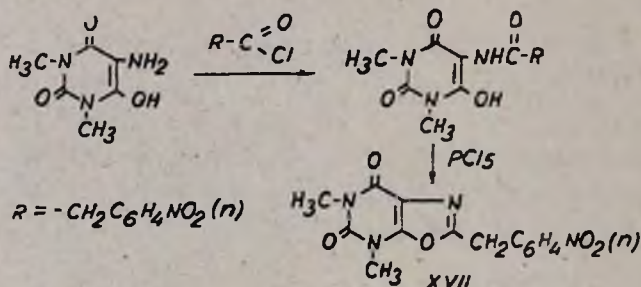
XIII R=CH₃; XIV R=H

При применении вместо уксусного ангидрида хлористого бензоила получено 2-фенильное производное XV.

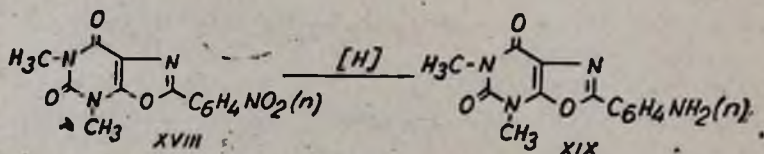


Использование эфиров, нитрилов, свободных кислот и альдегидов в конденсациях такого типа в отличие от ангидридов кислот не привело к удовлетворительным результатам [11].

Взаимодействие диметилурамила с 4-нитрофенилацетилхлоридом приводит к образованию нециклического продукта—1,3-диметил-5-(4-нитрофенилацето)урамила (XVI), который обработкой пятихлористым фосфором в хлороформе был переведен в соответствующий оксазоло[5,4-d]пиримидин XVII [12].

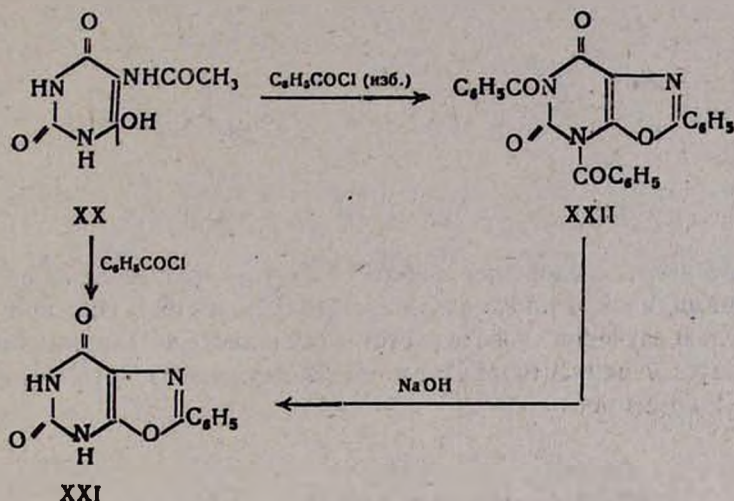


Попытка восстановить XVII в 2-(4-аминобензил)-4,6-диметил-5,7-оксазоло[5,4-d]пиримидиндион оказалась безуспешной [3], в то время как 2-(4-аминофенил)-4,6-диметил-5,7-оксазоло[5,4-d]пиримидиндион (XIX) получен каталитическим восстановлением соответствующего нитросоединения XVIII.



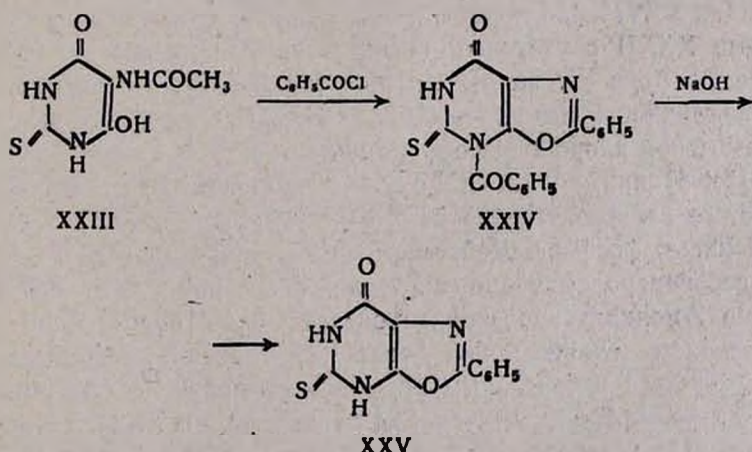
Исследования по синтезу оксазоло[5,4-d]пиримидинов из ацетилурамила и его тиааналога проведены Нишавакки [13], который установил,

что последние не циклизируются как хлорокись фосфора, так и ацетилхлоридом и уксусным ангидридом. При нагревании ацетилаурамила XX со свежеперегнанным хлористым бензоилом получается 2-фенилоксазо-ло[5,4-d]пиримидин-5,7-дион (XXI). Однако большой избыток циклизующего агента приводит к образованию 2-фенилоксазо[5,4-d]пиримидин-4,6-добензоил-5,7-диона (XXII). Гидролизом последнего водным раствором едкого натра получается XXI.



На основе спектральных данных, а также легкости образования дибензоильного производного XXII Нишавски установлено, что 2-фенилоксазо[5,4-d]пиримидин-5,7-дион (XXI) преобладающе существует в лактамной форме.

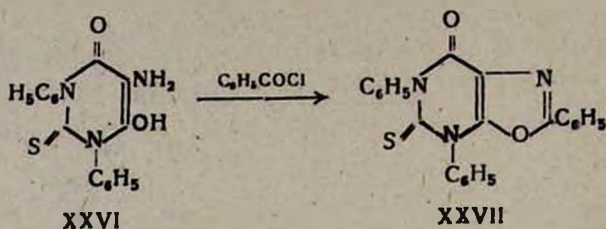
Обработка 2-тиоурацила XXIII хлористым бензоилом дает монобензоилированное соединение XXIV, гидролиз которого водным раствором едкого натра в ацетоне приводит к образованию 2-фенилоксазо[5,4-d]пиримидин-5-тион-7-она (XXV).



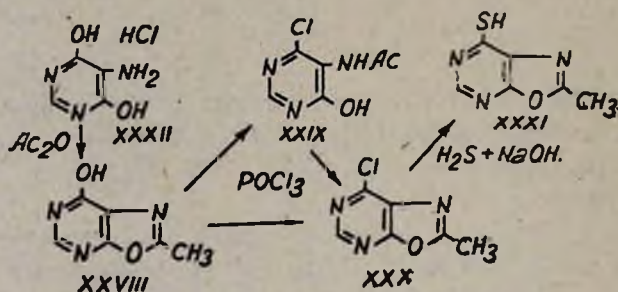
Эти результаты указывают на то, что переацилирование ацетильной группы бензойной происходит до циклизации в оксазо[5,4-d]пиримидин-5,7-дион.

мидин. Возможно при этом происходит гидролитическое расщепление ацетильной группы с последующим бензоилированием урамила или его тиоаналога.

2,4,6-Трифенилоксазоло[5,4-d]пиримидин XXVII синтезирован Нисаваки [13, 14] кипячением 5-амино-1,3-дифенил-2-тиобарбитуровой кислоты XXVI с хлористым бензоилом.

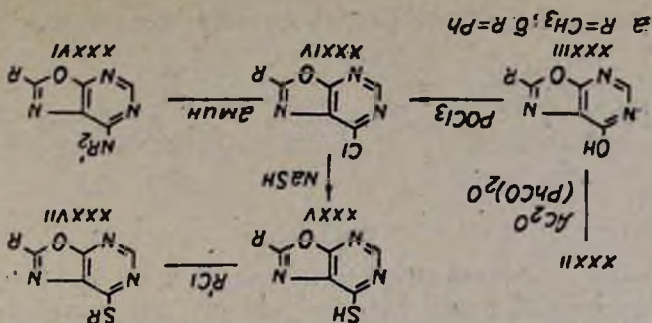


Интересные исследования в области синтеза производных оксазоло[5,4-d]пиримидинов, а также их превращений проведены Ишидейт и Юки [15]. С целью изучения свойств системы оксазоло[5,4-d]пиримидина нами описан синтез 7-меркаптопроизводного 2-метилоксазоло[5,4-d]пиримидина XXXI по схеме:



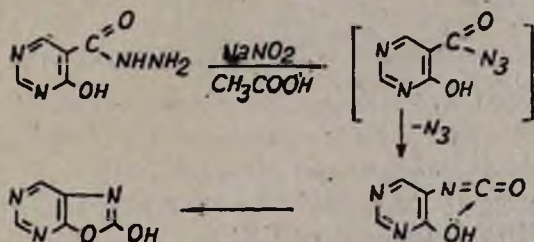
Исходным веществом для синтеза XXXI служил 7-оксоксазоло[5,4-d]пиримидин XXVIII, полученный конденсацией гидрохлорида 5-аминопиримидина XXXII с уксусным ангидридом. Кипячением с избытком хлорокиси фосфора оксазоло[5,4-d]пиримидин XXVIII рециклизуется в 5-ацетиамидо-6-хлор-4-оксипиримидин (XXIX). Последний при взаимодействии с избытком хлорокиси фосфора циклизуется в 7-хлорпроизводное оксазоло[5,4-d]пиримидина XXX с низким выходом. Это соединение получено также непосредственно из 7-оксипроизводного XXVIII обработкой хлорокисью фосфора. Действием на 7-хлорпроизводное XXX насыщенным сероводородом водно-спиртовым раствором едкого натра синтезировано 7-меркаптопроизводное оксазоло[5,4-d]пиримидина XXXI.

Кипячением солянокислой соли 4,6-диокси-5-аминопиримидина XXXII с уксусным и бензойным ангидридами получены соответственно 2-метил- и 2-фенил-7-оксоксазоло[5,4-d]пиримидины XXXIII. Последние аналогично [15] переведены в 7-меркаптоаналог XXXV через 7-хлороксазоло[5,4-d]пиримидины (XXXIV). Из хлорпроизводного XXXIV действием амина получены 7-аминоксазолопиримидины XXXVII [16].

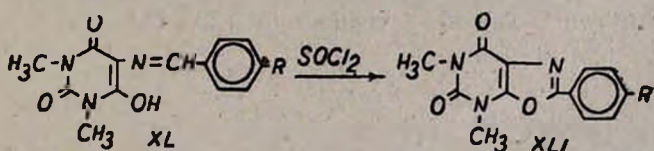


- а. $R=CH_3$; $R'=CH_3$; б. $R=CH_3$; $R'=CH_2C_6H_5$; в. $R=C_6H_5$; $R'=CH_3$;
г. $R=C_6H_5$; $R'=CH_2C_6H_5$

В работе [17] описан синтез 2-оксиоксазола[5,4-d]пиримидина (XXXVIII) из гидразида 4-окси-5-карбокси-пиримидина (XXXIX) перегруппировкой Курциуса действием нитрита натрия и уксусной кислоты при комнатной температуре.

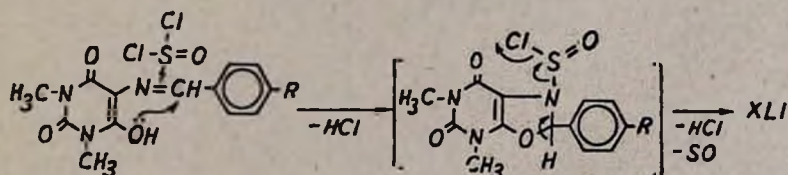


Новый метод по синтезу оксазола[5,4-d]пиримидинов, предложенный японскими авторами [18, 19] заключается во взаимодействии 5-бензильденамино-1,3-диметилбарбитуровых кислот XL с избытком хлористого тионила при 55°.



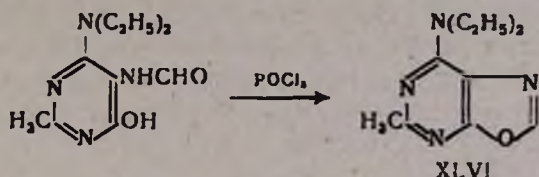
- $R=H$, 4-Br, 4-Cl, 2,4-Cl₂, 3,4-Cl₂, 4-NO₂, 4-CH₃, 4-OCH₃, 3,4-(OCH₃)₂

Авторы предполагают, что получение оксазола[5,4-d]пиримидина XLI происходит через первоначальное образование промежуточного сульфенилхлорида и последующее элиминирование хлористого водорода и монооксида серы по схеме:



Некоторые из вышеуказанных соединений с довольно хорошими выходами были синтезированы этими же авторами [20] действием N-бром-

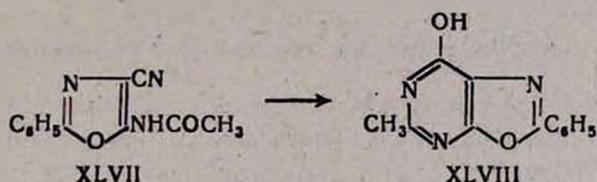
формаидо-6-окси-2-метилпиримидина в избытке хлорокиси фосфора [24].



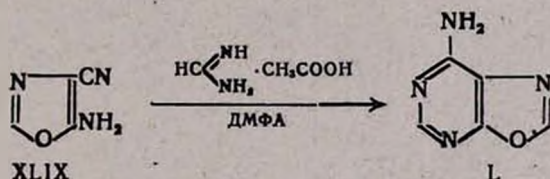
Указано, что соединение XLVI обладает биологической активностью, однако не приведено конкретных данных.

III. Методы синтеза оксазоло[5,4-d]пиримидинов замыканием пиримидинового цикла в замещенных оксазолах

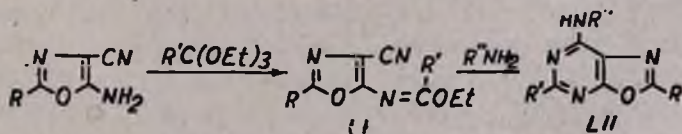
Впервые система оксазоло[5,4-d]пиримидина исходя из пятичленного гетероцикла получена в 1961 году на примере 2-фенил-5-метил-7-оксазоло[5,4-d]пиримидина (XLVIII) с 12% выходом в результате реакции 5-ацетиламино-4-циан-2-фенилоксазола (XLVII) с 10% водным раствором едкого кали и 6% пережисью водорода [25].



Описано получение 7-аминоксазоло[5,4-d]пиримидина (L) — кислородного аналога аденина с 26% выходом, заключающееся во взаимодействии 4-циан-5-аминоксазола (XLIX) с ацетатом формаидина в диметилформамиде при 100° в токе азота [26].



Японскими авторами получены различные 7-аминозамещенные оксазоло[5,4-d]пиримидины LII из 5-амино-4-цианоксазолов через N-этоксиметиленипроизводные LI действием аммиака и некоторых аминов [27, 28].

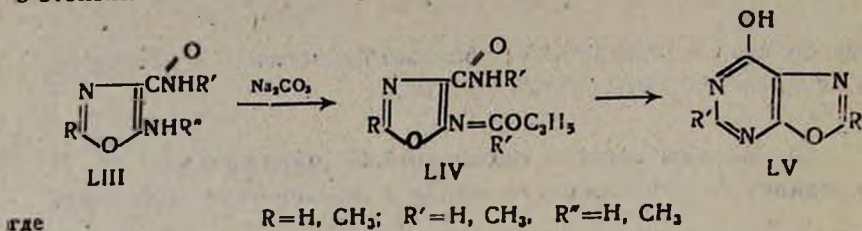


где $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}=\text{H}$; $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}''=\text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , фурфурлиламино*

* Это соединение ускоряет деление клеток [29].

Взаимодействие с ариламинами требует более жестких условий и при этом получают соответствующие гипоксантины [28].

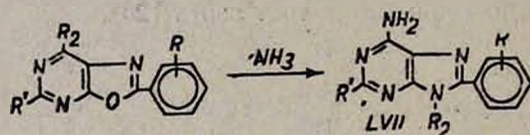
7-Оксиоксазоло[5,4-d]пиримидин, 2-метил- и 2,6-диметил-7-оксиоксазоло[5,4-d]пиримидины LV синтезированы нагреванием 5-ациламинооксазоло-4-карбоксамидов (I.III) с раствором двууглекислого натрия [30], а также из 5-аминооксазоло-4-карбоксамидов через промежуточные 5-этоксиметиленамино-4-карбоксамиды LIV [31]:



Ряд 5-алкокси-7(6Н)иминооксазоло[5,4-d]пиримидинов (LVI), содержащих различные заместители во 2 и 5 положениях, были получены подобно описанному ранее методу [28] взаимодействием 4-циан-5-диалкоксиметиленаминооксазолов с некоторыми первичными аминами [32].

IV. Химические свойства оксазоло[5,4-d]пиримидинов

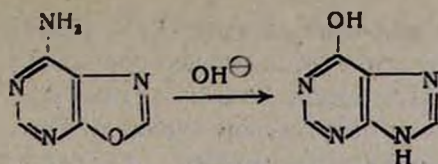
Наиболее важным свойством оксазоло[5,4-d]пиримидинов является их способность превращаться в производные пурина, что было впервые установлено Хитчингсом и сотр. [1], которые получили гипоксантины LVII длительным нагреванием 2-фенил-5-хлороксазоло[5,4-d]пиримидина и 2-(4-хлорфенил)-5,7-диаминооксазоло[5,4-d]пиримидина со спиртовым раствором аммиака при 160° в запаянной трубке.



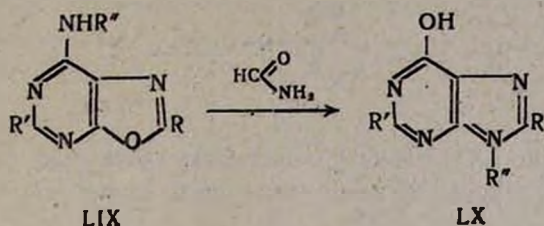
LVIII ($R' = \text{H}, R^2 = \text{CH}_3; R = \text{Cl}$)

В этой же работе осуществлено превращение 7-амино-2-(4-хлорфенил)оксазоло[5,4-d]пиримидина в 6-амино-8-(4-хлорфенил)-9-метилпурин (LVIII) нагреванием со спиртовым метиламином при 160°.

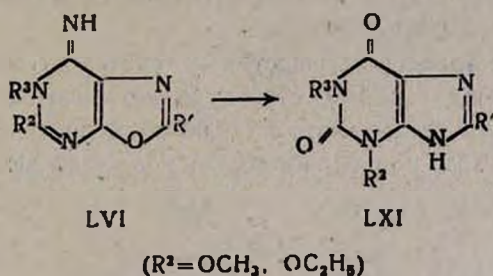
Аналогичные превращения производных оксазоло[5,4-d]пиримидинов в гипоксантины описаны японскими авторами. Действием 4N водного раствора едкого натра на 7-аминооксазоло[5,4-d]пиримидин сначала при комнатной температуре, далее при температуре 60—80° с последующим подкислением реакционной смеси получен гипоксантин [28]. Реакция происходит за счет разрушения оксазольного кольца в результате атаки гидроксильной группы по C_5 атому оксазольного цикла и последующего образования оксипурина [33, 34].



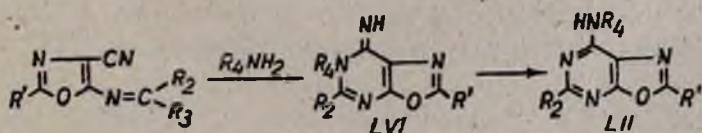
При нагревании оксазоло[5,4-d]пиримидинов LIX с формамидом получены 9-замещенные гипоксантины LX, содержащие во 2-ом и 5-ом положениях водород или метильные группы, а в 9-ом—алкильные и арильные заместители [28].



Иначе происходит превращение 6-замещенных 7(6H)-иминооксазо[5,4-d]пиримидинов LVI, содержащих в положении 5 алкоксильную группу. В щелочной среде или при нагревании с формамидом из этих соединений образуются 3-замещенные ксантины LXI [32].



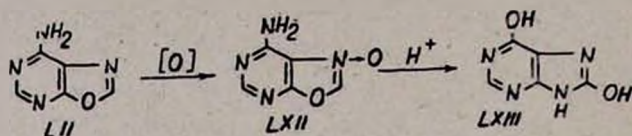
Тщательное изучение реакции 4-циано-5-этоксиметиленаминооксазола с водным раствором метиламина показало, что при этом также получается промежуточное иминосоединение LVI ($R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_3$), структура которого в сыром виде подтверждена данными ИК и ЯМР спектроскопии. Однако дальнейшая очистка его перекристаллизацией вызывала перегруппировку Димрота, приводящую к образованию соединения LII ($R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_3$) [32].



Скорость этой перегруппировки уменьшается с возрастанием электронной плотности пиримидинового кольца. Поэтому в настоящей реакции электродонорный эффект заместителя положения 5 ($R^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$) может стабилизировать иминную структуру LVI.

7-Аминооксазоло[5,4-d]пиримидин LII ($R^2=R^1=R^3=H$) можно рассматривать как соединение, имеющее промежуточную структуру между аденином и гипоксантином. В связи с этим было исследовано его поведение при обработке надуксусной кислотой. Показано, что при этом из 7-аминооксазоло[5,4-d]пиримидина получается 6,8-диоксипурин (LXIII).

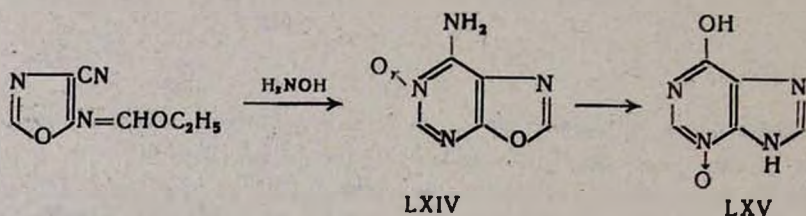
Отсука и сотр. [35] полагают, что образование этого продукта происходит через промежуточный 7-аминооксазоло[5,4-d]пиримидин-1-оксид (LXII).



Превращение LXII в LXIII может быть объяснено по аналогии с известной перегруппировкой альдонитрилов в изомерные амиды в кислой среде.

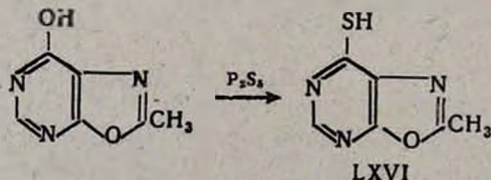
Окисление атома азота в оксазоло[5,4-d]пиримидине в отличие от пуринов и тиазолопиримидинов происходит в 1-ом положении; авторы это приписывают различию в электронной плотности пятичленных циклов. Электроноизбыточный характер цикла оксазола и электронодефицитный пиримидиновый объясняет предпочтительное окисление оксазольного цикла в оксазоло[5,4-d]пиримидине.

Этими же авторами осуществлен синтез 7-аминооксазоло[5,4-d]пиримидин-6-оксида (LXIV), структура которого была подтверждена физико-химическими свойствами, а также его перегруппировкой в гипоксантин-3-оксид (LXV) при обработке водной щелочью.

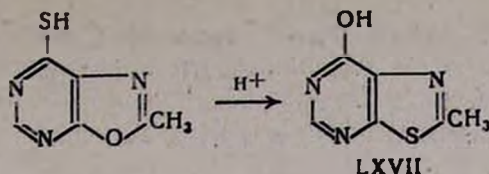


Попытка получить 7-аминооксазоло[5,4-d]пиримидин каталитическим восстановлением LXIV Pt/C оказалась безуспешной [36].

Ишидейт и Юки установили, что 2-метил-7-оксиоксазоло[5,4-d]пиримидин при нагревании с пентасернистым фосфором в тетралине при 170—180° превращается в 7-меркаптопроизводное LXVI [15].

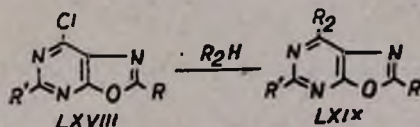


Последний 20-минутным кипячением с 10% соляной кислотой легко превращается в тиазоло[5,4-d]пиримидин LXVII.



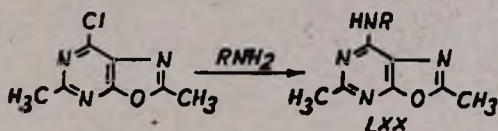
Такое же превращение происходит и при нагревании кристаллов 2-метил-7-меркаптооксазола[5,4-d]пиримидина при 270—300° [15].

Следует отметить высокую реакционную способность атома хлора в 7-ом положении оксазола[5,4-d]пиримидина, который в отличие от хлорпиримидинов намного легче подвергается нуклеофильному замещению [16, 23, 37].



$R = H, CH_3, C_6H_5$; $R^1 = H, CH_3$; $R^2 =$ алкиламино, диалкиламино, алкилтио, меркапто, морфолил, пиперидил

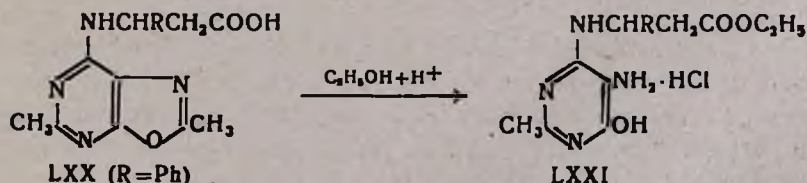
Впервые нами также исследована реакция 2,5-диметил-7-хлороксазола[5,4-d]пиримидина с аминокислотами [38].



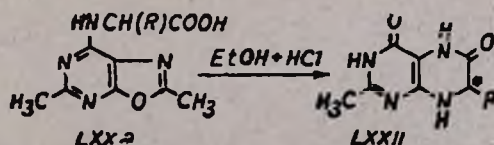
где R—остаток аминокислоты (глицин, D-(L)-аланин, L-(L)-аланин, D,L-валин, D-лейцин, L-лейцин, β-фенил-β-аланин, саркозин, γ-аминомасляная кислота и L-пролин)

Реакцию проводят при определенном значении pH среды (9,5—10,5).

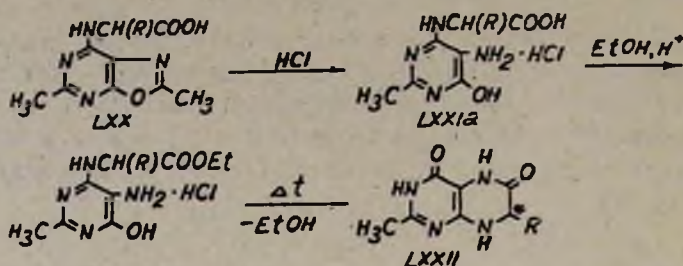
На примере N-2,5-диметил-оксазола[5,4-d]пиримидил-7-β-фенил-β-аланина (LXX) показан возможный переход к пиримидиламинокислотам LXXI.



При изучении реакции раскрытия оксазольного цикла в оксазола[5,4-d]пиримидил-7-аминокислотах LXXa под действием каталитического количества соляной кислоты в среде этанола обнаружена новая рециклизация, протекающая по схеме:



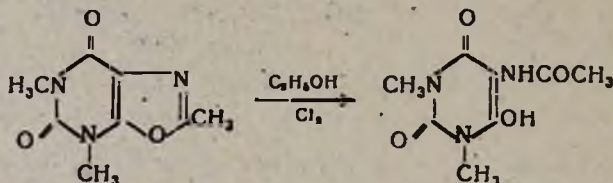
Очевидно, на первой стадии происходит раскрытие оксазольного цикла под действием соляной кислоты до соответствующих пиримидиламинокислот LXXIa, далее происходит этерификация с последующей циклизацией образующихся эфиров в птеридиндионы LXXII.



где R—остаток аминокислоты (аланин, валин, лейцин и β-фенил-α-аланин)

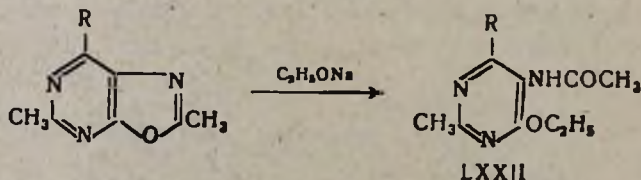
В пользу протекания реакции по указанной схеме говорит тот факт, что в аналогичных условиях оксазоло[5,4-d]пиримидины, содержащие β- или γ-аминокислоты, не подвергаются такой рециклизации. При этом реакция завершается на стадии образования эфира пиримидиламинокислоты [38].

Неустойчивость цикла оксазола в оксазоло[5,4-d]пиримидинах была показана еще Бильцем [8], который осуществил их расщепление в исходные 7-ацетиламидиметилурамы кипячением со спиртом и хлором.



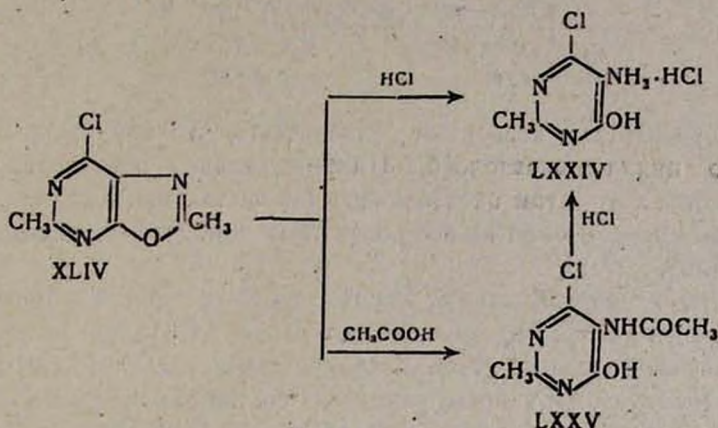
Хагером и Кайзером установлено, что оксазольное кольцо в оксазоло[5,4-d]пиримидинах неустойчиво в разбавленных минеральных кислотах [3].

Нами были проведены работы по исследованию поведения системы оксазоло[5,4-d]пиримидина в щелочной и кислой среде и предложен новый метод синтеза полифункциональных 5-аминопиримидинов [39]. Показано, что действие этилата натрия на 2,5-диметил-7-хлор- и 7-аминозамещенные оксазоло[5,4-d]пиримидины приводит к раскрытию оксазольного цикла с получением 2-метил-4-хлор- и 4-диалкиламино-5-ацетил-амино-6-этоксипиримидинов LXXIII.

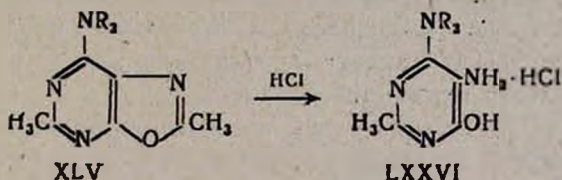


XLIV. R=Cl; XLV. R=N(C₂H₅)₂

Так же легко проходит гидролиз оксазоло[5,4-d]пиримидинов под действием кислот. Кратковременным кипячением 2,5-диметил-7-хлороксазоло[5,4-d]пиримидина (XLIV) с концентрированной соляной кислотой получен гидрохлорид 2-метил-4-хлор-5-амино-6-оксипиримидина (LXXIV) с высоким выходом. А в случае уксусной кислоты образуется 2-метил-4-хлор-5-ацетиламино-6-оксипиримидин (LXXV), который далее при кипячении с соляной кислотой деацетилируется в соединение LXXIV.

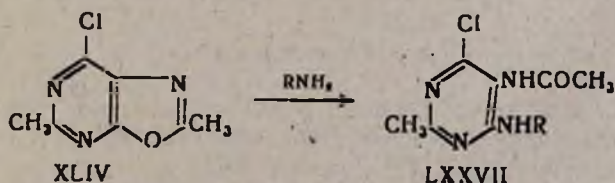


Аналогично взаимодействие полученных ранее [23] 2,5-диметил-7-диалкиламинозамещенных оксазоло[5,4-d]пиримидинов XLV с соляной кислотой приводит к получению гидрохлоридов 2-метил-4-диалкиламино-5-амино-6-оксипиримидинов LXXVI [39].



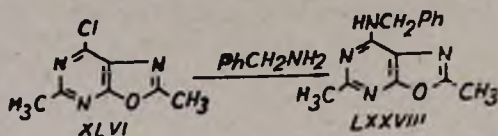
$\text{NR}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2, \text{морфолил}, \text{пиперидил}$

Установлено, что действием бензил-, *n*-алкоксибензил-, 3-хлор-4-метоксибензилокси- и γ -хлоркротилоксиаминов на 2,5-диметил-7-хлороксазоло[5,4-d]пиримидин (XLIV) раскрывается оксазольный цикл и получаются соответственно 2-метил-4-хлор-5-ацетиламино-6-бензил (*n*-алкоксибензил-, 3-хлор-4-метоксибензилокси-, γ -хлоркротилокси) аминопиримидины (LXXVII) [37, 39].



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2, \text{p-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2, \text{p-C}_3\text{H}_7\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2, \text{m-iso-C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2, \text{p-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2, \text{3-Cl-4-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{O}$

Однако при проведении этой реакции с избытком бензиламина в малополярном растворителе (гексан, гептан) в присутствии поташа наряду с основным продуктом образуется и в небольшом количестве побочный продукт реакции—продукт замещения атома хлора бензиламином (LXXVIII) [37].



Эти результаты позволяют утверждать, что при раскрытии оксазольного цикла в оксазоло[5,4-d]пиримидинах нуклеофильной атаке подвергается С(6) атом оксазольного цикла, так как в случае атаки по С(2) атому образование вышеприведенных продуктов реакции исключается [39].

В литературе отсутствуют данные о закономерностях масс-спектрометрического распада производных оксазоло[5,4-d]пиримидинов. Одним из нас изучено поведение 7-аминозамещенных оксазоло[5,4-d]пиримидинов под электронным ударом, определяя состав важнейших ионов, на основании масс-спектров высокого разрешения [40].

Анализ полученных масс-спектров и величин интенсивностей пиков характеристических ионов показывает, что увеличение размеров заместителей в аминогруппе уменьшает стабильность молекулярных ионов.

Наблюдаемый характер масс-спектрометрического поведения 4-аминооксазолопиримидинов связан прежде всего с процессами диссоциации аминогруппы, а также с расщеплением оксазольного ядра, что позволяет предположить преимущественную локализацию заряда в их молекулярных ионах в области пиримидинового ядра.

Анализом фрагментации таких соединений можно с уверенностью определить характер радикалов, стоящих у атома азота аминогруппы.

Таким образом, доступные методы синтеза и интересные химические свойства, особенно способность превращения в различные полизамещенные пиримидины, пурины, тиазоло[5,4-d]-пиримидины, а также сравнительно малая изученность биологической активности оксазоло[5,4-d]пиримидинов объясняют интерес, проявляемый химиками-органиками к этой системе. Дальнейшие исследования в этой области, несомненно, приведут к созданию новых биологически активных производных оксазоло[5,4-d]пиримидина.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Falko E. A., Elton G. B., Hitchings G. H. — J. Am. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 4897; Hitchings G. H., Elton G. B., Falko E. A., Russel P. B., Vanderwerff H. — Ann. N. Y. Ac. Sc., 1950, vol. 52, p. 1318.
2. Krantz J. C., Carr C. J. — The Pharmacologic principles of medicinal practice, second Edition, The Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1951, p. 607.
3. Hager G. B., Kaiser C. — J. Am. Pharm. Assoc., 1955, vol. 44, p. 193.
4. Johnson T. B. — Am. Chem. J., 1905, vol. 34, p. 203.

5. Russel P., Elton G. B., Hitchings G. H. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, p. 474.
6. Boarland M. P. V., McOmik J. F. M. — J. Org. Chem., 1952, vol. 32, p. 4942.
7. Shirakawa K., Ban Sh., Yoneda M. — J. Pharm. Soc. Japan, 1953, vol. 73, p. 643; C. A., 1954, vol. 48, 93646.
8. Biltz H., Strufe K. — Lieb. Ann., 1914, Bd. 404, S. 170.
9. Biltz H. — Lieb. Ann., 1914, Bd. 404, S. 180.
10. Hager G. P., Krantz J. C., Harmon G. B., Burglson R. M. — J. Am. Pharm. Assoc., 1954, vol. 43, p. 152.
11. Childress A. J., McKee R. L. — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 3682.
12. Kaiser C. — Univ. Microfilms, Publ. № 14, 203, 38 p. Dissertation Abstr; C. A., 1956, vol. 50, 2611a.
13. Nishiwaki T. — Nature, 1966, vol. 21, p. 737.
14. Nishiwaki T. — Chem. Pharm. Bull., 1966, vol. 14, p. 1425; C. A., 1967, vol. 67, 3059v.
15. Ishidate M., Yukl H. — Chem. Pharm. Bull., 1960, vol. 8, p. 137; C. A., 1961, vol. 55, 5518h, 5519h.
16. Patil V. D., Townsend L. B. — J. Heterocycl. Chem., 1971, vol. 8, p. 503.
17. Bredereck H., Effenger F., Schwelzer E. H. — Chem. Ber., 1962, vol. 95, p. 956.
18. Senga K., Sato J., Nishigaki S. — Heterocycles, 1977, vol. 6, p. 689.
19. Senga K., Sato J., Nishigaki S. — Chem. Pharm. Bull., 1978, vol. 26, p. 765; C. A., 1978, vol. 88, 190740d.
20. Senga K., Sato J., Shimizu K., Nishigaki S. — Heterocycles, 1977, vol. 6, p. 1919.
21. Senga K., Kanamori Y., Nishigaki S. — Heterocycles, 1977, vol. 6, p. 1925.
22. Авт. свид. 810699, СССР (Мелик-Оганджян Р. Г., Хачатурян Т. А. — Бюлл. изобр., 1981, № 9, с. 92).
23. Мелик-Оганджян Р. Г., Хачатурян Т. А., Манукян Ж. С., Амирагов Дж. Г., Паполян С. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 4, с. 324.
24. Пат. 8235591 (1982), Яп. С. А., 1982, vol. 97, 92308g.
25. Jansen A. B. A., Szelke M. — J. Chem. Soc., 1961, p. 405.
26. Ferris J. P., Orgel L. E. — J. Am. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 3829.
27. Ohtsuka Y. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, vol. 43, p. 187.
28. Ohtsuka Y. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, vol. 43, p. 3909.
29. Пат. 7305795 (1973), Яп.; C. A., 1973, vol. 78, 97703c.
30. Sekiya M., Suzuki J. — Chem. Pharm. Bull., 1970, vol. 18, p. 1233; C. A., 1970, vol. 73, 45453y.
31. Sekiya M., Suzuki J. — Chem. Pharm. Bull. 1970, vol. 18, p. 2242; C. A., 1971, vol. 74, 53705t.
32. Ohtsuka Y. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, vol. 46, p. 506.
33. Ohtsuka Y. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, vol. 40, p. 954.
34. Пат. 7220031 (1972), Яп.; C. A., 1972, vol. 77, 101674t.
35. Ohtsuka Y., Sugimoto K. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, vol. 43, p. 2281.
36. Ohtsuka Y., Sugimoto K. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, vol. 43, p. 3305.
37. Мелик-Оганджян Р. Г., Хачатурян Т. А., Мирзоян В. С., Степанян Г. М., Арсенян Ф. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 12, с. 753.
38. Мелик-Оганджян Р. Г., Манукян А. Г., Мирзоян В. С., Арсенян Ф. Г., Степанян Г. М., Гарибджанян Б. Т. — Хим-фарм. ж., 1985, т. 19, № 6, с. 685.
39. Мелик-Оганджян Р. Г., Хачатурян Т. А., Мирзоян В. С., Арсенян Ф. Г. — ХГС, 1983, № 1, с. 112.
40. Мирзоян Р. Г., Басенцян К. Е., Терентьев П. Б., Мелик-Оганджян Р. Г., Хачатурян Т. А. — ХГС, 1982, № 9, с. 1255.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХIV*. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОПРЯЖЕННЫХ АЛКЕНИНОВ С
β-ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ АЦЕТАТ МАРГАНЦА (III)/АЦЕТАТ МЕДИ(II).

Г. Г. МЕЛИКЯН, А. Б. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

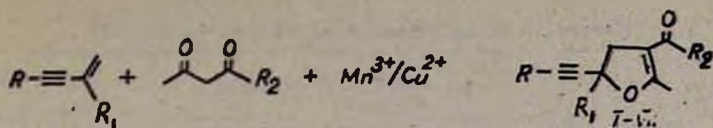
Поступило 4 III 1985

Изучено взаимодействие бутилвинилацетилена, первичных, вторичных и третичных винилацетиленовых спиртов с ацетоуксусным эфиром и ацетилацетоном в присутствии окислительной системы ацетат марганца (III)/ацетат меди (II). Показано, что продуктами реакций являются 3-карбэтоксид(ацетил)-2-метил-5-(1-алкинил)-4,5-дигидрофураны. Табл. 2, библиограф. ссылок 26.

Дигидрофураны являются практически важным классом органических соединений, многие представители которого нашли применение в качестве полупродуктов тонкого органического синтеза [2]. Среди описанных в литературе способов получения производных 4,5-дигидрофурана [2—20] отдельный интерес представляет разработанный в последние годы метод их синтеза, состоящий во взаимодействии сопряженных систем с карбонильными соединениями в присутствии оксидов и ацетатов металлов переменной валентности, таких как серебро (II), свинец (IV) [21], марганец (III) и медь (II) [22—26]. В частности, недавно нами было показано, что 1-алкен-3-ины реагируют с α,α-диоксоалкильными радикалами, генерируемыми из β-дикарбонильных соединений под действием ацетата марганца (III), с образованием 2,3,5-тризамещенных производных 4,5-дигидрофурана [25, 26].

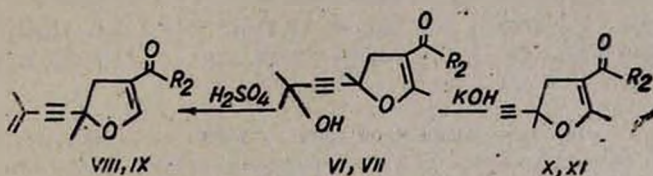
Настоящая работа предпринята с целью дальнейшего расширения границ применимости данной реакции и синтеза новых производных 4,5-дигидрофурана, представляющих интерес в качестве полупродуктов органического синтеза. В качестве ениновой компоненты в реакцию вовлечены 1-октен-3-ин, 4-пентен-2-ин-1-ол, 2-метил-6-гептен-4-ин-3-ол и 2,5-диметил-5-гексен-3-ин-2-ол, в качестве карбонильной компоненты—ацетоуксусный эфир и ацетилацетон. Реакции проводились при 60—65° в среде уксусной кислоты в присутствии эквимольных количеств ацетата марганца (III) и каталитических добавок ацетата меди (II). Продуктами реакций являются 3-карбэтоксид(ацетил)-2-метил-5-(1-алкинил)-4,5-дигидрофураны I—VII, образующиеся в результате окислительной циклизации промежуточных пропаргильных радикал-аддуктов под действием ацетата меди (II) [25].

* Сообщение СХХIII см. в [1].



- I. $R=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{OC}_2\text{H}_5$; II. $R=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$;
 III. $R=\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{OC}_2\text{H}_5$; IV. $R=(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})$, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{OC}_2\text{H}_5$;
 V. $R=(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})$, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$; VI. $R=(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})$, $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{OC}_2\text{H}_5$;
 VII. $R=(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})$, $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$.

Дегидратация соединений VI и VII под действием концентрированной серной кислоты приводит к производным 4,5-дигидрофурана VIII и IX, а вовлечение их в обратную реакцию Фаворского в присутствии каталитических количеств едкого кали — к продуктам X и XI, соответственно. Следует отметить, что соединение X ранее было получено прямым взаимодействием изопропенилацетилена с ацетоуксусным эфиром [25].



VI, VIII, X, $\text{R}_2=\text{OC}_2\text{H}_5$; VII, IX, XI, $\text{R}_2=\text{CH}_3$.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с частотой 60 МГц в четыреххлористом углероде. Химические сдвиги приведены в м. д. (шкала δ) относительно ТМС, КССВ — в Гц. ИК спектры измерены для чистых веществ в тонком слое на приборе UR-20. Анализ ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-72 на стальных колонках 1,5 м $\times$ 4 мм, газ-носитель — гелий. Колонки: № 1: 15% Apiezon L/Chromaton N-AW-DMCS (0,125—0,160 мм); № 2: 5% SE-30/Chromaton N-AW-DMCS (0,125—0,160 мм); № 3: 5% Reoplex-400/Chromaton N-Super (0,160—0,200 мм).

3-Карбэтокси(ацетил)-2-метил-5-(1-алкинил)-4,5-дигидрофураны I—VII. Типовая методика. Реакционную смесь, содержащую 7 ммоль $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,1 моля $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,1 моля 1-алкен-3-ина, 0,2 моля карбонильного соединения и 80 мл уксусной кислоты, нагревают при 60—65° в атмосфере аргона до исчезновения коричневой окраски (15—20 мин). После охлаждения реакционную смесь отфильтровывают, фильтрат разбавляют водой, экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают раствором Na_2CO_3 , водой, сушат (Na_2SO_4). Эфир испаряют в вакууме 15 мм рт. ст. при 40—50°. Избыток ацетоуксусного эфира и ацетилацетона отгоняют в вакууме 1 мм рт. ст. Индивидуальные соединения I—VII выделяют перегонкой или с помощью колоночной хроматографии.

3-Карбэтокси-2,5-диметил-5-(3-метил-3-бутен-1-инил)-4,5-дигидрофуран (VIII) и 3-ацетил-2,5-диметил-5-(3-метил-3-бутен-1-инил)-4,5-дигидрофуран (IX). Получены из VI и VII, соответственно, по [26] кипячением в бензоле с каталитическим количеством конц. серной кислоты.

Таблица 1

Константы производных 4,5-дигидрофурана I—XI

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	ρ_D^{20}	ГЖХ № колонки, Т, °C, мл/мин, удерж., мин	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
					С	Н		С	Н
I	68	119/1,5	1,4871	к. 1; 190; 30; 33,3	70,75	8,41	$C_{14}H_{20}O_3$	71,18	8,47
II	36	122/1,5	1,5070	к. 1; 190; 30; 27,6	76,12	8,89	$C_{13}H_{18}O_2$	75,72	8,73
III	49	157/1,5	1,5120	к. 2; 180; 40; 6,3	62,80	7,00	$C_{11}H_{14}O_4$	62,85	6,66
IV ^a	58	167/2	1,4985	к. 2; 185; 30; 7,5	66,10	7,62	$C_{14}H_{20}O_4$	66,66	7,93
V ^a	55	—	1,4940	к. 2; 190; 35; 4,5	70,31	8,11	$C_{13}H_{18}O_3$	70,27	8,10
VI	66	133/2	1,4870	к. 1; 180; 30; 27,0	66,57	7,83	$C_{14}H_{20}O_4$	66,66	7,93
VII	60	133/1,5	58—59 ^б	к. 1; 180; 30; 25,5	69,87	7,90	$C_{13}H_{18}O_3$	70,27	8,10
VIII	72	118/1,5	1,4976	к. 3; 180; 30; 11,7	72,00	7,41	$C_{14}H_{18}O_3$	71,83	7,69
IX ^a	68	112/1,5	1,5205	к. 2; 130; 35; 13,8	76,03	7,79	$C_{13}H_{18}O_2$	76,46	7,84
X	68	79/1,5	1,4780	к. 3; 100; 30; 14,4	67,7	8,1	$C_{11}H_{14}O_3$	68,0	7,70
XI	44	92/2,5	1,5030	к. 3; 180; 35; 8,4	73,17	7,31	$C_{10}H_{12}O_2$	73,20	7,53

а) Выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (40—100 мкм). Соотношение образец/сорбент 1:50, обнаружение парами йода, элюент—гексан—эфир, 1:1;

б) Т. пл., °C.

в) Аналитический образец получен дополнительной очисткой перегнанного продукта с помощью колоночной хроматографии в условиях, приведенных в пункте а).

Таблица 2

Спектральные характеристики соединений I—XI

Соединение	ИК спектр, см ⁻¹	ПМР спектр, δ , м. д.
1	2	3
I	1650 (C=C), 1700 (COOC ₂ H ₅), 2250 (C≡C)	0,87 наруш. т (3H, CH ₃), 1,20 т (3H, CH ₃), 1,20—1,60 м (4H, 2CH ₂), 2,11 т (3H, 2-CH ₃), 2,05—2,35 м (2H. CH ₂ , C≡C), 2,90 центр АВ-системы каждая линия д. кв. (2H, 4-CH _A H _B), 4,08 кв (2H, ОСН ₂), 5,10 д. д. т (1H, 5-H), $J_{CH_3CH_2}=6,0$, $J_{CH_3CH_2}=7,3$, $J_{2-CH_3H_{A(B)}}=1,6$, $J_{H_AH_B}=15,1$, $J_{5-HH_A}=9,2$, $J_{5-HH_B}=10,7$, $J_{5-HCH_2}=2,0$
II	1596, 1620 (C=C), 1660 (C=O), 2250 (C≡C)	0,88 наруш. т (3H, CH ₃), 1,2—1,6 м (4H, 2CH ₂), 2,05 с (3H, CH ₃ CO), 2,12 т (3H, 2-CH ₃), 3,0 центр АВ-системы каждая линия д. кв. (2H, 4-CH _A H _B), 5,1 д. д. т (1H, 5-H), $J_{CH_3CH_2}=6,0$, $J_{2-CH_3H_{A(B)}}=1,6$, $J_{H_AH_B}=14,5$, $J_{5-HH_A}=9,1$, $J_{5-HH_B}=10,6$, $J_{5-HCH_2}=2,0$

1	2	3
III	1644 (C=C), 1687 расщепл. (COOC ₂ H ₅), 3430 шир (ОН)	1,20 т (3Н, CH ₃), 2,11 т (3Н, 2-CH ₃), 2,96 центр АВ-системы каждая линия д. кв. (2Н, 4-CH _А H _В), 3,92 с (1Н, ОН), 4,10 кв (2Н, ОСН ₂), 4,21 д (2Н, ОСН ₂), 5,20 д. д. т (1Н, 5-Н). $J_{CH_2CH_2}=7,1$, $J_{2-CH_2H_A(B)}=1,2$, $J_{5-HH_A}=8,3$, $J_{5-HH_B}=9,8$, $J_{5-HCH_2}=1,8$
IV	1645 (C=C), 1685 расщепл. (COOC ₂ H ₅), 2245 (C≡C), 3445 шир (ОН)	0,91 д (6Н, 2CH ₃), 1,21 т (3Н, CH ₃), 1,69 д. кв. (1Н, СН), 2,12 т (3Н, 2-CH ₃), 2,97 центр АВ-системы каждая линия д. кв. (2Н, 4-CH _А H _В), 3,32 с (1Н, ОН), 4,11 кв (2Н, ОСН ₂), 4,08 д. д. (1Н, ОСН), 5,16 д. д. (1Н, 5-Н), $J_{CH_2CH_2}=6,7$, $J_{CH_2CH_2}=6,8$, $J_{2-CH_2H_A(B)}=8,7$, $J_{5-HH_B}=10,0$, $J_{5-HOCH}=1,9$, $J_{CHCH}=5,3$
V	1595 ушир. (C=C), 1660 (C=O), 3390 шир. (ОН)	0,92 д (6Н, 2CH ₃), 2,10 с (3Н, CH ₃ CO), 2,14 т (3Н, 2-CH ₃), 3,04 центр АВ-системы каждая линия д. кв. (2Н, 4-CH _А H _В), 3,82 с (1Н, ОН), 4,12 д. д. (1Н, СН), 5,20 д. д. (1Н, 5-Н), $J_{CH_2CH_2}=6,7$, $J_{2-CH_2H_A(B)}=1,5$, $J_{5-HH_A}=8,2$, $J_{5-HH_B}=9,7$, $J_{5-HCH}=1,5$
VI	1645 (C=C), 1685, 1695 (COOC ₂ H ₅), 2250 (C≡C), 3430 шир. (ОН)	1,22 т (3Н, CH ₃), 1,41 с (6Н, 2CH ₃), 1,53 с (3Н, 5-CH ₃), 2,13 т (3Н, 2-CH ₃), 2,90 центр АВХ ₃ -системы (2Н, CH _А H _В), 3,05 с (1Н, ОН), 4,12 кв (2Н, CH ₂), $J_{CH_2CH_2}=7,5$, $J_{2-CH_2H_A(B)}=1,7$, $J_{H_AH_B}=16,0$
VII	1595 (C=C), 1662 (C=O), 2250 (C≡C), 3400 шир. (ОН),	1,42 с (6Н, 2CH ₃), 1,55 с (3Н, 5-CH ₃), 2,11 с (3Н, CH ₃ CO), 2,18 т (3Н, 2-CH ₃), 3,05 центр АВХ ₃ -системы (2Н, CH _А H _В), 3,87 с (1Н, ОН), $J_{2-CH_2H_A(B)}=1,6$, $J_{H_AH_B}=14,7$
VIII	1610 (C=C), 1645 (C=C), 1691 (COOC ₂ H ₅)	1,21 т (3Н, CH ₃), 1,58 с (3Н, 5-CH ₃), 1,86 ушир. т (3Н, CH ₃ C=CH ₂), 2,15 т (3Н, 2-CH ₃), 2,98 центр АВХ ₃ -системы (2Н, CH _А H _В), 4,12 кв (2Н, CH ₂), 5,30 м (2Н, CH ₃ C=CH ₂), $J_{CH_2CH_2}=7,3$, $J_{2-CH_2H_A(B)}=1,6$, $J_{H_AH_B}=14,9$
IX	1595 (C=C), 1620 (C=C), 1670 (C=O), 2234 (C≡C)	1,59 с (3Н, 5-CH ₃), 1,86 ушир. т (3Н, CH ₃ C=CH ₂), 2,06 с (3Н, CH ₃ CO), 2,15 т (3Н, 2-CH ₃), 3,05 центр АВХ ₃ -системы (2Н, CH _А H _В), 5,31 м (2Н, CH ₃ C=CH ₂), $J_{2-CH_2H_A(B)}=1,7$, $J_{H_AH_B}=15,0$
XI	1595, 1618 расщепл. (C=C), 1665 (C=O), 2125 (C≡C), 3245, 3285 (≡CH)	1,60 с (3Н, 5-CH ₃), 2,06 с (3Н, CH ₃ CO), 2,14 т (3Н, 2-CH ₃), 2,54 с (1Н, C≡CH), 3,04 центр АВХ ₃ -системы (2Н, CH _А H _В), $J_{2-CH_2H_A(B)}=1,6$, $J_{H_AH_B}=15,4$

а) Спектры ИК и ПМР соединений X см. [25].

б) Мультиплетность определяется после добавления CF₃COOH.

3-Карбэтоксн-2,5-днметнл-5-этнннл-4,5-днглдрфурн (X) н 3-ацетнл-2,5-днметнл-5-этнннл-4,5-днглдрфурн (XI). Полунченн из VI н VII, соотвественно, нагреваннем с каталнтнческнм колнчественм техннческо-го адкого калн при 160°/13 мм с постепенным повншеннем вакуума до 2 мм по [26].

ՀԱՎԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXXIV. ԶՈՒԳՈՐԴԱԾ ԱԿԵՆԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ β -ԴԻԿԱՐԲՈՆԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՑ, ՄԱՆԴԱԼԻ ԱՅԵՑԱՑ (III)/ԳՂՆՁԻ (II) ԱՅԵՑԱՑ ՕՔՍԻԴԱՅ ՄԻՍՏԵՄԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Գ. ՄԵԼԻԿԻԱՆ, Հ. Բ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Շ. Շ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է բուտիլվինիլացետիլենի, առաջնային, երկրորդային և երրորդային վինիլացետիլենային սպիրտների փոխազդեցությունը ացետոքսախաթթվական էսթերի և ացետիլացետոնի հետ, մանգանի ացետատ (III)/պղնձի ացետատ (II) օքսիդիչ սիստեմի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արգասիքները հանդիսանում են 3-կարբէթօքսի (ացետիլ)-2-մեթիլ-5-(1-ալկինիլ)-4,5-դիհիդրոֆուրանները:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXIV. THE INTERACTION OF CONJUGATED ALKENYNES WITH β -DICARBONYL COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF MANGANESE (III) AND CUPRIC ACETATE OXIDATIVE SYSTEMS

O. G. MELIKIAN, H. B. SARGSIAN and Sh. O. BADANIAN

The interaction of butylvinyl acetylene, primary, secondary, and tertiary vinyl acetylenic alcohols with acetoacetic ester and acetylacetone in manganese (III) and cupric acetate systems has been investigated. It has been shown that the reactions products are 3-carbethoxy (acetyl)-2-methyl-5-(1-alkynyl)-4,5-dihydrofurans.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агабабян Р. Г., Хримиан А. П., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 364.
2. Славинская В. А., Караханов Р. А., Брежнев Л. Ю., Гейман И. И., Буленкова Л. Ф., Страутиня А. К. — ХГС, 1982, № 10, с. 1299.
3. Гейман И. И., Буленкова Л. Ф., Лаздиньш А. А., Вейнберг А. К., Славинская В. А., Авотс А. А. — ХГС, 1981, № 4, с. 448.
4. Bartok M., Molnar A. — Acta chim. acad. sci. Hung., 1979, vol. 100, № 1 — 4, p. 203.
5. Gelln S., Galllaud A. — C. r., 1972, vol. C275, № 16, p. 197.
6. Couffignal R. — Synthesis, 1978, № 8, p. 581.
7. Тхор Т. Г., Сонова А. С., Ионин Б. И. — ЖОрХ, 1976, т. 12, вып. 3, с. 648.
8. Carriano L., Flisher W. — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, S. 212.
9. Верещагин Л. И., Гайнулина С. Р., Кириллова Л. П., Липович Т. В. — ЖОХ, 1969, т. 5, вып. 9, с. 1557; Сафронова Л. П., Медведева А. С. — ЖОрХ, 1972, т. 8, вып. 7, с. 1373.
10. Botteghi C. — Gazz. chim. Ital., 1975, vol. 105, p. 233.
11. Kinoshita T., Miyano K., Miwa T. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, vol. 48, № 6, p. 1865.

12. Wenkert E., Alonso M. E., Buckwalter B. L., Chou K. J. — J. Am. Chem. Soc., 1977, vol. 99, № 14, p. 4778.
13. Gkanturco M. A., Friedel P., Planagan V. — Tetrah. Lett., 1965, № 23, p. 1847.
14. Eglinton G., Jones E. R. H., Whriting M. C. — J. Chem. Soc., 1952, № 7, p. 2873; Crombie L., Manzor Khuda M., Smith R. J. D. — J. Chem. Soc., 1957, № 1, p. 479.
15. Fabricey A., Wichert Z. Z. — Tetrah. Lett., 1977, № 15, p. 1307.
16. Holand S., Mercier F., Le Goff N., Epszstein R. — Bull. soc. chim. France, 1972, № 11, p. 4357.
17. Эль Наззар Г., Ершов Б. А. — ЖОрХ, 1969, т. 5, вып. 8, с. 1368.
18. Campaigne E., Ellis R. L., Bradford M. — J. Heterocycl. Chem., 1969, vol. 6, № 2, p. 159.
19. Eberbach W., Burchart B. — Chem. Ber., 1978, Bd. 111, № 11, S. 3665.
20. Morgenlle S. — Acta. Chem. Scand., 1970, vol. 24, № 1, p. 365; Riedl W., König E., Liebig J. — Ann. Chem., 1973, № 3, d. 375; Dauben W. G., Hart D. J. — Tetrah. Lett., 1975, № 49, 4353; Schlosser M., Schaub B., Spahic B., Stetter G. — Helv. Chim. Acta, 1973, vol. 56, № 7, p. 2166.
21. Hajek M., Silhavy P., Malek J. — Coll., 1979, vol. 44, № 8, p. 2393.
22. Helba E. I., Dessau R. M. — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, № 23, p. 3456.
23. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О. — ХГС, 1980, № 7, с. 884.
24. Виноградов М. Г., Радюкина Н. Л., Погосян М. С., Веренгиков С. П., Штейнштейндер А. Я., Никушин Г. И. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, № 8, с. 1949.
25. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О. — ХГС, 1982, № 1, с. 19.
26. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 12, с. 1011.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 233—237 (1986 г.)

УДК 541.546

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ μ -ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТО- ДИОКСОМОЛИБДЕНА (VI) С НЕКОТОРЫМИ МОНО- И БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

З. Ш. МГОЯН, А. Я. ФРИДМАН и Н. М. ДЯТЛОВА

Всесоюзный научно-исследовательский институт особо чистых веществ
и химических реактивов, Москва

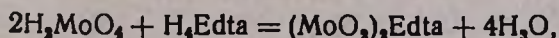
Поступило 6 I 1986

Спектрофотометрическим методом исследованы взаимодействия в водных растворах комплекса Mo^{VI} с Edta^{4-} с Br^- , Cl^- и F^- -ионами шавелевой и винной кислотами. Установлено образование смешаннолигандных комплексов состава $(\text{MoO}_2\text{X}_2)_2\text{Edta}$ и $(\text{MoO}_2\text{X})_2\text{Edta}$ ($\text{X}=\text{Br}^-$, Cl^- , F^-) и $(\text{MoO}_2\text{Y})_2\text{Edta}$ ($\text{Y}=\text{Tart}^{2-}$, Ox^{2-}). В комплексе $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}^{4-}$ центральный атом Mo^{VI} не способен координировать другие лиганды, что связано с отсутствием у него вакантных орбиталей.

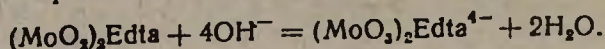
Определены константы образования полученных комплексов.

Рис. 1, библи. ссылок 12.

В [1] было показано образование в водных растворах биядерных комплексов Mo^{VI} с Edta^{4-} . Комплекс $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}$ образуется по реакции



а комплекс $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}^{4-}$ является продуктом превращения комплекса $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}$ по реакции



Строение комплекса $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}^{4-}$ в растворе аналогично его строению в твердом виде [2]. Исходя из этого можно сделать вывод об отсутствии у центрального атома Mo^{VI} вакантных орбиталей, и комплекс $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}^{4-}$ должен быть инертным к взаимодействию с другими лигандами в растворе. В комплексе $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}$ у центрального атома Mo^{VI} должны бы появиться две вакантные орбитали, способные к перекрыванию с атомными орбиталями других лигандов.

Для проверки такого предположения были исследованы равновесия в системах $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}^{4-} - \text{X}$; Y и $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta} - \text{X}$; Y , где X — монодентатный, а Y — бидентатный лиганд. В литературе описаны оксогалогенидные комплексы Mo^{VI} , существующие в растворах соответствующих кислот [3—5], а также ряд оксалатных и тартратных комплексов оксомолибдена (VI) [6—9], поэтому в качестве монодентатных лигандов были использованы F^- , Cl^- и Br^- -ионы, а бидентатных — Ox^{2-} и Tart^{2-} .

Экспериментальная часть и результаты

Комплексы $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}$ и $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}^{4-}$ были получены по методикам, приведенным в [1, 2]. Состав и константы образования продуктов взаимодействия комплекса $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}$ с X и Y ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- ; $\text{Y} = \text{Tart}^{2-}$, Ox^{2-}) в растворе были установлены спектрофотометрическим методом по методике, приведенной в [10], с использованием программы TRIANG [11] на ЭВМ СМ-4. рН 1,5÷1,8 в сериях растворов поддерживали хлорной кислотой, ионную силу $\mu = 1,5$ — перхлоратом натрия. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26. Все используемые реактивы имели квалификацию «ч.» или «х. ч.».

Измерения оптической плотности в системах $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}^{4-} - \text{X}$; Y показали, что поглощение растворов с постоянной концентрацией комплекса $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}^{4-}$ не зависит от концентрации X или Y , что указывает на отсутствие взаимодействия в данных системах. В системах $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta} - \text{X}$, Y наблюдается изменение оптической плотности растворов с увеличением концентраций лигандов X и Y . Кривые этих зависимостей приведены на рисунке. В системах $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta} - \text{X}$ на кривых имеются точки перегиба, что указывает на протекание нескольких последовательных процессов. Оптическая плотность изменяется при значениях $C_X^0 \rightarrow C_{(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}}^0$, где C_X^0 — общая концентрация лиганда X , $C_{(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}}^0$ — общая концентрация комплекса $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}$, что позволяет принять равновесную концентрацию лиганда равной общей, т. е. $[\text{X}] = C_X^0$. При обработке зависимости оптической плотности от C_X^0 исходили из возможности присоединения к каждому центральному атому Mo^{VI} в комплексе $(\text{MoO}_3)_2\text{Edta}$ двух

монодентатных лигандов. Обработка матриц оптической плотности по программе TRIANG для расчета числа поглощающих частиц подтвердила это предположение, т. е. число поглощающих частиц в системах $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}-\text{X}$ равно трем. Расчеты также показали, что кривым 1—3 на рисунке отвечают уравнения вида:

$$\frac{(\bar{A} - A_0)}{(C_X^0)^2} = (A_1 - \bar{A}) \cdot K_1 + (A_2 - \bar{A}) (C_X^0)^2 \cdot K_2 \quad (1)$$

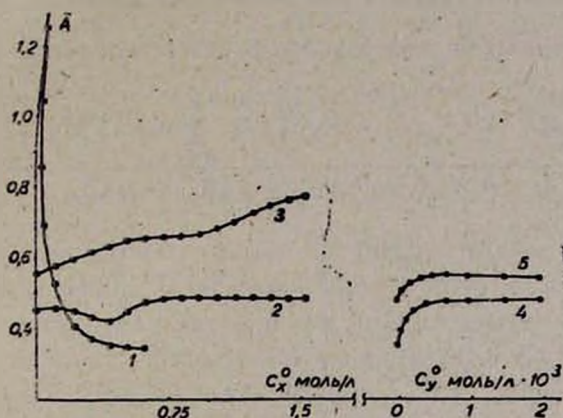
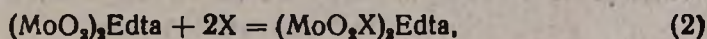
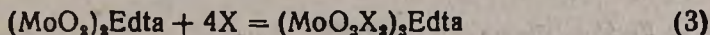


Рис. Зависимость оптической плотности растворов систем $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}-\text{X}; \text{Y}$ от концентраций X и Y . 1— $\text{X}=\text{F}^-$, $\lambda=225$, $\text{pH}=1,8$, $C_{\text{ML}}^0=2 \cdot 10^{-4}$, 2— $\text{X}=\text{Cl}^-$, $\lambda=232$, $\text{pH}=1,5$, $C_{\text{ML}}^0=4 \cdot 10^{-5}$, 3— $\text{X}=\text{Br}^-$, $\lambda=270$, $\text{pH}=1,5$, $C_{\text{ML}}^0=2 \cdot 10^{-4}$, 4— $\text{X}=\text{Ox}^{2-}$, $\lambda=252$, $\text{pH}=1,5$, $C_{\text{ML}}^0=1 \cdot 10^{-4}$, 5— $\text{X}=\text{Tart}^{2-}$, $\lambda=245$, $\text{pH}=1,5$, $C_{\text{ML}}^0=2 \cdot 10^{-5}$. $t=25^\circ\text{C}$.

Следовательно, с увеличением концентрации X с комплексом $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ связываются сначала две частицы X с образованием комплекса $(\text{MoO}_2\text{X})_2\text{Edta}$ по реакции:



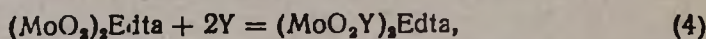
а затем еще две частицы X по реакции:



K_1 и K_2 в уравнении (1) представляют собой константы равновесия реакций (2) и (3). Их значения равны $(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^3$ и $(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^3$; $6,1 \pm 0,2$ и $8,1 \pm 0,2$; $5,5 \pm 0,3$ и $4,3 \pm 0,3$ для $\text{X}=\text{F}^-$, Cl^- и Br^- , соответственно. Константы образования рассчитаны с учетом константы образования $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ [1] и равны $(3,2 \pm 0,9) \cdot 10^{28}$ и $(3,8 \pm 0,9) \cdot 10^{27}$ для F^- , $(8,6 \pm 0,9) \cdot 10^{28}$ и $(1,1 \pm 0,7) \cdot 10^{28}$ для Cl^- , $(7,6 \pm 0,6) \cdot 10^{28}$ и $(6,1 \pm 0,7) \cdot 10^{28}$ для Br^- .

В случае систем $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}-\text{Y}$ оптическая плотность растворов с увеличением C_Y^0 систематически увеличивается и достигает предельного значения. На кривых зависимости оптической плотности от общих концентраций C_Y^0 (кр. 3 и 4) имеются точки перегиба при соотношении концентраций компонентов $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta} : \text{Y} = 1 : 2$. Обработка ре-

зультатов измерений оптической плотности по программе TRIANG дала число поглощающих частиц в растворах, равное двум. Все это указывает на присоединение двух частиц Y к одной частице комплекса $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$. В системе $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}-Y$ общая концентрация C_Y^0 соизмерима с общей концентрацией комплекса $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$, и если предположить одностадийный процесс, то реакция присоединения Y к $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ будет иметь вид:



а константа равновесия этой реакции будет определяться соотношением

$$K = \frac{(\bar{A} - A_0) \cdot (A_1 - A_0)^2 \left(1 + \sum_{n=1}^2 K_{H_n Y}^{-1} [H^+]^n\right)^{-1}}{(\bar{A} - A_0) [(A_1 - A_0) C_Y^0 - 2(\bar{A} - A_0) C_{(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}}^0]}$$

полученным на основе уравнений материального баланса по закону действующих масс ($K_{H_n Y}^{-1}$ и K_{HY}^{-1} — первая и вторая константы диссоциации Y). Расчеты показали, что величина K сохраняет постоянство во всем диапазоне концентраций C_Y^0 ($0 < C_Y^0 \leq 4 \cdot 10^{-3}$) и не зависит от длины волны. $K = (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{15}$ для Ox^{2-} и $(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{14}$ для Tart^{2-} .

Таким образом, действительно, центральный атом Mo^{VI} в комплексе $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ инертен к присоединению других лигандов. С другой стороны, к центральному атому Mo^{VI} в комплексе $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ присоединяется одна частица би- или две частицы монодентатного лиганда с увеличением координационного числа центрального атома до семи, что согласуется с результатами работы [12].

μ-էթիլենդիամինսեպտաուօքսոսուսօն Դիօքսոմոլիթիենի (VI) ֆոնսքրեօնթօքոնը ՈՐՈՇ ՄՈՆՈ- եվ ԲԻԴԵՆՍԱՍՏՈՆ ԼԻԳԱՆԴՆԵՐԻ ՀԵՏ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ջ. Ե. ՄՀՈՅԱՆ, Ա. Յա. ՅՐԻԴՄԱՆ և Ն. Մ. ԴՅԱՏԼՈՎԱ

Սպեկտրոֆոտոմետրիկ մեթոդով ուսումնասիրվել են շրային լուծույթներում $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{Edta}^{4+}$ Br^- , Cl^- և F^- կոմպլեքսի փոխազդեցությունները իոնների և թրթնշկաթթվի ու գինեթթվի հետ: Հաստատված է խառը լիգանդային կոմպլեքսների գոյացումը հետևյալ կազմով՝ $(\text{MeO}_2Y)_2\text{Edta}$, որտեղ $Y = \text{Tart}^{2-}$ Ox^{2-} $\cdot (\text{MoO}_2)_2\text{Edta}^{4-}$ կոմպլեքսի մեջ կենտրոնական Mo^{VI} ատոմը է վիճակի չէ կոորդինացնել մյուս լիգանդները, ինչը կապված է նրանում ազատ օրբիտալների բացակայության հետ:

Որոշված են ստացված կոմպլեքսների գոյացման հաստատումները:

INTERACTION OF μ -ETHYLENEDIAMINOTETRAACETATE DIOXOMOLYBDENUM (VI) WITH CERTAIN MONO AND BIDENTATE LIGANDS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Z. Sh. MHOYAN, A. Ya. FRIDMAN and N. M. DYATLOVA

Interaction of complexes between $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{Edta}^{4-}$ Br^- Cl^- and F^- ions and oxalic and tartaric acids, in aqueous solutions has been studied by spectrophotometry. Formation of mixed ligand complexes $(\text{MoO}_2\text{X})_2\text{Edta}$, $(\text{MoO}_2\text{X}_2)_2\text{Edta}$ ($\text{X}=\text{Br}^-$, Cl^- , Fe^-) and $(\text{MoO}_2\text{Y}_2)_2\text{Edta}$ ($\text{Y}=\text{Tart}^{2-}$, O_2^{2-}) has been established.

Because of the absence of vacant orbitals the central Mo^{VI} atom in the complex $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}^{4-}$ is not able to bind the other mono or bidentate ligands.

The equilibrium and formation constants of the obtained complexes have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мгоян З. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — ЖНХ, 1985, т. 30, № 9, с. 2277.
2. Park J. J., Gluck M. D., Hoard J. L. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 301.
3. Griffith W. P., Wilkins T. D. — J. Chem. Soc. 1968, A, p. 400.
4. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. — Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М., Наука, 1974, с. 101.
5. Spivaek B., Dori Z. — Coord. chem. rev., 1975, vol. 17, p. 99.
6. Атовмян Л. О., Бокуй Г. Б. — ЖСХ, 1963, т. 4, № 4, с. 576.
7. Cotton F. A., Morehous Sh M., Wood J. S. — Inorg. chem., 1964, vol. 3, № 11, p. 1603.
8. Mikešova M., Bartušek M. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1978, vol. 43, № 7, p. 1867.
9. Cavaleiro A. M. V., Gil V. M. S., Pedrosa de Jesus J. D., Gillard R. D., Williams P. A. — Trans. Met. Chem. 1984, vol. 9, p. 62.
10. Россотти Ф., Россотти Х. — Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М., Мир, 1965, с. 329.
11. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. — Равновесия в растворах. М., Мир, 1983, с. 313.
12. Syamal A., Maurya M. R. — Trans. Met. Chem., 1985, vol 10, № 2, p. 45.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 237—242 (1986 г.)

УДК 542.94.459.547.22

НОВЫЙ СИНТЕЗ ДИПРОПАРГИЛ- и ДИ(2-БРОМ-2-ПРОПЕНИЛ) АЦЕТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

А. Е. КАЛАЙДЖЯН, С. Г. АКОПЯН и К. А. КУРГИНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 22 III 1985

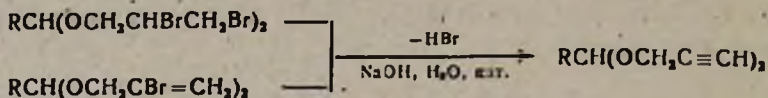
Получен ряд дипропаргилацеталей дегидрогалогенированием ди(2-бром-2-пропенил)- и ди(2,3-дибромпропил)ацеталей формальдегида, ацетальдегида, пропилонового, масляного, изомасляного, бензойного, фурфурилового и пропилового альдегидов водным раствором гидроксида натрия или калия в условиях межфазного катализа. В качестве катализатора использован хлорид диметилакил ($\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$) бензиламмония (катамин АБ).

Табл. 2, библи. ссылок 6.

Ранее нами был разработан способ получения 2-бутилиловых эфиров дегидрохлорированием 3-хлор-2-бутилиловых эфиров в условиях межфазного катализа [1]. В продолжение этих исследований найдено, что этот метод может быть успешно применен и для получения дипропаргилацеталей из ди(2-бром-2-пропенил)- или ди(2,3-дибромпропил)ацеталей.

Из литературных данных известно, что синтез дипропаргилацеталей осуществляют взаимодействием пропаргилового спирта и альдегидов в присутствии кислых катализаторов [2, 3].

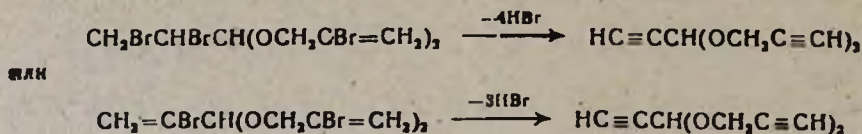
Нами установлено, что взаимодействие ди(2-бром-2-пропенил)- и ди(2,3-дибромпропил)ацеталей с водными растворами едкого натра или кали в присутствии каталитических количеств катамина АБ приводит к образованию дипропаргилацеталей с довольно высокими выходами.



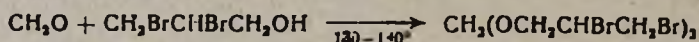
R = H, CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, изо-C₃H₇, C₆H₅.



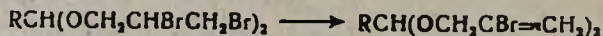
Определенный практический интерес представляет синтез дипропаргилацетала пропилового альдегида по схеме:



Исходные (2,3-дибромпропил)ацетали получены впервые по известной методике [2, 4], за исключением 2,3-дибромпропилформалья. Последний с удовлетворительным выходом удалось получить нагреванием 2,3-дибромпропанола с параформальдегидом при 130—140°.



Нами разработан также способ получения ди(2-бром-2-пропенил)ацеталей. Хроматографические исследования показали, что дегидрогалогенирование ди(2,3-дибромпропил)ацеталей протекает через стадию образования ди(2-бром-2-пропенил)ацеталей; при этом отщепление первых двух молекул бромистого водорода происходит значительно легче, чем двух остальных.



Это обстоятельство позволило в определенных условиях выделить ди(2-бром-2-пропенил)ацетали в чистом виде.

В табл. I приведены физико-химические константы впервые полученных ди(2-бром-2-пропенил)ацеталей.

ди(2,3-Дибромпропил)формаль. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и нисходящим холодильником, помещают 141,6 г (0,65 моля) 2,3-дибромпропанола, 9 г (0,3 моля) параформальдегида. Реакционную смесь нагревают при 130—140° 2—3 ч (до выделения 5—6 г воды). Смесь промывают горячей водой 3—4 раза, сушат над Na_2SO_4 . Перегонкой получают 92 г (68%) ди(2,3-дибромпропил)формаль с т. кип. 180—190°/1 мм, n_D^{20} 1,5615, d_4^{20} 2,1180.

ди(2,3-Дибромпропил)ацеталь уксусного альдегида. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 229 г (1,05 моля) 2,3-дибромпропанола и 10 г б/в хлористого кальция. Смесь перемешивают в течение 10 мин при комнатной температуре, затем охлаждают до +3—5° и добавляют 22 г (0,5 моля) уксусного альдегида, поддерживая температуру реакционной смеси не выше 15—20°. Перемешивание при комнатной температуре продолжают 25—30 ч. Промывают 3—4 раза водой, растворяют в 30 мл хлороформа и сушат над Na_2SO_4 . Растворитель и непрореагировавший 2,3-дибромпропанол отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 150 г (65%) ди(2,3-дибромпропил)ацеталь уксусного альдегида с т. кип. 160—180°/3 мм, n_D^{20} 1,5420, d_4^{20} 2,0072.

Аналогично из 229 г (1,05 моля) 2,3-дибромпропанола, 10 г б/в хлористого кальция, 24 г (0,5 моля) пропионового альдегида получают 119 г (50%) ди(2,3-дибромпропил)ацеталь пропионового альдегида с т. кип. 160—180°/5 мм, n_D^{20} 1,5478, d_4^{20} 1,9577.

Аналогично из 229 г (1,05 моля) 2,3-дибромпропанола, 10 г б/в хлористого кальция и 36 г (0,5 моля) *n*-масляного альдегида получают 210 г (50%) ди(2,3-дибромпропил)ацеталь пропионового альдегида с т. кип. 150—160°/5 мм, n_D^{20} 1,5331, d_4^{20} 1,8214.

Аналогично из 229 г (1,05 моля) 2,3-дибромпропанола, 10 г б/в хлористого кальция и 36 г (0,5 моля) *изо*-масляного альдегида получают 200 г (41%) ди(2,3-дибромпропил)ацеталь *изо*-масляного альдегида с т. кип. 145—155°/5 мм, n_D^{20} 1,5220, d_4^{20} 1,7100.

Аналогично из 229 г (1,05 моля) 2,3-дибромпропанола, 10 г б/в хлористого кальция, 53 г (0,5 моля) бензальдегида получают 53 г (20%) ди(2,3-дибромпропил)ацеталь бензальдегида. Ацеталь не выделен в чистом виде, т. к. он разлагается при перегонке. В таком виде он был использован в дальнейших синтезах.

Аналогично из 229 г (1,05 моля) 2,3-дибромпропанола, 10 г б/в хлористого кальция, 48 г (0,5 моля) фурфурола получают 51 г (20%) ди(2,3-дибромпропил)ацеталь фурфурилового альдегида (фурфурол добавлен при комнатной температуре).

Аналогично из 151 г (1,1 моля) 2-бромаллилового спирта, 10 г б/в хлористого кальция и 108 г (0,5 моля) 2,3-дибромпропионового альдегида получают 107 г (45%) 2-бром-2-пропенилацеталь 2,3-дибромпропионового альдегида с т. кип. 160—175°/5 мм, n_D^{20} 1,5581, d_4^{20} 1,9886.

Общая методика получения ди(2-бром-2-пропенил)ацеталей. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 12 г (0,3 моля) гидроокиси натрия, 60 мл воды, 4 г катамина АБ и 0,1 моля ди(2,3-дибромпропил)ацетала. Реакционную смесь нагревают при перемешивании на водяной бане при 90—95° 5 ч, охлаждают, дважды экстрагируют хлороформом и сушат над Na₂SO₄. Растворитель отгоняют и перегонкой получают ди(2-бром-2-пропенил)ацетали (табл. 1).

Таблица 1

ди(2-Бром-2-пропенил)ацетали $RCH(OCH_2CBr=CH_2)_2$

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм.	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
H	88	82—86/1	1,6300	1,5100	29,21	3,60	55,62	29,39	3,52	55,88
CH ₃	80	103—105/5	1,5777	1,5055	31,91	4,28	52,96	32,03	4,04	53,27
C ₂ H ₅	82	90—95/5	1,4640	1,4971	34,50	4,60	51,00	34,41	4,49	50,89
n-C ₃ H ₇	94	110—112/2	1,4476	1,4962	36,28	5,13	48,85	36,61	4,91	48,72
изо-C ₃ H ₇	89	112—115/2	1,4262	1,4930	36,40	4,72	48,65	36,61	4,91	48,72
CH ₂ =CBr	60	110—115/5	1,8066	1,5415	26,85	2,56	62,00	27,65	2,84	61,32
C ₆ H ₅	81	145—155/5	1,5038	1,5510	43,45	4,23	44,61	43,13	3,89	44,14
	60	145—155/3	1,5188	1,5300	37,78	3,81	45,10	37,53	3,44	45,40

Аналогично из 6 г (0,15 моля) гидроокиси натрия, 40 мл воды, 3 г катамина АБ и 0,1 моля ди(2-бром-2-пропенил)ацетала 2,3-дибромпропионового альдегида получают ди(2-бром-2-пропенил)ацеталь 2-бромпропеналя (табл. 1).

ди(2,3-Дибромпропил)ацетали бензальдегида и фурфуролового альдегида в реакциях дегидрогалогенирования использованы без перегонки после удаления непрореагировавшего 2,3-дибромпропанола.

Общая методика получения дипропаргилацеталей. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 28 г (0,7 моля) гидроокиси натрия, 30 мл воды, 5 г 50% водного раствора катамина АБ, 1 г стабилизатора НГ-22-46 и 0,1 моля ди(2-бром-2-пропенил)ацетала. Реакционную смесь перемешивают при 115—130°. Обратный холодильник заменяют нисходящим, соединенным с 15—20 см дефлегматором. С водяным паром отгоняют дипропаргилацеталь, добавляют хлористый натрий, органический слой отделяют, сушат над Na₂SO₄ и перегоняют.

Из 40 г (1 моль) гидроокиси натрия или 56 г (1 моль) гидроокиси калия, 42 мл воды, 8 г 50% водного раствора катамина АБ и 49 г (0,1 моля) ди(2,3-дибромпропил)ацетала масляного (или изо-масляного) альдегида получают 80—82% дипропаргилацетала масляного (или изо-масляного) альдегида.

Полученные дипропаргилацетали, их константы и условия реакции приведены в табл. 2.

Дипропаргилацеталь пропилового альдегида. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и нисходящим холодильником, соединенным с 15 см дефлегматором, помещают 40 г (1 моль) гидроокиси натрия, 42 мл воды, 8 г катамина АБ и 2 г нитрозодифениламина. К нагретой до 120° реакционной смеси при перемешивании прикляпывают 47,2 г ди(2-бром-2-пропенил)ацетата 2,3-дибромпропионового альдегида или 39 г (0,1 моля) ди(2-бром-2-пропенил)ацетата 2-бромпропеналя. Азеотропной перегонкой с водой отгоняют 8,5 г жидкости. Добавляют хлористый натрий, органический слой отделяют и сушат над Na₂SO₄. Перегонкой получают 6 г (40%) дипропаргилацетата пропилового альдегида с т. кип. 68—72°/5 мм, n_D^{20} 1,4648, d_4^{20} 1,0028.

Таблица 2

Дипропаргилацетали $RCH(OCH_2C\equiv CH)_2$

R	Темп. реакции, °С	Время перемешивания, ч	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
H	115—120	1	82	60—62/10	1,4470	0,9917	2
CH ₃	120	3,5—4	84	64—66/10	1,4472	0,9729	3,4
C ₂ H ₅	115—120	1,5—2	86	70—72/5	1,4490	0,9566	5
n-C ₃ H ₇	115—120	1,5—2	84	71—73/1	1,4470	0,9344	5
изн-C ₃ H ₇	115—120	1,5—2	90	58—60/5	1,4479	0,9310	5,6
C ₆ H ₅ *	125—130	5	50	118—122/3	1,5020	1,0076	3
	115	30—40 мин	75	100—105/5	1,4941	1,0951	

* Из реакционной массы выделяют экстрагированием эфиром.

Чистота всех полученных ди(2-бром-2-пропенил)- и дипропаргилловых ацеталей проверялась методом ГЖХ на хроматографе МХП-72 с катараметром (колонка 1,5 м, жидкая фаза—апиезон 5% на хромосорбе).

В ИК спектрах полученных дипропаргилацеталей имеются поглощения в областях 2115, 2125 см⁻¹, характерные для монозамещенной ацетиленовой группировки, и 1080, 1110 см⁻¹ для СОС группировок, а в ИК спектрах ди(2-бром-2-пропенил)ацеталей—1645 см⁻¹, характерные для двойной связи, и 1085 см⁻¹ для СОС группировок.

ԴԻՊՐՈՊԱՐԳԻԼ- ԵՎ ԴԻ(2-ԲՐՈՄ-2-ՊՐՈՊԵՆԻԼ) ԱՅԵՏԱԼՆԵՐԻ ՆՈՐ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ե. ԿԱԼՁՅԱՆ, Ս. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ Լ Գ. Ա. ԿՈՒՂԻՅԱՆ

Ստացվել են մի շարք դիպրոպարգիլ ածետալներ դի(2-բրոմ-2-պրոպենիլ)- և դի(2,3-դիբրոմպրոպիլ)ադետալների դեհիդրոհալոգենացմամբ հիմքերի շրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների՝ դիմեթիլալկիլ (C₁₀—C₁₈) բենզիլամոնիումքլորիդի ներկայությամբ:

A NOVEL SYNTHESIS OF DIPROPARGYL AND DI(2-BROMO-2-PROPENYL)ACETALS

A. Ye. KALAIJIAN, S. O. HAKOPIAN and K. A. KURGHINIAN

Several dipropargyl acetals have been obtained by dehydrohalogenation of di(2-bromo-1-propenyl) and di(2,3-dibromopropyl)acetals in aqueous alkaline solutions in the presence of interphase transfer catalysts, such as dimethylalkyl (C_{10} — C_{18}) benzylammonium chloride.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калайджян А. Е., Акопян С. Г., Аракслова С. Г., Кургинян К. А., Чухаджян Г. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 402.
2. Пат. 2563325 (1951) США. — С. А., 1952, vol. 46, p. 3063.
3. Шостаковский М. Ф., Власов В. М., Греновский П. И., Ланванген Г. Р., Голованов Н. И. — ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 957.
4. Коршак В. В., Сладков А. М., Махсудов А. Г. — ВМС, 1964, т. 6, с. 1570.
5. Шостаковский М. Ф., Власов В. М., Балежина Г. Г. — ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 2257.
6. Шостаковский М. Ф., Мирсков Р. Г., Чернов В. Г., Власов В. М. — ЖОрХ, 1968, т. 4, с. 1161.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 242—246 (1986 г.)

УДК 547.853.5.07

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Х. СИНТЕЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 5,7-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИАЗААДАМАНТАН-6-ОНОВ

Г. С. СААКЯН, Г. Л. АРУТЮНЯН, Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

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

Поступило 15 III 1985

Взаимодействием 1,5-диметил-3,7-диазабицикло(3.3.1)нонан-9-она с различными альдегидами и кетонами синтезированы соответствующие 2-замещенные 5,7-диметил-1,3-диазаадамантан-6-оны.

Табл. 1, библиографические ссылки 1.

Известно, что при взаимодействии 1,5-дифенил-3,7-диазабицикло(3.3.1)нонан-9-она с некоторыми альдегидами и кетонами получают 2-замещенные 5,7-дифенил-1,3-диазаадамантан-6-оны [1].

С целью выявления способности к конденсации 1,5-диметил-3,7-диазабицикло(3.3.1)нонан-9-она (I) с альдегидами и кетонами, синтеза различных 2-замещенных 5,7-диметил-1,3-диазаадамантан-6-онов и изучения их биологических свойств нами I введен в реакцию с различными альдегидами и кетонами. При этом использованы как алифатические, так и ароматические и гетероциклические альдегиды, моносахариды, а также алифатические и алициклические кетоны.

Взаимодействием I с бензальдегидом, ароматическими альдегидами, содержащими различные группы в орто-, мета- и пара-положениях, а

Показано, что I остается неизменным при нагревании его растворов даже при более высоких температурах, чем при вышеуказанных реакциях конденсации, т. е. кетонная группа I, по-видимому, из-за стерических препятствий не вступает в реакцию с NH группами другой молекулы. Он не вступает в реакцию конденсации и с менее экранированной кетонной группой камфоры.

Строение синтезированных соединений доказано элементарным анализом, ИК и ПМР спектрами, а некоторых также масс-спектрами (II, XII, XIX, XXI, XXV—XXVII). В масс-спектрах указанных соединений имеются пики молекулярных ионов. В ИК спектрах II—XXVII имеются поглощения $C=O$ кетонной группы в области $1690—1710\text{ см}^{-1}$, а также поглощения, соответствующие характеристическим группам остатка использованного альдегида или кетона: $C=C$ аром. в области $1575—1610$ (II—XV, XIX, XXI, XXII), $OH—3290—3510$ (III, IX, XIII—XVII), $C=O$ сл. эфир— 1720 (XXV), $C=O$ амид.— $1670—1680$ (XXI); $NO_2—1380, 1530\text{ см}^{-1}$ (V). В ПМР спектрах имеются сигналы протонов $4CH_2-N$ групп в виде мультиплета в области $2,3—3,85$ (II—IX, XI, XII, XV, XVIII—XXI) или $3,9—5,3$ м. д. (XXII) или в виде двух дублетов (AB квартет) в области $2,54—2,9$ (4Haх) и $3,45—3,8$ м. д. (4Heг) (XXIII, XXV—XXVII), $2CH_3$ групп в виде синглета в области $0,68—1,0$ (XXIII, XXV—XXVII) или двух синглетов в области $0,65—1,2$ (II—IX, XI, XII, XV, XVIII—XXI) или $1,35—1,45$ м. д. (XXII), ароматических протонов в виде мультиплета в области $6,5—8,3$ (II—IX, XI, XII, XV) или $7,2—9,0$ м. д. (XIX, XXII), протона $NCHN$ группы в виде синглета в области $4,9—5,3$ (II—IX, XI, XII, XV, XIX, XXI, XXII), $4,3$ (XVIII) или $3,7$ м. д. (XX). Чистота синтезированных соединений установлена ТСХ.

Изучено лечебное действие соединений II, XII, XIX, XX, XXII, XXVI, XXVII на модели генерализованной стафилококковой инфекции белых мышей, вызванной золотистым стафилококком штамм 4-О. Введение этих соединений внутрь здоровым животным показало, что они малотоксичны—хорошо переносятся при однократном введении в дозах $1500—2000\text{ мг/кг}$, в зависимости от соединения. Соединения XIX и XX в дозах 800 или 1500 мг/кг при 1-кратном введении внутрь достоверно продлевают жизнь зараженных животных на $20—30\%$. Остальные соединения не оказывают влияния на продолжительность жизни зараженных животных по сравнению с контрольными—нелечеными.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, ПМР спектры (II—XV, XIX, XX, XXV—XXVII в $CDCl_3$; XVI, XVII в D_2O ; XVIII—XXI, XXIII в пиридин- D_6 ; XXI, XXIV в $DMCO-D_6$; XXII в CF_3COOH)—на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры—на масс-спектрометре МХ-1320. ТСХ проведена на силуфолу UV-254 в системах: *n*-пропанол—вода, $7:3$ (А); *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, $3:1:1$ (Б); гексан—ацетон, $2:1$ (В); *n*-пропанол—вода, $1:1$ (Г). Проявление—парами йода.

2-Замещенные 5,7-диметил-1,3-диазаадаманти-6-оны

Соединение	Время реакции (ч). растворитель	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель перекристаллизации)	R _f (система)	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	N	С	Н	N
II	4, этанол	74	202—203 (этанол)	0,61 (А)	75,27	7,40	11,00	75,00	7,42	10,93
III	5, этанол	88	164—166 (этанол)	0,45 (Г)	70,00	7,40	10,01	70,58	7,35	10,29
IV	6, этанол	74	168—170 (этанол)	0,75 (А)	70,15	6,92	10,27	70,07	6,96	10,21
V	5, этанол	89	150—151 (этанол)	0,75 (А)	63,73	6,00	14,00	63,78	6,31	13,95
VI	2, метанол	88	205—206 (метанол)	0,55 (Г)	66,70	6,40	10,01	66,20	6,55	9,65
VII	3, этанол	98	215—217 (этанол)	0,50 (Г)	57,18	6,00	8,72	57,31	5,67	8,35
VIII	10, этанол	91	167—168 (этанол)	0,50 (Г)	69,85	7,10	10,70	70,07	6,93	10,21
IX	10, этанол	88	228—230 (этанол)	0,45 (Г)	70,63	7,07	10,28	70,58	7,35	10,29
X	2, этанол	74	163—164 (этанол)	0,50 (Г)	72,08	7,39	9,60	71,32	7,69	9,79
XI	10, этанол	49	210—211 (этанол)	0,62 (А)	72,70	8,50	14,50	72,24	8,36	14,04
XII	4, бутанол	84	162—164 (птр. эфир)	0,64 (Б)	60,28	6,90	10,71	60,60	6,82	10,60
XIII	4, этанол	83	227—229 (этанол)	0,75 (А)	67,05	6,65	9,80	66,66	6,93	9,72
XIV	2, этанол	69	224—225 (этанол)	0,65 (Г)	68,12	7,51	9,63	67,55	7,28	9,27
XV	4, этанол	42	200—202 (этанол)	0,50 (Г)	55,05	5,70	7,84	54,98	5,41	7,97
XVI	5, этанол	95	208—209 (этанол)	0,36 (А)	55,90	7,64	9,09	56,13	8,02	9,09
XVII	10, этанол	75	248—250 (80% этанол)	0,40 (А)	55,06	7,80	8,90	54,59	7,87	8,48
XVIII	5, этанол	91	64—66 (эфир)	0,43 (А)	69,04	9,57	12,84	69,20	9,60	13,46
XIX	4, этанол	62	180—181 (гексан)	0,63 (А)	71,13	7,10	16,40	70,31	7,03	16,41
XX	4, этанол	59	143—144 (птр. эфир)	0,70 (А)	69,65	9,60	9,20	69,89	9,59	9,59
XXI	10, изопропанол	71	300—301 (вода)	0,45 (Б)	58,96	5,74	19,61	59,91	6,02	19,33
XXII	1, бутанол	75	308—309 (диоксан)	0,38 (Б)	73,90	6,52	13,60	73,47	6,80	14,29
XXIII	5, ацетон	74	166—167 (ацетон)	0,47 (А)	69,30	9,55	13,40	69,20	9,60	13,46
XXIV	5, этанол	89	166—167 (зап. амп., ацетон)	0,40 (А)	71,30	10,02	11,40	71,18	10,16	11,86
XXV	8, этанол	40	96—98 (эфир)	0,55 (А)	63,81	8,30	10,60	64,28	8,57	10,00
XXVI	4, этанол	68	110—111 (гексан)	0,45 (А)	71,31	9,70	11,40	71,79	9,40	11,96
XXVII	4, этанол	73	104—105 (гексан)	0,53 (А)	72,85	9,60	10,89	72,58	9,68	11,29

2-Замещенные 5,7-диметил-1,3-диазаадамантан-6-оны (II—XXVII). Эквивалентные количества I (или смеси дигидрохлорида I и 2 молей триэтил-аминна) и альдегида или кетона в соответствующем растворителе кипятят до исчезновения I (ТСХ). После охлаждения фильтруют, осадок промывают холодным метанолом или ацетоном и перекристаллизовывают (II—XI, XIII—XVII, XXI—XXIII) или же растворитель удаляют, остаток перекристаллизовывают сразу же (XVIII, XXIV, XXV) или после добавления воды и фильтрования (XII, XIX, XX, XXVI, XXVII, табл.).

ՊՈԼԻԴՐՈԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

X. 2-ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ 5,7-ԴԻՄԵԹԻԼ-1,3-ԴԻԱԶԱԱԴԱՄԱՆՏԱՆ-6-ՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Գ. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Գ. Լ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Յ. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ Ե Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

1,5-Դիմեթիլ-3,7-դիազաբիցկլո (3,3,1)նոնան-9-ոնի և տարբեր ալդեհ-հիդրների ու կետոնների փոխազդեցությամբ սինթեզված են համապատասխան 2-տեղակալված 5,7-դիմեթիլ-1,3-դիազաադամանտան-6-ոնները:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF POLYHEDRAL COMPOUNDS

X. SYNTHESIS OF 2-SUBSTITUTED-5,7-DIMETHYL-1,3-DIAZAADAMANTAN-6-ONES

G. S. SAHAKIAN, G. L. HARUTYUNIAN, Ts. Ye. AGHAJANIAN,
and R. V. PARONIKIAN

The corresponding 2-substituted-5,7-dimethyl-1,3-diazaadamantan-6-ones have been synthesized by the interaction of 1,5-dimethyl-3,7-diazabicyclo(3.3.1)nonan-9-one and various aldehydes and ketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Vittori R. L., Settini G., Gatta F., Sarti M., Chiavarelli S. — Gazz. chim. Ital., 1967, vol. 97, p. 1294.
2. Nelsen S. F., Hintz P. I. — J. Am. Chem. Soc., 1972, vol. 94, № 20, p. 7114.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УКСУСНОГО
АЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК
 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ МЕТОДОМ ЭПР

Д. Г. ПАРОНИКЯН, С. А. ЯН и И. А. ВАРДАНЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 V 1985

Исследования реакции окисления уксусного альдегида в присутствии добавок $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ [1] показали, что $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ является инициатором реакции. В работе [2] нами изучена иницирированная $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ реакция окисления уксусного альдегида и найден оптимальный режим получения $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. В настоящей работе поставлена задача изучения методами ЭПР и математического моделирования реакции низкотемпературного газофазного окисления CH_3CHO в отсутствие и в присутствии добавок $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. Методика эксперимента подобна описанной в работе [2]. Опыты велись при $T=473\text{K}$ и $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_0=0,15$ об. %; $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0=14$ об. %.

Предварительно экспериментально было установлено, что распад инициатора $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ в отсутствие CH_3CHO на поверхности реакционного сосуда сопровождается образованием пероксидных радикалов, выходящих с поверхности в объем. Концентрация их достигает $\sim 10^{12}$ *част.см⁻³*. Гомогенный распад $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ в условиях настоящего эксперимента не приводит к заметному образованию радикалов [3, 4].

В реакции окисления CH_3CHO в отсутствие инициатора обнаружены $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ и радикалы CH_3CO_3 . В присутствии инициатора реакция окисления CH_3CHO заметно ускоряется. Максимальная скорость реакции (W_{max}) увеличивается от $1,4 \cdot 10^{18}$ до $2 \cdot 10^{18}$ *част.см⁻³·с⁻¹*. Соответственно увеличиваются выход $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, радикалов CH_3CO_3 и расход CH_3CHO . Так, при $\tau=48$ с (τ —время пребывания реакционной смеси в реакторе) он растет от 21 до 36% от исходного альдегида. Селективность по $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ при малых степенях превращения сохраняется высокой—80—90%.

Математическое моделирование изученной реакции преследовало цель проверить наши представления об ускоряющем воздействии добавок $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ на реакцию, обусловленном гетерогенным радикальным распадом ее. Ранее нами было проведено математическое моделирование реакции окисления CH_3CHO [5]. Был рассмотрен механизм реакции, учитывающий в качестве ведущих активных центров радикалы CH_3CO_3 , и продукта, ответственного за гетерогенное разветвление цепей— $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. В настоящей работе использованы та же модель и те же значения констант скорости реакции. Уменьшены лишь значения констант скорости некоторых гетерогенных стадий в связи с тем, что поверхность

реакционного сосуда в данном эксперименте отличалась от использованной в работе [5] (менее активна). Так, K_{3a} и K_{3b} уменьшены в 5 и 1,5 раза, соответственно. В таблице выписаны параметры, по которым проведено сравнение экспериментальных и расчетных результатов. Из таблицы, а также из сравнения кинетических кривых накопления радикалов CH_3CO_3 , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ и расходования CH_3CHO , полученных экспериментальным и расчетным путем, следует, что математическая модель достаточно хорошо описывает кинетику окисления CH_3CHO в условиях настоящего эксперимента. При моделировании инициированного окисления CH_3CHO оказалось, что лучшее совпадение с экспериментом (табл.) получается при использовании меняющейся в ходе реакции константы скорости гетерогенного разветвления цепей K_{3a} по рекуррентному закону $K_{3a, n+1} = \frac{L_1 \cdot K_{3a+n}}{1 + L_2 \tau}$, где $L_1 = 3$ и $L_2 = 0,03$. Это можно счи-

тать математическим выражением того экспериментального факта, что в ходе разветвленно-цепных процессов возможны значительные изменения в состоянии поверхности стенок реакционного сосуда [6].

Смоделирован также процесс распада $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ при $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 0$. Скорость гомогенного распада $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ уступает скорости гетерогенного распада ($\sim$ в 10 раз). В ходе реакции наблюдается образование больших количеств пероксидных радикалов (10^{12} част·см $^{-3}$), способных инициировать реакцию окисления CH_3CHO . Кинетика накопления радикалов близка к установленной в эксперименте.

Таким образом, результаты математического моделирования свидетельствуют в пользу наших представлений о том, что инициирование газофазного окисления CH_3CHO обусловлено гетерогенным радикальным распадом добавок $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$.

Основные параметры кинетики окисления CH_3CHO

Таблица

	[$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$] $_0 = 0$, $\tau = 30$ с		[$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$] $_0 = 0,15$ об. %, $\tau = 22$ с	
	экспер.	модель	экспер.	модель
$W_{\text{max}}, 10^{14}$, част·см $^{-1}$ с $^{-1}$	1,4	1,44	2	1,88
[$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$] $_{\text{max}}, 10^{17}$ част·см $^{-3}$	5,2	4,47	7,1	4,98
[CH_3CO_3] $_{\text{max}}, 10^{12}$, част·см $^{-3}$	6,2	15,6	9,7	18.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брюховецкий В. А. — Диссертация на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, НИИ Мнхим. пром., 1979, Борислав.
2. Пароникян Д. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1983, 36, № 1, с. 24.
3. Benson S. W. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 40, p. 1007.
4. Зайдин И. Л. — Тезисы докл. VI конференции по химии органических перекисных соединений, Донецк 1976, с. 81.
5. Ян С. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1985, т. 26, № 3, с. 730.
6. Азатян В. В., Дичабург Е. И., Наморадзе М. А. — ФГВ, 1973, № 5, с. 716.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ ОБЕЗВОЖЕННОГО ДВУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ (ФОСФОГИПСА) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРИМОГО P_2O_5

Г. О. ГРИГОРЯН, А. С. КАРАХАНЯН и А. Н. АЗНАУРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 II 1985

Известно, что при дегидратации сульфата кальция при температуре до 300° образуется растворимый ангидрит, который хорошо гидратируется. Изучено также влияние растворимого P_2O_5 на процесс гидратации полугидрата сульфата кальция. Установлено, что воднорастворимый P_2O_5 является замедлителем процесса гидратации [1, 2].

Однако в литературе не приводятся данные о влиянии растворимого P_2O_5 на процесс гидратации ангидрита, полученного при различных температурах.

При утилизации фосфогипса, в частности, при регулировании технологического режима при получении гранулированного фосфогипса с заданными физико-механическими свойствами, эта информация весьма нужна, что и привело к необходимости проведения данного исследования.

Дегидратации подвергался фосфогипс с химическим составом (масс. %): $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — 98; P_2O_5 общ — 0,65; P_2O_5 в. р. — 0,25; F — 0,39 и не-раств. остаток — 0,8 при температурах обжига ($^\circ C$): 120, 200, 300 и 400, при содержании растворимого P_2O_5 (масс. %): 0,5; 1,0; 1,5; 2,0. P_2O_5 (в виде фосфорной кислоты) добавлялся в фосфогипс до и после обжига. Исследования проводились по методике [2]. Результаты представлены в таблице и на рис. 1 и 2.

Установлено замедляющее действие P_2O_5 на процесс гидратации ангидритов, полученных при различных температурах обжига. Для полугидрата, полученного при 120° , увеличение содержания P_2O_5 до 2% приводит к снижению степени гидратации (α) от 100 до 62%, а для ангидрита, полученного при 300° , значение α снижается до 11, 2, т. е. при влажности теста 32% и времени гидратации 1 ч процесс практически останавливается. При хранении образца в течение одних суток степень гидратации доходит до 30,1% и остается практически без изменения после 20-суточного хранения.

Проводились специальные наблюдения за процессом гидратации ангидрита при добавлении P_2O_5 в фосфогипс до и после обжига. Результаты представлены в таблице и на рис. 2. Как следует из полученных данных, отрицательное действие P_2O_5 заметнее при добавлении последнего в ангидрит.

Зависимость степени гидратации ангидрита от температуры обезвоживания
и добавки P_2O_5

Температура обжига, °C	Добавка P ₂ O ₅ , масс. %	Вода затво- рения, %	Степень гидратации. %												Приме- чание	
			время гидратации													
			мин		часы		сутки						мес- цы			
			1	20	1	3	1	2	3	7	10	28	2			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
300	—	31,4	31,3	62,7	73,4	79,0	84,1	91,8	100	—	—	—	—	P ₂ O ₅ добавлен в фосфо- гипс до обжига		
120	0,5	31,4	31,9	79,0	82,6	85,2	86,7	84,6	84,9	85,7	85,9	91,8	—			
200	0,5	34,6	48,9	72,9	74,5	74,3	84,1	85,2	85,2	85,2	85,7	100	—			
250	0,5	32,6	39,2	64,7	65,0	76,5	78,5	77,5	79,5	79,5	79,5	80,6	83,6			
300	0,5	44,6	18,0	69,3	69,8	70,1	71,4	73,4	73,9	75,8	77,1	80,6	88,2			
120	1,0	34,0	26,5	68,3	75,5	76,5	77,0	77,5	82,1	83,9	84,1	—	93,3			
200	1,0	33,5	15,8	20,2	56,3	62,2	66,3	67,8	68,8	69,8	75,0	—	81,1			
250	1,0	33,9	15,4	17,8	47,0	53,0	53,5	55,6	58,6	59,1	67,8	—	77,0			
300	1,0	32,3	15,7	17,8	42,0	51,0	56,9	59,1	62,7	64,2	64,2	—	67,8			
120	1,5	36,1	32,6	76,5	76,5	80,1	80,6	83,6	84,1	—	84,1	—	95,4			
200	1,5	34,6	16,0	18,5	49,4	51,0	54,0	57,6	61,2	—	61,2	—	87,7			
250	1,5	34,0	11,6	11,6	16,0	36,5	39,7	42,2	48,9	—	49,2	—	72,4			
300	1,5	30,6	13,9	25,0	35,7	43,8	44,5	46,7	46,7	—	47,4	—	61,7			
120	2,0	36,4	24,8	61,2	62,7	76,5	77,0	—	77,0	89,2	100	—	—	P ₂ O ₅ добавлен до об- жига		
200	2,0	34,7	10,8	12,0	24,6	—	52,0	—	52,5	55,1	64,7	—	81,6			
250	2,0	32,8	9,33	9,69	13,2	26,3	27,4	—	36,1	33,1	40,1	—	66,3			
300	2,0	32,0	8,06	10,2	11,2	27,5	30,1	—	30,1	30,1	32,5	—	40,3			
300	0,5	30,7	23,8	39,2	40,8	41,8	42,9	50,5	—	66,3	52,5	—	—	P ₂ O ₅ добавлен после обжига		
300	1,0	32,9	26,0	31,6	33,6	33,6	36,2	38,2	—	48,2	37,7	—	—			
300	1,5	35,1	24,4	29,0	32,1	34,1	34,4	34,1	—	35,2	34,6	—	—			
300	2,0	37,8	24,7	28,5	30,6	32,6	36,2	35,7	—	35,7	37,2	—	—			

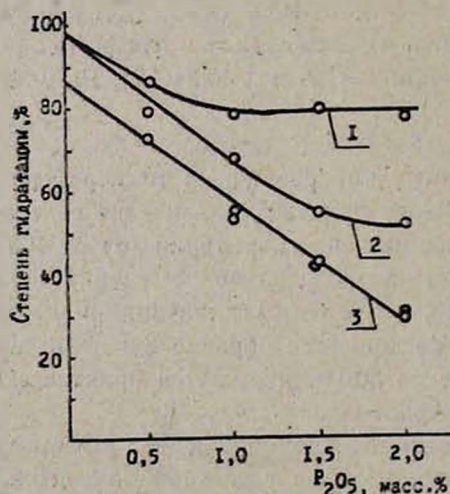


Рис. 1. Зависимость степени гидратации продуктов обжига от содержания P_2O_5 (время гидратации — 1 сутки): 1 — темпер. обжига 120°, 2 — 200°, 3 — 250 и 300°.

Отрицательное действие растворимого P_2O_5 на процесс гидратации объясняется его абсорбцией на активных центрах ангидрита, приводящей к задерживанию проникновения молекул воды в полые каналы ангидрита. Это задерживает процесс увеличения координационного числа кальция до девяти, что и замедляет процесс гидратации.

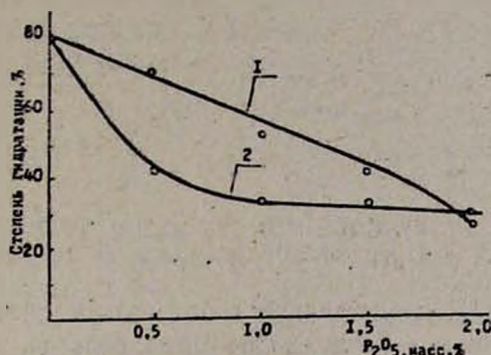


Рис. 2. Зависимость степени гидратации ангидрита (темпер. обжига 300°) от содержания P_2O_5 (время гидратации — 3 ч): 1 — P_2O_5 введен до обжига, 2 — P_2O_5 введен после обжига.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Симановская Р. Э. — Влияние примесей на скорость фазового превращения полугидрата в гипс. Гипс и фосфогипс. НИУИФ. М., Госхимиздат, 1958.
2. Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Захарова А. П., Паронян Г. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 542.
3. Григорян Г. О., Захарова А. П., Багинова Л. Г., Гуламирян Л. А., Азнаурян А. Н., Мурадян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 3, с.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 251—253 (1986 г.)

УДК 547.314 : 783

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 5,5-ДИМЕТИЛГИДАНТОИНА

Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН и

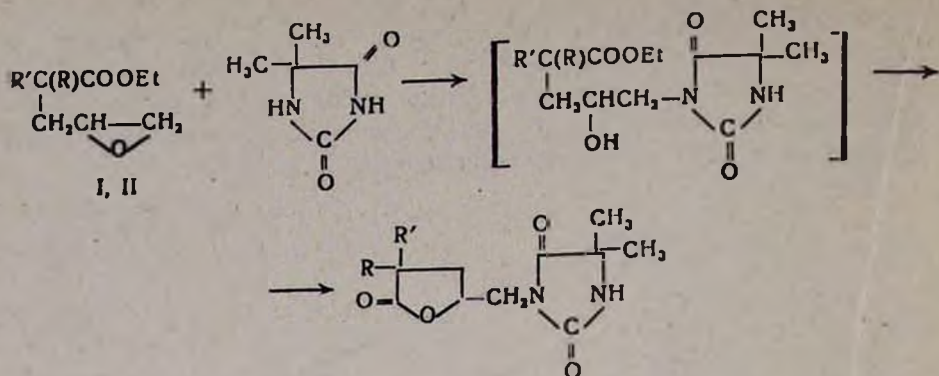
Ж. Г. БОЯДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 XI 1984

Известно, что производные гидантоина обладают биологической активностью [1, 2]. С этой точки зрения в продолжение исследований в области предельных γ -лактонов [3—5] представлялось интересным осуществить синтез соединений, сочетающих лактонное кольцо с диметилгидантоиновым циклом.

Синтез осуществляли взаимодействием алкилглицидилмалоновых (I) или -ацетокусусных эфиров (II) с 5,5-диметилгидантоином при $155-170^\circ$.



I, III. $R' = \text{COOEt}$; II. $R' = \text{COCH}_3$; IV. $R' = \text{H}$.
 Ia—IVa. $R = \text{C}_4\text{H}_9$; Ib—IVb. $R = \text{C}_8\text{H}_{17}$; Ic—IVc. $R = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

Бутанолиды III представляют собой вязкую светло-желтую массу, хорошо растворимую в эфире, хлороформе, бензоле, толуоле и не растворимую в холодной воде.

Бутанолиды IV—белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в хлороформе, бензоле, ацетоне и горячей воде.

Структура бутанолидов III, IV подтверждена физико-химическими константами, данными элементного, ИК и ПМР спектральных анализов, а также встречным синтезом—взаимодействием 2-алкил-4-бромметил-4-бутанолидов [6] с 5,5-диметилгидантоином.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе ИКС-22. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1770—1775 ($\text{C}=\text{O}$ лактон.), 1730 ($\text{C}=\text{O}$ сложноэфир.); 1680, 1710, 1765 (гидантоин. кольцо).

ПМР спектры сняты на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R-20B», (60 МГц) в CCl_4 (внутренний стандарт ГМДС). ПМР спектры соединений III, IV, м. д.: 0,8—1,77 т (3H, CH_3), 2,15 м (2H, CH_2 в лактон. цикле), 2,8 к (CH_2N), 3,9 к (2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ для соед. III), 4,65 м (H, CH в лактон. цикле).

Чистота синтезированных бутанолидов проверена методом ТСХ в системе гексан:хлороформ:1,4-диоксан (10:5:15), обнаружение—парами йода.

Синтез алкилглицидмалоновых (I) и-ацетоуксусных (II) эфиров описан ранее в [3—5].

2-Алкил-2-этоксикарбонил- и 2-алкил-4-(5',5'-диметилгидантоинометил-4)бутанолиды III, VI. Эквимолярную смесь 5,5-диметилгидантоина и алкилглицидмалонового (алкилглицидилацетоуксусного) эфира нагревают на масляной бане 10 ч при 150—170°, затем перегоняют в вакууме. Физико-химические константы и данные анализов соединений III—IV приведены в таблице.

Встречный синтез соединения IVa. Смесь 3,5 г (0,0115 моля) 2-бутил-4-бромметил-4-бутанолида, 1,65 г (0,011 моля) натриевой соли 5,5-диметилгидантоина, 14 мл сухого диметилформамида кипятят 5 ч, затем

охлаждают до комнатной температуры, после фильтрации удаляют диметилформамид, остаток растворяют в сухом ацетоне, после фильтрации удаляют ацетон, остаток перегоняют в вакууме. Получено 2,1 г (50%) соединения IVa с т. пл. 126—128° (из эфира), не дающего депрессии температуры плавления в смеси с полученным в предыдущем опыте.

Таблица

2-Алкил-2-этоксикарбонил-4-(5',5'-диметилгидантоиннометил-4)бутанолиды III и 2-алкил-4-(5',5'-диметилгидантоиннометил-4)бутанолиды IV

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
						C	H	N	C	H	N	
IIIa	C ₄ H ₉	50,0	249—254/3	1,4846	—	57,18	7,10	8,15	57,62	7,54	7,90	—
IIIb	C ₅ H ₁₁	62,0	260—265/3	1,4895	—	58,06	7,48	7,48	58,69	7,60	7,60	—
IIIв	C ₆ H ₁₃	60,5	255—260/1,5	—	116—118	60,20	7,80	7,56	59,68	7,85	7,59	—
IVa	C ₄ H ₉	81,0	240—246/4	1,4820	126—128	58,67	7,72	9,76	59,57	7,80	9,92	0,59
IVб	C ₅ H ₁₁	56,0	235—240/2	1,4842	122—124	60,90	8,00	9,04	60,81	8,10	9,45	0,56
IVв	C ₆ H ₁₃	67,0	235—240/1,5	1,4822	106—107	62,50	7,70	9,00	61,93	8,38	9,03	0,57

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2252340 (1975), Фр. — Бюлл. изобр. в СССР и за рубежом, гр. 18, № 14, с. 108.
2. Пат. 3881137 (1975), США — Бюлл. изобр. в СССР и за рубежом, гр. 18, № 13, ч. 1, с. 97.
3. Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Бунятыан Ю. А., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 11, с. 950.
4. Месропян Э. Г., Карапетян Э. Т., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 10, с. 904.
5. Месропян Э. Г., Бунятыан Ю. А., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 8, с. 713.
6. Бояджян Ж. Г., Аракелян С. В., Крамер М. С., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 10, с. 810.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 253—255 (1986 г.)

УДК 547.745

РЕАКЦИЯ β -АРОИЛПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Э. В. САФАРЯН, Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

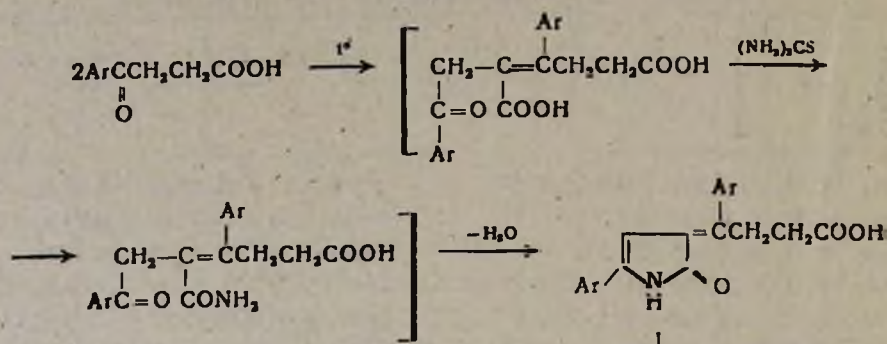
Поступило 31 I 1985

Ранее нами было показано, что реакция β -ароилпропионовых кислот с мочевиной при 140—150° приводит к образованию γ -арил- γ -(2-арил-5-оксо-2-пирролин-4-илден)масляных кислот с высокими выходами [1].

Мы предполагали, что промежуточно образуется моноамид непредельной дикарбоновой кислоты. Для подтверждения предложенной схе-

мы мы попытались синтезировать γ -арил- γ -(2-арил-5-оксо-2-пирролин-4-илиден)масляные кислоты из β -аронлпропионовых кислот и тиомочевины, поскольку было известно, что амиды карбоновых кислот можно получать их реакцией с тиомочевинной [2, 3].

Нагреванием β -аронлпропионовых кислот с тиомочевинной при 140—150° удалось получить кислоты I, идентичные γ -арил- γ -(2-арил-5-оксо-2-пирролин-4-илиден)масляным кислотам, полученным ранее [1, 4].



Экспериментальная часть

УФ спектры получены на спектрофотометре «Specord UV-vis» в этаноле, ИК спектры—на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле. Чистота контролировалась методом ТСХ на пластинках «Silufol» в системах бензол—ацетон 2 : 1 (А) и бензол—ацетон 1 : 1 (Б), проявитель—пары йода.

γ -Арил- γ -[2-арил-5-оксо-2-пирролин-4-илиден]масляные кислоты. Смесь 0,02 моля β -аронлпропионовой кислоты и 0,72 г (0,01 моля) тиомочевины нагревали при 150° 3—6 ч. Реакционную массу перекристаллизовывали из уксусной кислоты и промывали небольшим количеством ацетона, затем высушивали в вакууме при 100° (табл.). ИК спектры, см^{-1} : 1680, 1720 (C=O); 3180 (NH); 840, 1490—1500, 1590—1595 (аром.), 1615 (C=C). УФ спектры, $\lambda_{\text{макс}}$ (этанол), нм : 205, 263, 395 ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$), 200, 273, 402 ($\text{Ar}=\text{p-BrC}_6\text{H}_4$), 205, 265, 400 ($\text{Ar}=\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

Таблица

Ar	Т. пл., °С (уксусная кислота)	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %	R _f А; В
		С	Н	Н	С	Н	Н		
C ₆ H ₅	217—218	75,41	5,68	4,11	75,22	5,37	4,39	71	0,41; 0,88
p-CH ₃ C ₆ H ₄	259	76,24	6,15	3,89	76,06	6,09	4,02	65	0,37; 0,85
p-BrC ₆ H ₄	265	50,46	3,28	3,00	50,30	3,15	2,93	54	0,42; 0,90

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 1109389 (1983), СССР/Агбалян С. Г., Сафарян Э. В., Григорян Г. В.—Бюлл. изобр., 1984, № 31.

2. Rahman A., Medrano M. A., Mittal O. P. — Rec. trav. chim., 1960, vol. 79, № 2, p. 188 — 192.
3. Rahman A., Medrano M. A., Jeanneret B. E. — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, № 9, p. 3315 — 3317.
4. Flesselmann H., Ehmann W. — Chem. Ber., 1958, Bd, 91, № 8, S 1713 — 1719.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 255—258 (1986 г.)

УДК 542.944.5 : 661.723.8

СПОСОБ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ 1- и 2-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНОВ В НЕПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Н. Ц. ТАТЕВОСЯН, Г. Г. МКРЯН, Э. Е. КАПЛЯНЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

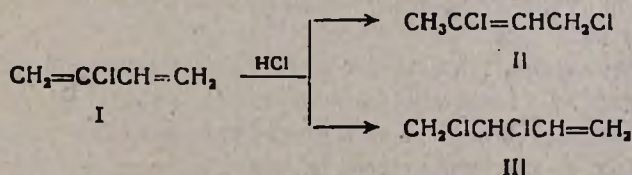
Поступило 4 III 1985

Известно, что присоединение хлористого водорода к 1- и 2-хлор-1,3-бутадиенам осуществляется под действием соляной кислоты в присутствии и в отсутствие катализатора — полухлористой меди [1, 2]. В литературе отмечается, что попытки осуществить гидрохлорирование 2-хлор-1,3-бутадиена в безводных условиях оказались безуспешными [3, 4]. Гидрохлорирование 1-хлор-1,3-бутадиена в безводных условиях не изучено.

В работе [5] сообщалось, что 2,3-дихлор-1,3-бутадиен в полярной среде (вода, уксусная кислота) не присоединяет хлористый водород. В то же время было показано, что в неполярной среде (CCl_4) при -10° и в присутствии хлоридов Fe или Al получается продукт 1,4-присоединения — 1,2,3-трихлор-2-бутен с хорошим выходом (до 63%).

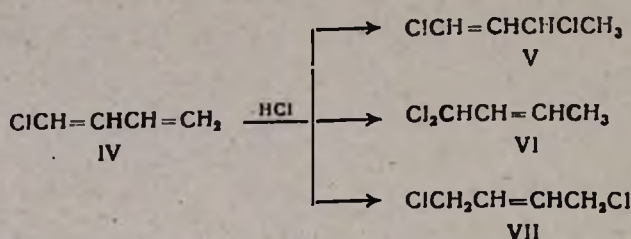
Такое поведение 2,3-дихлор-1,3-бутадиена, а также несомненная перспективность использования низких температур при гидрохлорировании, особенно с точки зрения возможности проведения высокоселективных синтезов за счет энергетического отбора, побудили нас пересмотреть имеющиеся в литературе данные для уточнения возможности осуществления гидрохлорирования монохлорпроизводных 1,3-диенов в неполярной среде.

Согласно работе [1], 2-хлор-1,3-бутадиен (I) при гидрохлорировании конц. соляной кислотой в присутствии полухлористой меди образует 1,3-дихлор-2-бутен (II) (91%) наряду с небольшим количеством (3,5%) 1,2-дихлор-3-бутена (III).



В аналогичных условиях гидрохлорирование 1-хлор-1,3-бутадиена (IV) наряду с 1,3-дихлор-1-бутеном (V) (73%) приводит к образованию

1,1-дихлор-2-бутена (VI) и 1,4-дихлор-2-бутена (VII) с общим выходом побочных продуктов ~15% [2].



Нами показано, что I и IV можно успешно гидрохлорировать в неполярной среде (CCl₄, дихлорэтан) в присутствии 1—2% безводного хлорного железа в температурном интервале —40÷20°. При этом I образует исключительно II, а IV—V. С целью предотвращения полимеризации исходных диенов I и IV использовались добавки ингибитора полимеризации третбутилпирокатехина (2%).

При гидрохлорировании I сухим газообразным хлористым водородом в присутствии хлоридов Fe, Al или Zn при молярном соотношении диен: растворитель 1 : 1 были получены следующие результаты (табл. 1).

Таблица 1

Гидрохлорирование 2-хлор-1,3-бутадиена (I)
хлористым водородом

Температура опыта, °С	Время подачи HCl, ч	Катализатор	Выход II, %
—40	8	FeCl ₃	31
—20	4	"	30
0	4	"	80
0	6,5	"	82
5÷10*	4	"	77
25÷30*	4	"	61
0	4	AlCl ₃	15
0	4	ZnCl ₂	6

* При температуре выше 5° наблюдалось образование незначительных количеств близко не изученных высококипящих продуктов (ГЖХ). При 25÷30° имеет место значительное осмоление I.

В аналогичных условиях IV присоединяет хлористый водород несколько труднее (табл. 2).

Из данных табл. 1 и 2 видно, что по каталитической активности примененные хлориды металлов располагаются в ряд FeCl₂ » AlCl₃ > ZnCl₂.

Показано, что повышение температуры реакции выше 20° способствует присоединению хлористого водорода, однако при этом происходит осмоление диенов. Значительное осмоление наблюдается при проведении реакции в отсутствие растворителя и при гидрохлорировании I в присутствии AlCl₃.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с колонкой 3 м×4 мм, наполненной 4% апиезона I и 4% карбовакса 20М на целите 546, детектор-катарометр, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин. Скорость подачи газообразного хлористого водорода регулировалась реометром и составляла 8—10 л/ч.

Таблица 2
Гидрохлорирование 1-хлор-1,3-бута-
диена (IV) хлористым водородом
в течение 5 ч

Температура опыта, °С	Катализатор	Выход V, %
—40°	FeCl ₃	30
—20	"	37
0	"	51
5÷10	"	55
15÷20	"	59
0	AlCl ₃	9
0	ZnCl ₂	4

* Время гидрохлорирования, 10 ч.

а) *Гидрохлорирование 2-хлор-1,3-бутадиена (I)*. Через смесь 44,2 г (0,5 моля) свежеперегнанного I (т. кип. 52—53°/680 мм, n_D^{20} 1,4540), стабилизированного 1,6 г (2%) третбутилпирокатехина, 77 г (0,5 моля) CCl₄ и 0,5—0,9 г (1—2%) FeCl₃ при 0° пропускали сухой хлористый водород в течение 4 ч. Смесь отфильтровали, добавили 1—2 г третбутилпирокатехина и перегнали. После отгона растворителя выделили 3,3 г (7%) исходного I и 50,2 г (80%) 1,3-дихлор-2-бутена (II) с т. кип. 52—54°/50 мм, n_D^{20} 1,1590 [4]. При 25÷30° получили 38 г (61%) II, 7 г близко не изученных высококипящих (38—73°/20 мм) и 10,2 г смолистых продуктов.

При гидрохлорировании I без растворителя при 0° после 4 ч подачи хлористого водорода выделили 10,4 г (17%) II и 35 г смолистых продуктов.

б) *Гидрохлорирование 1-хлор-1,3-бутадиена (IV)*. Аналогично 44,2 г (0,5 моля) свежеперегнанного IV (т. кип. 61—64°/680 мм, n_D^{20} 1,4715) гидрохлорировали 5 ч. После обычной обработки фракционированием выделили 31,8 г (51%) 1,3-дихлор-1-бутена (V) с т. кип. 109—119°/680 мм, n_D^{20} 1,4650 [6] и 20,7 г (47%) исходного IV. При 25÷30° получили 39 г (62%) V, 5,3 г (12%) IV и 10 г смолистых продуктов.

При 0° в отсутствие растворителя выделили 19,3 г (31%) V, 18,5 г (42%) IV и 11,8 г смолистых продуктов.

Аналогично «а» проводили гидрохлорирование I и IV при —40, —20, 5÷10 и 15÷20° в присутствии добавок безводных хлоридов Al и Zn (табл. 1 и 2).

При гидрохлорировании I и IV в среде дихлорэтана вместо CCl_4 получены аналогичные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мкрян Г. М., Каплянн Э. Е., Татевосян Н. Ц., Айвазян Э. М., Папазян Н. А. — ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1823.
2. Каплянн Э. Е., Татевосян Н. Ц., Айвазян Э. М., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 1364.
3. Де ла Мар П., Болтан Р. — Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М., Химия, 1958, с. 273.
4. Hatch L. F., Ballin S. C. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, p. 1039.
5. Казарян Р. А., Каплянн Э. Е., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 1665.
6. Andrews L. J. — J. Am. Chem. Soc., 1946, vol. 68, p. 2585; Каплянн Э. Е., Адамян А. П., Татевосян Н. Ц., Мкртчян А. М., Мкрян Г. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 95.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 258—259 (1986 г.)

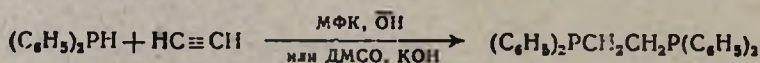
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК

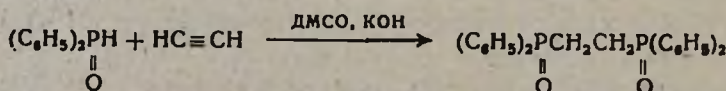
СИНТЕЗ 1,2-бис-(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ЭТАНА И 1,2-бис-(ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДО)ЭТАНА ИЗ АЦЕТИЛЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА ИЛИ СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЫ

В предыдущих сообщениях было описано алкилирование дифенилфосфина и дифенилфосфиноксида ненасыщенными галогенидами и 1,3-диенами как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде [1, 2].

В продолжение этих исследований найдено, что дифенилфосфин гладко реагирует с ацетиленом при комнатной температуре как в суперосновной среде ($\text{KOH} + \text{DMSO}$), так и в двухфазной каталитической системе жидкость—жидкость в присутствии тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ), с образованием 1,2-бис(дифенилфосфино)этана с почти количественным выходом.



Аналогичные результаты получены при алкилировании дифенилфосфиноксида в суперосновной среде. Проведение реакции в условиях межфазного катализа в этом случае привело к образованию лишь 5% целевого продукта.



1,2-бис(Дифенилфосфино)этан. Через интенсивно перемешиваемую смесь 8 г (0,043 моля) дифенилфосфина в 15 мл ТГФ, 2,4 г (0,0043 моля)

ТБАБ и 2,4 г (0,043 моля) едкого кали в виде 50% водного раствора в токе аргона в течение часа пропускают ацетилен. Органический слой отделяют, растворитель отгоняют, оставшиеся белые кристаллы промывают этиловым спиртом и сушат в вакууме. Получают 8,24 г (96%) 1,2-бис(дифенилфосфино)этана с т. пл. 144° [3]. Найдено %: С 78,01; Н 5,76; Р 15,21. $C_{26}H_{24}P_2$. Вычислено %: С 78,39; Н 6,03; Р 15,58. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,9 т. (4Н, $JH=4,0$ Гц), 7,30 уш (20 Н, C_6H_5).

1,2-бис(Дифенилфосиноксида)этан. Через интенсивно перемешиваемую смесь 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 0,55 г (0,0099 моля) едкого кали, 1 мл воды и 15 мл ДМСО в токе аргона в течение часа пропускают ацетилен при 40°. К смеси прибавляют 20 мл воды, вылавшие кристаллы отделяют, сушат в вакууме. Получают 2 г (93%) 1,2-бис(дифенилфосфиноксида)этана с т. пл. 269°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 582.
2. Хачатрян Р. А., Лулукян Р. К., Овсепян С. А., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 369.
3. Organic Phosphorus Compounds/Ed. by Kosolapoff G. M., Maler Z. 1972, vol. 1, chap. 1.
4. Organic Phosphorus Compounds/Ed. by Kosolapoff G. M., Maler Z. 1972, vol. 3, chap. 6.

Р. А. ХАЧАТРЯН,
С. В. САЯДЯН,
Н. Ю. ГРИГОРЯН,
М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ „ИРЕА“, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван Поступило 27 II 1986

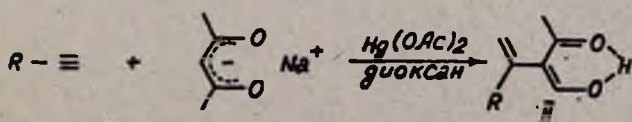
Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 259—260 (1986 г.)

УДК 546.492+547.3+547.442.3

ВИНИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЦЕТИЛЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА РТУТИ

Известно, что при взаимодействии СН-кислот с фенилацетиленом в присутствии каталитической системы ($HgSO_4 + H_2SO_4$), вместо ожидаемых продуктов винилирования образуются продукты изомеризации двойной связи [1].

Нами показано, что натрийацетилацетон региоспецифично винилируется терминальными ацетиленами (фенилацетилен, 2-пропин-1-ол ацетат) в присутствии ацетата ртути при 20—25°. Демеркурирование образующихся при этом промежуточных ртутьорганических соединений боргидридом натрия с высокими выходами приводит к винилированным 1,3-дикетонам (II).



3-(1'-Фенилвинил)-2,4-пентадион (II, $R=C_6H_5$). К 8 г (0,025 моля) ацетата ртути в 50 мл диоксана добавляют по каплям 5,1 г (0,05 моля) фенилацетилен. Перемешивают 1 ч и прибавляют 6,1 г (0,05 моля) натрия с 25 мл ацетилацетона в 100 мл диоксана. Реакционную массу перемешивают 6,5 ч и порциями добавляют 1 г (0,0263 моля) порошкообразного боргидрида натрия. Температуру в реакционной колбе поддерживают 35—40°. Перемешивают еще 2 ч, добавляют 100 мл эфира, через 30 мин 50 мл воды. Экстрагируют 2×100 мл эфира, сушат сульфатом магния. После удаления растворителя продукт реакции перегоняют в вакууме. Получают 8,8 г (87%) II ($R=C_6H_5$), т. кип. 145°/12 мм, n_D^{20} 1,5640. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,91 с (6H, $COCH_3$), 5,21 д и 5,89 д (2H, $=CH_2$, $J=1,5$ Гц), 7,2—7,5 м (5H, C_6H_5), 16,6 с (1H, OH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 910, 3100, 3070, 3040 1490, 1530, 1600—1620 ($=CH_2$, аром. кольцо, $C=C$ сопр., $C=O$), 3300—3450 (OH енол.). Найдено %: C 76,74; H 7,24. $C_{13}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 77,22; H 6,93.

O
||

3-(1'-Ацетоксиметилвинил)-2,4-пентандион (II, $R=H_3CCOCH_3$). Аналогично из 8 г (0,025 моля) ацетата ртути, 4,9 г (0,05 моля) 2-пропин-1-ол ацетата, 6,1 г (0,05 моля) натрийацетилацетона в 250 мл диоксана

O
||

получают 6,3 г (63%) II ($R=H_3CCOCH_3$), т. кип. 107—108°/3 мм, n_D^{20} 1,4820. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,07 с (9H, $COCH_3$), 4,56 т (2H, OCH_3 , $J=1,5$ Гц), 5,14 к и 5,44 к (2H, $=CH_2$, $J=1,5$ Гц), 16,45 с (1H, OH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 840, 3100 ($=CH_2$), 1205—1220 (COC), 1590—1610 ($C=C$, $C=O$), 1740 ($OC=O$), 3300—3510 (OH енол.). Найдено %: C 60,87; H 7,31. $C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,60. H 7,07.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комаров Н. В., Юрченко О. И., Дыбова Т. Н. — ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 459.

С. Ж. ДАВТЯН,
Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 XII 1985

ИНФОРМАЦИЯ

В Москве с 10 по 15 августа 1986 г. будет проводиться VI Международная конференция по органическому синтезу. Конференция организуется Академией наук СССР при поддержке Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), Федерации европейских химических обществ (ФЕХО) и Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева.

Научная программа конференции будет включать пленарные лекции, обзорные доклады и стендовые сообщения по четырем основным разделам: современная методология органического синтеза; регио- и стереоселективные реагенты в органическом синтезе; элементоорганические реагенты в органическом синтезе; гомолитические реакции и реакции одноклеточного переноса в органическом синтезе.

Адрес оргкомитета конференции: 117913, Москва, ГСП-1, В-334, Ленинский проспект, 47, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

Ֆիզիկական Բիմբա

Վարդիկյան Լ. Ա., Գրիգորյան Գ. Լ., Նալբանդյան Ա. Բ. — <i>H₂O₂ գալուցիների ջր-ջրաման որոշումը առանձնահատկությունները զրոֆիտի մակերեսի վրա . . .</i>	203
Կասյան Լ. Ժ., Խաչատրյան Լ. Ա., Նիսյան Ս. Մ., Մանթաշյան Ա. Հ. — <i>Մեթանի և ջրածնի օքսիդացման ակտիվացիի և մոլեկուլների փոխազդեցություն հեռաներսով առջացած ազդեցությունների հայանարկումը էթոլ մեթանոլ . . .</i>	208

Օրգանական Բիմբա

Մելիք-Օհանջանյան Ռ. Գ., Խաչատրյան Տ. Ա., Մանուկյան Ա. Գ., Կալդրիկյան Մ. Ա. — <i>Օքսազոլ(2,4-ձ)դիբիդիլներ</i>	211
Մելիքյան Գ. Գ., Սարգսյան Լ. Բ., Բաղդանյան Շ. Հ. — <i>Ջրազդեցած միացությունների ակտիվացիաներ: CXXIV. Ջրազդեցած ալկիլներների փոխազդեցությունը Բ-դիկարբոնիլային միացությունների հետ, մանզանի ապետատ (III)/դիզնի (II) ապետատ օքսիդիչ սխեմի ներկայությամբ</i>	228
Մհոյան Զ. Շ., Ֆրիդման Ա. Յա., Ղյառլովա Ն. Մ. — <i>Խեթիկիդիմիդիլակտոնացե-տատային զեդիմիդիլների (VI) փոխազդեցությունը որոշ մանդ-և բի-դեհատատային լիգանդների հետ ջրային լուծույթներում</i>	233
Կալայյան Ա. Ն., Հակոբյան Ս. Գ., Կարգիյան Կ. Ա. — <i>Դիպրոպոլիլ-և զե(2-բրոմ-3-պրոպիլ)ացետալներ նոր սինթեզ</i>	237
Սահակյան Գ. Ս., Հարությունյան Գ. Լ., Աղաջանյան Յ. Ն., Պարսնիկյան Ռ. Վ. — <i>Պալիդեքիկ միացությունների սինթեզ և փոխազդեցություններ. X. 2-Տեգալիլ-6,7-գիմեթիլ-1,3-գիպոպոպոմանտան-6-ոնների սինթեզը</i>	243

Կարճ հազարգումներ

Պարսնիկյան Գ. Գ., Յան Ս. Ա. — <i>Վարդանյան Ի. Ա. — Գերբոյաթոթթիկ ներկայու-թյամբ ջրաթաղանթի օքսիդացման ակտիվացիի ուսումնասիրությունը էթոլ մեթանոլ</i>	247
Գրիգորյան Գ. Հ., Կարախանյան Ա. Ս., Ազնաուրյան Ա. Ն. — <i>Դեհիդրատացված երկհիդրատ կալցիումի օւլֆատի (ֆոսֆոդիպո) հիդրատացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը կալիումի զեդիդրատացման շերմաստիճանից և լուծ-ծելի P₂O₅-ի քանակից</i>	249
Միսրայան Է. Գ., Մարտիրոսյան Է. Վ., Համբարձումյան Գ. Բ., Բոյաջյան Ժ. Գ. — <i>Ց,Ց-Դիմեթիլիդանտանի նոր տանցյալները</i>	251
Սաֆարյան Է. Վ., Գրիգորյան Գ. Վ., Աղաջանյան Ս. Գ. — <i>Թիմիդանյալի հետ Բ-ադիպրոպիլ-թիմիդների ակտիվացիան</i>	253
Քաղեսյան Ն. Յ., Մկրյան Գ. Գ., Ղափանյան Է. Ն., Մարտիրոսյան Գ. Բ. — <i>ա-և Բ-բլուրադեհներ հիդրոբլուրացման եզանակը ոչ լոլլար միջավայրում</i>	255

Նամակներ Խմբագրությունը

Խաչատրյան Ռ. Ա., Սարգսյան Ս. Վ., Գրիգորյան Ն. Յա., Ինճիկյան Մ. Հ. — <i>1,3-բիս(2-ֆենիլֆոսֆոնիլ)էթանի և 1,3-բիս(գիմեթիլֆոսֆոնիլ)էթանի սինթեզը ապետիլներից միջթաղանթի կառուցիկ կամ զեդիմիդային մե-լիմիդիկ պատկաններում</i>	259
Պափյան Ս. Ժ., Բաղդանյան Շ. Հ. — <i>Ապետիլացետանի զեդիմիդումը տերմինալ ապետիլներով սնդիկի ապետատի ներկայությամբ</i>	259

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Физическая химия

- Вартикян Л. А., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Некоторые особенности распада паров H_2O_2 на поверхности графита 203
- Косоян А. Ж., Хачатрян Л. А., Нязян О. М., Манташян А. А. — Обнаружение методом ЭПР радикалов, возникающих при окислении водорода и метана в контакте с молибденитом 208

Органическая химия

- Мелик-Оганджян Р. Г., Хачатрян Т. А., Манукян А. Г., Калдрикян М. А. — Оксазоло[5,4-d]пиридины 211
- Меликян Г. Г., Саргсян А. Б., Бадянян Ш. О. — Реакция непредельных соединений. СХХIV. Взаимодействие сопряженных алкенинов с β -дикарбонильными соединениями в присутствии окислительной системы ацетат марганца (III)/ацетат меди (II) 228
- Мгоян Э. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Взаимодействие μ -этилендиаминтетраацетатодиоксомолибдена (VI) с некоторыми моно- и бидентатными лигандами в водных растворах 233
- Калайджян А. Е., Акопян С. Г., Кургиян К. А. — Новый синтез дипропаргил- и ди(2-бром-2-пропенил) ацеталей в условиях межфазного катализа 237
- Саяян Г. С., Арутюнян Г. Л., Агаджанян Ц. Е., Пароникян Р. В. — Синтез и превращения полиэдрических соединений. X. Синтез 2-замещенных 5,7-диметил-1,3-диазаадамантан-6-онов 242

Краткие сообщения

- Пароникян Д. Г., Ян С. А., Варданян И. А. — Изучение реакции окисления уксусного альдегида в присутствии добавок CH_3CO_2H методом ЭПР 247
- Григорян Г. О., Караханян А. С., Азнаурян А. Н. — Исследование процесса гидратации обезвоженного двуhydrата сульфата кальция (фосфогипса) в зависимости от температуры обезвоживания и содержания растворимого P_2O_5 249
- Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б., Бояджян Ж. Г. — Новые производные 5,5-диметилгидантоина 251
- Сафарян Э. В., Григорян Г. В., Агбалиян С. Г. — Реакция β -аронилпропионовых кислот с тиомочевинной 253
- Татевосян Н. Ц., Мкрян Г. Г., Каплян Э. Е., Мартиросян Г. Т. — Способ гидрохлорирования 1- и 2-хлор-1,3-бутадиенов в неполярной среде 255

Письма в редакцию

- Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Григорян Н. Ю., Инджикян М. Г. — Синтез 1,2-бис (дифенилфосфино)этана и 2,2-бис(дифенилфосфиноксидо)этана из ацетилена с применением межфазного катализа или суперосновной среды 258
- Давтян С. Ж., Бадянян Ш. О. — Винилирование ацетилацетона терминальными ацетиленами в присутствии ацетата ртути 259

CONTENTS

Physical Chemistry

Vardiklan L. A., Grigorian G. L., Nalbandian A. B. — Certain Features of Hydrogen Peroxide Vapour Decomposition on Graphite Surfaces . . .	203
Kossoyan H. Zh., Khachatryan L. A., Niazian O. M., Mantashian A. A. — Detection of Radicals Produced During the Oxidation Reaction of Hydrogen and Methane in Contact with Molybdenites by Means of the EPR Method	208

Organic Chemistry

Melik-Ohanjanian R. G., Khachatryan T. A., Manoukian A. G., Kaldrikian M. A. — Oxazolo[5,4-d]pyrimidines	211
Melikian G. G., Sargsian H. B., Badanian Sh. O. — Reactions of Unsaturated Compounds. CXXIV. The Interaction of Conjugated Alkenynes with β -Dicarbonyl Compounds in the Presence of Manganese (III) and Cupric Acetate Oxidative Systems	228
Mhoyan Z. Sh., Fridman A. Ya., Dyatlova N. M. — Interaction of μ -Ethylenediaminotetraacetate Dioxomolibdenum (VI) with Certain Mono and Bidentate Ligands in Aqueous Solutions	233
Kalaljian A. Ye., Hakopian S. G., Kurghinian K. A. — A Novel Synthesis of Dipropargyl and di(2-Bromo-2-propenyl) Acetals	237
Sahakian G. S., Harutyunian G. L., Aghajanian Ts. Ye., Paronikyan R. V. — Synthesis and Transformations of Polyhedral Compounds. X. Synthesis of 2-Substituted- 5,7-dimethyl-1,3-diazaadamantan-6-ones	242

Short Communications

Paronikyan D. G., Yan C. A., Vardanian I. A. — The Study of Acetaldehyde Oxidation Reactions in the Presence of $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ Addition by EPR Method	247
Grigorian G. H., Karakhanian A. S., Aznaurian A. N. — Investigation of the Hydration Process of Dehydrated Calcium Sulphate Dihydrate (Phosphogypsum) Depending on the Dehydration Temperature and Amount of Dissolved P_2O_5	249
Mesrobian E. G., Martirosian E. V., Hambartsumian G. B., Boyajian Zh. G. — New Derivatives of 5,5-Dimethyl Hydration	251
Safarian E. V., Grigorian G. V., Aghballan S. G. — Reactions of β -Aroyl-propionic Acids with Thiourea	253
Tatevosian N. Ts., Mkrtian G. G., Ghaplantian E. Ye., Martirosian G. T. — A Method of Hydrochlorination of α - and β -Chloroprenes in Non-Polar Media	255

Letters of the Editor

Khachatryan R. A., Sayadian S. V., Grigorian N. Yu., Injikian M. H. — Synthesis of 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane and 1,2-bis-(diphenylphosphino)ethoxyethane from Acetylene using Both Interphase Catalysis and Superbasic Media	258
Davtian S. Zh., Badanian Sh. H. — Acetylacetone Vinylation with Thermal Acetylenes in the Presence of Mercuric (II) Acetate	259

