

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ ՈՒ Ծ Գ Ր Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Է. Ա. Հա-
կարյան, Հ. Ա. Մանեթյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մանգոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզայան, Ա. Բ. Նալ-
բանդյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Գառնիկյան (պատ. քարտուղար)։

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. Матнишян, С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора),
Ф. В. Мирзоян, А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.574.4+547.636.3

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
N-[α -(БЕНЗИЛТИО)БЕНЗИЛ]АНИЛИНА

Р. С. ВАРТАНЯН, А. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН, А. А. КАРАПЕТЯН
и Ю. Т. СТРУЧКОВ

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

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва

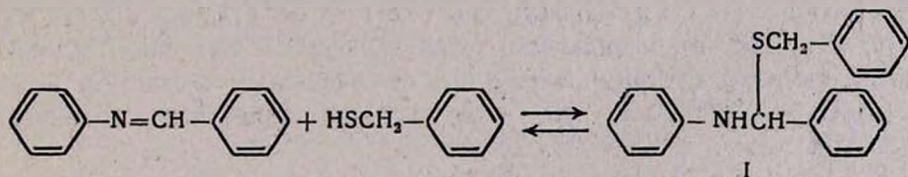
Поступило 19 IV 1985

Изучено термическое разложение N-[α -(бензилтио)бензил]анилина. Показано, что при 225—230° продуктом реакции является *транс*-стильбен.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылок 8.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии 5-бензилиден-аминно-1,3-дифенилпиразола с меркаптоуксусной кислотой и бензил-меркаптаном продукты присоединения по связи C=N подвергаются перегруппировке [1]. С целью проверки возможностей этой перегруппировки в ароматическом ряду в настоящем сообщении пиразольное кольцо было заменено бензольным.

Реакция бензилиденанилина с бензилмеркаптаном описана в литературе как приводящая к нормальному продукту присоединения N-[α -(бензилтио)бензил]анилину I [2].



Однако в спектре ПМР соединения I — вещества с четкой точкой плавления, соответствующей литературным данным, наряду с сигналами ожидаемых протонов наблюдаются также сигналы исходных бензилиденанилина и бензилмеркаптана. ТСХ также указывает на наличие в выделенном продукте трех веществ.

Наблюдаемому явлению можно дать следующее объяснение. Описываемая реакция является обратимой. В растворах устанавливается равновесие между исходными веществами и продуктом реакции (спектры ПМР и ТСХ снимаются в растворителях). При кристаллизации же равновесие смещается в сторону продукта реакции.

Для подтверждения сделанного предположения было предпринято рентгеноструктурное исследование I с использованием монокристалла, полученного перекристаллизацией из изопропилового спирта.

Строение I с длинами связей в проекции, дающей разрешение всех неводородных атомов молекулы, показано на рис. 1. Координаты

неводородных атомов приведены в табл. 1, а валентные углы—в табл. 2. Важные торсионные углы, характеризующие относительные ориентации фрагментов молекулы, приведены в табл. 3.

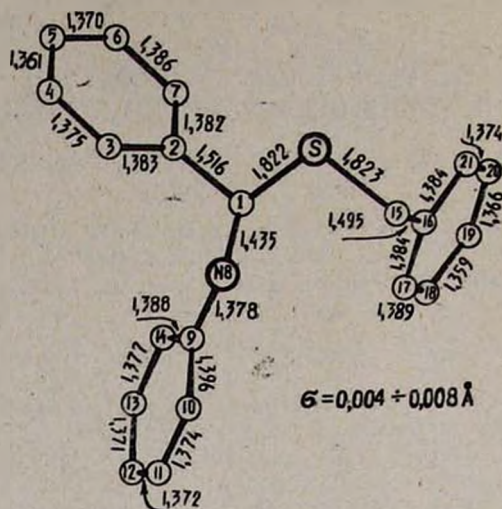


Рис. 1. Строение молекулы I с нумерацией атомов.

Геометрические параметры находятся в хорошем согласии с соответствующими обычными значениями [3]. В частности, длины связей S—C (1) 1,822 (4) и S—C (15) 1,823 (4) Å согласуются со стандартным значением S—C (sp^3) 1,832 Å. Длины связей C (1)—C (2), 1,516 (5), C (1)—N (8) 1,435 (5) и N (8)—C (9) 1,378 (5) Å также хорошо согласуются со стандартными значениями для C (sp^3)—C (sp^3), N (sp^3)—C (sp^3) и N (sp^3)—C (sp^3) связей, соответственно. Отклонения валентных углов C (1) C (2) 105,8 (2), C (2) C (1) N (8) 115,4 (3) и C (1) N (8) C (9) 124,2 (3)° от идеального тетраэдрического значения, по-видимому, вызваны внутримолекулярным сокращенным контактом между N (8)..C (3) 2,920 (5) Å, что явно меньше равновесного значения 3,20 Å [4].

Таким образом, рентгеноструктурное исследование показывает, что в кристалле присутствует только I. Это подтверждает предположение о равновесном характере взаимодействия бензилиденанилина с бензилмеркаптаном.

Исследования показали, что в условиях, при которых проходила упомянутая выше [1] перегруппировка (140—150°), полученное соединение I никаким изменениям не подвергается. При нагревании же его до 225—230° наблюдается выделение сероводорода, а после охлаждения из смеси удалось выделить кристаллическое вещество, которое, по данным рентгеноструктурного анализа, оказалось *транс*-стильбеном IIa.

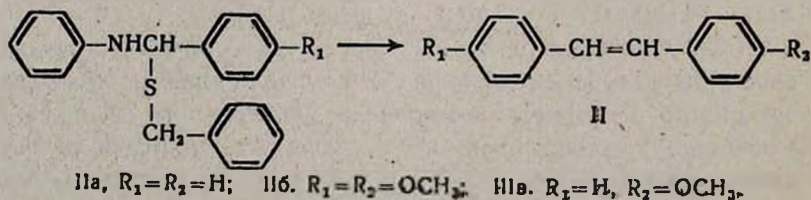


Таблица I

Координаты неводородных атомов $\times 10^4$ молекул N-(бензилтио)бензиламина I
и транс-стильбена II

Структура I				Структура IIa			
Атом	x/a	y/	z	Атом	x/e	y/	z
S	981 (1)	731 (1)	888 (0)	C (A)	5296 (2)	720 (6)	308 (3)
C (1)	3034 (5)	220 (2)	8698 (1)	C (1A)	5825 (2)	599 (6)	1593 (3)
C (2)	4516 (4)	797 (1)	8862 (1)	C (2A)	5756 (2)	-1217 (6)	2304 (3)
C (3)	5291 (6)	1395 (2)	8574 (2)	C (3A)	6260 (3)	-1167 (7)	3488 (3)
C (4)	6575 (6)	1940 (3)	8735 (2)	C (4A)	6835 (2)	658 (7)	3975 (3)
C (5)	7118 (6)	1893 (3)	9184 (2)	C (5A)	6900 (2)	2446 (7)	3271 (3)
C (6)	6377 (6)	1309 (3)	9478 (2)	C (6A)	6408 (2)	2416 (7)	2107 (3)
C (7)	5077 (6)	762 (3)	9317 (1)	C (B)	228 (2)	938 (5)	4972 (2)
N (8)	2993 (5)	59 (2)	8209 (1)	C (1B)	759 (2)	1327 (5)	4234 (2)
C (9)	3990 (5)	-557 (2)	7991 (1)	C (2B)	1266 (2)	3365 (5)	4365 (3)
C (10)	3631 (6)	-764 (3)	7530 (1)	C (3B)	1790 (2)	3790 (6)	3710 (3)
C (11)	4607 (8)	-1382 (3)	7310 (2)	C (4B)	1814 (2)	2192 (6)	2896 (3)
C (12)	5937 (8)	-1814 (3)	7534 (2)	C (5B)	1308 (2)	178 (6)	2739 (3)
C (13)	6302 (7)	-1604 (3)	7985 (2)	C (6B)	788 (2)	-252 (5)	3399 (3)
C (14)	5350 (6)	-987 (2)	8214 (2)				
C (15)	-600 (6)	-119 (3)	8764 (2)				
C (16)	-307 (5)	-884 (2)	9062 (1)				
C (17)	534 (5)	1598 (2)	8886 (2)				
C (18)	900 (6)	-2283 (3)	9175 (2)				
C (19)	387 (6)	-2268 (3)	9626 (2)				
C (20)	-454 (6)	-1569 (3)	9801 (2)				
C (21)	-801 (6)	-880 (3)	9523 (2)				

Таблица 2

Валентные углы ω (град.) молекулы I

C (2) C (3) C (4)	121,3 (4)	C (2) C (1)	105,8 (2)
C (3) C (4) C (5)	120,0 (4)	C (2) C (1) N (8)	115,4 (3)
C (4) C (5) C (6)	120,2 (5)	SC (1) N (8)	110,1 (3)
C (5) C (6) C (7)	119,8 (5)	C (1) N (8) C (9)	124,2 (3)
C (6) C (7) C (2)	120,7 (4)	C (1) SC (15)	100,3 (2)
C (3) C (2) C (7)	117,9 (4)	SC (15) C (16)	112,8 (3)
C (1) C (2) C (3)	122,1 (3)	C (16) C (17) C (18)	120,1 (4)
C (1) C (2) C (7)	119,9 (3)	C (17) C (18) C (19)	120,2 (4)
C (9) C (10) C (11)	120,1 (4)	C (18) C (19) C (20)	120,2 (5)
C (10) C (11) C (12)	121,6 (5)	C (19) C (20) C (21)	120,4 (5)
C (11) C (12) C (13)	118,3 (5)	C (20) C (21) C (16)	120,5 (4)
C (12) C (13) C (14)	121,4 (5)	C (21) C (16) C (17)	118,6 (4)
C (13) C (14) C (9)	120,4 (4)	C (15) C (16) C (17)	120,6 (4)
C (10) C (9) C (14)	118,1 (4)	C (15) C (16) C (21)	120,7 (4)
N (8) C (9) C (10)	119,6 (4)		
N (8) C (9) C (14)	122,3 (4)		

Важные торсионные углы $\sigma(\tau)$ в молекуле I

C (2) C (1)—N (8) C (9)	83,9 (5)	C (1) N (8)—C (9) C (10)	168,8 (6)
C (2) C (1)—C (15)	-169,4 (4)	N (8) C (1)—C (2) C (3)	25,4 (6)
N (8) C (1)—C (15)	65,3 (4)	SC (1)—C (2) C (3)	-96,2 (5)
C (1)—C (15) C (16)	65,0 (4)	SC (15)—C (16) C (17)	22,6 (5)
SC (1)—N (8) C (9)	-156,5 (5)		

Строение неоднократно исследованной методом рентгеноструктурного анализа [5—7] молекулы *транс*-стильбена II показано на рис. 2. *транс*-Стильбен кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ с двумя независимыми молекулами (А и В), каждая из которых находится в частном положении и занимает кристаллографически различные центры симметрии (000) и $(\frac{1}{2}00)$. Координаты неводородных атомов приведены в табл. 1.

Наряду с *транс*-стильбеном в результате реакции образуются и другие вещества, на что указывает ТСХ смеси. Однако разделить и идентифицировать их не удалось.

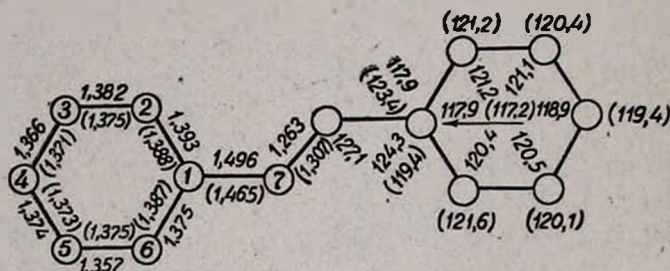


Рис. 2. Строение молекулы IIa с нумерацией атомов. В скобках приведены соответствующие значения в молекуле В.

Интересно, что в случае (4-метоксибензилиден)анилина образуются как *п,п'*-диметоксистильбен IIб, так и 4-метоксистильбен IIв, что говорит о сложном характере реакции.

Экспериментальная часть

Спектр ПМР снят на приборе «Varian T-60» (60 МГц) с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

Рентгеновские эксперименты проведены на автоматическом 4-кружном дифрактометре «Хилгер-Уоттс» (λ М, $K\alpha$, графитовый монохроматор). Параметры элементарных ячеек измерены на том же дифрактометре.

Кристаллы соединения I ромбические, а II—моноклинные.

Молекула I	Молекула IIa
$a = 7,5440 (6) \text{ \AA}$	$a = 15,705 (2) \text{ \AA}$
$b = 15,723 (1) \text{ \AA}$	$b = 5,7253 (5) \text{ \AA}$
$c = 28,872 (2) \text{ \AA}$	$c = 12,379 (1) \text{ \AA}$
	$\beta = 111,895 (8)^\circ$
$v = 3424,6 (2) \text{ \AA}^3$	$v = 1032,8 (2) \text{ \AA}^3$
$M = 610,9$	$M = 180,25$
$d_{\text{вмч}} = 1,18 \text{ г/см}^3$	$d_{\text{вмч}} = 1,16 \text{ г/см}^3$
$z = 4$	$z = 4$
Пространственная группа $Pcab$	Пространственная группа $P2_1/c$

Интенсивности 1466 (для I) и 1014 (для IIa) независимых отражений в области $\theta \leq 26$ измерены методом $\theta/2\theta$ -сканирования. В структурных расчетах, выполненных на ЭВМ «ECLIPSE S/200» по программам INEXTL [8], использованы 1458 и 759 отражений с $F^2 \geq 36 (F)$ соответственно для I и IIa. Обе структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении. Положения водородных атомов для обеих структур локализованы в разностных синтезах электронной плотности. Окончательные значения факторов расхожимости $R = 0,049$ и $R_w = 0,041$ (для I) и $R = 0,044$ и $R_w = 0,045$ (для IIa).

N-[α -(Бензилтио)бензил]анилин (I) получают по [2]. Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. д.: 8,18 с (1H, N=CH), 7,8—6,90 м (3ОН, $8\text{C}_6\text{H}_5$), 5,13 с (1H, NCHS), 3,60—3,40 м (4H, 2CH_2), 1,47 т $J = 8 \text{ Гц}$ (1H, SH).

транс-Стильбен (IIa). 3 г (0,01 моля) I нагревают при 225—230° до окончания выделения сероводорода. После охлаждения к смеси добавляют 20 мл метанола, осадок фильтруют и перекристаллизовывают из метанола. Получают 0,95 г (53%) IIa с т. пл. 127—128°.

п,п'-Диметоксистильбен (IIб) и 4-метоксистильбен (IIв). Смесь 2,1 г (0,01 моля) 4-метоксибензилиденанилина и 1,2 г (0,01 моля) бензилмеркаптана нагревают при 225—230° до прекращения выделения сероводорода. После охлаждения к смеси добавляют 20 мл метанола, выделившийся осадок обрабатывают 50 мл эфира. Нерастворившиеся кристаллы фильтруют. Получают 0,8 г (35%) IIб с т. пл. 214°. Эфирный раствор упаривают, остаток перекристаллизовывают из метанола. Получают 0,6 г (27%) IIв с т. пл. 135—136°. Спектры ПМР полученных соединений полностью соответствуют литературным данным.

N- α -(Բենզիլթիո)բենզիլանիլինի ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՀԵՂՔՈՒՄԸ

Թ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Լ. ԳՅՈՒԼՐՈՒԴԱՂՅԱՆ, Հ. Ա. ԿԱՐԱԳԵՅԱՆ Լ ՅՈՒ. Տ. ՍՏՐՈՒԶԿՈՎ

Ուսումնասիրված է N- α -(բենզիլթիո)բենզիլանիլինի շերմային ճեղքումը: Ցույց է տրված, որ 220—230°-ում ռեակցիայի արդյունքում ստացվում է առանց-ստիբեն:

THERMOLYSIS OF N-(BENZYLTHIO)BENZYLANILINE

R. S. VARTANIAN, A. L. GYULBUDAGHIAN, A. A. KARAPETIAN
and Yu. T. STRUCHKOV

The thermolysis of N-(benzylthio)benzylaniline has been investigated. It has been shown that *trans*-stilbene is formed as the reaction product at 220–230°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вартанян Р. С., Гюльбудагян А. Л., Вартанян С. А. — ХГС, 1984, № 4, с. 464.
2. Stacy A. W., Day R. J., Morath R. J. — J. Am. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 3869.
3. Sutton L. E. — Tables of Interatomic distances and configurations in molecules and ions. London, 1965.
4. Зефилов Ю. В., Зоркий П. М. — ЖСХ, 1976 т. 17, № 6, с. 994.
5. Flinder C. J., Newton M. G., Allinger N. L. — Acta Crystallogr., 1974, B30, p. 411.
6. Hokstra A., Meertens P., Aatse V. — Acta Crystallogr., 1975, B31, p. 2813.
7. Bernstein J. — Acta Crystallogr., 1975, B31, p. 1268.
8. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1244.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 608–612, (1986 г.)

УДК 547.344.818+547.234.911

1-ГЕТЕРИЛ-3-МЕТИЛ(ФЕНИЛ)-4-ФЕНИЛ-5-ЦИАНО-6-АМИНОПИРАНО[2,3-с]ПИРАЗОЛЫ

Р. С. ВАРТАНЯН, С. А. КАРАМЯН, Л. О. АВЕТЯН и Р. А. АКОПЯН

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

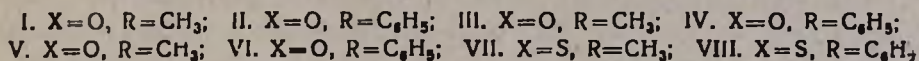
Поступило 19 IV 1985

Взаимодействием 1-гетерил-3-метил(фенил)-5-пиразолонов с бензилиденмалонитрилом получены 1-гетерил-3-метил(фенил)-4-(1'-фенил-2',2'-дициано-1'-этил)-5-пиразолон, которые в присутствии органических оснований циклизируются в соответствующие 1-гетерил-3-метил(фенил)-4-фенил-5-циано-6-аминопирано[2,3-с]пиразолы.

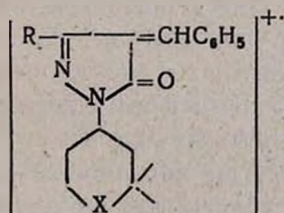
Библ. ссылок 10.

Некоторые производные 2-аминопиранов, в том числе и конденсированные 2-амино-3-цианопираны, являются биологически активными соединениями и используются в качестве противоаллергических и противоастматических средств, а также пестицидов [1–3].

В настоящей работе синтезированы новые конденсированные 6-амино-5-цианопиранопиразолы, замещенные по первому положению пиразольного кольца O,S-содержащими насыщенными шестичленными гетероциклами, и исследованы их биологические свойства. Синтез осуществлен по схеме:



В ИК спектрах соединений V—VIII наблюдаются интенсивная полоса поглощения в области $2200\text{—}2190\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям сопряженной нитрильной группы, полосы поглощения валентных колебаний аминогрупп в области $3450\text{—}3170\text{ см}^{-1}$ и деформационные колебания аминогруппы в области $1660\text{—}1650\text{ см}^{-1}$. В масс-спектрах фиксируются малоинтенсивный пик молекулярного иона M^+ [4] и пик иона $M^+ - 66$, интенсивность которого в масс-спектрах максимальна [5—9].



609

ность исследуемых соединений определяли по частоте встречаемости обратных мутаций от ауксотрофного к прототрофному состоянию по локусу, ответственному за синтез лизина.

Исследуемые соединения V, VI, изученные при различных молярных концентрациях (0,01—0,1), не обладали ни мутагенным, ни антимутагенным действием. Соединение VII оказало только слабое антимутагенное действие. Испытанное при концентрации 0,01М и при высокой выживаемости клеток, оно уменьшило число встречаемости мутаций по сравнению со спонтанно возникшими в контроле на 25%.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений регистрировались на спектрометре UR-20, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации.

1-Гетерил-3-метил(фенил)-5-пиразолоны получены известным методом [10].

1-(2',2'-Диметилтетрагидропиран-4'-ил)-3-метил(фенил)-4-(1''-фенил-2'',2''-дицианозтил)-5-пиразолоны I, II К суспензии 2,1 г (0,01 моля) 3-метил-1-(2',2'-диметилтетрагидропиран-4'-ил)-5-пиразолона в 60 мл абс. метанола прибавляют 1,54 г (0,01 моля) бензилиденмалононитрила. Реакционную массу энергично перемешивают при 30—35° до растворения. Через 30 мин образуются кристаллы. Реакционную массу оставляют на ночь. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают метанолом, сушат на воздухе. Выход 2,4 г (66%), т. пл. 195—196°. Найдено %: С 68,88; Н 6,76; N 15,15. $C_{21}H_{24}N_4O_2$. Вычислено %: С 69,14; Н 6,59; N 15,38. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 2260—2250 ($C\equiv N$). Масс-спектр: M^+ 364.

Аналогично из 1,36 г (0,005 моля) 1-(2',2'-диметилтетрагидропиран-4'-ил)-3-фенил-5-пиразолона, 0,77 г (0,005 моля) бензилиденмалононитрила, 30 мл метанола получают 1,5 г (70%) II с т. пл. 210—211° (из спирта). Найдено %: С 73,42; Н 6,34; N 13,32. $C_{26}H_{26}N_4O_6$. Вычислено %: С 73,24; Н 6,10; N 13,14. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 2260—2250 ($C\equiv N$). Масс-спектр: M^+ 426.

1-(2',2'-Диметилтетрагидропиран-4'-ил)-3-метил(фенил)-4-бензилиден-5-пиразолоны III, IV. Смесь 6,3 г (0,03 моля) 1-(2',2'-диметилтетрагидропиран-4'-ил)-3-метил-5-пиразолона, 2,9 г (0,03 моля) свежеперегнанного бензальдегида, 20 мл абс. бензола, несколько капель ледяной уксусной кислоты и 0,2 г ацетата аммония кипятят с водоотделителем до полного выделения воды. Бензол отгоняют, остаток экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния. Растворитель упаривают, остаток кристаллизуют добавлением гексана и перекристаллизовывают из смеси эфир-гексан, 1:1. Получают 6,1 г (68%) III с т. пл. 150—151°. Найдено %: С 72,80; Н 7,26; N 9,00. $C_{18}H_{22}N_2O_2$. Вычислено %: С 72,47; Н 7,38; N 9,39. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1700—1695 ($C=O$), 1590—1610 ($C=N$). Масс-спектр: M^+ 298.

Аналогично из 5,44 г (0,02 моля) 1-(2',2'-диметилтетрагидропиран-4'-ил)-3-фенил-5-пиразолона и 1,92 г (0,02 моля) бензальдегида полу-

чают 5,1 г (70%) IV с т. пл. 164—165°, перекристаллизовывают из смеси хлороформ-гексан, 1:1. Найдено %: С 76,91; Н 6,53; N 7,94. $C_{23}H_{24}N_2O_2$. Вычислено %: С 76,66; Н 6,38; N 7,77. ИК спектр, cm^{-1} : 1690—1685 (C=O), 1610—1595 (C=N, C_6H_5). Масс-спектр: M^+ 360.

1-(2',2'-Диметилтетрагидропиран-4'-ил)-3-метил(фенил)-4-фенил-5-циано-6-аминопирано[2,3-с]пиразолы V, VI а). К суспензии 5,25 г (0,025 моля) 3-метил-1-(2',2'-диметилтетрагидропиран-4'-ил)-5-пиразолона в 50 мл абс. метанола прибавляют 3,1 г (0,02 моля) бензилиденмалонитрила и 0,5 мл морфолина. Реакционную массу кипятят 10 ч. Метанол отгоняют и к остатку добавляют петролейный эфир. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают несколько раз метанолом. Получают обратно 2,3 г (26%) I с т. пл. 195—196°, фильтрат концентрируют, к остатку прибавляют петролейный эфир, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают. Получают 6,2 г (61%) V с т. пл. 179—180°. При 20—25-часовом кипячении получают только продукт V с 79% выходом, перекристаллизовывают из смеси хлороформ-гексан, R, 0,52, ацетон-гексан, 3:5. Найдено %: С 69,30; Н 6,76; N 15,89. $C_{21}H_{24}N_4O_2$. Вычислено %: С 69,23; Н 6,59; N 15,38. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3350 (NH_2), 2210 и 2185 (дубл. $C\equiv N$). Масс-спектр: M^+ —298 (M^+ —65).

б) Смесь 1,9 г (0,005 моля) I в 10 мл абс. метанола, 0,2 мл морфолина кипятят 15 ч, метанол отгоняют, получают 1,4 г (70%) V с т. пл. 179—180°.

в) Смесь 1,5 г (0,005 моля) III в 7,5 мл абс. бензола, 0,48 г (0,0075 моля) малонитрила в 10 мл абс. бензола и 0,25 моля морфолина (или триэтиламина, пиридина) кипятят 15 ч. Бензол отгоняют, получают 1,1 г (60%) V с т. пл. 179—180°.

Аналогично (а) из 2 г (0,0073 моля) 1-(2',2'-диметилтетрагидропиран-4'-ил)-3-фенил-5-пиразолона, 1,09 г (0,007 моля) бензилиденмалонитрила, 0,15 мл морфолина, 20 мл абс. метанола получают 2,5 г (83%) VI с т. пл. 235—236°, R 0,55, хлороформ-гексан, 3:5. Найдено %: С 73,55; Н 6,26; N 12,88. $C_{26}H_{26}N_4O_2$. Вычислено %: С 73,24; Н 6,10; N 13,14. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3340 (NH), 2215 и 2185 (дубл. $C\equiv N$). Масс-спектр: M^+ 426, $M^+_{max} = 360$ (M^+ —66).

Аналогично б) из 2,5 г (0,005 моля) II в 10 мл абс. метанола, 0,2 мл морфолина кипятят 15 ч, метанол отгоняют, получают 1,2 г (58%) VI с т. пл. 235—236°.

1-(2',2'-Диметилтетрагидротиапиран-4'-ил)-3-метил(фенил)-4-фенил-5-циано-6-аминопирано[2,3-с]пиразолы VII, VIII. Аналогично (а) из 4,6 г (0,02 моля) 1-(2',2'-диметилтетрагидротиапиран-4'-ил)-3-метил-5-пиразолона, 3,1 г (0,02 моля) бензилиденмалонитрила, 50 мл абс. метанола, 0,6 мл морфолина получают 6,2 г (81%) VII с т. пл. 220—221°, R_f 0,61, ацетон-гексан, 1:3. Найдено %: С 66,36; Н 6,31; N 14,73; S 8,41. $C_{21}H_{24}N_4SO$. Вычислено %: С 66,36; Н 6,50; N 15,07; S 8,77. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 и 2185 (дубл. $C\equiv N$), 3400—3300 (NH). Масс-спектр: M^+ —66 = 314.

Аналогично (а) из 2,1 г (0,007 моля) 1-(2',2'-диметилтетрагидро-
тиапиран-4'ил)-3-фенил-5-пиразолона, 1,05 г (0,0068 моля) бензилиден-
малононитрила, 30 мл абс. метанола, 0,2 мл морфолина получают 2,1 г
(70%) VIII с т. пл. 243—244° из этилацетата. Найдено %: С 70,71;
Н 5,73; N 12,52; S 7,56. $C_{26}H_{26}N_4SO$. Вычислено %: С 70,58; Н 5,88;
N 12,16; S 7,26. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 и 2185 (дубл. $C\equiv N$), 3400—
3300 (NH). Масс-спектр: $M^+ - 66 = 376$.

1-ՀԵՏԵՐԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ(ՖԵՆԻԼ)-4-ՖԵՆԻԼ-5-ՑԻԱՆՈ-6-ԱՄԻՆՈ-
ՊԻՐԱՆՈ[2,3-с] ՊԻՐԱԶՈԼԻՆԵՐ

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Ս. Ա. ԳԱՐԱՄԻԱՆ, Լ. Հ. ԱՎԵՏԻԱՆ և Ռ. Ա. ՀԱԿՈՔԻԱՆ

1-Հետերիլ-3-մեթիլ(ֆենիլ)-5-պիրազոլոնները բենզիլիդենմալոնանիտրիլի հետ սպիրտում առաջացնում են 3-մեթիլ(ֆենիլ)-4-(1-ֆենիլ-2,2-դիցիանոէթիլ) 5-պիրազոլոններ, որոնք օրգանական հիմքերի ներկայությամբ ցիկլացվում են համապատասխան 1-հետերիլ-մեթիլ(ֆենիլ)-4-ֆենիլ-5-ցիանո-6-ամինոպիրան [2,3-с] պիրազոլինների:

6-AMINO-5-CYANO-4-PHENYL-1-(4-HETERYL) PYRAZOLO
[3,4-b] PYRANS

R. S. VARTANIAN, S. A. KARAMIAN, L. H. AVETIAN and R. A. HAKOPIAN

3-Methyl (phenyl)-1-heteryl-5-pyrazolones react with benzylidene-malononitrile in alcohol to form 3-methyl (phenyl)-4-(1-phenyl-2,2-dicyanoethyl)-pyrazol-5-ones, which cyclize in the presence of organic bases to give the corresponding 6-amino-5cyano-4-phenyl-1-(4-heteryl) pyrazolo [3,4-b] pyrans.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. № 466682 (1975). СССР/Майор Х., Боссерт Ф., Штепель К. — Бюлл. изобр. 1975, № 13.
2. Brown R. E., Justgaten D. M. — РЖХ, 1978, 60134П.
3. Taconni G., Gatti G., Desimoni G., Messori V. — J. Pract. Chem., 1980, vol. 322, p. 831.
4. Шаранина Л. Г., Маршутца В. П., Шаронин Ю. А. — ХГС, 1980, с. 1420.
5. Ohloff C., Schulte-Elts K. H., Willkom B. — Helv. Chem. Acta, 1964. vol. 47, p. 602.
6. Mercier C. — Bull. soc. chem. France, 1969, vol. 12, p. 4545.
7. Шейкман А. К., Ступникова Т. В., Клюев Н. А., Петровская Л. Ю., Жильников В. Г. — ХГС, 1977, с. 238.
8. Клюев Н. А., Хмельницкий Р. А., Мальцева Г. А., Шейкман А. К., Дейкало А. А., Ступникова Т. А. — Изв. ТСХА, 1973, с. 200.
9. Шаранина Л. Г., Промоненков В. К., Маршутца В. П., Пащенко А. В., Пузанова В. В., Шаранин Ю. А., Клюев Н. А., Гусев Л. В., Гнатусина А. П. — ХГС, 1982, с. 801.
10. Вартамян Р. С., Аветян Л. О., Карамян С. А., Вартамян С. А. — Хим.-фарм. ж., 1985, т. 7, с. 821.

НОВЫЕ БАРБИТУРОВЫЕ КИСЛОТЫ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VII 1985

Конденсацией диэтиловых эфиров (5,5-диметилгидантоино-3)-этилалкилмалоновых кислот с мочевиной в присутствии алкоголята натрия синтезирован ряд 5,5-дизамещенных барбитуровых кислот.

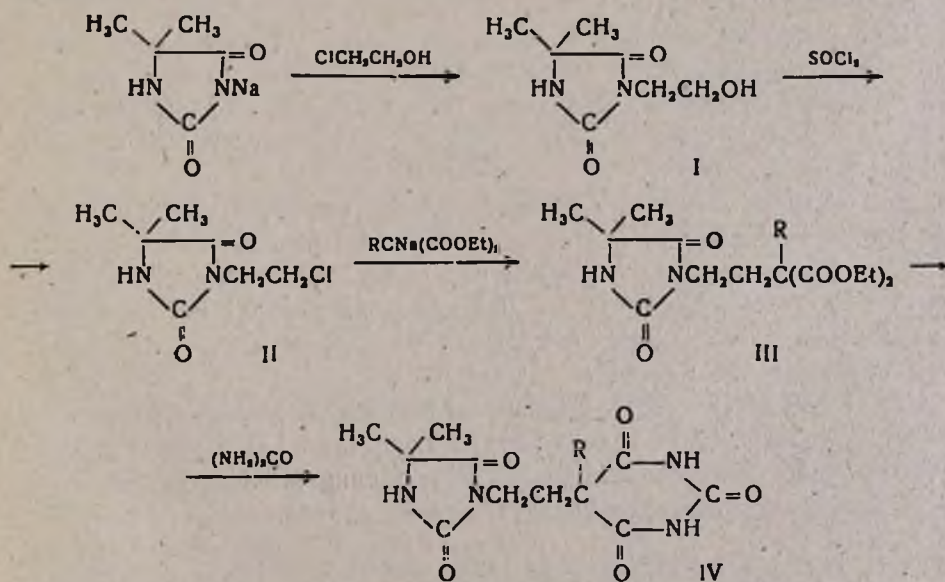
Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Барбитуровые кислоты с гидантоиновым циклом в литературе не известны. Учитывая, что многие производные гидантоина обладают различными биологическими свойствами [1—3], интересно было изучить влияние гидантоинового цикла на свойства барбитуровых кислот и наоборот.

В настоящей работе описан синтез 5-алкил-5-[2'—(5'', 5'''-диметилгидантоино-3'')этил]барбитуровых кислот IVа-в конденсацией мочевины с диэтиловыми эфирами (5,5-диметилгидантоино-3)этилалкилмалоновых кислот IIIа-в в присутствии алкоголята натрия, при 110—120°.

Соединения III получены взаимодействием 3-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина с натриевыми производными диэтиловых эфиров алкилмалоновых кислот в среде абс. диметилформамида.

Соединение II получено, в свою очередь, взаимодействием 3-(2'-оксиэтил)-5,5-диметилгидантоина (I), синтезированного реакцией натриевого производного 5,5-диметилгидантоина с этиленхлоргидрином, с тионилхлоридом.



I—IV: а, R=C₅H₁₁; б, R=C₆H₁₃; в, R=C₇H₁₅.

Соединения III представляют собой вязкие светло-желтые вещества, хорошо растворимые в диметилформамиде, спирте и не растворимые в гексане, хлороформе, бензоле.

Соединения IV—кристаллические вещества, хорошо растворимые в спирте, диметилформамиде и не растворимые в эфире, гексане, бензоле.

Структура указанных веществ подтверждена физико-химическими константами, данными элементного, ИК и ПМР спектральных анализов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе ИКС-22. В ИК спектрах соединений III и IV обнаружены полосы поглощения при $1680\text{--}1770\text{ см}^{-1}$, характерные для $\text{C}=\text{O}$ в сложноэфирной группе, гидантоинового кольца и в барбитурате; 3200 см^{-1} — для NH -группы.

Спектры ПМР сняты на приборе «Hitachi-Perkkin-Elmer R-20B» (60 МГц) в CCl_4 (внутренний стандарт ГМДС). ПМР спектры соединений III: 1,3 т (CH_3), 1,7 с (CH_3 в гидант.), 2,0 м (CH_2), 8,1 с (NH), 4,2 т. (CH_2N); соединения IV: 1,3 т (CH_3), 1,75 с (CH_3 в гидант.), 2,0 м (CH_2), 4,2 кв (CH_2N), 4,7 кв (CH_2O), 11,3 шир. пол. (NH).

Чистота синтезированных барбитуратов IV проверена хроматографированием на тонком слое «Silufol-UV-254» в системе гексан—хлороформ—1,4-диоксан (7:5:6), обнаружение—парами йода.

3-(2'-Оксиэтил)-5,5-диметилгидантоин (I). К раствору 65 г (0,5 моля) 5,5-диметилгидантоина в 200 мл абс. ДМФА прибавляют 11,5 г (0,5 моля) натрия, затем при комнатной температуре по каплям добавляют 39,75 г (0,5 моля) этиленхлоргидрина. Смесь нагревают 9 ч при $90\text{--}100^\circ$. После фильтрования удаляют ДМФА, остаток перегоняют в вакууме. Выход 84%, т. кип. $173\text{--}178^\circ/2\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4953, т. пл. $53\text{--}55^\circ$ (эфир). Найдено %: С 49,40; Н 6,80; N 16,27. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Вычислено %: С 48,83; Н 6,97; N 16,27.

3-(2'-Хлорэтил)-5,5-диметилгидантоин (II). Эквимольную смесь I и тионилхлорида в среде абс. хлороформа нагревают 5—6 ч при $8\text{--}15^\circ$. Получают 20 г (88%) II с т. кип. $147\text{--}150^\circ/2\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4940. Найдено %: С 44,70; Н 6,5; N 14,90. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 44,70; Н 5,65; N 14,70.

Диэтиловые эфиры (5,5-диметилгидантоино-3)этилалкилмалоновых кислот IIIa-в (табл. 1). Методика эксперимента изложена ранее в [4]. Лучшие результаты получены при следующих соотношениях реагентов—40 мл абс. ДМФА: 2,3 г (0,1 моля) натрия: 0,1 моля диэтилового эфира алкилмалоновых кислот: 0,1 моля соединения I, растворенного в 30 мл абс. ДМФА.

5-Алкил-5-[2'-(5'',5''-диметилгидантоино-3'')этил]барбитуровые кислоты IV (табл. 2). Методика работы изложена в [5]. Лучшие результаты получены при соотношениях 10 мл абс. спирта: 0,85 г натрия: 1,5 г сухой мочевины, растворенной в 11 мл абс. спирта.

Таблица 1

Диэтиловые эфиры (5,5-диметилгидантоино-3)этилалкилмалоновых кислот Ша-в

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
						C	H	N	C	H	N	
Ша	C ₅ H ₁₁	68	195—201	1,4635	1,0654	58,90	7,96	7,20	59,40	8,33	7,29	0,54
Шб	C ₆ H ₁₃	59	210—213	1,4682	1,0643	60,22	8,13	7,01	60,32	8,54	7,28	0,56
Шв	C ₇ H ₁₅	59	224—229	1,4697	1,0582	60,46	8,83	6,99	61,16	8,73	6,79	0,59

Таблица 2

5-Алкил-5-[2'-(5'',5''-диметилгидантоино-3'')этил]барбитуровые кислоты IVa-в

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
IVa	C ₅ H ₁₁	47	167—169	53,84	6,21	15,80	54,54	6,81	15,90
IVб	C ₆ H ₁₃	44	175—177	54,96	6,49	14,90	55,73	7,10	15,30
IVв	C ₇ H ₁₅	42	183—185	56,91	6,86	13,98	56,84	7,36	14,73

ՆՈՐ ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹԻՆՆԵՐ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Է. Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ

Ալկիլ-N-3-էթիլ-5,5-դիմեթիլհիդանտոինմալոնաթթվի դիէթիլէսթերների և յիդանյութի փոխադրեցությունից նատրիումի ալկոհոլատի առկայությամբ սինթեզված են 5-ալկիլ-5-(N-3-էթիլ-5'',5''-դիմեթիլհիդանտոին)բարիտուրաթթուները:

NOVEL BARBITURIC ACIDS

E. G. MESROPIAN, E. V. MARTIROSSIAN and G. B. HAMBARTSUMIAN

Several 5-alkyl-5-(N-3-ethyl-5,5-dimethylhydantoin)barbituric acids have been synthesised by the condensation of diethyl alkyl-N-3-ethyl-5,5-dimethylhydantoinmalonates with urea in the presence of sodium alcoholate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 713387 (1971), Бельгия/Albert J. Vergauwe — РЖХим, 1972, 24Н364.
2. Пат. 3982137 (1975), США/Uniroyal. Inc., Uniroyal Ltd. — Изобр. в СССР и за рубежом. 1975. № 1.
3. Winstea Meldrum B., Bart Donald E., Hamel Coleman R. — I. Med. Pharm. Chem., 1965, 8, № 1. p. 117 — РЖХим, 1966, 2Ж3С4.
4. Месропян Э. Г., Калтахчян Э. Г., Дангян М. Т. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1963, т. 16, № 1, с. 69.
5. Месропян Э. Г., Дангян М. Т., Варданян Э. К., Согоян А. Б. — ХГС, 1967, сб. № 1, с. 404.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РОДИЯ И НИКЕЛЯ НА ОБРАТИМУЮ РЕАКЦИЮ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Э. М. АСАТРЯН, Н. Л. СААКЯН, Н. В. ГУЛЬНЕВА, А. Ц. МАЛХАСЯН
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 30 VII 1985

Изучено влияние комплексных катализаторов родия и никеля на ход обратимой изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1). Показано, что скорость изомеризации существенно зависит от лигандного окружения металла в комплексе. На основании экспериментальных данных предложен механизм изомеризации изученных дихлорбутенов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Известно небольшое число публикаций, посвященных теоретическим основам обратимой изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 [1—3]. В работе [3] предполагается, что изомеризация в присутствии ацетил-ацетоната железа протекает через π -аллильный комплекс железа.

В продолжение исследования в области обратимой аллильной изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 [4—6] нами изучены каталитические свойства гомогенных комплексных катализаторов родия и никеля в зависимости от лигандного окружения металла в комплексе.

Результаты экспериментов представлены в таблице.

Данные таблицы показывают, что скорость изомеризации существенно меняется в зависимости от природы лиганда. В присутствии комплексов I и II при изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в основном подвергается изменению *цис*-изомер, расход *транс*-изомера незначителен. При замене объемистого трифенилфосфинового лиганда в I на менее объемный СО в III в некоторой степени увеличивается как начальная скорость изомеризации, так и начальная скорость превращения *транс*-изомера. На основании этого можно предположить, что относительная инертность *транс*-изомера обусловлена, с одной стороны, отсутствием дипольного момента, с другой стороны, наличием пространственного затруднения для координации катализатора с двойной связью. Относительное увеличение скорости превращения *транс*-изомера можно объяснить тем, что в III и IV преодолевается пространственное затруднение и более выгодное расположение одной из хлорметильных групп способствует лучшей координации хлор-аниона с металлом и его отрыву.

Эффективность каталитического цикла в зависимости от природы лигандов особенно наглядно видна при изомеризации 3,4-ДХБ-1, лишённого геометрических изомеров. При прочих равных условиях замена фосфинового лиганда на карбонильный приводит к тому, что скорость превращения 3,4-ДХБ-1 в 1,4-ДХБ-2 за час возрастает более чем в 14 раз. Как и следовало ожидать, при изомеризации 3,4-ДХБ-1 в

1,4-ДХБ-2 в основном образуется термодинамически более стабильный *транс*-изомер, содержание же *цис*-изомера колеблется в интервале от 0 до 4,5%.

Таблица

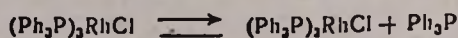
Взаимная изомеризация 1,4-ДХБ-2 и 3,4-ДХБ-1 в присутствии комплексных катализаторов родия и никеля при 120°

Катализатор	Продолжительность, ч	Состав реакционной смеси, %					
		1,4-ДХБ-2 → 3,4-ДХБ-1			3,4-ДХБ-1 → 1,4-ДХБ-2		
		1,4-ДХБ-2		3,4-ДХБ-1	3,4-ДХБ-1	1,4-ДХБ-2	
		<i>цис</i> -	<i>транс</i> -			<i>цис</i> -	<i>транс</i> -
(Ph ₃ P) ₃ RhCl (I)	0	28,0	71,4	0,6	98,6	—	1,4
	1	23,9	68,5	7,6	96,4	—	3,6
	2	20,3	66,6	13,1	95,9	0,1	4,0
	3	16,9	64,8	18,3	95,7	0,2	4,1
	4	12,7	66,7	20,6	94,8	0,2	5,0
	5	9,7	67,7	22,6	93,1	0,2	6,7
	6	9,4	66,9	23,7	92,6	0,3	7,1
	7	9,0	65,0	26,0	90,6	0,3	9,1
(Ph ₃ P) ₃ NiCl ₂ (II)	15	8,6	66,4	25,0	90,3	0,4	9,3
	1	21,7	68,6	9,7	96,8	—	3,2
	2	15,5	69,1	15,4	95,3	—	4,7
	3	12,6	67,3	20,1	93,8	0,1	6,1
	4	10,6	68,7	20,7	92,5	0,2	7,3
	5	9,3	67,4	23,3	91,0	0,3	8,7
	6	8,8	66,6	24,6	86,4	0,4	13,2
	7	7,4	69,0	23,6	89,7	0,3	10,0
(Ph ₃ P) ₃ Rh(CO)Cl (III)	15	8,0	67,1	24,9	87,3	0,4	12,3
	1	25,4	65,1	9,5	40,8	1,5	57,7
	2	19,2	65,4	15,4	36,5	2,6	60,9
	3	17,0	65,5	17,5	30,0	2,7	67,3
	4	13,9	63,2	22,9	27,9	3,2	68,9
	5	12,6	63,4	24,0	27,6	3,4	69,0
(Ph ₃ P) ₃ Rh(CO)H (IV)	15	12,5	63,8	23,7	27,3	3,9	68,8
	1	24,2	64,6	11,2	46,4	1,9	51,7
	2	15,2	65,5	19,3	35,4	2,8	61,8
	3	14,8	65,6	19,6	27,7	3,4	68,9
	4	12,8	65,6	21,6	25,5	3,5	71,0
	5	12,6	67,4	20,0	24,5	3,8	71,7
	6	11,0	66,4	22,6	24,4	4,5	71,1
	7	10,6	65,6	23,8	24,5	4,5	71,0
	15	10,5	66,1	23,4	24,3	4,5	71,2

На основании полученных результатов можно предположить, что при изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в условиях реакции практически все используемые катализаторы доводят систему до равновесия, а в случае обратной изомеризации равновесие устанавливается только при применении катализаторов карбонильной формы. Роль карбонильного лиганда в комплексном катализаторе объясняется тем, что благодаря обратному донорному взаимодействию понижается прочность углерод-углеродной связи в алкене, что эквивалентно активации молекулы, т. е. координированный алкен склонен к взаимодействию с подходящим партнером, находящимся в координационной сфере металла. Следует отметить, что в молекуле ацетилацетоната железа такого парт-

нера нет, т. е. прочная двойная связь между металлом и алкеном обеспечивает стабильность комплексного соединения, поэтому в этом случае выгоднее образование π -аллильного комплекса [3].

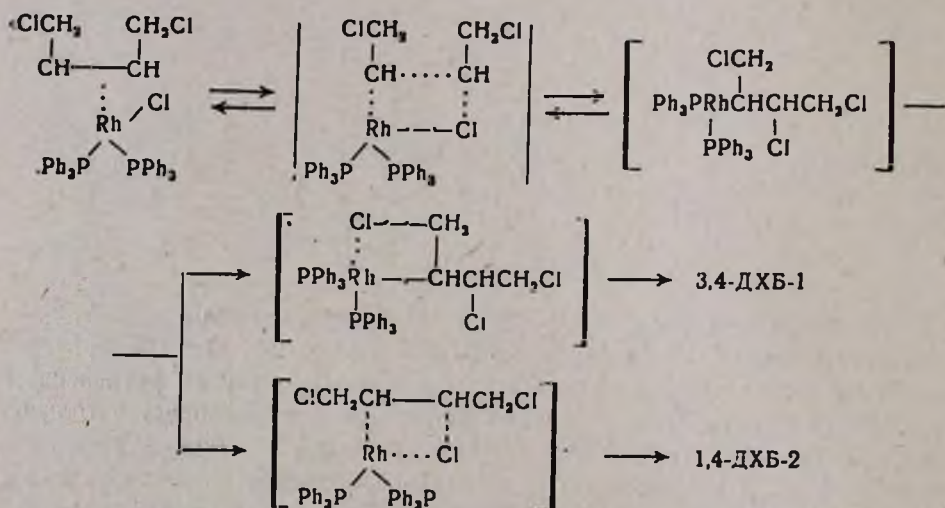
На основании анализа экспериментальных данных нами предлагается механизм взаимной изомеризации дихлорбутенов в присутствии комплексных катализаторов, согласно которому еще до начала каталитического цикла на первой равновесной стадии происходит диссоциация лиганда комплексного катализатора с образованием активного промежуточного соединения, что освобождает необходимые для катализа координационные места [7].



Тот факт, что наличие карбонильного лиганда в комплексном катализаторе увеличивает скорость превращения дихлорбутенов, можно было объяснить большей скоростью диссоциации карбонильного лиганда по сравнению с фосфиновым, вследствие чего концентрация активного промежуточного комплекса увеличивается.

Для проверки этого предположения изомеризацию 3,4-ДХБ-1 в 1,4-ДХБ-2 осуществляли в присутствии каталитических количеств трифенилфосфинкарбонилхлорида родия с 2-кратным мольным избытком по катализатору свободного трифенилфосфина. В результате изомеризация дихлорбутенов практически полностью подавляется (2%/ч вместо 58%/ч), что однозначно свидетельствует о диссоциации фосфинового лиганда.

По аналогии с [7] вероятная схема протекания изомеризации дихлорбутенов представляется следующим образом:



Аналогично протекает изомеризация 3,4-ДХБ-1 в 1,4-ДХБ-2, при этом присоединение промежуточного активного комплекса к алкену происходит против правила Марковникова.

Экспериментальная часть

Катализаторы I—IV были получены по методике [8].

6,0 г 1,4-ДХБ-2 или 3,4-ДХБ-1, содержащего 0,05 вес. % по металлу катализаторов I—IV, перемешивали в стеклянном реакторе с обогревающей рубашкой. Заданную температуру реакции поддерживали с помощью термостата. Через каждый час отбирали пробы и подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители—апиэзон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводилось методом внутренней нормализации.

Авторы приносят благодарность О. Н. Темкину за участие в обсуждении результатов.

ՌԴԴԴԴԴԴԴ ԵՎ ՆԻԿԵԼԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ
ԻԶՈՄԵՐԱՑՄԱՆ ԴԱՐՁՆԵԼԻ ՌԵԱԿՏԻՆԻ ՎՐԱ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ն. Լ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ն. Վ. ԳՈՒՆԵՎԱ,
Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՏՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ռոդիումի և նիկելի կոմպլեքսային կատալիզատորների ազդեցությունը 1,4-դիքլոր-2-բուտենը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերացման դարձելի ռեակցիայի վրա ունեցող տրված, որ իզոմերացման արագությունը կապես կախված է կոմպլեքսի մեջ մետաղի լիգանդային շրջապատումից: Փորձնական տվյալների հիման վրա առաջարկված է ուսումնասիրվող դիքլորբուտենների իզոմերացման ռեակցիայի մեխանիզմը:

THE EFFECT OF RHODIUM AND NICKEL COMPLEX CATALYSTS ON THE COURSE OF THE REVERSIBLE ISOMERIZATION REACTION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE INTO 3,4-DICHLORO-1- -BUTENE

E. M. ASSATRIAN, N. L. SAHAKIAN, N. V. GULNEVA, A. TS. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The effect of rhodium and nickel complex catalysts on the course of the reversible isomerization reaction of 1,4-dichloro-2-butene into 3,4-dichloro-1-butene has been studied.

It has been demonstrated that the isomerization rate essentially depends on the ligand surroundings of the metal in the complex.

A mechanism for the isomerization reaction of the dichlorobutenes in question has been proposed on the basis of experimental data.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овчинникова Т. Ф., Симанов Н. А., Крюков С. Н. — Основной органический синтез и нефтехимия. Ярославль, 1977, вып. 8, с. 23—27.
2. Besozzi A. I., Taylor W. H. — Am. Chem. Soc., 1972, vol. 17, № 4, p. E15—35.
3. Henrizi-Olive G., Olive S. — J. Organomet. Chem., 1972, vol. 44, p. 25.

4. Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Костандян В. А., Марджанян Г. Г., Арунянц Г. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 81—85.
5. Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Костандян В. А., Марджанян Г. Г., Арунянц Г. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 483—487.
6. Леванова С. В., Янишевская Н. В., Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Костандян В. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — ЖПХ, 1986, т. 59, № 4, с. 858—862.
7. Connor C. O., Wilkinson G. — J. Chem. Soc., 1968, vol. A, p. 2665.
8. Osbon I. A., Jardine F. H., Young J. F., Wilkinson G. — J. Chem. Soc., 1966 vol. A, p. 1711.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 620—624 (1986 г.)

УДК 542.944.13 : 547.313.2

ЖИДКОФАЗНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНОВ

С. А. МХИТАРЯН, В. А. КОСТАНДЯН, С. К. АКОПЯН,
С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 14 XII 1984

Изучена кинетика хлорирования технологической смеси *цис*- и *транс*-1,4-дихлор-2-бутенов (*цис*-III, *транс*-III) (30 : 70) в присутствии каталитических количеств *n*-донорных растворителей диметилформамида (I) и смеси изохинолинов (II) при 15—30°. Скорости реакции описываются уравнениями второго порядка, первого—по каждому реагенту. Рассчитаны значения энергий активаций и предэкспоненты константы скорости в присутствии 0,025 моль/л I ($E_{\text{цис}} = 90$, $E_{\text{транс}} = 72$ кДж/моль, $A_{\text{цис}} = 3 \cdot 10^{12}$ и $A_{\text{транс}} = 3.1 \cdot 10^9$) и 0,0015 моль/л II ($E_{\text{цис}} = 47$, $E_{\text{транс}} = 43$ кДж/моль, $A_{\text{цис}} = 6.9 \cdot 10^4$, $A_{\text{транс}} = 1.9 \cdot 10^4$) реакции расходования *цис*- и *транс*-1,4-дихлор-2-бутенов. Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 10.

Известно, что при хлорировании *транс*—III в четыреххлористом углероде имеют место одновременное син- и анти-присоединение хлора по кратной связи с образованием смеси *d,l*- и мезо-1,2,3,4-тетрахлорбутанов (IV и V) [1].

При проведении же процесса в присутствии каталитических количеств *n*-донорных растворителей обеспечивается стереоселективное анти-присоединение молекулы хлора с исключительным образованием V, являющегося исходным сырьем для получения 2,3-дихлорбутадиена [2, 3].

С целью нахождения оптимальных условий проведения процесса получения V и выбора оптимальных конструкций промышленного реактора представлялось целесообразным изучить хлорирование *транс*—III в четыреххлористом углероде в присутствии доступной каталитической системы—смеси изохинолинов, являющейся многотоннажным промышленным отходом.

Как видно из данных таблицы, на выход V благоприятно влияют увеличения количеств катализатора и растворителя. Повышение температуры в пределах 20—50° приводит к некоторому уменьшению выхода V.

Установлено, что при хлорировании технологической смеси *цис*- и *транс*-III (30 : 70) в четыреххлористом углероде при 15—30° в присутствии каталитических количеств I или II получаются IV и V в тех же соотношениях, следовательно, из *цис*-III исключительно образуется IV, т. к. известно, что из *транс*-III в приведенных условиях образуется только V [2].

Таблица
Хлорирование *транс*-III в четыреххлористом
углероде в присутствии каталитических
количеств II

Темпе- ратура, °С	Изохинолин, вес. % (по 1,4-ДХБ-2)	ДХБ. моль/л	Выход мезо-1,2,3,4- ТХБ. %
50	0,5	4,4	96,0
40	0,5	4,4	97,8
40	1	4,4	98,0
40	1,5	4,4	98,4
40	0,5	3,77	98,5
40	1	3,77	98,8
40	1,5	3,77	99,0
40	0,5	3,1	99,0
40	1,0	3,1	99,4
40	1,5	3,1	99,8
30	0,5	3,1	98,4
30	1	3,1	98,7
30	1,5	3,1	99,1
30	0,5	2,8	98,9
30	1	2,8	99,0
30	1,5	2,8	99,4
20°	0,5	1,45	100,0

* При 20° конверсия *транс*-III равна 97%,
во всех остальных случаях — 100%.

Таким образом, оптимальными условиями хлорирования *транс*-III являются $T=30-40^\circ$, изохинолин $1 \div 1,5$ вес. % по *транс*-III, $[\text{транс-III}] = 2,8 \div 3,1$ моль/л.

Изучена кинетика этого процесса. Первоначально было показано, что при осуществлении реакции без катализатора скорость реакции незначительна (при 30° за 3 ч только 3% дихлорбутенов превращается в тетрахлорбутаны). Установлено, что добавка каталитических количеств I или II резко увеличивает скорость реакции.

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые расходования реагентов и образования продуктов реакции. В качестве плана эксперимента выбраны ПФЭ-2³ [4].

В соответствии с кинетическими кривыми были получены зависимости степени превращения от времени. Методом линеаризации уравнений скоростей реакции (рис. 3) были проведены оценки кинетических параметров [5], из которых следует, что скорости расходования *цис*- и *транс*-III описываются кинетическими уравнениями реакций второго порядка, первого—по каждому реагенту.

Пропорциональность скорости хлорирования концентрациям Cl_2 и III в первой степени служит доказательством совместного участия обоих реагентов в лимитирующей стадии.

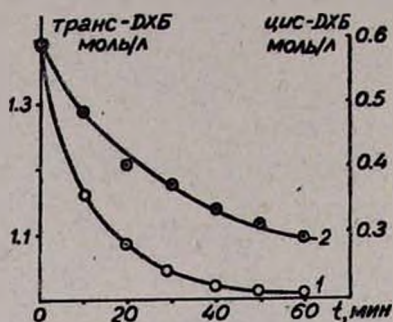


Рис. 1. Кинетические кривые расхода исходных реагентов. В присутствии II (0,0015 моль/л), $T=30^\circ$, $\text{Cl}_2 = 0,4$ моль/л. 1 — для транс-III, 2 — для цис-III.

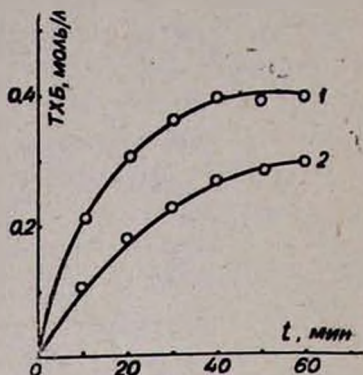


Рис. 2. Кинетические кривые образования продуктов реакции. В присутствии II (0,0015 моль/л), $T=30^\circ$, $\text{Cl}_2 = 0,4$ моль/л. 1 — для V, 2 — для IV.

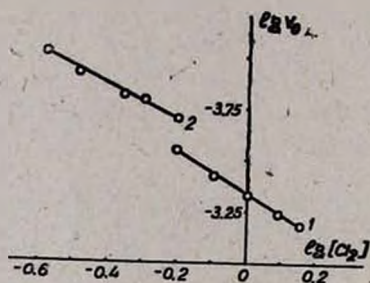


Рис. 3. Зависимость логарифма начальной скорости реакции ($\lg V_0$) от логарифма концентрации 1,4-дихлор-2-бутена (30° , $\text{Cl}_2 = 0,4$ моль/л) в присутствии II (0,0015 моль/л). 1 — для транс-III, 2 — для цис-III.

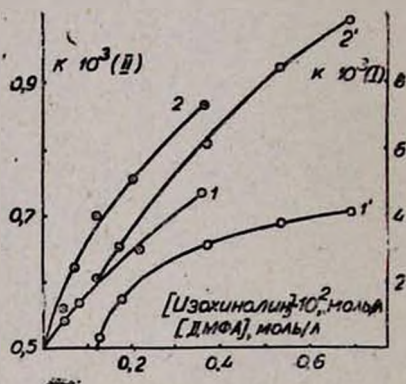


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции K от концентрации I и II при хлорировании цис и транс-III в CCl_4 , $T=30^\circ$ в присутствии I. 1 — для цис-III, 2 — для транс-III; в присутствии II, 1 — для цис-III, 2 — для транс-III.

Экспериментальные данные по влиянию температуры на скорость реакции описываются уравнениями:

1. Для I

$$K_{\text{транс}} = 3,1 \pm 0,6 \cdot 10^9 \exp(-72000 \pm 5000/RT), \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$K_{\text{цис}} = 3 \pm 0,6 \cdot 10^{13} \exp(-90000 \pm 7000/RT), \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Для II

$$K_{\text{тр.анс}} = 1,9 \pm 0,5 \cdot 10^4 \exp(-43000 \pm 3000/RT), \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$K_{\text{цис}} = 6,9 \pm 1,2 \cdot 10^4 \exp(-47000 \pm 3000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Как видно из этих уравнений, обе реакции имеют близкие энергии активаций.

На рис 4. представлены зависимости констант скоростей реакции от концентраций I и II. Увеличение эффективной константы скорости, по-видимому, связано с увеличением концентрации комплекса катализатора с хлором.

Для выяснения механизма проведенных реакций нами было проведено хлорирование смеси *цис*- и *транс*-III в присутствии ингибиторов радикальных реакций хлорирования олефинов O_2 [6] и третбутилпирокатехина (0,075 моль/л). Было обнаружено, что ингибиторы не влияют на вид кинетических кривых, следовательно, хлорирование не имеет радикального характера. Исходя из значений энергий активаций можно предположить, что реакции протекают по полярному механизму [7]. Взаимодействие хлора с *цис*- и *транс*-III в указанных условиях, вероятно, протекает гетеролитически с промежуточным образованием симметричного мостикового катиона.

Образование из *цис*- III IV позволяет предположить, что I и II обеспечивают стереоселективное анти-присоединение.

В отсутствие II хлорирование *транс*-III уже не является стереоселективным процессом, т. к. одновременно получают продукты син- и анти-присоединения. Здесь наличие IV, по-видимому, связано с образованием четырехчленного переходного состояния, приводящего к син-присоединению. Гетеролиз этого состояния дает ионную пару, имеющую малое время жизни. В результате происходит син-присоединение [8]. Следовательно, можно предположить, что I и II участвуют в пред-реакционной поляризации молекулы хлора за счет образования комплекса.

Экспериментальная часть

В работе использовали смесь изохинолинов по ТУ 14—102—64—77 (хинолин—10÷15%, хинальдин—5÷10%, изохинолин—15÷25%, нейтральные масла—50÷70%) и смесь *цис*- и *транс*-III с содержанием основного вещества 99,8%.

В получали по известной методике [9]. Третбутилпирокатехин подавался в количестве 5 вес.% по ДХБ, кислород барботировался в систему по ходу реакции.

Анализ исходных веществ и продуктов реакции проводился на ГЖХ ЛХМ-8 (модель 6) с детектором по теплопроводности, газ-носитель—гелий, насадка—10% апиезон твина 80 на целите 545, $l=3$ м, $d=3$ мм. Концентрацию Cl_2 и 1,4-дихлор-2-бутена изменяли в пределах от 2 до 0,4 моль/л. Температуру реакции при кинетических измерениях меняли в промежутке 15—30°.

Хлор предварительно растворяли в четыреххлористом углероде. Реакции проводились в темновых условиях [10].

1,4-ԴԻԿԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿԱՅԱԶ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

Ս. Ա. ՄԻԽԱՐԻԱՆ, Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԴՅԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ,
Ս. Մ. ՄԻՐԱԲՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ցիս- և ԹՐԱՆՍ-1,4-դիքլորբուտենների տեխնոլոգիական խառնուրդների (30:70) քլորացումը 15—30° դիմեթիլֆորմամիդի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ:

Ռեակցիայի արագությունները նկարագրվում են երկրորդ կարգի հավասարումներով, իսկ յուրաքանչյուր ռեակտանտի համար՝ առաջին կարգի հավասարումներով: Հաշվարկված են ցիս- և ԹՐԱՆՍ-1,4 դիքլոր-2-բուտենների ստացման ռեակցիաների ակտիվացման էներգիաների մեծությունները ($E_{\text{cis}} = 90$ կՋ/մոլ, $E_{\text{trans}} = 72$ կՋ/մոլ), ինչպես նաև նախաէքսպոնենտները ($A_{\text{cis}} = 3 \cdot 10^{12}$, $A_{\text{trans}} = 3,1 \cdot 10^9$): Ենթադրվում է, որ պրոցեսներն ընթանում են համապատասխան կամրջակային կատիոնների միջոցով:

LIQUID-PHASE CATALYTIC CHLORINATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENES.

S. A. MKHITARIAN, V. A. KOSTANDIAN, S. K. AKOPIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The kinetics of the chlorination process of a mixture of cis and trans-1,4-dichloro-2-butenes (30:70) in the presence of catalytic amounts of dimethyl formamide has been studied at 15—30°.

The reaction rates are expressed by second-order equations and by first-order equations for each reagent.

Energy activation values ($E_{\text{cis}} = 90$ kg/mole, $E_{\text{trans}} = 72$ kg/mole) and preexponents ($A_{\text{cis}} = 3 \cdot 10^{12}$, $A_{\text{trans}} = 3,1 \cdot 10^9$) of cis and trans-1,4-dichloro-2-butene formation reactions have been calculated.

The processes are supposed to proceed through correspondind bridged cations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Shonida Kiyonori — Chem. Lett., 1973, vol. 8, p. 897. РЖХ, 1974, 3Ж60.
2. Акопян С. К., Котикян Ю. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 8, с. 689.
3. Shonida Kiyonori — J. Chem. Soc. Jap. Chemand ind Chem. 1974, № 6, p. 1089; РЖХ, 1974, 24Б955.
4. Налимов В. В., Чернова Н. А. — Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., Наука, 1965, с. 30.
5. Безденежных А. А. — Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л., Химия, 1973, с. 118.
6. Сергучёв Ю. А., Стецюк Г. А., Смирнов В. В. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 1, с. 16.
7. Сергеев Г. Б., Сергучёв Ю. А. — Усп. хим., 1973, т. 42, № 9, с. 1545.
8. Беккер Г. — Введение в электронную теорию органических реакций, М., Мир, 1977, с. 454.
9. Вейганд-Хильгетаг — Методы эксперимента в органической химии, 1969, с. 98.
10. Бодриков И. В., Субботин А. И., Корчагина Г. А., Смолян Э. С. — Кин. и кат., 1969, т. 10, № 1, с. 197.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОКСИЛИРОВАНИЯ 1,2,4-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛА НАДКИСЛОТАМИ

П. С. АТАЯН, Л. А. НЕРСЕСЯН, А. М. ТЕР-СТЕПАНЯН,
В. Г. ХАРЧУК, И. П. КОЛЕНКО и Л. А. ПЕТРОВ

Ереванское производственное объединение
«Ереванвитамины».

Институт химии УНЦ АН СССР

Поступило 26 VI 1985

Изучено взаимодействие 1,2,4-триметилбензола с надкислотами. Установлено, что селективность реакции окислирования определяется составляющими последовательно-параллельного процесса. Показано, что селективность процесса по 2,3,5-триметил-1,4-бензохинону может быть увеличена за счет повышения температуры реакции и использования кислотного катализа.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 13.

Взаимодействие ароматических соединений с надкислотами представляет значительный интерес как путь рационального получения практически важных соединений [1]. Сведения, касающиеся этих реакций, ограничены и носят преимущественно «рецептурный» характер [2]. Имеющиеся количественные данные описывают лишь начальную стадию взаимодействия некоторых пероксидов с фторбензолом, анизолом и нафталином [3]. В отношении окисления 1,2,4-триметилбензола (I) надкислотами, в частности, надуксусной кислотой (II), известны только патентные данные, свидетельствующие о возможности получения 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона (III)—труднодоступного промежуточного соединения в синтезе витамина Е [4]. Перспективность этого метода обусловлена минимальными затратами при получении целевого продукта III по сравнению с другими способами за счет одностадийности, доступности сырья и самокупаемости использования пероксидов, генерирующих в ходе реакции алифатические кислоты как попутную продукцию [5]. Однако селективность этой реакции по бензохинону III в описанных условиях невелика и нуждается в существенном повышении, поскольку 78—86% исходного углеводорода расходуется на побочные процессы [4].

В настоящем сообщении изложены результаты исследования закономерностей изменения селективности взаимодействия 1,2,4-триметилбензола (I) с надкислотами в направлении образования 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона (III) S_{III} с целью нахождения параметров процесса, обеспечивающих его оптимизацию.

Зависимость S_{III} от глубины протекания процесса имеет следующий вид (рис. 1, а). Значение $S_{0,III}$, полученное линейной экстраполяцией прямой $S_{III}=f(\tau)$ к $\tau \rightarrow 0$, не равное $\sim 100\%$, свидетельствует о наличии

параллельных направлений реакции гидроксирования триметилбензола I, не все из которых приводят к образованию целевого продукта III; падение S_{III} в ходе реакции указывает на расходование хинона III за счет взаимодействия с окислителем. Таким образом, полученные закономерности изменения селективности S_{III} подтверждают кинетическую схему взаимодействия 1,2,4-триметилбензола с надуксусной кислотой, представляющую собой, согласно ранее опубликованной нами работе [6], совокупность последовательных и параллельных реакций [7]. Температурная зависимость исследуемого параметра S_{III} предполагает равенство энергий активации основной и побочной реакций (рис. 1, б).

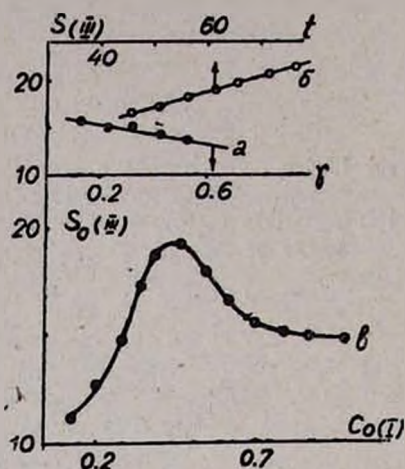


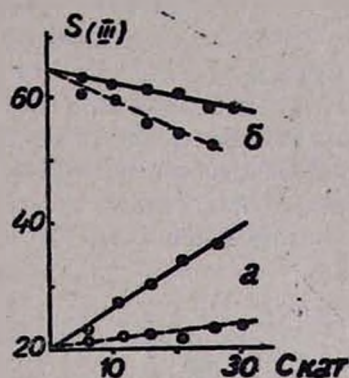
Рис. 1. Зависимость селективности по 2,3,5-триметил-1,4-бензохинону (III) от степени превращения исходного I: а — $[Co_{II}/Co_I = 2,6; 70^\circ C]$, температуры; б — $[Co_{II}/Co_I = 2]$ и соотношения реагентов; в — $[Co_{II} 0,89; 70^\circ C]$. S_{III} — селективность, %; $Co_{I, II}$ — начальная концентрация, моль/л; γ — степень превращения, t — температура, $^\circ C$.

Обращает на себя внимание характер влияния соотношения исходных концентраций реагентов Co_{II}/Co_I на величину S_{III} (рис. 1, в). Наблюдаемое при соотношениях Co_{II}/Co_I , близких к двум, явление инверсии селективности процесса в сторону увеличения образования целевого продукта III дает основание сделать предположение о молекулярном механизме взаимодействия субстрата I с окислителем II.

В присутствии кислотных катализаторов, помимо роста скоростей образования *п*-хинона III, наблюдается увеличение соответствующей ему селективности процесса S_{III} (рис. 2), что вызвано, очевидно, меньшей подверженностью кислотному катализу последовательно реализующейся реакции окислительного расщепления целевого продукта III по сравнению с таковой окисления исходного триметилбензола [6]. Эффективность гетерогенного катализа сульфокатионитом КУ-2 значительно выше в сравнении с гомогенным (рис. 2). Следует отметить, что рост S_{III} в условиях кислотного катализа несколько ограничивается изменением направленности окисления 2,3,5-триметилфенола (IV) — од-

ного из интермедиатов процесса—в сторону образования 2,3,5-триметил-1,6-бензохинона (V) (рис. 2).

Рис. 2. Зависимость селективности S_{III} от количества катализатора H_2SO_4 КУ-2 (мг-экв H^+) при окислении (а) 1,2,4-триметилбензола, (б) — 2,3,5-триметилфенола (IV) надуксусной кислотой (II). $[Co_{II}/Co_I = 2; 70^\circ C]$. катализатор: H_2SO_4 - - -; КУ-2 —.



Как оказалось, добавки различных растворителей практически не способствуют увеличению избирательности реакции по *п*-хинону S_{III} исключением среди них является ацетонитрил (табл. 1). Влияние ацетонитрила обусловлено, по-видимому, ассоциативным взаимодействием с субстратом I [8], приводящим к относительному дезактивированию положения C_5 ароматического ядра последнего, ответственного за образование промежуточного 2,4,5-триметилфенола (VI), не продуцирующего целевой продукт III.

Таблица 1

Влияние природы растворителя на параметры процесса окисления 1,2,4-триметилбензола надуксусной кислотой $[Co_{II}/Co_I = 2,7; 70^\circ C]$

Растворитель	$S_{III}, \%$	$W_{с\text{м}}/W_0^*$
Уксусная кислота	20,5	1,00
Тетрагидрофуран	20,0	0,70
Бензол	20,0	1,03
Вода	19,5	0,80
Метанол	15,0	0,70
Бензиловый спирт	15,0	0,80
Ацетон	10,0	0,80
Этилацетат	10,0	0,70
Нитробензол	3,0	1,06
Диметилформамид	3,0	1,50
Ацетонитрил	25,0	0,45

Таблица 2.

Влияние строения надкислоты на селективность окисления I, 2,4-триметилбензола [соотношение реагентов 2; $80^\circ C$].

Надкислота	$S_{III}, \%$
Надуксусная	23,5
Надмуравьиная	38,6
<i>п</i> -Карбометокси- надбензойная	16,0
Надизомасляная	11,4

* Отношение начальной скорости окисления в смеси растворителей к таковой в уксусной кислоте.

Введение стабилизаторов надкислот [9] не вызывает изменения селективности процесса, что указывает на незначительный вклад реакции самопроизвольного распада окислителя с участием радикалов в общую схему взаимодействия.

Изучение влияния природы окислителя на избирательность его действия в направлении образования целевого хинона S_{III} позволило установить следующую последовательность: надизомасляная кислота < *n*-карбометоксинадбензойная кислота < надуксусная кислота < надмуравьиная кислота (табл. 2). Рост избирательности процесса S_{III} антибатеи изменению позиционной селективности воздействия надкислоты как электрофильного реагента в зависимости от повышения его реакционной способности [10]. При этом меняются относительные скорости гидроксирования субстрата I с образованием 2,4,5-, 2,3,5-, 2,3,6-триметилфенолов (VI, IV, VII) в сторону увеличения вклада двух последних, которые, в отличие от фенола VI, далее превращаются в целевой продукт III.

Таким образом, оптимизация условий процесса получения 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона (III) взаимодействием 1,2,4-триметилбензола (I) с надкислотами может быть достигнута при соотношении субстрат: окислитель 1:2, температуре 75—85° в условиях кислотного катализа, предпочтительно сульфокатионитом КУ-2; добавки ацетонитрила нецелесообразны, т. к. его присутствие вызывает падение скорости окисления I.

Экспериментальная часть

Эксперименты осуществлялись в термостатированной трехгорлой колбе, снабженной затвором, обратным холодильником, мешалкой в атмосфере инертного газа. Надкислоты получали по известной методике [11]. Реакции проводили в интервале начальных концентраций реагентов 0,1÷4,5 моль/л, кислотных катализаторов H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$, КУ-2 (обменная емкость 5,1—20÷50·10² мг-экв H^+ /л), растворителей-25 об. % при температурах 50—90°. Кинетические измерения осуществляли путем отбора аликвотных проб и определения в них содержания исходных соединений и продуктов реакций с последующими аппроксимацией полученных функций и нахождением скоростей реакций с использованием методов наименьших квадратов, численного дифференцирования. Селективность S_{III} определяли как соотношение скоростей расходования исходного соединения I и накопления целевого продукта III [7]. Относительная погрешность вычисления $S_{III} \pm 4\%$.

Количественное определение веществ (I, III—VII) проводили с помощью ГЖХ на хроматографе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором методом внутреннего стандарта [12]. Анализ надкислот осуществляли йодометрически [13].

1,2,4-ՏՐԻՄԵԹԻԼԵՆՉՈՒԻ ԳԵՐԹՔՈՒՆԵՐՈՎ ՕԶՍԻԼԱՑՄԱՆ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Պ. Ս. ԱՔԱՅԱՆ, Լ. Ն. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Ա. Մ. ՏԵՐ-ՍՅԵԲԱՆՅԱՆ,
Վ. Գ. ԿԱՌԶՈՒԿ, Ի. Պ. ԿՈՒՆԵԿՈՒ Է Լ. Ա. ՊԵՏՐՈՎ

Ուսումնասիրված է 1,2,4-տրիմեթիլբենզոլի փոխազդեցությունը գերթթու-
նեթրի հետ: Հաստատված է, որ օքսիլացման ռեակցիայի ընտրողականությունը

որոշվում է հաշորդական-զուգահեռ պրոցեսի բաղադրիչներով: Ցույց է տրված, որ պրոցեսի ընտրողականությունն ըստ 2,3,5-տրիմեթիլ-1,4-բենզոքինոնի կարող է մեծացվել ի հաշիվ ռեակցիայի շերմաստիճանի բարձրացման և թթվային կատալիզի օգտագործման:

REGULARITIES IN THE CHANGE OF SELECTIVITY IN THE OXYLATION OF 1,2,4-TRIMETHYLBENZENE WITH PERACIDS

P. S. ATAYAN, L. A. NERSESSIAN, A. M. TER-STEPANIAN, V. G. KHARCHUK,
I. P. COLENKO and L. A. PETROV

The interaction between 1,2,4-trimethylbenzene and peracids has been studied. It has been established that the selectivity in the oxylation reaction is determined by the ratio of reaction rates which are part of sequent parallel processes. It has been demonstrated that the selectivity in the process concerning 2,3,5-trimethyl-1,4-benzoquinone may be increased by raising the reaction temperature and by using acid catalysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Naldman H. — *Jupe Ch. Chem. Eng.*, 1982, vol. 5, p. 64
2. Oku A., Fuse F., Mashio F. — *J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.*, 1972, vol. 75, d. 1199.
3. Kiselev A. A. — *React. Kin. and Cat. Lett.*, 1975, vol. 2, p. 117.
4. Пат. № 76—43730 (1976). Япония/Игуши М., Итокацу Т.—С. А., 1976, vol. 85, 77898m.
5. Sasaki K.—*J. Jap.Petrol. Just.*, 1976, vol. 19, p. 421.
6. Харчук В. Г., Меньшиков С. Ю., Петров Л. А., Коленко И. П. — Тез. докл. VI Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата, 1983, с. 145.
7. Киперман С. Л. — *Кин и кат.*, 1981, т. 22, № 1, с. 30.
8. Одрит Л., Клейнберг Я. — *Неводные растворители*, М., ИЛ, 1955, с. 161.
9. Рудак В. Б., Голова Б. М., Левуш С. С. — *ЖПХ*, 1982, т. 55, № 11, с. 2128.
10. Джексон Р. А. — Введение и изучение механизма органических реакций, М., Химия, 1978, с. 178.
11. Phillips P., Starcher P. S., Ash B. D. — *J. Org. Chem.*, 1958, vol. 23, № 12, p. 1823.
12. Новосёлова А. А., Харчук В. Г., Шевченко Н. А., Коленко И. П. — Тез. докл. Всес. конференции по применению хроматографии в химии и химической промышленности, Пермь, 1981, с. 68.
13. Сукиасян А. Н., Свитова И. Р. — *Хим.-фарм. ж.*, 1983, т. 17, № 3, с. 366.

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА, 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА И ТЕТРАЗОЛА

О. С. АТТАРЯН, Г. В. АСРАТЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 V 1985

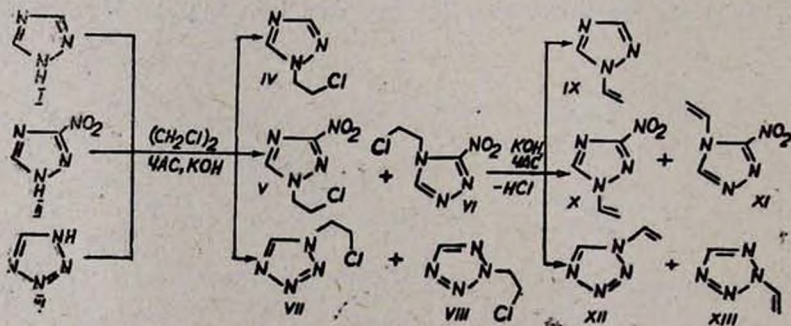
Предложен метод получения 1-винил-1,2,4-триазола, смеси изомерных 1-винил- и 4-винил-3-нитро-1,2,4-триазолов, 1-винил- и 2-винилтетразолов путем дегидрохлорирования соответствующих N-(β-хлорэтил)азолов в условиях межфазного катализа (МФК). Изучена радикальная полимеризация указанных мономеров.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Известные методы введения хлорэтильных групп по атомам азота 1,2,4-триазола [1] и тетразола [2] и дегидрохлорирования N-(β-хлорэтил)азолов в N-винилазолы методически несовершенны и не обеспечивают хороших выходов.

В продолжение исследований по синтезу и полимеризации винилазолов [3—5] в данной работе предложен двухстадийный метод получения 1-винил-1,2,4-триазола (IX), смесей изомерных 1-винил- и 4-винил-3-нитро-1,2,4-триазолов (X, XI), 1-винил- и 2-винилтетразолов (XII, XIII) путем прямого алкилирования NH азолов (I—III) дихлорэтаном [6] и последующим дегидрогалогенированием N-(β-хлорэтил)азолов в присутствии хлорида триэтилбензиламмония (ТЭБАХ).

Изучена реакционная способность полученных мономеров в условиях радикальной полимеризации и некоторые свойства образовавшихся полимеров. Первую стадию—алкилирование I—III осуществляли в каталитической системе твердая фаза—жидкость (орг. растворитель—KOH—ТЭБАХ). Найдено, что определяющим фактором реакционной способности изученных азолов является их кислотность. Результат реакции зависит также от природы растворителя, но не зависит от строения четвертичной аммониевой соли (ЧАС). Так, если алкилирование I (pK_A 15,4) завершается за 4—5 ч, II (pK_A 6,3)—8 ч, то III (pK_A 4,3)—только за 12 ч.



В то время как для алкилирования I и III удовлетворительными растворителями являются диоксан и ацетонитрил, для II они непригодны. Это соединение удается проалкилировать в диметилформамиде. На примере реакции I с дихлорэтаном в ацетонитриле показано, что использование ЧАС различного строения практически не влияет на выход IV (68—70%), в отсутствие же катализаторов выход резко падает (30%).

Несмотря на 5-кратный избыток дихлорэтана при алкилировании I в диоксане с выходом 25% образуется 1,2-бис(1,2,4-триазолил-1)этан, в ацетонитриле выход последнего падает до 10%. Из продуктов алкилирования II выделен бис-триазол с 12% выходом.

Дегидрохлорирование IV, VII и VIII осуществляли в условиях МФК в системе жидкость—жидкость, а сырой смеси V и VI—метанольным раствором едкого кали, поскольку в условиях МФК изомер XI теряется.

При исследовании изомерного состава продуктов реакции было найдено, что из теоретически возможных двух изомеров [7] при алкилировании I дихлорэтаном образуется только один. Наличие двух сигналов кольцевых протонов при 8,30 и 7,95 м. д. у IV и 8,38 и 7,93 м. д.

у IX однозначно указывает, что заместители находятся в первом положении кольца [8]. При дегидрохлорировании сырой смеси V и VI выделено два продукта — X и XI. Отнесение изомеров сделано на основании ИК спектров. В соединении X внеплоскостные деформационные колебания C-H кольца характеризуются дублетом в области $720, 760\text{ см}^{-1}$ [9], а в XI — синглетом при 710 см^{-1} . Как и ожидалось, алкилирование тетразола приводит к двум продуктам VII и VIII в соотношении 60 : 40 по данным ПМР. VII нам не удалось выделить и охарактеризовать, ввиду разложения в процессе перегонки. Наличие последнего доказано образованием соответствующих винилтетразолов XII и XIII при дегидрохлорировании изомерной смеси. В ПМР спектрах винилтетразолов зафиксированы синглеты кольцевых протонов /8,70 и 9,56 м.д./. Сигнал в более сильном поле соответствует 2-винилтетразолу XIII [10].

Для оценки относительной реакционной способности полученных мономеров была исследована их радикальная полимеризация. В качестве инициатора полимеризации был выбран динитрил азонизомасляной кислоты (ДАК). Блочная полимеризация XII и XIII сопровождается взрывом, поэтому процесс проводили в растворе. На рисунке при-

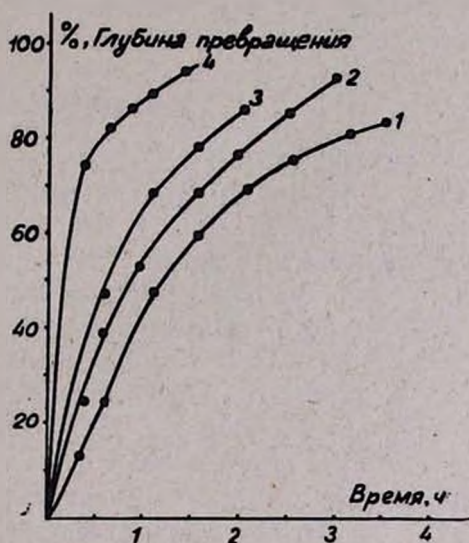


Рис. Кинетические кривые полимеризации: 1 — IX, 2 — X, 3 — XII, 4 — XIII.
[M] = 1 моль/л, [I] = 0,01 моль/л.

ведены кинетические кривые полимеризации, из которых видно, что по активности мономеры составляют ряд $\text{XIII} > \text{XII} > \text{X} > \text{IX}$.

Полимеры N-винилазолов представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО и N-метилпирролидоне, но не растворимые в воде (кроме IX), ацетоне, бензоле, эфире и углеводородах. Характеристические вязкости и температуры размягчения (т. разм.) полученных полимеров приведены в таблице.

Таблица

Свойства поливинилазолов, полученных в ДМФА.
 $[M] = 1 \text{ моль/л}$, $[DAK] = 0,01 \text{ моль/л}$, температура 70° .

Полимер	$[\eta]$, $\frac{\text{дл}}{\text{г}}$ при 20°C в ДМФА	Т. разм., $^\circ\text{C}$
Поли-IX	0,53*	220—240
Поли-X	0,44	230—245
Поли-XII	0,14	240—270
Поли-XIII	0,55	260—270

* в воде

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer, R-12» (60 МГц) в CCl_4 , CD_3OD , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры получены на спектрометрах UR-20 (тонкий слой) и «Specord». ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД, колонка $1,5 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, наполненная инертном AW-HMD ($0,20\text{—}0,25 \text{ мм}$), пропитанным 10% карбовакса 20М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин . Характеристические вязкости определены при $20^\circ \pm 0,05$ в вискозиметре Уббеллоде.

1-(β-Хлорэтил)-1,2,4-триазол (IV). Смесь 50 мл ацетонитрила, 6,9 г (0,1 моля) соединения I, 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ и 5,6 г (0,1 моля) едкого кали перемешивают 0,5 ч при 70° . Добавляют 49,5 г (0,5 моля) дихлорэтана и перемешивание при 70° продолжают 5 ч. После охлаждения фильтруют, удаляют растворитель и избыток дихлорэтана. Перегонкой остатка в вакууме получают: а) 9,2 г (70%) IV с т. кип. $83^\circ/3 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5000$, $d_4^{20} 1,2828$. ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 8,30 с (1H, 5-H), 7,95 с (1H, 3-H), 4,50 т (2H, NCH_2 , $J=6,3 \text{ Гц}$), 3,89 т (2H, CH_2Cl , $J=6,3 \text{ Гц}$). Найдено %: Cl 26,8; N 31,7. $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 26,9; N 31,9. б) 2 г (25%) 1,2-бис(1,2,4-триазилил-1)этана с т. пл. 153° . ПМР спектр в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м. д.: 8,34 с (2H, кольцевой протон), 8,02 с (2H, кольцевой протон), 4,68 с (4H, CH_2CH_2).

1-Винил-1,2,4-триазол (IX). Смесь 13,1 г (0,1 моля) соединения IV, 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ, 2 мл воды, 11,2 г (0,2 моля) едкого кали в 100 мл эфира интенсивно перемешивают при 35° 3 ч. После охлаждения фильтруют, удаляют эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,2 г (86%) IX с т. кип. $58^\circ/10 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5120$, по [11] т. кип. $41^\circ/75 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,510$.

ИК спектр (тонкий слой). ν , см^{-1} : 1500 (кольцо); 1640 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 8,38 с (1H, 5-H), 7,93 с (1H, 3-H), 7,12 д. д (1H, $\text{NCH}=\text{}$), 5,78 д (1H, $=\text{CH}$, $J=15,8$ Гц), 5,00 д (1H, $=\text{CH}$, $J=9,0$ Гц).

1-Винил-3-нитро- и 4-винил-3-нитро-1,2,4-триазолы (X, XI). Смесь 11,4 г (0,1 моля) соединения II, 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ, 5,6 г (0,1 моля) едкого кали в 50 мл ДМФА перемешивают 0,5 ч при 70°. Затем добавляют 59,4 г (0,6 моля) дихлорэтана и продолжают перемешивать 8 ч. После охлаждения смесь фильтруют, растворитель и избыток дихлорэтана удаляют в вакууме. К остатку прибавляют раствор 5,6 г (0,1 моля) едкого кали в 40 мл метанола и нагревают до кипения 1 ч. После фильтрования и удаления метанола к остатку добавляют 100 мл CCl_4 и нагревают до кипения. После охлаждения выпадают кристаллы XI. Выход 1,5 г (12%), т. пл. 68—69°. Найдено %: N 39,80; 39,82. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено %: N 39,98. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1500 (кольцо), 1650 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР спектр (в CD_3OD), δ , м. д.: 8,90 с (1H, 5-H), 7,41 д. д (1H, $\text{NCH}=\text{}$, $J=15,7$ и 9,0 Гц), 6,06 д. д (1H, $=\text{CH}$, $J=15,7$ и 1,6 Гц), 5,41 д. д (1H, $=\text{CH}$, $J=9,0$ и 1,6 Гц). После удаления CCl_4 остаток перегоняют в вакууме. Получают: а) 5,1 г (40%) соединения X с т. кип. 67°/1 мм, n_D^{20} 1,5050, d_4^{20} 1,1708. Найдено %: N 39,85, 39,88. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено %: N 39,98. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1500 (кольцо), 1650 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР спектр (в CD_3OD), δ , м. д.: 8,32 с (1H, 5-H), 7,08 д. д (1H, $\text{NCH}=\text{}$, $J=15,5$ и 8,9 Гц), 5,67 д. д (1H, $=\text{CH}$, $J=15,5$ и 1,2 Гц), 4,96 д. д (1H, $=\text{CH}$, $J=8,9$ и 1,2 Гц). б) 1,4 г 1,2-бис(3-нитро-1,2,4-триазол-1-этан) с т. пл. 198°. ПМР спектр в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м. д.: 8,72 с (2H, кольцевые протоны) 4,90 с (4H, CH_2CH_2).

Алкилирование тетразола дихлорэтаном. Смесь 14 г (0,2 моля) III, 2,4 г (0,01 моля) ТЭБАХ, 11,2 г (0,2 моля) едкого кали в 100 мл диоксана перемешивают 0,5 ч при 80°. Затем добавляют 118,8 г (1,2 моля) дихлорэтана и продолжают нагревание в течение 12 ч. После охлаждения смесь фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Остаток 23,4 г разгоняют в вакууме. Получают 10,5 г (40%) соединения VIII с т. кип. 65°/1 мм, n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 1,3142, Найдено %: N 42,24, 42,26. $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{Cl}$. Вычислено %: N 42,26. По [2], т. кип. 76°/1 мм. ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 8,66 уш. с (1H, 5-H), 5,08 т (2H, NCH_2 , $J=6,3$ Гц), 4,12 т (2H, CH_2Cl , $J=6,3$ Гц).

Остаток—соединение VII при попытке перегонки взрывается.

2-Винилтетразол (XIII). Смесь 13,2 г (0,1 моля) соединения VIII, 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ, 2 мл воды, 11,2 г (0,2 моля) едкого кали в 50 мл эфира интенсивно перемешивают при 30° 2 ч. После охлаждения фильтруют, промывают водой и экстрагируют 100 мл эфира, высушивают над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,6 г (90%) XIII с т. кип. 63—65°/60 мм, n_D^{20} 1,4840, d_4^{20} 1,130, по [2], т. кип. 66—68°/60 мм, n_D^{20} 1,4850. ПМР спектр (в CD_3OD), δ , м. д.: 8,70 уш. с (1H, 5-H), 7,62 д. д (1H, $\text{NCH}=\text{}$, $J=15,6$ и 8,7 Гц), 6,22 д. д (1H, $=\text{CH}$, $J=15,6$ и 1,3 Гц), 5,43 д. д (1H, $=\text{CH}$, $J=8,7$ и 1,3 Гц).

1-Винил- и 2-винилтетразолы (XII, XIII). 23,4 г сырой смеси, получаемой при алкилировании тетразола дихлорэтаном, растворяют в 50 мл хлористого метилена, добавляют 4 мл воды, 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ и 11,2 г (0,2 моля) едкого кали и интенсивно перемешивают при 0—5° 6—7 ч. Прибавляют 20 мл воды и экстрагируют хлористым метиленом (3×100 мл). К экстракту при перемешивании прибавляют уксусную кислоту до pH 4 и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток фракционируют в вакууме. Получают 7,6 г (40%) XIII с т. кип. 63—65°/60 мм и 5,7 г (30%) XII с т. кип. 87°/1 мм, n_D^{20} 1,500, d_4^{20} 1,1800, по [2], т. кип. 94°/1 мм, n_D^{20} 1,5000. ПМР спектр (в CD_3OD), δ , м. д.: 9,56 с (1H, 5-H), 7,52 д. д (1H, NCH=, $J=16$ и 9,3 Гц), 6,11 д. д (1H, =CH, $J=16$ и 2,0 Гц), 5,50 д. д (1H, =CH, $J=9,3$ и 2,0 Гц).

Полимеризация. Полимеризацию в растворе ДМФА изучают методом ГЖХ согласно [12]. Точность термостатирования при полимеризации $\pm 0,1^\circ$. Полимеры освобождают от мономеров и очищают пересаживанием из раствора в ДМФА бутанолом (IX), эфиром (X) и водой (XII и XIII), сушат при 55° и вакууме 10 мм.

1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՒԻ, 3-ՆԻՏՐՈ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՒԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱԶՈՒԻ ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Հ. Ս. ԱՔԱՐՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱՅԱՆ, Գ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ Լ Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ.

Առաջարկված է 1-վինիլ-1,2,4-տրիազոլի, 1-վինիլ-և 4-վինիլ-3-նիտրո-1,2,4-տրիազոլի, 1-վինիլ- և 2-վինիլտետրազոլների իզոմերների խառնուրդների ստացման մեթոդ համապատասխան N-(β -քլորէթիլ)ազոլների գեհիդրոքլորացմամբ երկֆազ կատալիզի պայմաններում:

Հետազոտված է նշված մոնոմերների ռադիկալային պոլիմերացումը:

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 1,2,4-TRIAZOLE, 3-NITRO-1,2,4-TRIAZOLE AND TETRAZOLE VINYL DERIVATIVES

H. S. ATTARIAN, G. V. HASRATIAN, G. A. ELIAZIAN, E. G. DARBINIAN
and S. G. MATSOYAN

A method for obtaining 1-vinyl-1,2,4-triazole a mixture of isomeric 1-vinyl and 4-vinyl-3-nitro-1,2,4-triazoles, 1-vinyl and 2-vinyltetrazoles by dehydrochlorination of corresponding N-(β -chloroethyl)azoles has been proposed under conditions of two-phase catalysis.

The radical polymerization of the mentioned monomers has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hopff H., Litpay H. — Macromol. chem., 1963. vol. 66, p. 157.
2. Finnegan W. C., Henry R. A. — Org. chem., 1959, vol. 24, p. 1565.
3. Дарбинян Э. Г., Митарджян Ю. Б., Мацоян С. Г. — Пром. Армения, 1972, № 5, с. 16.

4. Дарбинян Э. Г., Элиазян Г. А., Абрамян Т. Г., Мацюян, С. Г. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, с. 796.
5. Агтарян О. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 35, с. 413.
6. Агтарян О. С., Погосян А. С., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г. — Тезисы докладов «Новые методические принципы в органическом синтезе», М., Наука, 1981, с. 60.
7. Greath L. T., Trullt P. — Org. chem., 1968, vol. 33, 1. 2956.
8. Gold H. — App., 1965, vol. 688, p. 205.
9. Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Махно Л. П., Воронков В. К., Гаряшинова Д. Д., Чипанина Н. Н. — ХГС, 1973, с. 1566.
10. Белоусов А. М., Гареев Г. А., Кириллов Л. П., Вержазин Л. И. — ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 2622.
11. Авт. свид. 464584 (1974), СССР/Махно Л. П., Ермакова Т. Г., Домнина Е. С., Татарева Л. А., Скворцова Г. Г., Лопырев В. А. — Бюлл. изобр., 1975, № 11.
12. Макаров К. А., Воробьев Л. Н., Николаев А. Ф., Сюда Е. — ВМС, 1968, т. Б10, №10, с. 758.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 635—641 (1986 г.)

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.141

НЕПРЕРЫВНАЯ И БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АДДУКТА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С БЕНЗОЛОМ

А. А. ПАШАЯН и М. А. КАЗАРЯН

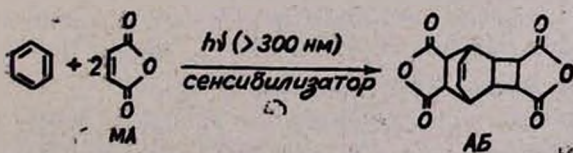
Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 3 IV 1985

Разработана непрерывная и безотходная технология фотохимического синтеза аддукта малеинового ангидрида с бензолом. Предлагается полная технологическая схема пилотной установки, имеющая реактор погружного типа с лампой ДРФ мощностью 10 кВт и с рабочим объемом 90 л. Обсуждаются некоторые специфические технологические аспекты технологии фотохимических процессов вообще и применительно к синтезу аддукта в частности.

Рис. 2, библиографических ссылок 6.

Диангидрид трицикло(4,2,2,0^{2,6})-9-децен-3,4,8-тетракарбоновой кислоты (аддукт малеинового ангидрида с бензолом—АБ) применяется в синтезе полиимидных материалов. Синтез АБ осуществляется в одну стадию при облучении УФ светом бензольного раствора малеинового ангидрида (МА), содержащего сенсibilизатор [1, 2].



Из-за плохой растворимости в бензоле (Б) образующиеся кристаллы АБ в ходе облучения выпадают в осадок. Простота, одностадий-

ность процесса и доступность исходных веществ делают АБ конкурентоспособным с известными мономерами этого класса.

В связи с вышеизложенным возникает необходимость создания непрерывной технологии для осуществления производства необходимого количества АБ. Ранее нами [3] были подробно обсуждены кинетические особенности реакции синтеза АБ. Было показано, что скорость реакции не зависит от температуры в интервале 288—318К, а зависит от концентрации бензола, растворенного кислорода, типа и концентрации сенсibilизатора. Самыми практичными сенсibilизаторами признаны бензофенон и ацетофенон [1]. Последнее обстоятельство делает возможным осуществление технологии получения АБ с помощью стандартной пирексовой аппаратуры ($\lambda > 300$ нм).

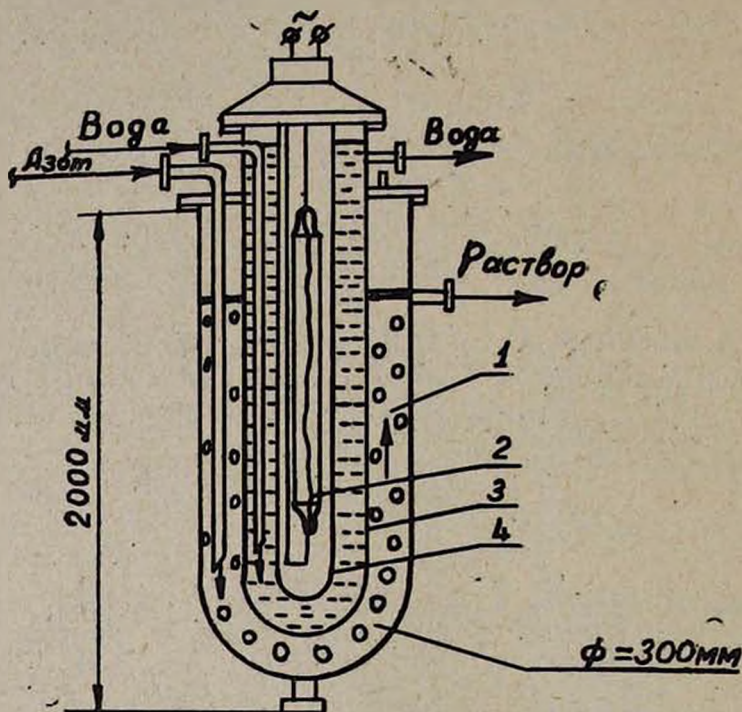


рис. 1. Реактор фотохимического синтеза; 1 — реактор, 2 — ртутно-кварцевая лампа, 3 — стеклянный кожух лампы, 4 — пирексовый кожух лампы.

Нами выбран реактор погружного типа, т. к. создание больших реакторов внешнего облучения, обеспечивающего высокий КПД лампы, сопряжено с определенными трудностями. В качестве источника света выбраны промышленные ртутно-кварцевые лампы с пирексовым кожухом типа ДРФ-10 мощностью 10 кВт. Размерами выбранной лампы ($H=1500$ мм, $\Phi=60$ мм) были продиктованы основные параметры фотохимического реактора (рис. 1).

Для осуществления непрерывного процесса необходимо обеспечить циркуляцию раствора с выделением кристаллического продукта на фильтре, постоянную подпитку реакционного раствора исходными

реагентами, барботаж газообразным азотом в реакторе с целью перемешивания раствора и удаления кислорода. Однако, как показали наши исследования, вышеперечисленные мероприятия недостаточны для создания надежной, непрерывной технологии, т. к. в ходе процесса возникают препятствующие синтезу обстоятельства:

а) кристаллический продукт прилипает к стенкам чехла лампы и образует непрозрачный слой, что приводит к остановке синтеза;

б) мелкодисперсный аддукт забивает поры фильтрующего материала, создавая сопротивление и препятствуя циркуляции раствора;

в) через 3—4 ч непрерывного облучения (лампа 10 кВт) раствор приобретает желтую окраску, которая постепенно по мере облучения углубляется. Срок службы раствора ~5 ч. После этого приходится обновлять раствор, для чего необходимо останавливать процесс и регенерировать исходные компоненты.

Ниже обсуждаются основные результаты, полученные при преодолении перечисленных недостатков.

а) *Выбор условий для устранения прилипания кристаллического продукта к стенкам кожуха лампы.*

Известен способ [4], предотвращающий прилипание кристаллического продукта, в частности АБ, заключающийся в предварительном нанесении тонкого слоя прозрачного полимера на стенки чехла лампы. Однако, помимо технологических трудностей нанесения полимера, полученный слой со временем под действием УФ лучей и органических растворителей разлагается и нуждается в возобновлении. Попытка удалить налет механическим трением оказалась безуспешной. Специально сконструированные трехступенчатые щетки, совершающие в ходе процесса поступательные движения вверх и вниз, частично снимали налет, однако через 2—3 ч облучения прилипание все же имело место.

Применение органических растворителей, способных растворять аддукт, нецелесообразно, т. к. скорость реакции падает с разбавлением [1] и, кроме того, в числе нейтральных растворителей только ацетон обладает способностью растворять АБ (~0,5%). Попытка провести реакцию в растворе, содержащем до 30% ацетона, приводит к сильному окрашиванию раствора, а образование АБ полностью подавляется. Причина такого поведения ацетонсвого раствора при облучении пока нам не ясна. Наши исследования показали, что при выборе оптимальных технологических режимов ведения процесса можно избежать налета и работать с прозрачными стенками.

б) *Подбор оптимальных условий для фильтрации.*

Постоянная циркуляция раствора через фильтр, где выделяется кристаллический продукт, является необходимым условием при создании непрерывного процесса синтеза АБ. В качестве фильтрующего материала хорошо себя зарекомендовал бельтинг. Испытание фильтрующего узла на всасывание и нагнетание насоса показало, что в обоих случаях эксплуатация фильтра невозможна из-за забивания пор фильтрующегося материала. Кроме того, при опорожнении фильтра приходится останавливать процесс.

Приемлемым вариантом, обеспечивающим свободную фильтрацию и простоту в обращении, является фильтрующий узел, приведенный на рис. 2 (поз. 4). Принцип самотека, за счет отсутствия давления, позволяет избежать забивания фильтрующих пор и, кроме того, делает возможным замену фильтрующего патрона в ходе процесса.

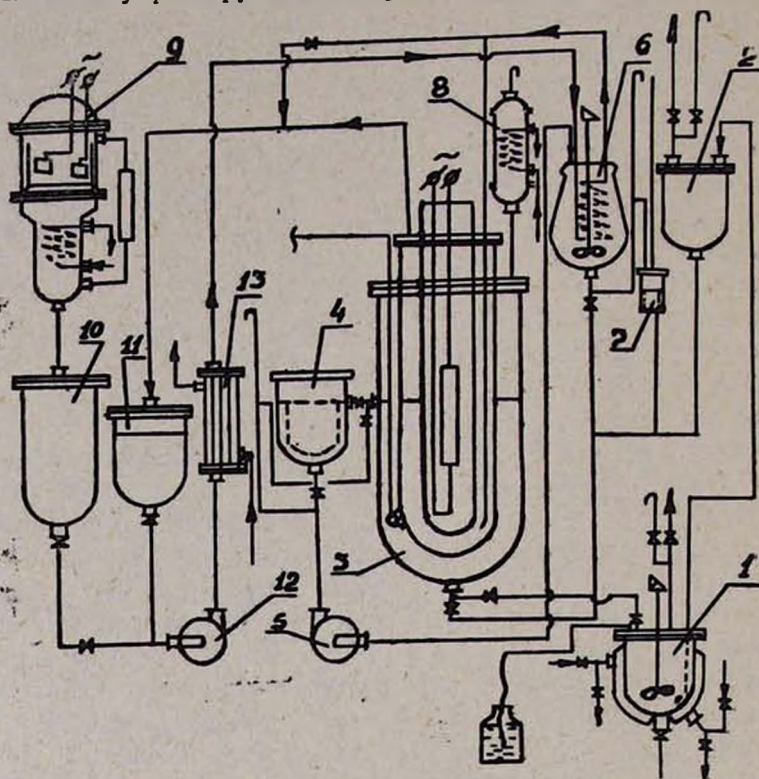


Рис. 2. Технологическая схема пилотной установки фотохимического синтеза аддукта маленового ангидрида с бензолом: 1 — смеситель, 2 — напорная емкость; 3 — реактор фотохимического синтеза, 4 — фильтр, 5 — насос, 6 — теплообменник со змеевиком и мешалкой, 7 — емкость для растворения маленового ангидрида, 8 — воздушка-холодильник, 9 — дистиллятор, 10 — приемник для дистиллированной воды, 11 — расходная емкость, 12 — центробежный насос для воды, 13 — теплообменник.

Следует отметить, что сочетание фильтрующего (поз. 4) и охлаждающего (поз. 6) узлов в одном универсальном фильтре-холодильнике кажется нам более перспективным и технологичным.

в) Увеличение срока службы раствора.

Характер побочных соединений, приводящих к окрашиванию при длительной экспозиции раствора, нами не выяснен. Основной задачей было увеличение срока службы раствора, в процессе решения которой установлено: циркуляция раствора через специальную колонку, наполненную различными наполнителями (активированный уголь, КУ-2), не дает положительных результатов; замена всех коммуникаций и узлов пилотной установки стеклом увеличивает срок службы до 10 ч, однако также не решает проблему окончательно; использование тща-

тельно очищенных исходных компонентов (бензол и МА) также не приводит к желаемым результатам.

Как показали дальнейшие исследования, определяющим моментом является чистота сенсibilизатора. Например, применение свежеперегнанного ацетофенона (АФ) или бензофенона (БФ) приводит к увеличению срока службы раствора до 75—80 ч при средней производительности установки 35—40 г/ч в случае БФ и 30—35 г/ч в случае АФ. Из приведенных цифр становится очевидно, что себестоимость АБ в основном определяется энергозатратами и стоимостью сенсibilизатора.

Обсудим отдельно вопросы сенсibilизатора.

Из сопоставления спектров поглощения АФ и БФ [5] видно, что при $\lambda=365$ нм (основная резонансная линия ртутно-кварцевых ламп) коэффициент экстинкции БФ примерно в 20 раз больше, чем у АФ. Это означает, что для создания одинакового поглощения в растворе (как правило, полное поглощение) БФ можно брать в 20 раз меньше АФ. Кроме того, работая с нефилтрованным светом в случае БФ, можно использовать и другие резонансные линии лампы ($\lambda=405, 408$ нм), что выгодно отличает БФ от АФ. Однако очистка и регенерация БФ сложнее ($T_{\text{кип.}}=305^\circ$), чем АФ ($T_{\text{кип.}}=202^\circ$). К тому же цена БФ составляет 19,5 руб/кг, а АФ—3,2 руб/кг.

Вышеизложенное позволяет нам остановить выбор на БФ при наличии регенерации сенсibilизатора. Если по экономическим и технологическим соображениям регенерация компонентов будет невозможна, то целесообразно использовать ацетофенон.

Таким образом, после длительных поисков и испытаний различных вариантов нами осуществлена технологическая схема, приведенная на рис. 2.

Из аппарата 9 дистиллированная вода поступает в емкость 10, откуда центробежным насосом 5 через теплообменник 13, охлаждающийся рассолом, перекачивается в змеевик напорной емкости 6, охлаждает реакционный раствор, поступает во внутреннюю рубашку реактора фотохимического синтеза 3 для охлаждения ртутно-кварцевой лампы и собирается в емкости 11, таким образом совершая циркуляцию в замкнутой системе.

Реакционный бензольный раствор малеинового ангидрида и сенсibilизатора готовится в смесителе 1, снабженном механической мешалкой и рубашкой для подогрева. Из смесителя 1 раствор с помощью вакуума подается в напорный бак 2 (емкость 63 л), откуда самотеком поступает в нижнюю часть реактора 3, который сверху сообщается с фильтром 4, что и определяет постоянный уровень жидкости в реакторе 3. Раствор, проходя через фильтр 4, где мелкодисперсный аддукт, образующийся в ходе реакции, фильтруется, самотеком поступает в поршневый насос 5, откуда перекачивается в напорную емкость 6, снабженную механической мешалкой и змеевиком. Охлажденный реакционный раствор через сифон, обеспечивающий постоянный уровень жидкости в емкости 6, стекает в смеситель 7, предназначенный для обновления раствора малеиновым ангидридом (последний расходуется в ходе реакции) и поступает в нижнюю часть реактора 3.

Таким образом, осуществляется постоянная циркуляция раствора по замкнутой системе, обеспечивающая непрерывность процесса. Расход бензола контролируется по уровню жидкости в реакторе 3, который снабжен обратным холодильником 8, препятствующим уносу бензола с азотом. Подпитка бензола свежими порциями осуществляется через напорный бак 2.

Фильтрующий патрон (поз. 4) опорожняется через каждые 6 ч непрерывной работы установки, при этом циркуляция раствора осуществляется минуя фильтр. Технический АБ, содержащий 96—98% основного вещества, после вакуум-сушки подлежит очистке.

После старения раствора, что определяется визуально по его окраске и торможению процесса, установка опорожняется, промывается чистым ацетоном и заново загружается свежим реакционным раствором. Отработанный раствор перегоняется, бензол регенерируется, кубовый остаток обрабатывается водой. При этом малеиновый ангидрид переходит в нижний—водный слой в виде кислоты, а бензофенон в верхний—бензольный слой, откуда он может быть регенерирован. Водный раствор малеиновой кислоты используется для синтеза фумаровой кислоты [6] на специальной фотохимической установке непрерывного действия, сконструированной нами. Ацетоновый раствор АБ, полученный после промывки установки, перегоняется, ацетон регенерируется, а АБ фильтруется. Кубовые остатки после перегонок БФ, бензола и ацетона сжигаются.

Предлагаемый технологический процесс фотохимического синтеза АБ безотточен и не сопровождается выбросами вредных веществ в атмосферу.

ԲԵՆԶՈՒԼԻ ԵՎ ՄԱԼԵԻՆԱՅԻՆ ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ԱՂՈՒԿՏԻ ՖՈՏՈՔԵՄԻԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ԱՆԸՆԴՆԱՏ ԵՎ ԱՆԹԱՓՈՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՆ

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ և Մ. Ա. ԿԱԶԱՐԻԱՆ

Մշակված է բենզոլի և մալեինային անհիդրիդի աղուկտի ֆոտոքեմիական սինթեզի անընդհատ տեխնոլոգիան: Ֆոտոքեմիական սինթեզի սարքն ունի 90 լիտր աշխատանքային ծավալ, ռեակցիոն լուծույթի մեջ ընկղմված 10 կվատտ հզորությամբ սնդիկակվարցային լամպով ֆոտոքեմիական ռեակտոր և անընդհատ աշխատանքն ապահովող օժանդակ սարքավորումներ:

Քննարկված են ֆոտոքեմիական սինթեզի տեխնոլոգիայի որոշ յուրահատուկ հարցեր:

A CONTINUOUS AND WASTELESS TECHNOLOGY OF THE PHOTOCHEMICAL SYNTHESIS OF THE MALEIC ANHYDRIDE ADDUCT WITH BENZENE

A. A. PASHAYAN and M. A. KAZARIAN

A continuous and wasteless technology of the photochemical synthesis of the maleic anhydride adduct with benzene has been elaborated.

A complete technological scheme of the pilot plant including a load reactor with a total operating volume of 90 liters, equipped with a 10-kw submerging tyre lamp has been proposed. Some specific technological aspects of photochemical processes in general and pertaining to the synthesis of the adduct in particular have been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 3480538, США—С. А., 1970, vol. 72, p. 31319.
2. Авт. свид. 416344, 1972, СССР—Бюлл. изобр., 1979, № 26.
3. Пашаян А. А., Степанян С. Н., Матевосян Р. О. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 421.
4. Пат. 3398073 (1968), США—РЖХ, 1970, 21Н244П.
5. Калверт Дж., Питс Дж. — Фотохимия: М., Мир 1968, с. 304.
6. Шенберг А. — Препаративная органическая фотохимия, М., ИЛ, 1969, с. 32.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 641—645 (1986 г.)

УДК 541.141.

ОЧИСТКА АДДУКТА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С БЕНЗОЛОМ

А. А. ПАШАЯН, М. А. КАЗАРЯН, Г. Х. ГАРИБЯН и А. А. АВАНЕСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 15 I 1986

Разработана методика очистки аддукта малеинового ангидрида с бензолом (АБ) на установке непрерывного действия, позволяющей получить АБ с содержанием основного вещества не менее 99,5%. Производительность установки 50—80 г/ч. Разработаны методы потенциометрического и полярографического анализа АБ. Показано, что при 298 К происходит частичная нейтрализация АБ (одной ангидридной группы). Полная нейтрализация наступает при продолжительном кипячении в спиртовой щелочи. Разработанный полярографический метод позволяет обнаружить до 10^{-3} % малеинового ангидрида в аддукте.

Рис. 2, библи. ссылок 1.

Ранее нами была исследована кинетика реакции фотохимического синтеза аддукта малеинового ангидрида с бензолом (АБ) [1] и разработана непрерывная технология его получения.

Технический аддукт представляет собой светло-желтый порошок, содержащий примеси малеинового ангидрида (МА), малеиновой кислоты (МК), механические включения и полимеры (в сумме до 5%).

Возросшие требования к техническим свойствам термостойких полимеров вводят дополнительные требования к чистоте исходных мономеров. В связи с этим поставлена задача синтезировать АБ с содержанием основного вещества не менее 99,5%.

Очистка аддукта перекристаллизацией невозможна, т. к. растворимость его во всех органических растворителях пренебрежимо мала. Отсутствие растворителей исключает также применение колоночных

методов очистки. Столь же неосуществимо применение сублимационных методов очистки из-за высокой температуры плавления продукта (623—625 К). Исходя из вышеприведенных соображений мы разработали следующую технологическую схему очистки АБ (рис. 1).

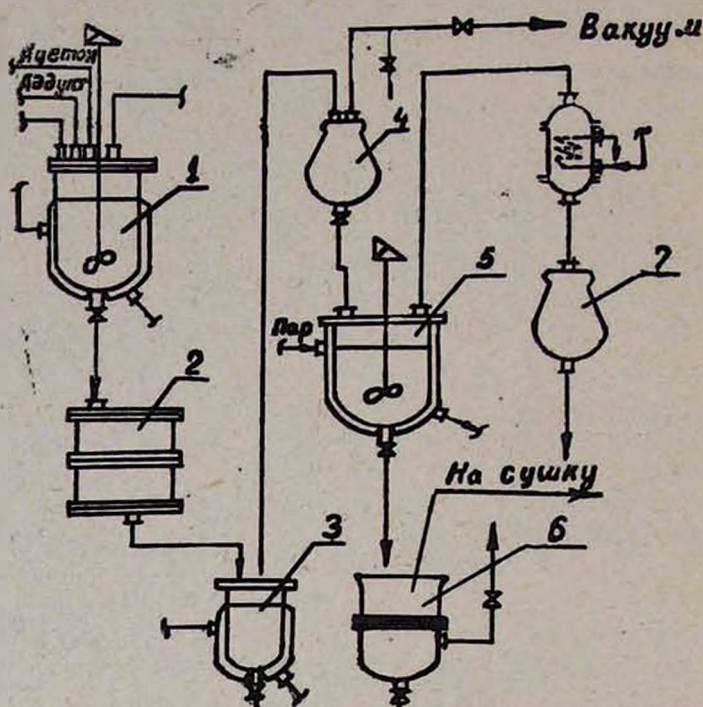


Рис. 1. Технологическая схема очистки аддукта маленового ангидрида с бензолом.

В смесителе 1 готовится суспензия продукта в ацетоне (0,5 кг АБ на 20 л ацетона), откуда через фильтр 2 и приемник 3 с помощью вакуума она подается в напорный бак 4. Из напорного бака прозрачный и насыщенный ацетоновый раствор самотеком поступает в перегонный аппарат 5 с таким расчетом, чтобы уровень в реакторе оставался постоянным вблизи отметки полной загрузки реактора. За 6 ч непрерывной перегонки ацетона насыщенный раствор в реакторе становится мутным из-за накопления продукта. После охлаждения суспензии до комнатной температуры АБ отфильтровывают на нутч-фильтре 6 с помощью технического вакуума.

Чистый перегнанный ацетон из приемника 7 возвращается в смеситель 1 для очистки новых порций АБ. Производительность описанного технологического процесса составляет 50—80 г/ч. Чистый аддукт после фильтрации сушится в вакуум-сушильном шкафу при 423 К 2—3 ч.

Для обеспечения непрерывности процесса предусмотрен резервный фильтр (на схеме не указан), который подключается к системе, когда опорожняется фильтр 2.

Анализ и контроль чистоты аддукта проводятся следующим образом.

Суммарное количество МА и МК определяется полярографическим методом. Оба соединения восстанавливаются на ртутно-капельном электроде при $E_{1/2} = -0,59 \text{ В}$ (0,1 N водный раствор HCl). Около 1,0 г порошка растворяют в 10 мл 0,1 N водного раствора соляной кислоты. После 30-минутного перемешивания на магнитной мешалке полученная суспензия аддукта фильтруется и маточник анализируется полярографическим методом. Показано, что время и объем растворителя являются оптимальными. Анализ 15 разных партий показал, что суммарное наличие МК и МА составляет от 0,003 до 0,1% (предел определения до 0,001%).

Механические примеси определяются вместе с остатком после прокаливания.

Для раздельного определения ангидридов выбран потенциометрический анализ в среде абсолютного метанола. Последний показал, что чистый аддукт действительно содержит только две примеси—МК и МА, а соответствующая аддукту тетракарбоновая кислота (получающаяся при длительном нагревании АБ в воде) отсутствует.

Для упрощения дальнейшего хода анализа аддукт определяли обратным титрованием в присутствии фенолфталеина.

Следует особо остановиться на результатах анализа аддукта, при различных температурах. Аддукт, являясь диангидридом тетракарбоновой кислоты, при нейтрализации может проявлять 2- и 4-основность, в зависимости от полноты реакции. Как показали наши исследования, полная нейтрализация наступает при продолжительном кипячении (1,5—2 ч) в спиртовом растворе щелочи.

Частичная нейтрализация происходит (для одной ангидридной группы) количественно при 298 К. Поскольку ангидридные группы в аддукте несимметричны, судить о направленности нейтрализации на основании наших данных не представляется возможным.

Таким образом, можно предложить экспресс-метод анализа качества аддукта.

В тех случаях, когда необходимо точное определение кислотных примесей (МА и МК), следует прибегнуть к полярографическому методу. Так как полярографический и объемный методы анализа имеют различную чувствительность, полученными результатами нельзя оперировать при сведении материального баланса.

Экспериментальная часть

Около 0,1 г АБ растворяют в 30 мл абс. метанола при $T = 303\text{—}313 \text{ К}$ на магнитной мешалке. Титруют 0,05 N раствором КОН в метаноле (титр раствора определяют по навеске бензойной или янтарной кислоты). В качестве потенциометра используют рН-метр 673, в электрод сравнения помещают насыщенный раствор KCl в метаноле.

На рис. 2 представлена типичная кривая потенциометрического титрования технического аддукта (в очищенном аддукте скачки, соответствующие титрованию МА и МК, не обнаруживаются).

Содержание АБ определяют по формуле:

$$X\% = \frac{[V - (V_1 + V_2) \cdot M \cdot N \cdot F \cdot 100]}{2g},$$

где V —общий объем израсходованной щелочи, вычисленный по кривой титрования, мл; V_1 и V_2 —объемы раствора, потраченные на титрование МА и МК, мл; M —молекулярная масса АБ, N —нормальность титрующего раствора, F —поправочный фактор к нормальности раствора, g —навеска АБ, г.

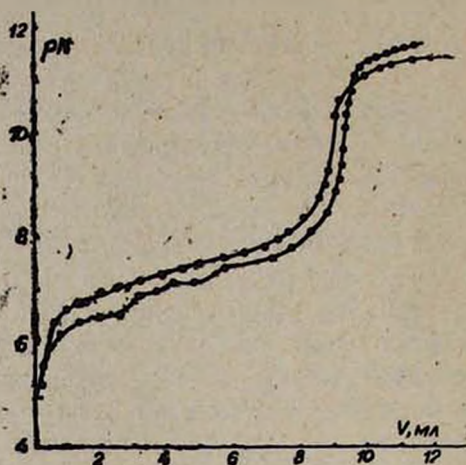


Рис. 2. Кривая титрования аддукта малеинового ангидрида с бензолом: 1 — технического, 2 — очищенного.

Определение АБ методом обратного титрования проводили следующим образом: около 0,1 г аддукта взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г в конической колбе вместимостью 250 мл приливают 20 мл 0,1N спиртового раствора КОН, хорошо перемешивают при 293—298 К. К раствору добавляют 1—2 капли фенолфталеина и титруют 0,1 N раствором НСl до перехода розовой окраски в бесцветную. Одновременно производят контрольный анализ с 20 мл спиртового раствора КОН.

Содержание основного вещества вычисляют по формуле

$$X\% = \frac{(V_x - V_n) \cdot 0,0274 \cdot 100 \cdot F}{n},$$

где $n=2$ при титровании при 298 К и $n=4$ после кипячения. Исчерпывающую (полную) нейтрализацию проводят следующим образом: навеску аддукта кипятят 2 ч в колбе Эрленмейера, снабженной обратным холодильником, охлаждают и титруют.

V_x —количество НСl, потраченное на титрование 2,0 мл раствора КОН, мл; V_n —количество НСl, потраченное на титрование испытуемой пробы, мл; g —точная навеска аддукта, г; F —фактор приведения раствора НСl к нормальности, равной 0,1.

ՄԱԼԵԻՆԱՑԻՆ ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ԵՎ ԲԵՆԶՈԼԻ ԱԴՈՒԿՑԻ ՄԱՔՐՈՒՄԸ

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ, Մ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Խ. ՂԱՐԻԲԵԱՆ Լ Ա. Ա. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ

Մալեինային անհիդրիդի և բենզոլի ադուկտի (ԱԲ) մաքրման համար անընդհատ զործող սարքի վրա մշակված է եղանակ, որը թույլ է տալիս ստանալ ոչ պակաս, քան 99,5% մաքրության նյութ: Մշակված սարքի արտադրողականությունը կազմում է ժամում 50—80 գ:

ԱԲ-ի անալիզի համար մշակված են պոլյարոգրաֆիական և պոտենցիոմետրիական տիտրման եղանակներ:

Տույց է տրված, որ 298K-ում տեղի է ունենում ԱԲ-ի մասնակի չեզոքացում (մեկ անհիդրիդային խմբի): ԱԲ-ի լրիվ չեզոքացումն ապահովվում է, երբ այն երկար (1,5-2 ժամ) եռացվում է հիմքի սպիրտային լուծույթում:

PURIFICATION OF THE ADDUCT OF MALEIC ANHYDRIDE WITH BENZENE

A. A. PASHAYAN, M. A. KAZARIAN, G. KH. GHARIBIAN
and A. A. AVANESSIAN

A method for the refinement of the adduct of maleic anhydride with benzene (AB) on a continuous plant has been worked out permitting a purity grade of the main substance not less than 99,5%. The productivity of the equipment amounts to 50-80 g/h. Acetone has been used as the solvent. Methods of potentiometric and polarographic analysis of AB have been worked out. It has been shown that partial neutralization of AB (one anhydride group) occurs at 298°K. Complete neutralization is achieved by continuous refluxing in alkaline alcohol solution. The elaborated polarographic method allows to detect even such small amounts of maleic anhydride as $10^{-3}\%$ in the adduct.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пашаян А. А., Степанян С. Н., Матевосян Р. О. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 421.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

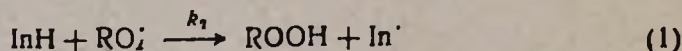
ОБ АКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ В РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ ЭФИРОВ ХОЛЕСТЕРИНА

Р. Л. ВАРДАНЯН и З. А. ГРИГОРЯН

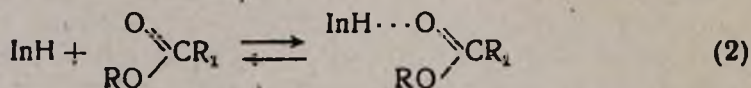
Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 13 II 1985

Тормозящее действие ингибиторов на радикально-цепные реакции окисления обусловлено обрывом цепей при взаимодействии пероксидных радикалов с молекулами ингибитора. Эффективность ингибиторов при этом характеризуется константой скорости реакции



Определенные значения k_7 для ряда фенолов и ароматических аминов при окислении эфиров холестерина [1, 2] являются эффективными, поскольку молекулы ингибитора могут сольватироваться за счет водородных связей, образующихся между OH- или NH-группами и карбоксильной группой эфира [3], пероксидными радикалами, а также между собою. В данной работе мы рассматривали влияние водородной связи типа



Скорость расходования ингибиторов в такой системе определяется уравнением

$$-d[\text{InH}]/dt = k_7 [\text{InH}] \cdot [\text{RO}_2] \quad (3)$$

Учитывая (2), для скорости расходования ингибитора получим [3]:

$$-d[\text{InH}]/dt = k_7 [\text{InH}]_z [\text{RO}_2] / (1 + K_0 [\text{RH}]) \quad (4)$$

Из (3) и (4) видно, что определяемая на опыте эффективная константа скорости взаимодействия пероксидных радикалов эфира с ингибитором равна [3]

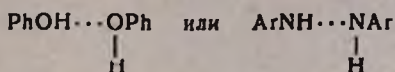
$$k_7^{\text{всп}} = k_7 / (1 + K_0 [\text{RH}]), \quad (5)$$

где k_7 —истинная константа скорости реакции RO_2 с ингибитором, $[\text{RH}]$ —концентрация эфира, $[\text{InH}]_z$ —суммарная концентрация ингибитора.

Из уравнения (5) следует, что для вычисления истинных значений констант скорости реакции ингибиторов с пероксидными радикалами необходимо знать константу равновесия образования комплексов K_0 .

В настоящей работе ИК спектрофотометрическим методом определены константы равновесия K_0 для ряда ингибиторов, а также вычислены значения констант скоростей реакции k_7 .

В качестве ингибитора использованы приведенные в табл. 2 фенолы и амины, значения $k_7^{экс}$ для которых измерены в работах [1, 2]. Из эфиров холестерина применен холестерилпеларгонат. Растворителем служил тетрахлорметан. ИК спектры изучали на приборе UR-20 при 348 К. При расчете K_0 брали такие концентрации ингибитора, при которых отсутствуют межмолекулярные водородные связи типа



Как видно из рисунка (кр. 1, 2), в ИК спектрах α -нафтола, кроме основного пика поглощения (3610 см^{-1}), имеется дополнительная полоса поглощения в области 3440 см^{-1} , характерная для водородной связи между ОН-группами фенола. Эта полоса уменьшается с уменьшением концентрации α -нафтола и полностью исчезает при $[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ (кр. 3). Для каждого ингибитора экспериментально определена максимальная концентрация InH , ниже которой в ИК спектрах отсутствует поглощение в области 3440 см^{-1} .

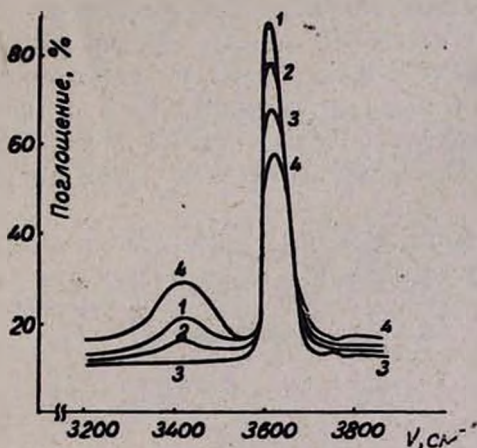


Рис. ИК спектры поглощения $8 \cdot 10^{-2}$ (1), $5 \cdot 10^{-2}$ (2) и $3.3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ (3) α -нафтола и $3.3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ α -нафтола (4) в присутствии $3.3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ холестерилпеларгоната. Растворитель CCl_4 , 348 К.

Комплексообразование изучено в пределах концентраций ингибитора с линейной зависимостью между оптической плотностью и концентрацией ингибитора.

На рисунке (кр. 4) представлен спектр поглощения α -нафтола в присутствии холестерилпеларгоната. Видно, что с введением пеларгоната интенсивность полосы поглощения при 3610 см^{-1} уменьшается и возникает новая полоса поглощения в более длинноволновой области (3440 см^{-1}), характерная для ОН-группы, связанной водородной связью с карбонильной группой эфира.

По величине площади пика поглощения и с помощью градуированных прямых определены концентрации несвязанного ингибитора и

комплекса. Для каждого InH значения константы равновесия K_0 определены при различных концентрациях ингибитора и пеларгоната, но при постоянном их отношении.

Как видно из табл. 1, значение K_0 не меняется в зависимости от суммарной концентрации фенола и пеларгоната, хотя при низких концентрациях PhOH точность определения K_0 уменьшается, что связано с увеличением ошибки при измерении пиков ИК спектров поглощения.

Таблица 1
Данные по комплексообразованию 2,4,6-три-
третбутилфенола с холестерилпеларгонатом
при отношении $[\text{PhOH}]/[\text{RH}]=1:1$

$[\text{PhOH}] \cdot 10^2$, моль/л	$[\text{PhOH}]_{\text{связ}} \cdot 10^4$, моль/л	K_0 , (моль/л) $^{-1}$
2,62	$19,1 \pm 1,8$	$3,2 \pm 0,3$
0,72	$11,5 \pm 1,1$	$3,1 \pm 0,3$
0,33	$3,0 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,5$
0,18	$0,1 \pm 0,025$	$3,3 \pm 0,8$

Результаты по определению K_0 для изученных ингибиторов приведены в табл. 2. Здесь же приведены коэффициенты экстинкции (ϵ) ингибиторов. Как и следовало ожидать, большие значения K_0 получаются для ингибиторов с пространственно незатрудненными ОН-группами. Сравнительно высокие значения K_0 для ингибитора АО-40 объясняются его полифункциональностью. У этого ингибитора три ОН-группы, и по существу его парциальная константа равновесия равна $1/3 K_0 = 3,3$.

Истинные значения константы скорости реакции k_7 рассчитаны подставлением в уравнение (5) соответствующего значения K_0 . Как видно из табл. 2, расчетные значения k_7 не сильно отличаются от $k_7^{\text{эксп}}$. Больших расхождений $k_7^{\text{эксп}}$ и k_7 при тех же значениях K_0 можно ожидать при $[\text{RH}] > 1$ (см. уравнение 5).

Таблица 2
Константы равновесия комплексообразования между пеларгонатом
и ингибиторами и константы скорости реакций этих ингибиторов
с пероксидными радикалами пеларгоната, 348 К

Ингибитор	ϵ , л/моль·см	K_0 , л/моль	$k_7^{\text{эксп}} \cdot 10^{-4}$, л/моль·с	$k_7 \cdot 10^{-4}$, л/моль·с
α -Нафтол	202	9,2	16 ± 1	90,0
2,6-Дитретбутил-4-метилфенол	160	4,6	$1,8 \pm 2$	5,9
4-Оксибифенил	180	8,2	$17,3 \pm 1$	88,0
1,3,5-Трис(5-дитретбутил-4-гидроксибензил)мезитилен (АО-40)	200	10	$2,2 \pm 2$	13,0
2,4,6-Тритретбутилфенол	175	3,25	$12,5 \pm 2$	32,8
N-Фенил- α -нафтиламин	95	5,3	$0,45 \pm 2$	1,6
Дифениламин	90	4,8	—	—

Таким образом, образование водородной связи приводит к уменьшению эффективности ингибиторов. Кроме того, в случае многофункциональных ингибиторов водородная связь препятствует упорядочению системы, лишая эфиры холестерина жидкокристаллических свойств. Подобное явление было обнаружено в [4] при стабилизации холестерилпеларгоната стабилизатором АО-40. Эту особенность необходимо учитывать при подборе ингибиторов для стабилизации холестерических жидких кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варданян Р. Л., Айвазян Т. М., Ханукаева Н. С., Тигранян А. В., Ванесян А. Г. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 10, с. 738.
2. Айвазян Т. М., Варданян Р. Л. — Кин. я кат., 1978, т. 19, № 6, с. 1424.
3. Эмануэль В. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. — Роль среды в радикальноцепных реакциях окисления органических соединений. М., Наука, 1973, с. 205.
4. Варданян Р. Л., Ванесян А. Г. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 510.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 649—652 (1986 г.)

УДК 547.743.1+547.281+542.953.4

ПРЕВРАЩЕНИЕ 2,2-ДИМЕТИЛ-3-ФЕНИЛПРОПИЛИДЕН-БЕНЗИЛАМИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТРИЯ

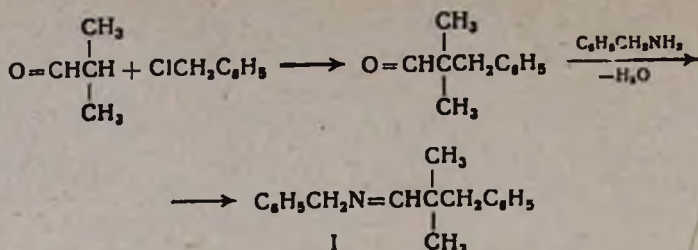
А. Ц. КАЗАРЯН, Э. А. ГРИГОРЯН, С. О. МИСАРЯН, А. Н. ГЕОЛЕЦЯН,
С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Найрит», Ереван

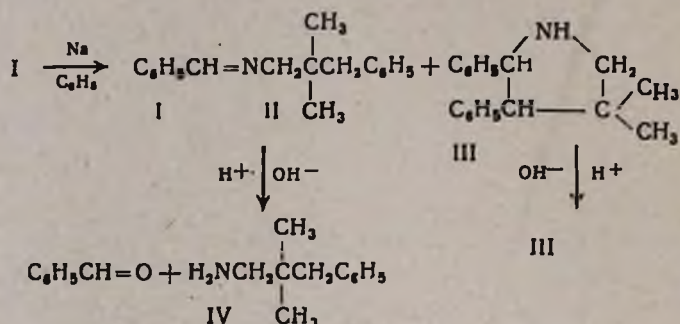
Поступило 23 XII 1985

Ранее нами было показано, что N-бензилальдимины, содержащие в α -положении карбонильной части молекулы β -фенилэтильную группу, под действием каталитического количества натрия подвергаются имин-иминной изомеризации и дальнейшей внутримолекулярной циклизации с образованием производных пиперидина [1, 2].

С целью выяснения возможности получения производных пирролидина из N-бензилальдиминов, содержащих в α -положении карбонильной части молекулы бензильную группу, нами синтезирован 2,2-диметил-3-фенилпропилиденбензиламин (I) и изучено поведение его в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле, диметилсульфоксиде (ДМСО). N-метилпирролидоне, гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) и в суперосновной среде (КОН+ДМСО). Синтез осуществлен по схеме. Данные приведены в таблице.



Показано, что нагревание соединения I в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле при 80° в течение 5 ч приводит к образованию N-бензилиден-2,2-диметил-3-фенилпропиламина (II) и 3,3-диметил-4,5-дифенилпирролидина (III) с выходами 65 и 7%, соответственно.

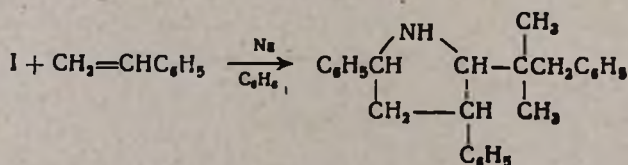


При обработке реакционной смеси кислотой и дальнейшем подщелочении выделяется III, а II подвергается гидролизу в 2,2-диметил-3-фенилпропиламин (IV) с выходом 59%.

Как видно из данных таблицы, во всех случаях при применении полярных растворителей удается повысить выход III до 15%.

Сравнивая результаты данной работы с результатами [1], где было показано, что α-(β-фенилэтил)изобутилиденбензиламин в аналогичных условиях подвергается имин-иминной изомеризации и циклизации с выходами 60—75%, можно заключить, что при замене β-фенилэтильной группы в N-бензилальдимине на бензильную из-за близости двух метильных групп создаются определенные стерические затруднения, которые препятствуют внутримолекулярной циклизации.

Нами осуществлено и взаимодействие I со стиролом в присутствии [3] каталитических количеств натрия в бензоле. Как и следовало ожидать, в результате получается продукт анионной 3+2 циклизации 2-(1,1-диметил-2-фенил)этил-3,5-дифенилпирролидина с выходом 84%.



Экспериментальная часть

Чистота исходных и продуктов реакции определялась при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель—гелий, скорость 30—40 мл/мин, неподвижная фаза—5% силиконовый эластомер S-30 на хромосорбе-W, размеры колонки 200×3 мм, температура 150—300°). ИК спектры сняты на приборах ИКС-14 А и ИР-10.

1. *Взаимодействие 2,2-диметил-3-фенилпропиональдегида [4] с бензиламином.* К 10,7 г (0,1 моля) бензиламина при перемешивании и охлаждении льдом (5—10°) в течение 2,5 ч медленно прикапывали 16,2 г (0,1 моля) 2,2-диметил-3-фенилпропиональдегида, смесь перемешивали еще 30 мин, добавляли твердое едкое кали и оставляли на ночь над мелкоизмельченным едким кали. Получено 21,3 г (85%) I с т. кип. 145—146°/2 мм, n_D^{20} 1,5542. Найдено %: С 86,12; Н 8,37; N 5,43. $C_{18}H_{21}N$. Вычислено %: С 86,06; Н 8,36; N 6,58. ИК спектр: 1680 cm^{-1} (HC=N).

2. *Взаимодействие I с натрием.* Смесь 25,1 г (0,1 моля) I, 40 мл бензола и 0,05 г Na кипятили 5 ч при 80°. Перегонкой получено 1,75 г (7%) III с т. кип. 145—148°/2 мм, n_D^{20} 1,5451. Найдено %: С 86,23; Н 8,23; N 5,65. $C_{18}H_{21}N$. Вычислено %: С 86,06; Н 8,36; N 5,58. ИК спектр: 3300 cm^{-1} (=NH). Получено еще 16,3 г (65%) II с т. кип. 164—165°/3 мм, n_D^{20} 1,5672. Найдено %: С 86,17; Н 8,40; N 5,38. $C_{18}H_{21}N$. Вычислено %: С 86,06; Н 8,36; N 5,58. ИК спектр: 1680 cm^{-1} (C=N).

Остальные опыты проводили в различных растворителях аналогично и после удаления растворителя реакцию смесь подвергали обработке 10% серной кислотой (см. 3). Условия и данные реакции приведены в таблице.

Таблица

Условия превращения I в различных растворителях

Растворители	Т. реакции, °C	Продолжительность реакции, ч	Содержание реакционной смеси, %		Выход IV, %
			II	III	
Бензол	80	5	65	7	59
ДМСО	110—120	4	72	10	62
N-Метилпирролидон	110—120	4	70	9	59
ГМФТА	110—120	4	75	15	65
ДМСО + КОН	110—120	4	60	5	52

3. *Гидролиз II 10% серной кислотой.* Смесь 25,1 г (0,1 моля) II, 150 мл 10% серной кислоты нагревали 5 ч при 80—90°. Оставили на ночь, экстрагировали эфиром, отделили бензальдегид. Кислый слой обработали едким натром, экстрагировали эфиром, сушили над $MgSO_4$ и перегонкой получили 14,7 г (90%) IV с т. кип. 97—99°/10 мм, n_D^{20} 1,5184. Найдено %: С 80,62; Н 10,51; N 8,75. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: С 80,99; Н 10,43; N 8,58.

4. Взаимодействие IV с бензальдегидом проведено аналогично 1. Из 16,3 г (0,1 моля) IV и 10,6 г (0,1 моля) бензальдегида получено 21,3 г (85%) II с т. кип. 164—165°/3 мм, n_D^{20} 1,5672.

5. Взаимодействие I со стиролом. Смесь 12,55 г (0,05 моля) I, 5,2 г (0,05 моля) стирола, 0,05 г Na, 0,05 г неозона «Д» и 30 мл бензола кипятили 3 ч. Получено 14,9 г (84%) 2-(1,1-диметил-2-фенил)этил-3,5-дифенилпирролидина с т. кип. 242—244°/3 мм. Найдено %: С 87,72; Н 8,27; N 3,87. $C_{26}H_{29}N$. Вычислено %: С 87,7; Н 8,17; N 3,94. R_n 0,72 (эфир: бензол—1 : 3, проявитель—йод). ИК спектр: 3300 cm^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартirosян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О. — ДАН АрмССР, 1976, т. 62, № 2, с. 112.
2. Григорян Э. А., Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 793.
3. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Григорян Э. А., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 8, с. 674.
4. Hans K. Dietl, Kent C., Brannok — Tetrah. Lett., 1973, № 15, S. 1273.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 652—654 (1986 г.)

УДК 542.944.5 : 661.723.8

ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 1,1- и 1,2-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕНОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Н. Ц. ТАТЕВОСЯН, Э. Е. КАПЛАНЯН, Г. Г. МКРЯН, Г. М. КАРАПЕТЯН и
Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Найрит», Ереван

Поступило 22 III 1985

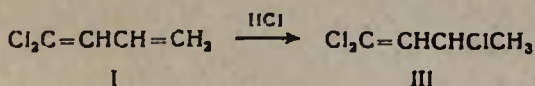
Ранее нами было показано, что при гидрохлорировании 1-хлор-1,3-бутадиена [1] соляной кислотой в присутствии или в отсутствие катализатора—полухлористой меди ($CuCl$)—образуется в основном продукт 4,3-присоединения—1,3-дихлор-1-бутен (73%), а также ~15% продуктов 1,4- и 4,1-присоединения. В отличие от этого 2,3-дихлор-1,3-бутадиен [2] присоединяет хлористый водород только в неполярной среде (CCl_4) в присутствии безводных хлоридов Fe, Al или Zn с образованием продукта 1,4-присоединения—1,2,3-трихлор-2-бутена.

В связи с тем, что о гидрохлорировании 1,1-дихлор(I)- и 1,2-дихлор(II)-1,3-бутадиенов в литературе указаний не имеется, в продолжение проведенных работ нами изучено гидрохлорирование этих соединений.

Реакцию проводили с концентрированной соляной кислотой в присутствии и в отсутствие катализатора—полухлористой меди (25% $CuCl$, 7% NH_4Cl в расчете на взятое количество диена) в температурном интервале 20÷70°, при пропускании в реакционную смесь избытка

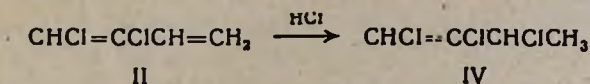
газообразного хлористого водорода (для поддержания постоянной концентрации соляной кислоты) в течение 12—18 ч.

Установлено, что присоединение хлористого водорода к I приводит к образованию только продукта 4,3-присоединения—1,1,3-трихлор-1-бутена (III).



При гидрохлорировании I в течение 12 ч в присутствии катализатора при 40÷45°, согласно ГЖХ, образуется 46% III (выделено 42,5%), а при 20÷25°—36% (выделено 34,8%). С повышением температуры реакции до 70° значительная часть I осмоляется. В отсутствие катализатора при 20÷25° после 14 ч гидрохлорирования образовалось 14,5% III (по ГЖХ).

Гидрохлорирование 1,2-дихлор-1,3-бутадиена (II) также приводит к продукту 4,3-присоединения—1,2,3-трихлор-1-бутену (IV).



Установлено, что в реакцию вступает преимущественно *транс*-изомер II. Так, при гидрохлорировании смеси изомеров *цис*, *транс*-II в соотношении 49 : 51 при 70° в течение 18 ч, согласно ГЖХ, образуется 28% *транс*- и 3% *цис*- IV, причем соотношение *цис*-, *транс*-изомеров в обратном диене II составляет 70 : 30 (*транс*-IV выделен с 25% выходом).

Понижение температуры реакции до 40÷45° приводит к замедлению процесса (выход *транс*-IV, по ГЖХ, составляет 18% при 20% конверсии II). В этих же условиях, но в отсутствие катализатора присоединение хлористого водорода к II происходит в незначительной степени (8% *транс*-IV, по ГЖХ).

Таким образом, показано, что 1,1- и 1,2-дихлор-1,3-бутадиены (I, II) присоединяют хлористый водород по незамещенной двойной связи. Реакция протекает удовлетворительно в присутствии катализатора CuCl .

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с колонкой: 3 м×4 мм, наполненной 4% карбовакса 20М и 4% апиезона α на целите 545, детектор—катарометр, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин.

а) *Гидрохлорирование 1,1-дихлор-1,3-бутадиена (I)*. Смесь 32 г (0,26 моля) I (т. кип. 48,5—49°/105 мм, n_D^{20} 1,5030, получен по [3]), стабилизированного 0,5 г гидрохинона, 8 г CuCl , 2,2 г NH_4Cl и 30 мл 36% соляной кислоты перемешивали при 40÷45° с одновременным пропуском в смесь избытка газообразного хлористого водорода со скоростью 8—10 л/ч (скорость подачи HCl регулировали реометром) в течение 12 ч. Реакционную смесь обрабатывали водой, отделяли орга-

нический слой и сушили CaCl_2 . Полученное масло (35,3 г), согласно ГЖХ, содержит 49% III и 51% исходного I. Соединение III в смеси идентифицировали методом ГЖХ, сравнением с эталоном, полученным по [4]. Фракционированием выделили 17,6 г (42%) III с т. кип. 60—62°/47 мм, n_D^{20} 1,4820 [4], 8 г I и 6,8 г смолистых продуктов.

Аналогично при 20÷25° получили 34,8 г масла, содержащего по ГЖХ 36% III и 64% I. Фракционированием выделили 14,4 г (35%) III, 16,7 г (52%) I и 3,6 г смолистых продуктов.

При 70° получили 12 г масла, содержащего по ГЖХ соединения I и III в процентном соотношении 53 : 47 и 20,7 г смолы.

Аналогично при 20÷25°, но в отсутствие катализатора, после 14 ч подачи HCl получили 31 г масла, содержащего по ГЖХ 14,5% III и 85,5% I.

б) Гидрохлорирование 1,2-дихлор-1,3-бутадиена (II). Смесь 37 г (0,3 моля) II (смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 49 : 51 (ГЖХ) с т. кип. 47—56°/100 мм, n_D^{20} 1,5080, получен по [5]), стабилизированного 1 г гидрохинона, 9,3 г CuCl , 2,7 г NH_4Cl и 35 мл конц. соляной кислоты перемешивали при 70° с одновременным пропусканием в смесь HCl (газ) в течение 18 ч. После обработки по а) получили 39,5 г масла, которое, согласно ГЖХ, содержит 69% II (соотношение *цис*-, *транс*-изомеров 70 : 30), 28% *транс*-IV и 3% *цис*-IV. Трихлорбутены *цис*- и *транс*-IV идентифицировали в смеси сравнением с эталоном, полученным по [6]. Фракционированием выделили 12 г (25%) *транс*-IV с т. кип. 68—71°/24 мм, n_D^{20} 1,4940 [6], 18,2 г (49%) II и 5,5 г смолистых продуктов.

Аналогично при 40÷45° получили 37,5 г масла, которое по ГЖХ содержит II, *транс*- и *цис*-IV в процентном соотношении 80,5 : 18 : 1,5 и 1,7 г смолы. При этой же температуре, но в отсутствие катализатора получили 33,4 г масла, которое по ГЖХ содержит II и *транс*-IV в процентном соотношении 92 : 8 и 3,5 г смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каплян Э. Е., Татевосян Н. Ц., Айвазян Э. М., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 7, с. 1364.
2. Казарян Р. А., Каплян Э. Е., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1976, т. 12, № 8, с. 1665.
3. Мкрян Г. М., Айрапетян Р. Х., Погосян А. А., Айвазян Э. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 242.
4. Каплян Э. Е., Адамян А. П., Татевосян Н. Ц., Мкртчян А. М., Мкрян Г. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 95.
5. Акопян А. Н., Сапкян А. М., Джавадян Э. М. — ЖОХ, 1963, т. 33, № 9, с. 2965.
6. Мкрян Г. Г., Каплян Э. Е., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1981, т. 17, № 8, с. 1575.

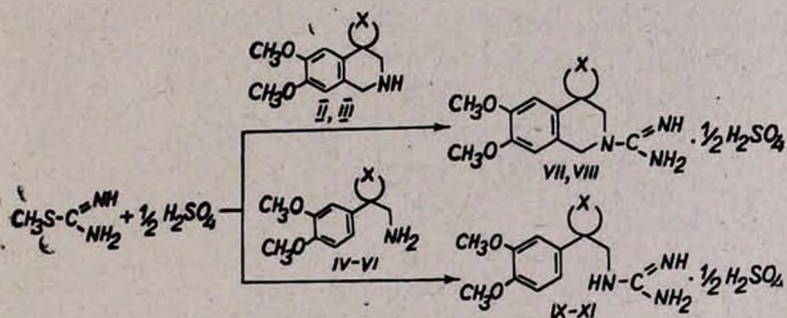
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ S-МЕТИЛИЗОТИОМОЧЕВИНЫ С 4-СПИРОЗАМЕЩЕННЫМИ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНАМИ И 1-АРИЛ-1-АМИНОМЕТИЛЦИКЛОАЛКАНАМИ

Г. К. АИРАПЕТЯН, Ж. С. АРУСТАМЯН,
А. В. ПОГОСЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 16 V 1985

Замещенные гуанидины и амидины входят в состав многих лекарственных препаратов, действующих на сердце и сосуды, однако в ряду производных изохинолина редко встречается синтез аналогичных соединений [1, 2]. Поэтому в поисках новых сердечно-сосудистых средств нами получены амидины—производные 4-спирозамещенных 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов VII, VIII—и замещенные гуанидины IX—XI. Синтез целевых продуктов осуществлен взаимодействием сульфата S-метилизотиомочевина (I) с 6,7-диметокси-4-спирозамещенными 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинами II, III [3] и их нециклическими аналогами IV—VI [4] по [2], которые ранее применялись в синтезе новых биологически активных веществ, действующих на сердечно-сосудистую систему.



II, IV, VII, IX — X = (CH₂)₄; III, V, VIII, X — X = (CH₂CH₂)₂O;
VI, XI — X = (CH₂)₅

Выделение и очистка целевых продуктов осуществлены перекристаллизацией из этанола, чистота проверена тонкослойной хроматографией, а для подтверждения структуры—наряду с элементарным анализом была применена масс-спектрометрия, которая для IX дает молекулярный ион M⁺ 277, а для VII—M⁺ 289.

В опытах на изолированном семявыносящем протоке крысы изучали действие полученных соединений на α-адренорецепторы и на проведение возбуждения через симпатические нервы. Соединения испыты-

вались в конечной концентрации 0,05 ммоль. Установлено, что все эти соединения не оказывают существенного влияния на нервные окончания и адренорецепторы.

Экспериментальная часть

Масс-спектр снимали на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температуре напуска на 20—30° ниже температуры плавления образца.

Вещества хроматографировались на окиси алюминия II степени активности в системе метанол—эфир (4 : 1).

Сульфаты *N*-амидино-6,7-диметокси-4-спироциклоалкил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов VII, VIII и *N*-[1-(3,4-диметоксифенил)циклоалкилиден]метилгуанидинов IX—XI. Раствор 0,02 моля сульфата *S*-метилизотиомочевнины в 10 мл воды прибавляют к 0,02 моля соответствующего амина II—VI, растворенного в 15 мл метанола. Через некоторое время начинает выделяться CH_3SH . Смесь выдерживают 2 дня при комнатной температуре при периодическом встряхивании. Затем греют 2 ч на кипящей водяной бане. Отгоняют, остаток перекристаллизовывают из этанола (табл.).

Таблица

Сульфаты амидинов и гуанидинов VII—XI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C (этанол)	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
			N	S	N	S	
VII	48	155—156	12,21	4,87	12,42	4,73	0,80
VIII	85	187—188	11,13	5,20	11,85	4,51	0,78
IX	39	137—138	13,31	4,70	12,88	4,91	0,69
X	38	141—142	12,67	5,20	12,27	4,68	0,86
XI	41	169—170	12,46	5,02	12,35	4,71	0,80

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. № 4028363 (1977), США, F. R. John, A. J. Glynn.
2. Wenner W. — J. Med. Chem., 1965, vol. 8, p. 125.
3. Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Василян С. С. — ХГС, 1973, № 5, с. 679.
4. Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Василян С. С., Маркарян К. Ж. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 7, с. 591.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ИНЕРТНОГО ГАЗА

А. В. ТАТЕВОСЯН, В. Е. БАДАЛЯН, А. С. МОЗЖУХИН и Э. В. ОВСЕПЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Поступило 22 III 1985

В химической, нефтехимической и пищевой промышленности часто используется ректификация с водяным паром или в присутствии инертного газа [1]. Инертный газ вводится непосредственно в массу перегоняемой жидкости и влияет, главным образом, на состояние равновесия на границе раздела фаз, а также на сопротивление массообмену в газовой фазе [2]. В связи с этим наибольший интерес представляет изучение влияния инертного газа на процесс разделения азеотропных и близкокипящих смесей.

В настоящей работе изучалось влияние инертного газа (азота) на парожидкостное равновесие для ряда смесей: близкокипящих—кетоновый альдегид-уксусная кислота, винилацетат-этилацетат; азеотропных—хлороформ-этанол, метанол-толуол, вода-муравьиная кислота, этанол-толуол и др.

Равновесие пар—жидкость для исследуемых бинарных смесей изучалось циркуляционным методом на приборе типа Свентославского. Азот подавался в прибор через капиллярную трубку, впаянную в нижнюю часть куба. Температура измерялась с точностью до $\pm 0,5^\circ$ с помощью ртутного термометра. Контроль внешнего давления производился барометром-анероидом типа МД-49-2 (точность измерения $\pm 6,7$ Па). Равновесные составы анализируемых смесей определялись хроматографически.

Как показали эксперименты, наблюдается существенное влияние азота на процесс парожидкостного равновесия. На рис. 1 показаны кривые фазового равновесия для бинарной смеси кетоновый альдегид-уксусная кислота при различных количествах азота, подаваемого в установку. При увеличении скорости подачи азота от 4 (кр. 1) до 10 л/ч (кр. 2) содержание легколетучего компонента в паровой фазе увеличивается в среднем на 12%. Унос веществ при этом составляет 3—5%. При больших скоростях подачи азота увеличивается унос веществ и нарушается воспроизводимость опытов.

На рис. 2—4 приведены кривые фазового равновесия бинарных смесей кетоновый альдегид-уксусная кислота, хлороформ-этанол, метанол-толуол в отсутствие и в присутствии азота. Смещение фазового равновесия для данных смесей составляет соответственно 25, 13, 18,8%.

На ректификационной установке РУТ-25 изучался процесс ректификации смесей кетоновый альдегид-уксусная кислота и ацетон-вода. В качестве примеров были взяты данные смеси, т. к. они играют важ-

ную роль в процессе разделения винилацетата-сырца и при очистке сточных вод, образующихся в процессе шлихтования тканей.

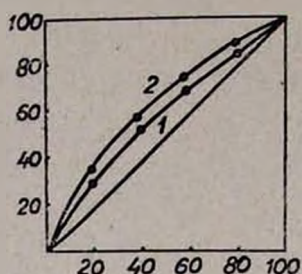


Рис. 1. Кривая фазового равновесия жидкость — пар для смеси кротоновый альдегид-уксусная кислота: 1 — с введением азота 4 л/ч, 2 — с введением азота 10 л/ч.

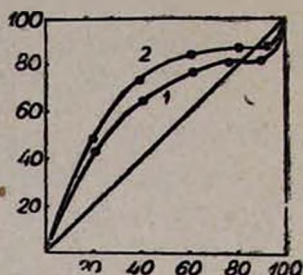


Рис. 2. Кривая фазового равновесия жидкость — пар для смеси хлороформ-этанол: 1 — без подачи азота, 2 — с введением азота.

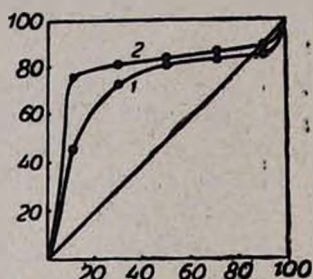


Рис. 3. Кривая фазового равновесия жидкость — пар для смеси метанол-толуол: 1 — без подачи азота, 2 — с введением азота.

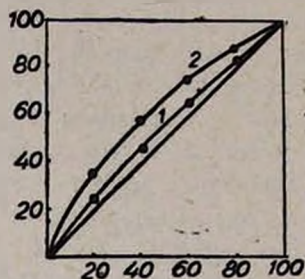


Рис. 4. Кривая фазового равновесия жидкость — пар для смеси кротоновый альдегид-уксусная кислота: 1 — без подачи азота, 2 — с введением азота.

Выделение кротонового альдегида производится в ректификационной колонне подачей воды и питание. (для образования азеотропа) и азота в куб колонны [3]. Подача азота изменялась в пределах 0,05 ÷ 50 мл на 100 л уксусной кислоты; при этом содержание кротонового альдегида в регенерированной уксусной кислоте уменьшилось от 0,058 до 0,024 вес. %. Количество азота, оптимальное для ведения процесса, составляет 0,8 мл на 100 л уксусной кислоты.

Аналогичные исследования проводились и для смеси ацетат-вода. Для этого процесса кубовая жидкость ректификационной колонны — вода практически не должна содержать ацетона. Такой результат можно получить при подаче азота в кубовую часть колонны в количестве 0,1 мл на 100 л исходной смеси. При этом содержание воды в дистилляте-ацетоне не превышает 0,4 вес. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chemie-Ingenieur-Technik, 1955, Bd. 27. № 11. S. 669.
2. Chemia Stosowana 1968, ser. B, r. 5, № 3, S. 287.
3. Авт. свид. 566822, СССР/Бюлл. изобр., 1977, № 28.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

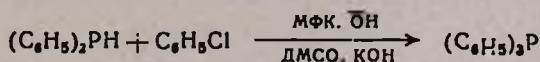
УДК 547241

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИФЕНИЛФОСФИНА С ХЛОРБЕНЗОЛОМ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА И В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

Ранее нами были разработаны удобные способы получения непредельных третичных фосфинов из вторичных с применением межфазных катализаторов или суперосновных сред. В качестве алкилирующих агентов использовались аллилгалогениды, 1,3-диены и ацетиленовые углеводороды [1, 2].

Известно, что арилгалогениды, не содержащие электроноакцепторных группировок, пассивны в реакциях нуклеофильного замещения. Реакции с их участием удается осуществить либо с применением металлоорганических соединений, либо в межфазных условиях в присутствии металлокомплексов.

Нами установлено, что дифенилфосфин успешно арилируется хлорбензолом как в условиях межфазного катализа, в присутствии катамина АБ, так и в суперосновной среде с образованием трифенилфосфина с выходами 48,5 и 55,6% соответственно



При замене хлорбензола бром- и йодбензолами выходы продукта снижаются, составляя в суперосновной среде 27,2 и 17,7%, а в межфазных условиях 23,7 и 15,4% соответственно.

Полученные данные открывают возможности синтеза смешанных триарилфосфинов в описанных условиях.

Трифенилфосфин. К интенсивно перемешиваемой при 20—25° в токе аргона смеси 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 20 мл ДМСО и 2,8 г (0,05 моля) технического едкого кали в виде 50% водного раствора в течение 20 мин прикапывают 7,3 г (0,065 моля) хлорбензола в 10 мл ДМСО. Температуру поднимают до 80—85° и перемешивание продолжают в течение 6 ч. Затем реакционную смесь охлаждают, разбавляют 25 мл воды, выпавшие белые кристаллы отфильтровывают, промывают водой, петролейным эфиром и сушат в вакууме. Получают 4,7 г (55,6%) трифенилфосфина с т. пл. 79°. Масс-спектр, M^+ 262. Оксид, т. пл. 156°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 3, с. 258.

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

Армянский филиал ВНИИ „ИРЕА“, Ереван
Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 III 1983

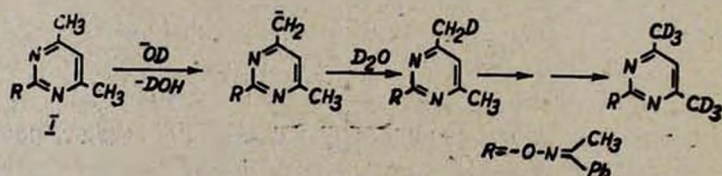
Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 660—661 (1986 г.)

УДК 547.854.31497 : 546.11.02

О ДЕЙТЕРООБМЕНЕ ПРОТОНОВ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП, СВЯЗАННЫХ С ПИРИМИДИНОВЫМ ЯДРОМ

Известно, что метильные группы в некоторых азотсодержащих гетероциклических соединениях способны вступать в реакцию дейтерообмена под действием оснований. Подобные превращения отмечены для α , β и γ -пиколинов [1, 2], метилтиазолов [1, 3], и алкилбензимидазолов [4]. На ряде примеров показано [2, 5], что обменная реакция водородов алкильных групп, связанных с кольцом, протекает по карбанионному механизму, медленной стадией которого является отрыв протона основанием, с последующей стабилизацией за счет присоединения дейтерия.

Нами отмечен легко протекающий (в течение нескольких минут) дейтерообмен метильных групп в О-(4,6-диметилпиридинил-2)оксимацетофенона. В спектре ПМР соединения I, снятого в CD_3OD при добавлении NaOD, происходят постепенное уменьшение и исчезновение сигналов при 2,4 м. д. (по шкале δ), соответствующих метильным группам, находящимся в положениях 4 и 6 пиридинового ядра.



Необходимо отметить, что хроматографически (ТСХ) продукт идентичен исходному оксиму, что свидетельствует об отсутствии деградации молекулы.

Дейтерообмена протонов метильной группы остатка ацетофенона (δ 2,48 м. д.), а также бензольного (м, 7,5 м. д.) и пиридинового (с, 6,57 м. д.) ядер не наблюдается.

1. *Erlenmeyer H., Weber H. M., Wiessner P.* — *Helv. Chim. Acta*, 1938, vol. 21, p. 863.
2. Зацепина Н. Н., Тулицын И. Ф., Эфрос Л. С. — *ЖОХ*, 1964, т. 34, с. 4065.
3. *Erlenmeyer H., Weber H. M., Wiessner P.* — *Helv. Chim. Acta*, 1938, vol. 21, p. 1017.
4. Абрамович Т. И., Грагеров И. П., Перекалин В. В. — *ДАН СССР*, 1958, т. 121, с. 295.
5. Зацепина Н. Н., Тулицын И. Ф., Эфрос Л. С. — *ЖОХ*, 1964, т. 34, с. 4073.

М. Г. ЗАЛИНЯН,
Г. Г. ДАНАГУЛЯН,
Н. Г. БАЛАСАНЯН

Ереванский институт
народного хозяйства, Ереван

Поступило 30 V 1986

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 661—662 (1986 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 547.542.952/954 : 547.39

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ЦИАНЭТИЛИРОВАННЫМИ бис-АМИДАМИ ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

М. В. ШАКАРЯНЦ, Т. Г. КАРАПЕТЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

С целью получения макросетчатых ионообменных смол изучена сополимеризация АК с *п*-ЦВБЭ, *м*-ЦВБЭ и *о*-ЦВБЭ. Показано, что при сополимеризации указанные бис-амиды по реакционной способности образуют ряд: *п*-ЦВБЭ > *м*-ЦВБЭ > *о*-ЦВБЭ.

Иониты, полученные на основе таких сшивающих агентов, обладают рядом свойств, не присущих смолам обычного типа, а именно, улучшенной проницаемостью по отношению к большим органическим ионам.

Для каждой мономерной пары были получены сополимеры в виде вязких растворов, а также в виде гелей. Глубина превращения для растворимых сополимеров составляла 7,5—8,5, а для гелей—9,7—11%. Состав растворимых сополимеров вычисляли по данным титрования карбоксильных групп. По найденному составу рассчитывали общее содержание азота в сополимере, причем вычисленные по этому показателю данные совпали с найденными по методу Дюма. Состав сополимеров в точке гелеобразования определяли по данным содержания азота. Надо отметить, что наблюдается незначительное изменение в составах сополимеров, полученных до момента гелеобразования и в точке геля.

При этом как растворимые сополимеры, так и гели обладали значительной ненасыщенностью. Количественное определение остаточных двойных связей показало, что в растворимых сополимерах вторая двойная связь бис-амидов остается в основном свободной, а в момент гелеобразования реагирует всего лишь 20—32% подвешенных двойных связей.

На основании полученных результатов (состав сополимеров и остаточная ненасыщенность) можно предположить, что сополимеризация АК с бис-амидами винилбензойных кислот протекает до момента гелеобразования, главным образом, за счет одной двойной связи бис-амида, а образование геля осуществляется путем взаимного насыщения подвешенных двойных связей сополимера. Следовательно, сополимеризацию указанных систем можно рассматривать как бинарную, т. е. при низких глубинах превращения мономеров возможно вычисление констант сополимеризации без учета подвешенных связей по модифицированному дифференциальному уравнению состава.

Попарное совместное решение частных уравнений состава по видоизмененному бинарному уравнению дает значение для систем АК + *n*-ЦВБЭ — $r_1 = 1,08$ и $r_2 = 0,19$; АК + *m*-ЦВБЭ — $r_1 = 1,15$ и $r_2 = 0,3$; АК + *o*-ЦВБЭ — $r_1 = 164$ и $r_2 = 0,38$.

Относительные активности мономеров (r_1 , r_2) определяли методом пересечений.

Полные обменные емкости соответствующих гелей определяли в статических условиях. При низких концентрациях сшивающего агента они у АК + *n*-ЦВБЭ больше, чем у АК + *m*-ЦВБЭ и АК + *o*-ЦВБЭ, что, по-видимому, связано с гетерогенностью образующихся сеток.

Таким образом, в результате проведенных исследований синтезированы макросетчатые карбоксилсодержащие иониты и определены их обменные емкости.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 10

Поступило 18 IV 1985

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 4890—В86

от 7 июля 1986 г.

Члену-корреспонденту Академии наук Армянской ССР
К. А. КОСТАНЯНУ—60 лет

Исполнилось 60 лет со дня рождения и 35 лет научно-производственной деятельности члена-корреспондента АН АрмССР, доктора технических наук, профессора Костяняна Костана Артаваздовича.

Основные работы К. А. Костяняна относятся к исследованию электропроводности расплавленных стекол, фундаментальная часть которых относится к выявлению основных закономерностей изменения электропроводности расплавленных стекол в зависимости от состава и температуры. Множество других работ посвящено вопросам технологии электроварки стекла, синтезу ряда новых стеклообразных и полупроводниковых материалов, необходимых для радиоэлектронной техники на современном этапе развития.

С 1970 г., Костянян создал коллектив квалифицированных стекольщиков-исследователей, который успешно разработал и внедрил в стекольную промышленность электростекловаренные гарнисажные печи прямого и косвенного обогрева, сыгравшие значительную роль в обеспечении туго- и легкоплавкими стеклами таких важных областей, как космическая и авиационная техника.

К. А. Костянян—автор более 300 научных работ и изобретений, среди которых первая в научной литературе монография по электроварке стекла, книги по гарнисажным электростекловаренным печам, керамическим и стеклянным диэлектрикам в электронике. Его перу принадлежит первая книга по физико-химии силикатов на армянском языке.

Под его руководством успешно выполнено 16 кандидатских диссертаций.

Свою научно-производственную деятельность К. А. Костянян успешно сочетает с педагогической и общественной работой. Он является профессором кафедры технологии силикатов Ереванского политехнического института им. К. Маркса, членом редколлегии журнала «Физика и химия стекла», членом президиума и председателем секции ВХО им. Менделеева и др.

Вклад Костяняна К. А. в науку и технологический прогресс страны по достоинству оценены орденом «Знак почета» и другими правительственными наградами.



Костан Артаваздович встречает свой юбилей в расцвете творческих сил, он полон новых научных замыслов, осуществление которых будет способствовать дальнейшему прогрессу отечественной науки и стекольной промышленности.

Отделение химических наук АН АрмССР и редколлегия «Армянского химического журнала» поздравляют юбиляра и желают ему здоровья, долгих лет жизни и дальнейших творческих успехов.

Օրգանական բիմիա

- Վարդանյան Ռ. Ս., Դյալբուդայան Ա. Լ., Կարապետյան Հ. Ա., Սարուչյով Յու. Ց. — *N-2-(Բենզիլթիո)բենզիլմեթիլիլ ջերմային ճեղքումը* 603
- Վարդանյան Ռ. Ս., Քարամյան Ս. Ա., Ավետյան Լ. Հ., Հակոբյան Ռ. Ա. — *1-Հե-տերիլ-3-մեթիլ(ֆենիլ)-4-ֆենիլ-5-ցիանո-6-ամինոպիրան[2,3-с] պիրա-զոլներ* 608
- Մեսրոպյան Է. Գ., Մարտիրոսյան Է. Վ., Համբարձումյան Գ. Բ. — *Ներբերի-տուրաթթուներ* 613
- Ասատրյան Է. Մ., Սահակյան Ն. Լ., Դուլցևա Ն. Վ., Մալխասյան Ա. Ց., Մարտի-րոսյան Գ. Թ. — *Ռոզիումի և Նիկելի կոպուլեքսային կառուցվածքները ազդեցությանը 1,4-դիբրուր-2-բուտենը 3,4-դիբրուր-1-բուտենի իզոմերաց-ման դարձելի հեռացելի վրա* 618
- Մխիթարյան Ս. Ա., Կոստանդյան Վ. Ա., Հակոբյան Ս. Կ., Միրաքյան Ս. Մ., Մար-տիրոսյան Գ. Թ. — *1,4-Դիբրուր-2-բուտենների հեղուկափափ կառուցվածքի ընթացումը* 620
- Արայան Պ. Ս., Ներսեսյան Լ. Ա., Տեր-Ստեփանյան Ա. Մ., Խաչատրյան Վ. Գ., Կո-լեկո Ի. Պ., Պետրով Լ. Ա. — *1,2,4-Տրիմեթիլբենզոլի դերթթուներով օք-սիլացման ընթացակառուցյալ փոփոխության օքսիդացման արդյունքները* 625
- Արքարյան Հ. Ս., Հասարյան Գ. Վ., Էլիսյան Գ. Ա., Դարբինյան Է. Գ., Մա-ցոյան Ս. Գ. — *1,3,4-Տրիպոլի, 3-նիտրո-1,2,4-տրիպոլի և աեթալիլ-վինիլային ածանցյալների սինթեզը և պոլիմերացումը* 630

Փիմիական օեխանություն

- Փաշայան Ա. Ա., Ղազարյան Մ. Ա. — *Բենզոլի և մալինային աենիդրիդ ազուկտի ֆոսֆորմիկան սինթեզի աենիդան և աեթալիլ աենիդոլի* 635
- Փաշայան Ա. Ա., Ղազարյան Մ. Ա., Ղարիբյան Գ. Խ., Ավանեսյան Ա. Ա. — *Մա-լինային աենիդրիդի և բենզոլի ազուկտի մաքրումը* 641

Կտրե հաղադուսմեր

- Վարդանյան Ռ. Լ., Գրիգորյան Զ. Ա. — *Պոլիստերի և Բեռների օքսիդացման աեռացելի մարգուլիների աեռվումային մասին* 646
- Ղազարյան Հ. Ց., Գրիգորյան Է. Ա., Միստրյան Ս. Օ., Գեոկեյան Ա. Ն., Մի-րաքյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Հ. — *2,2-Դիմեթիլ-3-ֆենիլպրոպիլիդեն-բենզիլմեթիլի փոխարկումը նաբեումի ազդեցությանը* 649
- Քաղեսայան Ն. Ց., Ղափլանյան Է. Ս., Մկրյան Գ. Գ., Կարապետյան Գ. Մ., Մկրյան Գ. Մ. — *1,1- և 1,2-Դիբրուր-1,3-բուտադիենների հեղուկացումը ազաթթվով* 652
- Հայրապետյան Գ. Կ., Առուստամյան Ժ. Ս., Պողոսյան Ա. Վ., Մարգարյան Է. Ա. — *S-Մեթիլիդոթիոմիզոյաթի փոխազդեցությանը 4-պերոսպեռակալած 1,2,3,4-տետրադիդրոդիքսոլիկների և 1-արիլ-1-ամինոմեթիլցիկլու-կանների հետ* 655
- Քաղեսայան Ա. Վ., Բաղդասյան Վ. Ս., Մազալսին Ա. Ս., Հովսեփյան Է. Վ. — *Ռեկ-տիֆիկացելի պրոցեսի հետազոտությանը իներա գաղի ներկայությամբ* 657

Նամակներ խմբագրությանը

- Խաչատրյան Ռ. Ա., Սալադյան Ս. Վ., Զալինյան Ս. Ա., Իճեկյան Մ. Հ. — *Դեֆե-նիլֆոսֆոնի փոխազդեցությանը ջրաբենզոլի հետ միջֆազային կառուցվելի պայմաններում և դերիմային միջավայրում* 659
- Զալինյան Մ. Գ., Դանգուլյան Գ. Հ., Բալասանյան Ն. Գ. — *Գերիմիզիային կո-րեզիլի միացած մեթիլ խմբերի պրոտոնների դեպրոտոնացման մասին* 660

ԳՈՑԻԶԻ-ՈՒՄ զեպոնացված հոգվածների ոեֆերացներ

- Շաքարյանց Մ. Վ., Կարապետյան Թ. Գ., Պողոսյան Գ. Մ. — *Ալիլաթթվի համա-պուլիմերացումը վինիլբենզոլիկան թթուների ցիանեթիլացված բիս-ամիդ-ների հետ* 661

Հոբելյաններ և օաբեթվեր

- Կ. Ա. Կոստանյանի 60-ամյակը 662

Органическая химия

Вартанян Р. С., Гюльбудагян А. Л., Карапетян А. А., Стручков Ю. Т. — Термическое разложение N-[α-(бензилтио) бензил] анилина	603
Вартанян Р. С., Карамян С. А., Аветян Л. О., Акопян Р. А. — 1-Гетерил-3-метил(фенил)-4-фенил-5-циано-6-аминопирано/2,3-с/пиразолы	608
Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б. — Новые барбитуровые кислоты	613
Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева Н. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Влияние комплексных катализаторов родия и никеля на обратимую реакцию изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен	616
Михитарян С. А., Костандян В. А., Акопян С. К., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Жидкофазное каталитическое хлорирование 1,4-дихлор-2-бутенов	620
Атаян П. С., Нерсисян Л. А., Тер-Степанян А. М., Харчук В. Г., Коленко И. П., Петров Л. А. — Закономерности изменения селективности окислирования 1,2,4-триметилбензола надкислотами	625
Аптарян О. С., Асратян Г. В., Элизаян Г. А., Дарбинян Э. Г., Мацюкян С. Г. — Синтез и полимеризация винильных производных 1,2,4-триазола, 3-нитро-1,2,4-триазола и тетразола	630

Химическая технология

Пашаян А. А., Казарян М. А. — Непрерывная и безотходная технология фотохимического синтеза аддукта малеинового ангидрида с бензолом	635
Пашаян А. А., Казарян М. А., Гарибян Г. Х., Аванесян А. А. — Очистка аддукта малеинового ангидрида с бензолом	641

Краткие сообщения

Вардакян Р. Л., Григорян Э. А. — Об активности ингибиторов в реакции окисления эфиров холестерина	646
Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Мисарян С. О., Геолецян А. Н., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Превращение 2,2-диметил-3-фенилпропилиденбензиламина под действием натрия	649
Татевосян Н. Ц., Каплянцян Э. Е., Мкрян Г. Г., Карапетян Г. М., Мкрян Г. М. — Гидрохлорирование 1,1- и 1,2-дихлор-1,3-бутадиенов соляной кислотой	652
Айрапетян Г. А., Арустамян Ж. С., Погосян А. В., Маркарян Э. А. — Взаимодействие S-метилизотиомочевинны с 4-спирозамещенными 1, 2, 3, 4-тетрагидроизохинолинами и 1-арил-1-аминометилциклоалканами	655
Татевосян А. В., Бадалян В. Е., Мозжухин А. С., Овсепян Э. В. — Исследование процесса ректификации в присутствии инертного газа	657

Письма в редакцию

Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Залинян С. А., Инджикян М. Г. — Взаимодействие дифенилфосфина с хлорбензолом в условиях межфазного катализа и в суперосновной среде	659
Залинян М. Г., Данагулян Г. Г., Баласанян Н. Г. — О дейтерообмене протонов метильных групп, связанных с пиримидиновым ядром	660

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

Шакарянц М. В., Карапетян Т. Г., Погосян Г. М. — Сополимеризация акриловой кислоты с цианэтилированными бис-амидами винилбензойных кислот	661
---	-----

Юбилей и даты

60-летие К. А. Костаняна	662
------------------------------------	-----

CONTENTS

Organic Chemistry

<i>Vartanian R. S., Gyulbudaghian A. L., Karapetian A. A., Struchkov Yu. T.</i> — Thermolysis of N-(Benzylthio) benzylaniline	603
<i>Vartanian R. S., Karamian S. A., Avetian L. H., Hakopian R. A.</i> — 6-Amino-5-cyano-4-phenyl-1-(4-hetepyl) pyrazolo [3,4-b] pyrans	608
<i>Mesrobian E. G., Martirosian E. V., Hambartsumian G. B.</i> — Novel Barbituric Acids	613
<i>Assatryan E. M., Sahakian N. L., Gulneva N. V., Malkhasian A. Ts., Martirosian G. T.</i> — The Effect of Rhodium and Nickel Complex Catalysts on the Course of the Reversible Isomerization Reaction of 1,4-Dichloro-2-butene into 3,4-Dichloro-1-Butene	616
<i>Mkhitarian S. A., Kostandian V. A., Hakopian S. K., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — Liquid-Phase Catalytic Chlorination of 1,4-Dichloro-2-butenes	620
<i>Atayan H. S., Nersesyan L. A., Ter-Stepanian A. M., Kharchuk V. G., Colenko I. P., Petrov L. A.</i> — Regularities in the Change of Selectivity in the Oxylation of 1,2,4-Trimethylbenzene with Peroxides	625
<i>Attarian H. S., Hasratian G. V., Ellazian G. A., Darbinian E. G., Matsoyan S. G.</i> — Synthesis and Polymerization of 1, 2, 4-Triazole, 3-Nitro-1,2,4-triazole and Tetrazole Vinyl Derivatives	630

Chemical Technology

<i>Pashayan A. A., Kazarian M. A.</i> — A Continuous and Wasteless Technology of the Photochemical Synthesis of the Maleic Anhydride Adduct with Benzene	635
<i>Pashayan A. A., Kazarian M. A., Gharibian G. Kh., Avanesian A. A.</i> — Purification of the Adduct of Maleic Anhydride with Benzene	641

Short Communications

<i>Vardanian R. L., Grigorian Z. A.</i> — On the Activity of Inhibitors in the Oxidation Reaction of Cholesterol Esters	646
<i>Kazarian H. Ts., Grigorian E. A., Misarian S. O., Geoltsian A. N., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — Sodium Influenced Transformation of 2,2-Dimethyl-3-Phenylpropylidenediamine	649
<i>Tatevosian N. Ts., Kaplanyan E. E., Mkrian G. G., Karapetian G. M., Mkrian G. M.</i> — Hydrochlorination of 1,1- and 1,2-Dichloro-1,3-butanediones with Hydrochloric Acid	652
<i>Tatevosian A. V., Badalian V. E., Mozhukhin A. S., Hovsepian E. V.</i> — Investigation of Rectification Processes in the Presence of Inert Gases	657

Letters to the Editor

<i>Khachatryan R. A., Sayadian S. V., Zaitnians S. A., Injikian M. H.</i> — Interaction of Diphenylphosphines with Chlorobenzene under Conditions of Interphase Catalysis and in Super Basic Media	659
<i>Zaitnians M. G., Danagulyan G. H., Balassanian N. G.</i> — About Deuterium-exchange of Methyl Groups Protoes, Connected with Pyrimidine Nucleus	660

Annotations of Papers Deposited at the AUSTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)

<i>Shakarants M. V., Karapetian T. G., Poghosian G. M.</i> — The Copolymerization of Acrylic Acid and Cyanoethyl bis-Amides	661
---	-----

Indices and dates

<i>A. K. Kostanian's 60-th birthday Anniversary</i>	663
---	-----