

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Ր Ա Չ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Չ Բ Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսենկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մամուկչյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ֆ. Վ. Միրզոյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (գրառ. ծախսողագր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Вардамян, С. А. Вартамян, Г. О. Григорян,  
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора),  
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)  
Ф. В. Мирзоян,

## ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.67 : 541.8

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СТЕРЕОХИМИИ  
ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
С ЛАНТАНИДНЫМ СДВИГ-РЕАГЕНТОМ И СПИРТАМИ

Ш. А. МАРҚАРЯН

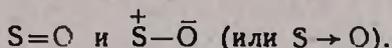
Ереванский государственный университет

Поступило 11 V 1987

Изучено взаимодействие диалкилсульфоксидов (диметил-, диэтил-, дипропил-, дибутил-) с лантанидным сдвиг-реагентом—трис (дипивалоилметанато)-европиум (III)  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  и хиральными спиртами. Наблюдаемые изменения в ЯМР  $^1\text{H}$  спектр диалкилсульфоксидов обусловлены как их стереонесимметричностью, так и способностью образовывать комплексы. Обнаружен дейтерообмен для  $\alpha$ -метиленовых протонов. Рассмотрено изменение характера водородной связи в комплексе диалкилсульфоксид-сперт.

Рис. 1, библиографические ссылки 12.

Известно, что основные свойства сульфоксидов можно объяснить исходя из рассмотрения двух структур для сульфинильной группы



В настоящее время твердо установлено, что в основе структуры сульфоксидов лежит искаженная пирамида (точечная группа симметрии  $C_s$ ). Из наличия свободной  $d$ -электронной пары следует, что атом серы окружен десятью электронами. Таким образом, молекулу сульфоксида можно представить как тетраэдр, в центре которого находится  $sp^3$ -гибридизированный атом серы [1].



Значения геометрических параметров варьируются в следующем интервале. Углы:  $\angle \text{CSO}$  между  $105$  и  $103^\circ$ ,  $\angle \text{CSC}$  между  $93$  и  $97^\circ$ , длины связей:  $\text{C}-\text{S}$  от  $1,79$  до  $1,81 \text{ \AA}$  и  $\text{S}-\text{O}$  от  $1,46$  до  $1,48 \text{ \AA}$  [1, 2]:

Неплоский характер сульфинильной группы является причиной того, что в отличие от кетонов диалкилсульфоксиды проявляют стереохимические особенности [3]. Отсутствие плоскости симметрии в сульфоксидах обуславливает их хиральность. В исследованиях, проводимых с помощью метода ЯМР для выявления энантиомеров и установления конфигурации, применяют хиральные растворители и лантанидные сдвиг-реагенты. Интерес представляют диалкилсульфоксиды, которые в этом плане, в отличие от циклических, мало изучены. При этом такие

ациклические группы, как этил, изопропил и др. являются прохиральными [4]. Например, в диэтилсульфоксиде (ДЭСО), дипропилсульфоксиде (ДПСО) и дибутилсульфоксиде (ДБСО)  $\alpha$ -углеродные атомы являются прохиральными центрами. Это обстоятельство в спектрах ЯМР- $^1\text{H}$  отражается неэквивалентностью геминальных протонов  $\alpha$ -метиленовой группы (спиновая система АВ). Степень неэквивалентности этих протонов зависит от концентрации, полярности растворителя и наличия в системе соединения, способного координироваться с сульфоксидом [5]. Разбавление ДЭСО апротонными растворителями—тетрахлоруглеродом и пиридином, а также хлороформом, и добавление кислот приводят к исчезновению неэквивалентности. Согласно работе [4], в подобных системах достижение эквивалентности случайно и обусловлено в основном изменением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) среды. Действительно, ЯМР- $^1\text{H}$  измерения ДЭСО в смеси растворителей ацетон-тетрахлоруглерод показали, что при разбавлении увеличение количества неполярного компонента тетрачлоруглерода ( $\epsilon=2,23$ ) приводит к эквивалентности, в то время как в избытке полярного компонента ацетона ( $\epsilon=20,7$ ) заново проявляется неэквивалентность. Однако эта взаимосвязь не всегда соблюдается. В некоторых случаях необходимо учитывать влияние специфических ассоциативных взаимодействий. Например, достижение эквивалентности  $\alpha$ - $\text{CH}_2$  группы в системах ДЭСО—полярная кислота ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) обусловлено образованием комплекса с определенной стехиометрией [5, 6].

**Взаимодействие с  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ :** В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах добавление  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  в раствор диалкилсульфоксидов в дейтерохлороформе приводит к парамагнитным сдвигам сигналов в сторону слабого поля. В случае ДЭСО, ДПСО и ДБСО, помимо сигналов от  $\alpha$ -углеродных протонов, парамагнитным сдвигам подвергаются также сигналы от других групп. При этом с удалением от сульфонильной группы величины этих сдвигов уменьшаются. Такое поведение следует ожидать, т. к. с удалением от центра координации ( $\text{Eu-OS}$ ) перенос спиновой плотности на  $\beta$ ,  $\gamma$  протоны уменьшается [7]. Следует обратить внимание на то, что для ДЭСО, ДПСО и ДБСО, помимо общего сдвига, одновременно имеет место разделение сигналов метиленовых протонов. Это обстоятельство указывает на то, что в этих сульфоксидах имеет место «заторможенность» вращения вокруг  $\text{S—C}$  связи. Другими словами,  $\alpha$ -метиленовые водороды можно представлять как псевдоаксиальные и псевдоэкваториальные, на которые попадают разные по величине спиновые плотности. Увеличение концентрации  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  приводит к увеличению как общего  $\delta_{\text{сн}}$ , так и отдельных ( $\delta_{\text{А}}$  и  $\delta_{\text{В}}$ ) сдвигов метиленовой группы в сторону слабого поля. На рисунке проиллюстрирована зависимость  $\delta_{\text{сн}}$  от молярного соотношения  $[\text{Eu}(\text{dpm})_3]/[\text{ДЭСО}]$ . Для аксиально-симметричных комплексов псевдоконтактный сдвиг определится следующим образом [8]:

$$\frac{\Delta H_i}{H} = F \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3},$$

где  $\Delta H$  — изменение значения поля на  $l$ -ом ядре,  $r_l$  — расстояние парамагнитного металла от  $l$ -ого ядра,  $\theta_l$  — угол между направлением поля и вектором  $r_l$ ,  $F$  — функция от  $g$ -тензоров.

Из рентгеноструктурного анализа ряда сульфоксидов определено расстояние Eu---OS, равное 2,4Å. Хотя и диалкидсульфоксиды в сравнении с циклическими являются нежесткими системами, однако обнаруженное разделение сигналов геминальных протонов позволяет в принципе применять это уравнение для оценки геометрических параметров комплекса.

Другим стереохимическим характерным свойством сульфоксидов является различная способность  $\alpha$ -метиленовых протонов к дейтерообмену. Нами обнаружен дейтерообмен  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> группы ДЭСО в растворе CD<sub>3</sub>OD в присутствии CD<sub>3</sub>ONa. Анализ ЯМР спектров и расчет соотношения интегралов подтвердил образование монодейтеропроизводного ДЭСО — (CH<sub>2</sub>CHD)<sub>2</sub>SO. Исходя из стерической неэквивалентности метиленовых протонов следует, что один из протонов подвергается изотопному обмену с большей скоростью, чем другой. Для бензилметилсульфоксида было показано, что скорость обмена одного протона CH<sub>2</sub> группы на порядок превышает скорость обмена другого протона [9].

*Взаимодействие со спиртами.* Методом ЯМР-<sup>1</sup>H изучено взаимодействие диалкилсульфоксидов с хиральными спиртами — трифторметилфенилкарбинолом CF<sub>3</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (I) и трифторметилдифенилкарби-

нолом CF<sub>3</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (II) в тетрахлоруглероде. Более подробные данные и

сравнение результатов получены для ДМСО и ДЭСО с карбинолом I. ДПСО и ДБСО показали практически одинаковые с ДЭСО свойства.

Разбавленный в тетрахлоруглероде спектр CF<sub>3</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ( $\delta$ , м. д.)

состоит из следующих сигналов: 7,4 с (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4,84 кв (CH, J=6 Гц), 3 уш. с. (ОН). Добавление ДМСО приводит к следующим изменениям: синглет от фенильной группы превращается в два мультиплета с цент-

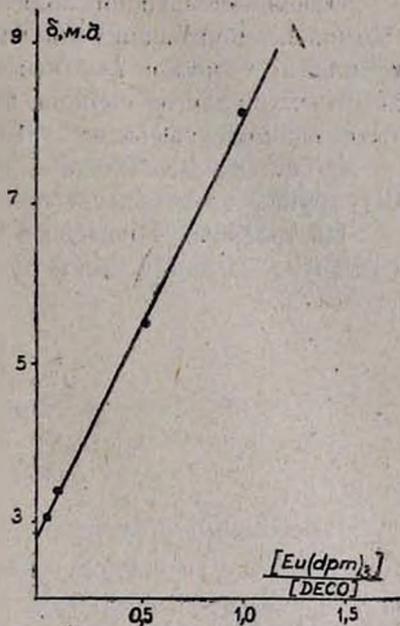


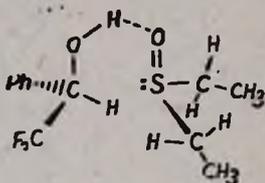
Рис. 1. Зависимость общего парамагнитного сдвига метиленовой группы диалкилсульфоксида ( $\delta$ ) от соотношения  $[Eu(dpm)_3]/[DECO]$   $[Eu(dpm)_3] = 0,05$  моль/л.

рами при 7,5 и 7,3 м. д., кватрет от СН из-за взаимодействия с гидроксильным протоном—в мультиплет (квинтет) при 5,14 м. д., по этой же причине уширенный синглет гидроксильного протона превращается в дублет (6,86 м. д.) с КССВ  $J=5,8$  Гц, что сохраняется и при большом разбавлении в тетрахлоруглероде. При добавлении ДЭСО, в отличие от ДМСО, не проявляется КССВ между СН и ОН группами карбинола: 5 кв (СН) и 4,3 уш. с (ОН) м. д.

Одновременно происходят изменения в спектрах ДМСО и ДЭСО. Комплексообразование карбинола I с ДМСО приводит к тому, что две метильные группы в комплексе становятся диастереотопными (разница химических сдвигов порядка 0,02 м. д.), как это имеет место и для метилизопропилсульфоксида [10].

В системе ДЭСО—карбинол (I) сложный мультиплетный сигнал  $\text{CH}_2$  группы не позволяет точно выявить наличие диастереомеров.

Построенный с помощью моделей Драйдинга комплекс карбинола I с ДЭСО выглядит таким образом:



Необходимо отметить, что в этом случае превращение сложного мультиплета  $\text{CH}_2$  группы в кватрет (за счет достижения эквивалентности геминальных протонов) соответствует молярному соотношению ДЭСО/карбинол 1:1. Вместе с этим происходит сдвиг этильной группы ДЭСО в сторону сильного поля на 10 Гц. Заметим, что в случае метанола, который также образует комплекс с ДЭСО, не происходит превращения сигналов  $\text{CH}_2$  группы в кватрет. Можно полагать, что в подобных случаях превалирует действие полярности растворителя ( $\epsilon_{\text{MeOH}} = 32,6$ ). Таким образом, изменение эквивалентности метиленовых протонов обусловлено как влиянием диэлектрической проницаемости растворителя, так и его способностью образовывать комплексы с сульфоксидами.

Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением основности диалкилсульфоксида (переход от ДМСО к последующим гомологам) при их взаимодействии с карбинолом I не проявляется КССВ между СН и ОС группами спирта. Интересно отметить, что эта закономерность сохраняется и для других спиртов. В присутствии ДЭСО было показано отсутствие КССВ в спиртовом фрагменте СНОН для карбинола II и метанола, в то время как в системе ДМСО—спирт это взаимодействие проявляется.

Исходя из общих представлений о характере водородной связи в комплексах донор-акцептор протона [11] можно полагать, что в комплексе ДЭСО (и последующие гомологи)—спирт водородная связь растянута, т. е. протон в связи  $\text{OH} \cdots \text{O}$  перемещен в сторону кислорода сульфониальной группы. Однако заметим, что при этом маловероятен

полный переход протона и образование ионного комплекса типа  $A^- \dots HB^+$ , т. к. известно, что диалкилсульфоксиды даже с сильными кислотами образуют молекулярные, а не ионные комплексы [5, 6]. Мы думаем, что в сравнении с системой ДМСО—спирт в системе ДЭСО—спирт имеет место образование комплекса промежуточного типа  $O \cdots H \cdots O$ , в котором протон не связан преимущественно ни с одним из фрагментов  $O$  или  $OS$ .

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР- $^1H$  сняты на спектрометрах «TESLA BS-497» (100 МГц) и «Hitachi-Perkin-Elmer R-20B» (60 МГц) при комнатной температуре. Парамагнитные сдвиги при комплексообразовании диалкилсульфоксидов с  $Eu(dpm)_3$  определены относительно внутреннего стандарта ГМДС в сравнении с тем же образцом, но без  $Eu(dpm)_3$ . В этих измерениях концентрация парамагнетика поддерживалась постоянной  $[Eu(dpm)_3] = 0,05$  моль/л. Дейтерообмен для ДЭСО был проведен в запаянной ампуле, содержащей 1 моль/л ДЭСО и 0,3 моль/л  $CD_3ONa$  в  $CD_3OD$  в течение 24 ч при  $90^\circ$ .

ԴԻԱԿԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍՏԵՐԵՈՔԻՄԻԱՅԻ ՈՐՈՇ ԱՍՊԵԿՏՆԵՐ:  
ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼԱՆԹԱՆԻԴԱՅԻՆ ՏԵՂԱՇԱՐԺ ՌԵԱԿՏՆԵՐԻ  
ԵՎ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլ-, դիէթիլ-, դիպրոպիլ- և դիրուտիլսուլֆօքսիդների փոխազդեցությունը  $Eu(dpm)_3$ -ի և խիրալային սպիրտների հետ: Դիալկիլսուլֆօքսիդների ՄՄԱ- $^1H$  սպեկտրներում դիտված փոփոխությունները պայմանավորված են ինչպես նրանց տարածական ոչ սիմետրիկությամբ, այնպես էլ կոմպլեքս առաջացնելու ընդունակությամբ: Հայտնաբերված է, որ  $\alpha$ -մեթիլենային ջրածինները ենթարկվում են դիստերափոխանակման: Քննարկված է ջրածնական կապի բնույթը սուլֆօքսիդ-սպիրտ կոմպլեքսում:

### SOME ASPECTS OF THE STEREOCHEMISTRY OF DIALKYLSULFOXIDES. THE INTERACTIONS WITH LANTHANIDE SHIFT-REAGENT AND ALCOHOLS

Sh. A. MARKARIAN

The interaction of dimethyl-, diethyl-, dibutyl-sulfoxides with  $Eu(dpm)_3$  and chiral alcohols has been investigated. Non symmetric structure and complex formation ability of dialkylsulfoxides cause the conspicuous changes in  $^1H$ -NMR spectra of the latter. The deuterioexchange of  $\alpha$ - $CH_2$  protons has been detected. The changes of the nature of H-bonds in dialkylsulfoxide-alcohol complexes have been discussed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Bock H., Solouki B. — Chem. Ber., 1974, B, 107, № 7, S. 2299.
2. Tal J. C. — J. Computat. Chem., 1981, vol. 2, № 2, p. 161.
3. Ногради М. — Стереохимия. М.; Мяр, 1984 391 с.
4. Jennings W. B. — Chem. Rev., 1975, vol. 75, № 3, p. 307.

5. Markarian Sh. A., Beylerian N. M. — Spectrochim. Acta A, 1985, vol. 41, № 10, p. 1173.
6. Маркарян Ш. А.—ЖФХ, 1986, т. 60, № 10, с. 2616.
7. Andersen K. K., Uebel J. J. — Tetrah. Lett., 1970, № 60, p. 5253.
8. Uebel J. J., Wing R. M. — J. Am. Chem. Soc., 1972, vol. 94, № 25, p. 8910.
9. Rauk A., Bunzel E., Moltz R. Y., Wolfe S. — J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 87, № 23, p. 5498.
10. Pirkle W. H., Beare S. D., Muntz R. L. — Tetrah. Lett., 1974, № 26, p. 2295.
11. Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова. М., Наука, 1981, с. 312.

*Армянский химический журнал, т. 40, 10, стр. 610—618 (1987 г.)*

УДК 541.128.13 : 542.943.7

## КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА И ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЯ

Л. А. ТАВАДЯН и А. К. ТОНИЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 III 1987

Изучены кинетические закономерности жидкофазного окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии гетерогенных катализаторов—металлокомплексных соединений азотсодержащего угля (МКСАЗУ-Ме).

Установлено, что высокая селективность по гидропероксиду в реакциях окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме обусловлена удлинением цепи образования соответствующих гидропероксидов.

Найдены корреляции скоростей реакции от прочности (энергии) связи поверхностного кислорода в соответствующем оксиде.

Сформулированы некоторые принципы поиска эффективных катализаторов жидкофазного окисления углеводородов в соответствующие гидропероксиды.

Рис. 4, табл. 4, библиограф. ссылки 9.

Проблема создания эффективных процессов жидкофазного окисления углеводородов в соответствующие гидропероксиды [1] требует разработки новых каталитических систем.

В настоящее время особо актуален подбор простых и доступных катализаторов, которые по природе и принципу действия моделируют активные центры окислительно-восстановительных ферментов и отличаются высокой активностью [2]. Этому условию соответствуют синтезированные нами металлокомплексные соединения азотсодержащего угля (МКСАЗУ-Ме), где аналогично порфиринам атом металла посредством атомов азота связан с сопряженной системой, в частности, с системой угольной структуры.

В настоящей работе изучались кинетические закономерности жидкофазного окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии гетерогенных катализаторов МКСАЗУ-Ме.

## Методика эксперимента

Окисление этилбензола и изопропилбензола проводили в термостатированном стеклянном реакторе барботажного типа с обратным холодильником, снабженным магнитной мешалкой, в присутствии гетерогенных контактов МКСАЗУ-Ме. Скорость вращения мешалки обеспечивала ( $>20$  об/с) протекание реакции в кинетической области.

Продукты окисления этилбензола и изопропилбензола определяли методом газожидкостной хроматографии [3].

Скорость зарождения радикалов измеряли по периоду индукции реакции при введении в реакционную смесь ингибитора 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионол) [1]. О корректности измерений свидетельствовала линейная зависимость значения периода индукции реакции от концентрации ионола в интервале  $(1 \div 5) \cdot 10^{-4}$  моль/л [1].

Методом ГЖХ установлено, что при используемой концентрации ионола он практически не адсорбируется на поверхности МКСАЗУ-Ме и тем самым не влияет на каталитическую активность гетерогенного контакта.

Использованные в работе этилбензол, изопропилбензол и хлорбензол очищали стандартными методами очистки растворителей [4]. Азобисизобутиронитрил (АИБН) и ионол многократно перекристаллизовывали из этилового спирта и гексана, соответственно. Гидропероксид а-фенилэтила (ГПФЭ) с содержанием основного вещества выше 97% синтезировали по методике, описанной в работах [3, 5].

Удельную поверхность гетерогенных контактов МКСАЗУ-Ме измеряли методом БЭТ по адсорбции азота.

## Результаты и их обсуждение

В отсутствие катализатора и иницирующих добавок при температуре ниже  $100^\circ$  этилбензол и изопропилбензол практически не окисляются. Как видно из табл. 1 и 2, МКСАЗУ-Ме значительно катализируют реакцию окисления этилбензола и изопропилбензола. Кинетические кривые окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме, за исключением МКСАЗУ-Zn в случае этилбензола и МКСАЗУ-Zn, Ni в случае изопропилбензола, характеризуются изломом, где стационарной скорости реакции предшествует более быстрое протекание реакции (рис. 1). Катализ обусловлен гетерогенной составляющей, поскольку после фильтрации гетерогенного контакта этилбензол и изопропилбензол не окислялись. При введении использованного в реакции катализатора в этилбензол и изопропилбензол реакции протекали примерно со скоростями, равными стационарным, но после добавок в исходную реакционную смесь небольших количеств гидропероксида. Последние результаты свидетельствуют о модификации катализатора в процессе окисления, которая приводит к появлению двух стадий в процессе превращения этилбензола и изопропилбензола. Каталитическая функция МКСАЗУ-Ме определяется ионами металла на поверхности, поскольку азотсодержащий уголь не катализировал реакцию окисления этилбензола и изопропилбензола.

Каталитическая реакция окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме носит радикально-цепной характер с участием объемных радикалов в продолжении цепи, поскольку добавки ингибиторов радикальных реакций, как гомогенных (ионов), так и гетерогенных (окисленный уголь), приводят к торможению реакции.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции жидкофазного окисления этилбензола в присутствии 10 г/л МКСАЗУ-Ме и  $3,5 \cdot 10^{-1}$  моль/л АИБН. Температура  $90^\circ$ ,  $P_{O_2} = 9,06 \cdot 10^4$  Па.

МКСАЗУ-Ме	$W \cdot 10^3$ , моль/л·с		Селективность по гидропероксиду, мол. %		$W_{АФ} / W_{МФК}$		Уд. поверхность, м <sup>2</sup> /г
	нач.	стац.	нач.	стац.	нач.	стац.	
Co	5,89	2,37	76	86	1,97	3,33	10
Zn	0,99	0,99	92	92	3,60	3,60	12
Ni	3,99	1,15	87	95	2,53	1,65	9
Mn	6,74	2,79	64	95	1,34	1,92	11
Cu	6,27	4,13	66	75	3,01	2,38	14
Cr	1,63	1,06	71	91	3,23	1,51	9
АИБН	5,37		89		0,8		—

$W$  — скорость окисления углеводорода; АФ — ацетофенон; МФК — метилфенилкарбинол.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции жидкофазного окисления изопропилбензола в присутствии 10 г/л МКСАЗУ-Ме и  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л АИБН. Температура  $90^\circ$ ,  $P_{O_2} = 9,06 \cdot 10^4$  Па.

МКСАЗУ-Ме	$W \cdot 10^3$ , моль/л·с		Селективность по гидропероксиду, мол. %		$W_{ДМФК} / W_{АФ}$		$\nu$	$W_1 \cdot 10^7$ , моль/л·с
	нач.	стац.	нач.	стац.	нач.	стац.		
(Co) <sub>1</sub>	5,86	1,75	89	99	5,7	—	—	—
Co	5,15	1,04	88	93	5,8	10,2	56	1,85
Cu	5,51	1,76	91	94	5,1	11,6	38	4,63
Zn	1,28	1,28	97	97	9,7	9,7	198	0,64
Ni	1,23	1,23	97	97	7,1	7,1	74	1,67
Mn	6,08	1,61	88	94	5,3	10,9	37	2,96
АИБН	7,38		94		3,7		48	—

$\nu$  — длина цепи;  $W_1$  — скорость генерации радикалов: МКСАЗУ-(Co)<sub>1</sub> отличается от МКСАЗУ-Co методом приготовления; ДМФК — диметилфенилкарбинол.

Как видно из данных табл. 1, 2, целый ряд МКСАЗУ-Ме характеризуется значительным воздействием на селективность в стационарной

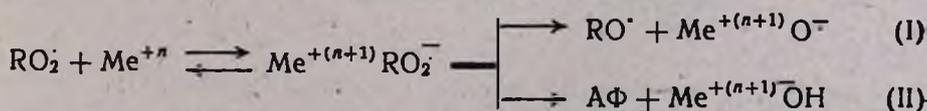
области протекания реакции. Селективность реакции в присутствии данных катализаторов, действующих в режиме цепной радикальной реакции, превышает селективность инициированного АИБН окисления этилбензола и изопропилбензола при примерно одинаковой скорости реакции. Максимальные конверсии этилбензола и изопропилбензола при 90° в присутствии 10 г/л МКСАЗУ-Ме 1,5 и 8,5 (мол. %), соответственно.

**Таблица 3**  
Значения длины цепей окисления этилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме, определенных в стационарной области при различных концентрациях кислорода в окисляющем газе. Температура 90°

O <sub>2</sub> , %	ν <sub>МКСАЗУ-Ме</sub>			
	Мп	Zn	Со	АИБН
100	68	117	23	8
21	19	68	—	—
10	12	—	—	—

Результаты, приведенные в табл. 2, 3, свидетельствуют, что возрастание селективности обусловлено значительным удлинением цепи образования гидропероксида под воздействием МКСАЗУ-Ме. В пользу увеличения длины цепи окисления этилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме свидетельствуют также эксперименты с использованием спиновой ловушки N-трибутил-фенилнитрона (ТФН). При концентрациях МКСАЗУ-Со и АИБН, обеспечивающих одинаковую скорость окисления этилбензола в отсутствие ТФН, количество радикалов, зарегистрированных после 10 мин реакции с использованием ТФН в присутствии катализатора МКСАЗУ-Со, более чем в 5 раз меньше по сравнению с таковым в инициированной АИБН реакции окисления (рис. 2).

Начальная стадия каталитического окисления этилбензола характеризуется меньшей селективностью по целевому продукту ГПФЭ. Это главным образом связано с заметным гетерогенным распадом ГПФЭ, который, однако, в хлорбензоле в присутствии МКСАЗУ-Ме при 90° распадается очень медленно (рис. 1). Только при 120° распад его становится заметным, и, тем не менее, скорость распада сильно уменьшается после определенного превращения гидропероксида. По-видимому, распад ГПФЭ в начале реакции при 90° осуществляется на поверхности МКСАЗУ-Ме, активное состояние которой поддерживается самой реакцией окисления. Низкой селективности в начале реакции способствует также интенсивная реакция пероксирадикалов с поверхностью гетерогенных контактов [6], поскольку длина цепи, определенная в первой стадии реакции, значительно короче длины цепи второй стадии и равна шести.



где АФ — ацетофенон.

На протекание реакции (II) гибели радикалов  $RO_2$  указывает наличие критических явлений [8]: резкое падение скорости окисления при незначительном увеличении концентрации гетерогенного контакта МКСАЗУ-Мп (рис. 3). На более глубоких стадиях окисления гибель пероксирадикалов на поверхности МКСАЗУ-Мп незначительна, поскольку обработка катализатора раствором гидропероксида приводит к исчезновению критических явлений. По всей вероятности, это связано с переходом восстановленной формы марганца в окисленную, которая значительно менее реакционноспособна по отношению к радикалам  $RO_2$  [6; 7].

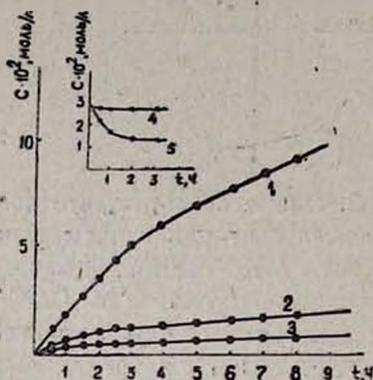


Рис. 1. Кинетические кривые накопления продуктов ГПФЭ — (1), АФ — (2), МФК — (3) при окислении этилбензола в присутствии МКСАЗУ-Со, температура 90°. Кинетические кривые распада ГПФЭ в присутствии 10 г/л МКСАЗУ-Со при 90° — (4), 120° — (5).  $P_{O_2} = 9,06 \cdot 10^4$  Па.

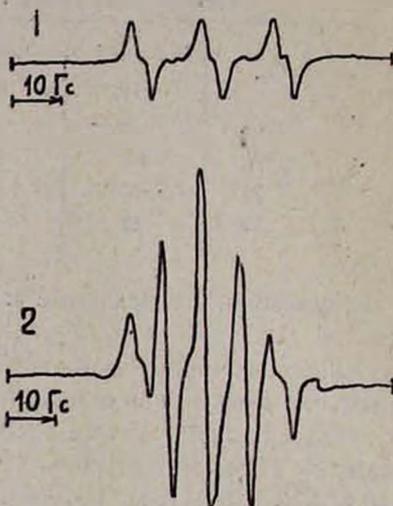
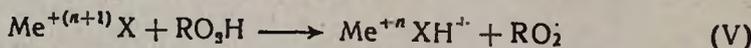
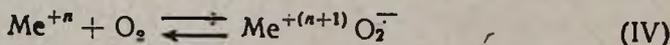
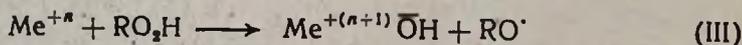


Рис. 2. ЭПР спектры радикалов, полученных при окислении этилбензола в присутствии  $10^{-2}$  моль/л ТФН и 10 г/л МКСАЗУ-Со — (1) и  $3.3 \cdot 10^{-3}$  моль/л АИБН — (2). Температура 90°,  $P_{O_2} = 9,05 \cdot 10^4$  Па, время реакции — 10 мин.

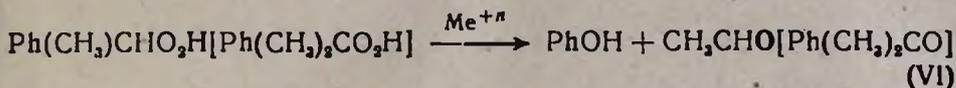
Зарождение радикалов в каталитической реакции окисления этилбензола и изопропилбензола может быть представлено следующими реакциями, характерными для процессов окисления органических соединений в присутствии соединений переходных металлов [2, 7]:



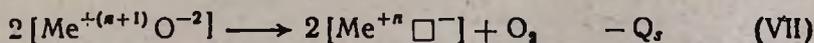
где  $X = \bar{O}H, O_2^-$ .

Высокая селективность реакции по целевому продукту, помимо увеличения длины цепи реакции, обусловлена также тем, что при ини-

цировании цепной реакции имеет место «экономное» расходование гидропероксида. Зарождение радикалов происходит по окислительно-восстановительному циклу по реакциям (IV) и (V), приводящим в конечном счете к образованию радикала  $RO_2$  — предшественнику молекулы гидропероксида. По реакции (III) образуется радикал  $RO\cdot$  который, прежде чем трансформируется в радикал  $RO_2$ , образует непeroxидные продукты. Высокой селективности реакции по гидропероксиду способствует природа поверхности МКСАЗУ-Ме, на которой атом металла окружен атомами азота. Доноворные атомы азота приводят к увеличению вероятности образования ион-радикала кислорода [2] и одновременно в значительной степени снижают кислотность иона металла, что в свою очередь, приводит к уменьшению сродства к гидроксил-иону, образуемому в реакции (III). Снижение кислотности иона металла способствует также уменьшению скорости молекулярного превращения гидропероксида. Малые скорости молекулярных превращений гидропероксидов существенно влияют на селективность реакции и одновременно предотвращают возможность автоингибирования фенолом, образующимся в стадии (VI).



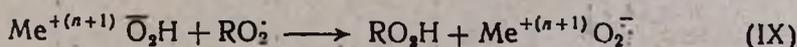
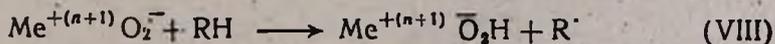
Скорость окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме хорошо коррелируется с прочностью связи поверхностного кислорода в соответствующем оксиде (рис. 4), которая определяется как тепловой эффект следующей стадии:



$\square$  — кислородная вакансия.

Поскольку в реакции (V) аналогично реакции (VII) имеет место восстановление иона металла, то корреляция, приведенная на рис. 4, свидетельствует о том, что реакция (V) является лимитирующей стадией зарождения радикалов.

О существенной роли молекул кислорода, связанных с катализатором в процессе окисления, свидетельствует возрастание скорости реакции окисления этилбензола с повышением концентрации кислорода в окисляющем газе (табл. 4). В отсутствие катализаторов изменение концентрации кислорода в данном интервале не влияет на скорость реакции, поскольку реакция с участием кислорода не является лимитирующей стадией продолжения цепи. В то же время кислород, связанный с катализатором, участвует также в развитии цепного процесса, поскольку падение концентрации кислорода приводит к уменьшению значения длины цепи и селективности по гидропероксиду (табл. 3,4). На основании полученных результатов развитие цепи с участием катализатора можно представить следующими реакциями:



Скорость реакции окисления этилбензола в аррениусовских параметрах, определенных в интервале  $90 \div 120^\circ$ , описывается следующими уравнениями для МКСАЗУ-Мп:

$$\lg W_{\text{нач}} (\text{моль/л}\cdot\text{с}) = (0,837 \pm 0,727) - (41,550 \pm 5,255)/\theta$$

$$\lg W_{\text{стац}} (\text{моль/л}\cdot\text{с}) = (-4,233 \pm 1,197) - (10,067 \pm 8,648)/\theta;$$

для МКСАЗУ-Со:

$$\lg W_{\text{нач}} (\text{моль/л}\cdot\text{с}) = (5,372 \pm 1,922) - (73,424 \pm 13,890)/\theta$$

$$\lg W_{\text{стац}} (\text{моль/л}\cdot\text{с}) = (0,907 \pm 1,281) - (44,656 \pm 9,255)/\theta.$$

где  $\theta = 2,303/RT$  кДж/моль.

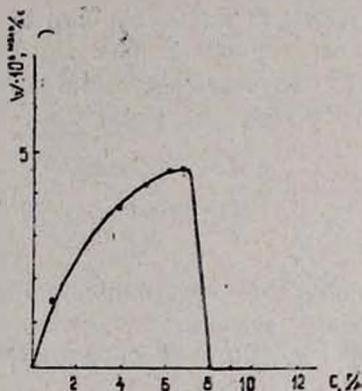


Рис. 3. Зависимость начальной скорости окисления этилбензола от концентрации МКСАЗУ-Мп, температура  $90^\circ$ ,  $P_{O_2} = 9,06 \cdot 10^4$  Па.

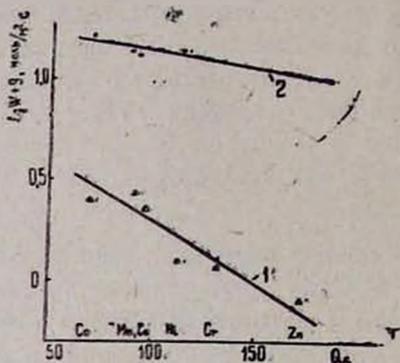


Рис. 4. Зависимость  $\lg W_{\text{стац}}$  для этилбензола—(1) и изопропилбензола—(2) от энергии связи поверхностного кислорода в соответствующем оксиде. Условия экспериментов приведены в табл. 1, 2.

Таблица 4:

Зависимость начальной, стационарной скоростей и селективности реакции окисления этилбензола в присутствии 10 г/л МКСАЗУ-Мп от содержания кислорода в окисляющем газе. Температура  $90^\circ$ .  
 $P = 9,06 \cdot 10^4$  Па

$O_2, \%$	$W \cdot 10^6, \text{ моль/л}\cdot\text{с}$		Селективность по гид-ропероксиду, мол. %	
	нач.	стац.	нач.	стац.
5	2,01	0,42	83	42
10	2,07	0,37	83	32
14	2,57	0,65	79	38
21	3,10	1,09	81	54
50	3,83	2,21	84	78
100	4,12	2,64	91	93

Обращает на себя внимание слабая температурная зависимость стационарной скорости окисления этилбензола в присутствии МКСАЗУ-Мп, которая, по-видимому, обусловлена уменьшением концентрации связанного с поверхностью кислорода.

В заключение можно сформулировать некоторые принципы поиска эффективных катализаторов жидкофазного окисления углеводородов в соответствующие гидропероксиды, действующие в режиме цепной радикальной реакции.

1. Природа активного центра катализаторов должна представлять собой переходный металл, связанный с сильными донорными группами, что приводит к снижению кислотности иона металла. Последнее способствует образованию кислородных комплексов, участвующих в зарождении и продолжении цепи, и значительно уменьшает нецелевое расходование гидропероксида.

2. При выборе иона металла можно руководствоваться энергией связи поверхностного кислорода в соответствующем оксиде, которая должна иметь оптимальное значение. С одной стороны, увеличение  $Q_s$  способствует уменьшению скорости зарождения радикалов, с другой — прочности кислородных комплексов с катализатором, что приводит к повышению значения длины цепи образования гидропероксида.

**Էթիլբենզոլի եւ իզոպրոպիլբենզոլի շեղուկֆազ օքսիդացումն  
ոնուկլեարային կոմպլեքսային ազոտ պարունակող ստեխ-  
իոմետրիկապարզ մետաղակոմպլեքսային կատալիզատորներով**

**Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ Ե Զ. Ղ. ՏՈՆԻԿԻԱՆ**

*Ուսումնասիրված են էթիլբենզոլի և իզոպրոպիլբենզոլի հեղուկֆազ օքսիդացման կինետիկական օրինաչափությունները հետերոգենային կատալիզատորների՝ ազոտ պարունակող ածխի մետաղակոմպլեքսային միացությունների ներկայությամբ:*

*Ցույց է տրված, որ ազոտ պարունակող մետաղակոմպլեքսային միացությունների ներկայությամբ էթիլբենզոլի և իզոպրոպիլբենզոլի օքսիդացման ռեակցիաներում բարձր ընտրողականությունը ըստ հիդրոպերօքսիդի պայմանավորված է համապատասխան հիդրոպերօքսիդների առաջացման շղթայի երկարության զգալի մեծացումով:*

*Դտնված է համահարաբերակցություն ռեակցիայի արագության և համապատասխան օքսիդում մակերևույթային թթվածնի կապի էներգիայի միջև:*

*Ստացված արդյունքների հիման վրա ձևակերպված են ածխաջրածինները համապատասխան հիդրոպերօքսիդների օքսիդացման ընտրողական և արդյունավետ կատալիզատորների որոնման որոշ սկզբունքներ:*

**THE CATALYSIS OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF ETHYLBENZENE AND ISOPROPYLBENZENE BY METALLOCOMPLEX COMPOUNDS OF NITROGEN-CONTAINING CARBON**

**L. A. TAVADIAN and H. Gh. TONIKIAN**

The kinetic regularities of liquid-phase oxidation of ethylbenzene and isopropylbenzene in the presence of heterogeneous catalysts-metallocomp-

lex compounds of nitrogen-containing carbon have been studied. It has been shown that the high selective mechanism of hydroperoxide formation is stimulated by an increase of chain length of the corresponding hydroperoxide formed.

The correlation between the reaction rate and the bond energy of the surface oxygen in the corresponding oxide has been found.

Based on the results obtained, some principles have been formulated for the search of the effective catalysts of liquidphase oxidation to the correspondent hydroperoxides acting in the regime of chain radical reaction.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Мадзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
2. Скибида И. П., Сахаров А. М., Эмануэль О. Н. — Кия. в кат., Итоги науки и техники. М., ВИНТИ АН СССР, 1986, с. 110.
3. Sätze L., Kende I., Nemeth A., Gal D. — Magy. Kem., 1971, vol. 77, p. 571.
4. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 438.
5. Эмануэль Н. М., Гал Д. — Окисление этилбензола. Модельная реакция. М., Наука, 1984.
6. Тавадян Л. А., Мордюк В. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., [1986, т. 39, № 3, с. 137.
7. Блюмберг Э. А., Нориков Ю. Д. — Кия. в кат., Итоги науки и техники, М., ВИНТИ АН СССР, 1984, с. 3.
8. Эмануэль Н. М., Гагарина А. Б. — Усп. хим., 1966, т. 35, вып. 4, с. 619.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 618—624 (1987 г.)*

#### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.833.361(088.8)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ С ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

С. А. САГАРУНЯН и С. С. КАРАХАНИЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VII 1986

Ранее было установлено, что взаимодействие метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой протекает стадийно, с образованием фтористого натрия и аморфного кремнезема на первой стадии и кремнефтористого натрия на второй стадии.

Последовательность указанных реакций подтверждена по значениям их термодинамических величин, определенных при температурах 25 и 40°.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

В качестве эффективного абсорбента фтористого водорода рекомендован раствор метасиликата натрия концентрации 31 г/л по  $\text{Na}_2\text{O}$  [1].

С целью определения закономерностей взаимодействия метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой в раствор метасиликата.

натрия концентрации 31 г/л по  $\text{Na}_2\text{O}$  добавляли различное количество фтористоводородной кислоты.

Химическим анализом жидкой и твердой фаз, а также установлением состава твердых фаз методами термовесового, рентгенографического, кристаллооптического, ИК спектроскопического анализов и исследованием растворимостей в системах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaF—H}_2\text{O}$  и  $\text{NaF—Na}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$  при 25 и 40° ранее было доказано, что при взаимодействии метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой протекают следующие последовательные реакции [2, 3]:

1.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HF} + (n - 1) \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaF} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2.  $2\text{NaF} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{HF} = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + (n + 2) \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{HF} = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$

В настоящей работе определены термодинамические величины реакции метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой.

### Экспериментальная часть

Константы равновесия определяли изотермическим методом нахождения в равновесных концентрациях компонентов в воздушном термостате при 25 и 40° во фторопластных бомбах, закрепленных на специальном вращающемся приспособлении ( $n = 7 \text{ мин}^{-1}$ ).

При определении равновесия реакции 1 в качестве исходных веществ использовали девятиводный метасиликат натрия, синтезированный из гидроксида натрия и аморфного кремнезема марки «х. ч.» по методике [4], и плавиковую кислоту марки «ос. ч.»

При исследовании равновесия реакции 2 в качестве исходных веществ применяли фтористый натрий, аморфный кремнезем марки «х. ч.» и плавиковую кислоту марки «ос. ч.». Концентрации исходных реагентов выбирали исходя из условия полного перехода в раствор растворимых компонентов (концентрация исходного метасиликата натрия 0,5 моль/л, а  $\text{NaF}$  0,08 моль/л). Время установления равновесия определяли путем систематического контроля состава жидкой фазы.

После установления равновесия определяли количества исходных реагентов и конечных продуктов в трех параллельных пробах.

При изучении равновесия реакции 1 в жидкой фазе не было обнаружено исходных реагентов (раствор был нейтрален), что указывает на полноту протекания реакции.

При исследовании равновесия реакции 2 обнаружено, что жидкая фаза имеет кислый характер. Исходя из обнаруженных количеств фтористоводородной кислоты и кремнефтористого натрия при допущении, что изменения объема не происходит, было подсчитано содержание исходных и конечных компонентов реакции.

Результаты анализов и расчетных данных приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание компонентов в фильтрате при равновесии реакции 2

Температура, °С	Состав жидкой фазы, моль/л			Выход продукта реакции, масс. %
	NaF	HF	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	
25	0,00040	0,00080	0,040	99,5
40	0,00192	0,00384	0,039	97,6

На основании полученных данных были рассчитаны константы равновесия реакции 2 при температурах 25 и 40°.

$$K_{25} = 6,103 \cdot 10^{17}, \quad K_{40} = 4,87 \cdot 10^{13}$$

Изменение величин свободных энергий реакции при 25 и 40° определили по формуле:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_c, \quad \Delta G_{25} = -101,65 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta G_{40} = -82,17 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Так как константа равновесия реакции 1 стремится к минус бесконечности, а реакции 2—конечное число, то можно утверждать, что сначала протекает реакция 1 и после ее завершения—реакция 2.

Тепловые эффекты реакции определяли по методике, описанной в работе [5].

Все части калориметра, соприкасающиеся с фторсодержащим раствором, были изготовлены из монель-металла, который вполне устойчив к действию растворов плавиковой кислоты и щелочей [6, 7].

Точность калориметра проверяли по теплоте растворения хлористого калия в воде, значение которой 17501, 66 + 33,44 Дж/моль, полученное при 25° и разбавлении 1 : 1500, хорошо согласуется с литературными данными [5].

Для определения теплового эффекта реакции 1 был приготовлен раствор метасиликата натрия концентрации 18,0 г/л по Na<sub>2</sub>O.

Плавиковую кислоту концентрации 1,411 г/л получали разбавлением 40% плавиковой кислоты марки «ос. ч.».

5,002 мл HF поместили в калориметрический сосуд, дистиллированной водой объем его довели до 50 мл. В калориметрический сосуд поместили также ампулу с навеской раствора метасиликата натрия (0,6447 г, плотность 1,0385 г/см<sup>3</sup>) с избытком 2% от стехиометрически необходимого по реакции 1.

Опыты повторяли 2 раза. Определяли также теплоту разбавления навески раствора метасиликата натрия в 50 мл дистиллированной воды, значение которой учли при расчете теплового эффекта реакции.

Калибровку калориметра проводили перед опытом и после него. Количество выделившегося тепла (Дж) определяли по формуле:

$$Q = \frac{Q_{\text{калибр}} \cdot l_{\text{оп}}}{l_{\text{калибр}}}$$

где  $Q_{\text{калибр}}$  — количество сообщенного тепла при калибровке;  $Q_{\text{калибр}} = R I^2 \tau$  Дж·с (при первой калибровке  $Q_1$ , при второй —  $Q_2$ );  $R$  — сопротивление электронагревателя ( $R = 92,312 \text{ Ом}$ );  $I$  — сила поданного при калибровке тока,  $A$  (при первой калибровке  $I_1$ , при второй —  $I_2$ );  $\tau$  — время нагрева калориметрической жидкости, с (при первой калибровке  $\tau_1$ , при второй —  $\tau_2$ );  $l_{\text{оп}}$  — перепад температуры опыта, мм;  $l_{\text{калибр}}$  — перепад температуры при калибровке, мм (при первой калибровке  $l_1$ , при второй —  $l_2$ ).

Для определения теплоты разбавления ( $Q''$ ) взяли ту же навеску раствора метасиликата натрия (0,6447 г), разбавили в калориметрическом стакане дистиллированной водой до объема 50 мл. Измерение и расчеты проводили по вышеуказанной методике.

Вычитывая теплоту разбавления от количества полученного при опыте тепла, подсчитали теплоту реакции  $Q$  (1).

Тепловой эффект реакции 1 подсчитали по формуле:

$$\Delta H^{(1)} = \frac{Q_{\text{реакц}}}{G_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}}$$

где  $G_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$  — количество метасиликата натрия, вступившее в реакцию, моли.

Для проверки полученного значения теплового эффекта реакции опыт 1 был проведен при избытке метасиликата натрия 3% от стехиометрического количества реакции.

Результаты опытных и расчетных данных приведены в табл. 2.

Как видно из этой таблицы, значение  $\Delta H$  (1) почти совпадает с первым опытом (разница составляет меньше одного процента).

Для определения теплового эффекта реакции 3 взяли 16 мл раствора фтористоводородной кислоты концентрации 1,411 г/л (103% от стехиометрического количества), поместили в калориметрический стакан и дистиллированной водой довели объем до 50 мл. В ампулу поместили 0,6523 г раствора метасиликата натрия ( $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 18,0 \text{ г/л}$ ,  $d = 1,0385 \text{ г/см}^3$ ). Опыты и расчеты проводили вышеуказанным способом.

Для проверки полученного значения теплового эффекта реакции 3 второй опыт проводили при избытке HF 7% от стехиометрического количества.

Результаты опытных и расчетных данных приведены в табл. 2.

Тепловой эффект реакции 2, рассчитанный по закону Гесса, составил:

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1 = -19553 - (-9022) = -10531 \text{ Дж/моль.}$$

На основании полученных данных рассчитали изменение энтропии реакции 2 по формуле:

$$\Delta S_T = - \frac{\Delta G_T - \Delta H}{T}$$

где  $\Delta G_T$  — изменение свободной энергии реакции, Дж/моль;  $\Delta H$  — тепловой эффект реакции, Дж/моль;  $T_{(2)}$  — абсолютная температура, К;  $\Delta S_{25} = -12,28 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ .

Таблица 2

## Опытные и расчетные данные тепловых эффектов реакций 1 и 3

№ опытов	Опытные данные							Расчетные данные							
	$J_1, A$	$\tau_1, c$	$l_1, \text{калибр. мм}$	$J_2, A$	$\tau_2, c$	$l_2, \text{калибр. мм}$	$l_{оп}, \text{мм}$	Кол-во прореак- ровавшего $Na_2SiO_3$ , моль·10 <sup>4</sup>	$Q_1, Дж$	$Q_2, Дж$	$Q_{ср. опыта}, Дж$	$Q_{ср. разб.}, Дж$	$Q_{разгп.}, Дж$	$\Delta H, Дж/моль$	$\Delta H_{ср.}, Дж/моль$
1	0,070001	60,7	177,6	0,070001	60,5	171,8	89,6	1,7645	28,36	27,37	-14,29	1,55	-15,84	-89,8	-90,2
2	0,070001	39,9	118,7	0,070003	39,8	119,0	95,1	1,7645	18,05	18,00	-14,42	1,57	-15,99	-90,6	
3	0,090014	42,9	141,9	0,090014	57,2	188,0	150,8	1,8236	32,09	42,77	-34,21	1,56	-35,77	-196,1	
4	0,070000	64,0	189,6	0,070026	59,3	172,7	265,8	2,1977	28,95	26,84	-40,95	1,89	-42,84	-195,0	

Примечание:  $Q_{ср. опыта} = \frac{Q_1 + Q_2}{2}$ , где  $Q_1$  и  $Q_2$  количества выделившегося тепла, рассчитанное соответственно при первом и втором опытах.

Учитывая, что в интервале 25—40° тепловой эффект реакции остается постоянным, подсчитали изменение энтропии реакции 2 при 40°.

$$\Delta S_{40}^{(2)} = -73,89 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Значения термодинамических величин реакции приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Значения термодинамических величин реакции метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой

Температура, К	$\Delta H$ , кДж/моль			$K_p$ , реакции 2	$\Delta G$ , Дж/моль, реакции 2	$\Delta S$ , Дж/моль, реакции 2
	реакция 1	реакция 2	реакция 3			
298,15	-90,2	-105,3	-195,5	$6,10 \cdot 10^{13}$	-101,65	-12,28
313,15				$4,87 \cdot 10^{14}$	-82,17	-73,89

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԵՎ ՅՏՈՐԱԶՐԱՄԵՆԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆԻԱՆ Լ Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆԻԱՆ

Հնդուկ և պինդ ֆազերի քիմիական անալիզով և պինդ ֆազերի ռենգենոգրաֆիական, բյուրեղագրական, սպեկտրոսկոպիական անալիզի մեթոդներով հետազոտված է նատրիումի մետասիլիկատի և ֆտորաջրածնական թթվի փոխազդեցությունը:

Հաստատված է, որ ռեակցիան ընթանում է երկու փուլով, առաջացնելով նատրիումի ֆտորիդ և ամորֆ սիլիցիումի դիօքսիդ առաջին փուլում ու հերթաֆտորսիլիկատ՝ երկրորդ փուլում:

Նշված ռեակցիաների հաջորդականությունը հաստատված է նաև 25 և 40°-ում որոշված նրաց թերմոդինամիկական մեծություններով:

A STUDY OF INTERACTION BETWEEN SODIUM METASILICATE AND HYDROFLUORIC ACID

S. A. SAHARUNIAN and S. S. KARAKHANIAN

An interaction between sodium metasilicate and hydrofluoric acid has been studied by liquid and solid phase chemical analysis as well as by solid phase X-ray, crystalloptical and IR spectral analysis. It has been established that the reaction proceeds in two steps, including the formation of amorphous silice and sodium fluoride followed by the formation of sodium fluosilicate. The reaction sequences have been proved by values of thermodynamical parameters determined at 25° and 40° C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 472900 (1975), СССР /Караханян С. С., Сагарунян С. А.—Бюлл. изобр. 1978, № 21.
2. Караханян С. С., Сагарунян С. А., Закарян С. В., Геворкян З. А.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 11, с. 905.

3. Караханян С. С., Сагарунян С. А.—Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 1, с. 20.
4. Карякин Ю. С., Ангелов Н. И.—Чистые химические вещества. М., Химия, 1977, 407 с.
5. Васильев В. А., Лобанов Г. А.—ЖНХ, 1965, № 11, с. 699.
6. Леонидов В. Я., Медведев В. А.—Фторная калориметрия. М., Наука, 1978, 296 с.
7. Воробьев Г. Я.—Коррозионная стойкость материалов. М., Химия, 1967, 386 с.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 624—628 (1987 г.)*

УДК 666.1893

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВСПЕНИВАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{—Me}_2\text{O}_3\text{—MeO—Me}_2\text{O}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ШИХТЫ

Л. О. ШАТИРЯН и Т. С. АЗАТЯН

Научно-производственное объединение «Камень и силикаты», Ереван

Поступило 31 X 1985

Исследованы процессы вспенивания системы  $\text{SiO}_2\text{—Me}_2\text{O}_3\text{—MeO—Me}_2\text{O}$  непосредственно после смешения исходных компонентов, а также после гидрохимической обработки шихты. Изучены физико-технические свойства полученных материалов. Показано, что выбор способа приготовления шихты определяется свойствами получаемого теплоизоляционного материала и областью его применения.

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

Проблема экономии материальных и энергетических ресурсов весьма актуальна в производстве пеностекла, где расходы на сырье и топливо особенно велики. Относительно высокая себестоимость пеностекла по сравнению с другими теплоизоляционными материалами сдерживает развитие его производства, в то время как неорганический состав пеностекла, физико-технические показатели, большой срок службы выгодно выделяют его среди теплоизоляционных материалов [1].

В НПО «Камень и силикаты» разработаны составы для получения пеностекла методом непосредственного вспенивания на основе горных пород вулканического и осадочного происхождения [2, 3].

В настоящей работе отражены результаты исследования процессов образования пеностекла оптимального состава системы  $\text{SiO}_2\text{—Me}_2\text{O}_3\text{—MeO—Me}_2\text{O}$  при непосредственном вспенивании. Изучение данной системы—известково-алюминатно-щелочных стекол представляет значительный интерес, т. к. на ее основе могут быть получены ячеистые стекла с повышенными прочностными показателями, термостойкостью и химической стойкостью.

Для приготовления пенообразующих смесей использованы следующие материалы (%): перлит арагацкий—83, гидроксид натрия—9 (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и оксид кальция—8. Образцы для вспенивания готовились как путем предварительной гидротермальной обработки (ГТО) шихты, так и без ГТО тщательным смешением компонентов. Тонина помола исходных материалов не более 0,125 мм. Образцы вспенивались в

муфельной печи при одинаковых условиях: скорость нагрева  $7^\circ/\text{мин}$ , время выдержки 10—15 мин при  $850^\circ$ .

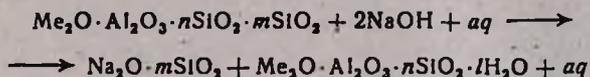
Определены некоторые физико-химические показатели перлитового сырья с указанной тониной помола. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

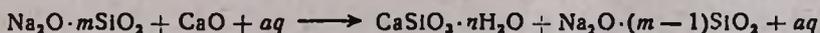
Химический состав, масс. %							ппп + вл.	Насынная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопогло- щение, масс. %	Порни- стость, %	Удельная поверх- ность, см <sup>2</sup> /г
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgN	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O					
73,21	13,02	0,78	0,93	0,4	3,81	3,71	3,6	843	3,49	6,82	3620

Процесс гидротермальной обработки заключался в следующем. Исходный перлит перемешивался с NaOH (соотношение Ж : Т = 0,5—0,8) и обрабатывался в течение 60 мин при 120—150°. Далее в полученную пульпу добавлялся оксид кальция и обработка продолжалась еще 30 мин.

Перлит представляет собой эвтектическую смесь кремнезема и щелочных алюмосиликатов. При взаимодействии его со щелочью слабо связанный диоксид кремния ( $m$ ) породы в виде силиката щелочного металла (жидкого стекла) переходит в раствор, сильно связанный диоксид кремния ( $n$ ) остается в составе щелочного гидроалюмосиликата. Осуществляется образование жидкого стекла и щелочного гидроалюмосиликата в осадке:



Величина модуля жидкого стекла зависит от степени измельчения перлита, соотношения Ж : Т, продолжительности и температуры щелочной обработки, а также от соотношения количеств щелочи и кремнезема [4]. В рассматриваемых условиях значение  $m$  составляет 2,5—2,8. При добавлении CaO образуется смесь гидросиликата кальция с силикатом натрия.



Таким образом, в процессе гидрохимической обработки в смеси протекают реакции силикатообразования. Синтезированная пенообразующая смесь содержит силикаты натрия, кальция, щелочные гидроалюмосиликаты, являющиеся основными компонентами силикатного стекла.

Готовая смесь подсушивалась до определенной влажности, формовалась и подвергалась вспениванию. Поскольку дополнительного газообразователя в смесь не вводилось, вспенивание осуществлялось за счет структурной воды перлита. Способность перлита вспучиваться при нагревании обусловлена содержанием структурной воды, выделение которой возможно только при разрушении алюмосиликатного каркаса, что требует высокой температуры и должно сопровождаться плавлением перлита [5, 6].

Вспенивание полученной однородной смеси аморфных веществ осуществлялось при  $850^{\circ}$ . Исследовалась зависимость плотности полученных образцов материала от влажности вспениваемой смеси (рис. 1). При гидрохимической подготовке шихты процессы силикатообразования в определенной степени завершены и наличие влаги несущественно влияет на химизм явлений, протекающих при вспенивании. Этим объясняется отсутствие влияния влажности на плотность конечного материала (рис. 1, кр. 1). Однако чрезмерное увеличение начальной влаги (при данных условиях вспенивания более 15%) приводит к ухудшению качества материала, что связано с неравномерностью процессов, протекающих на поверхностных и в глубинных слоях образца. В результате получается неоднородный по сечению материал.

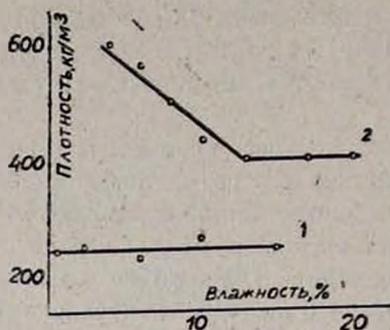


Рис. 1. Зависимость плотности образцов пеностекла от начальной влажности: 1 — для образцов с предварительной гидрохимической обработкой, 2 — для образцов, полученных непосредственно после смешения компонентов.

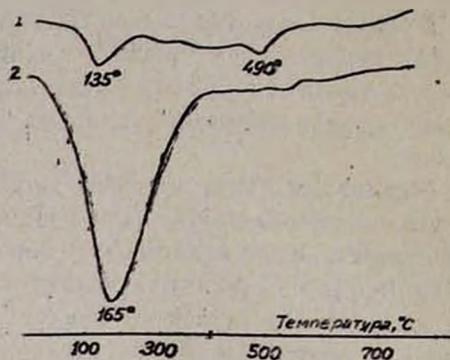


Рис. 2. Кривые ДТА образцов без гидрохимической обработки с различной начальной влажностью: 1 — влажность 4%, 2 — влажность 13%.

Предварительная гидрохимическая обработка требует определенных энергетических затрат, в связи с чем представляет интерес получение пеностекла без ГТО, т. е. непосредственно после смешения компонентов.

На рис. 1 (кр. 2) представлена зависимость плотности конечного материала от начальной влажности образцов, вспененных непосредственно после смешения исходных компонентов. Показано, что с увеличением влажности уменьшается плотность конечного материала. Подобное явление следует объяснять благоприятными условиями для образования силикатов натрия и кальция в процессе вспенивания при наличии влаги. Оптимальное значение влажности 13—15%, превышение его не приводит к изменению плотности материала.

Проведен ДТА смесей без ГТО с различным содержанием влаги. На термограмме образцов с малым количеством влаги (4%) (рис. 2, кр. 1) имеется эндотермический эффект при  $490^{\circ}$ , соответствующий разложению  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . На термограмме образца с большим количеством влаги (13%) (рис. 2, кр. 2) указанный эффект не наблюдается. Полученные

данные свидетельствуют о том, что ко времени установления температуры 490° в образце с содержанием влаги 13% Са (ОН)<sub>2</sub> успеваеет прореагировать с силикатом натрия с образованием силиката кальция. Таким образом, с увеличением начальной влаги реакции силикатообразования протекают при более низких температурах, способствуя формированию структуры пористого стекла и уменьшению плотности материала.

Физико-химическими методами исследования полученных вспененных образцов установлено, что они представляют собой стекло, стекло-видная матрица которого содержит единичные кристаллические включения. Это свидетельствует о том, что процессы стеклообразования при температуре 850° в основном завершены.

Рентгенографические исследования шихт показали, что кристаллические включения не превышают 5% как в образцах, полученных при смешении компонентов, так и подвергнутых гидрохимической обработке, что выявляет аморфный характер полученных при ГТО силикатов натрия и кальция.

Таблица 2

Физико-химические показатели пеностекла

Метод подготовки вспениваемых образцов	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа	Коэффициент теплопроводности при 20°, Вт/м·К	Водопоглощение, об. %	Термо. стойкость, °С	Химическая стойкость к воде, гидр. класс
Гидрохим. обработка	240—270	2,1—2,4	0,0765—0,0872	3,4	350	1
Непосредственное смешение (влажность 15—15%)	400—500	7,8—8,3	0,0998—0,1253	3,2	400	1

В табл. 2 приведены физико-технические показатели полученных образцов пеностекла. Получение более легкого пеностекла при вспенивании шихты, подвергнутой гидрохимической обработке, свидетельствует об образовании легкоплавких эвтектик, способствующих снижению температуры размягчения смеси, совпадающей с процессом удаления структурной воды перлита, протекающим выше 450—500° [6, 7]. Значение верхнего предела плотности (500 кг/м<sup>3</sup>), соответственно и прочности (8,3 МПа), позволяет расширить область применения пеностекла и использовать его в качестве устройств несущих элементов зданий, что по сравнению с традиционными строительными материалами более экономично [1].

В результате проведенных исследований показано, что предварительная гидрохимическая обработка шихты создает возможность получения более легкого пеностекла по сравнению с материалом, полученным при тех же условиях вспенивания непосредственно после смешения исходных компонентов. Если влажность вспениваемого образца не влияет на свойства материала, полученного после ГТО, то свойства материала, полученного без ГТО, существенно зависят от начальной влажности.

$\text{SiO}_2\text{—Me}_2\text{O}_3\text{—MeO—Me}_2\text{O}$  ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՓՐՓՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԽՎԱԾ ԲՈՎԱԽԱՐՆՈՒՐԴԻ  
ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻՑ

Լ. Օ. ՇԱՏԻՐԻԱՆ Լ Տ. Ս. ԱԶԱՏԻԱՆ

Ուսումնասիրված է  $\text{SiO}_2\text{—Me}_2\text{O}_3\text{—MeO—Me}_2\text{O}$  համակարգի փրփրացման ինչպես ելանյութերի խառնումից անմիջապես հետո, այնպես էլ բովախառնուրդի հիդրոչեմիկալ մշակումից հետո:

Ուսումնասիրված են ստացված նյութերի ֆիզիկաքիմիական հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ բովախառնուրդի պատրաստման եղանակի ընտրությունը պայմանավորված է ստացվող շերմամեկուսիչ նյութի հատկություններով և օգտագործման բնագավառով:

AN INVESTIGATION OF THE FOAMING OF  $\text{SiO}_2\text{—Me}_2\text{O}_3\text{—MeO—Me}_2\text{O}$  SYSTEM RELATED TO THE BLEND MANUFACTURING METHOD

L. O. SHATIRIAN and T. S. AZATIAN

The foaming in situ of  $\text{SiO}_2\text{—Me}_2\text{O}_3\text{—MeO—Me}_2\text{O}$  system after mixing of ingredients as well as after hydrochemical treatment of the blend has been investigated. The physical and the technological properties of the obtained materials have been studied. It has been shown that the choice of the blend manufacturing method depends on the properties of the resulting heat-insulator and the sphere of its application as well.

Л И Т Е Р А Т У Ր Ա

1. Демидович Б. К. — Производство и применение пеностекла. Минск, Наука и техника, 1972.
2. Авт. свид. 1071587 (1981), СССР/Шатирян Л. О., Мелкоян Г. С. — Бюлл. изобр. 1984, № 5.
3. Авт. свид. 1158550 (1981), СССР/Шатирян Л. О., Мелкоян Г. С. — Бюлл. изобр. 1985, № 20.
4. Мелкоян Г. С. — Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «Каназит» на основе горных пород и продуктов их переработки. Ереван, Айастан, 1977, с. 34.
5. Кашкай М. А., Мажедов А. И. — Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла. М., Наука, 1969, с. 119.
6. Мануйлова Н. С. — Микроструктура природных перлитов и ее изменение в процессе вспучивания. Сб. тр. РОСНИИМС, № 19, М., 1961, с. 90.
7. Наседкин В. В., Пилюян Г. О. — Технологическая модель дегидратации перлита. Тез. докладов всесоюзн. школы-семинара по теме: «Новое в исследованиях и применении перлитов», Ереван, 1985.

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИОКСАЛЯ В ВОЗДУХЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

Е. В. ЕРЕМЯН

Ереванский завод химических реактивов

Поступило 15 III 1985

Разработан фотометрический метод определения паров глиоксаля в воздухе, основанный на его реакции с солянокислым фенилгидразином, приводящей к образованию комплексного соединения желто-зеленого цвета с  $\lambda_{\text{max}}=380$  нм. Пределы подчиняемости основному закону фотометрии 5—50 мкг/мл ( $\nu=5$  мл). Предел обнаружения, рассчитанный по 3  $\delta$ -критерию—0,2 мкг/мл ( $\nu=5$  мл). Ацетальдегид (до 800 мкг) не мешает определению.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Как известно, пары глиоксаля вредно действуют на организмы человека, раздражая кожный покров, всасываясь через него и вызывая дерматит [1, 2]. Для обеспечения техники безопасности при производстве глиоксаля возникает необходимость в количественной оценке воздушной среды на содержание глиоксаля. Однако до сих пор не имеется надежных методов определения его малых содержаний. Известный способ определения альдегидов с помощью 2,4-динитрофенилгидразина [3] с указанной целью не применим из-за крайне низкой чувствительности (0,2 г/мл). Известно, что альдегиды способны конденсироваться с различными соединениями с образованием либо окрашенных продуктов [4—6], либо бесцветных, переходящих в окрашенные при дальнейшем окислении [7, 8].

В настоящей работе для определения паров глиоксаля в воздухе производственных помещений впервые используется его цветная реакция с фенилгидразином.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исходный раствор глиоксаля готовили следующим образом: в мерную колбу емкостью 25 мл отбирали 10 мл воды, взвешивали, далее прибавляли 1—2 капли 40% раствора глиоксаля, снова взвешивали и доводили объем раствора до метки водой. Рабочий раствор, содержащий 0,05 мг/мл глиоксаля, получали разбавлением исходного раствора водой. Использовали также 0,2% раствор фенилгидразина солянокислого в этиловом спирте, серную кислоту («х.ч.»,  $d=1,84$  г/см<sup>3</sup>), этиловый спирт—«ректификат».

Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли спектрофотометром марки «SPECORD» или на ФЭК М-56.

Для поглощения паров глиоксаля использовали два последовательно соединенных поглотителя Полежаева, содержащих дистиллированную воду.

Качественными опытами было установлено, что при добавлении к раствору глиоксаля фенолгидразина солянокислого в кислой среде появляется интенсивная желто-зеленая окраска. Спектры поглощения продукта реакции приведены на рис. 1. Варьирование количества компонентов не влияет на вид спектра: максимальное светопоглощение наблюдается при  $\lambda = 380$  нм. Это говорит о том, что при различном соотношении компонентов образуется один и тот же окрашенный продукт. Экспериментально были установлены оптимальные условия проведения реакции: к раствору глиоксаля добавляют 0,2 мл 0,2% раствора фенолгидразина солянокислого, взбалтывают полученный раствор и оставляют на 10 мин при комнатной температуре. Далее добавляют 1 мл конц. серной кислоты, осторожно перемешивают раствор, через 20 мин добавляют 3 мл этилового спирта, перемешивают и фотометрируют полученный окрашенный раствор при  $\lambda = 380$  нм и  $l = 10$  мм. Окраска полученных растворов устойчива в течение одних суток, подчиняется основному закону фотометрии при содержании глиоксаля 5—50 мкг/5 мл (рис. 2). Результаты определения глиоксаля подвергнуты математической обработке. Данные приведены в таблице и свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости результатов анализа. Ацетальдегид (до 800 мкг) не мешает определению.

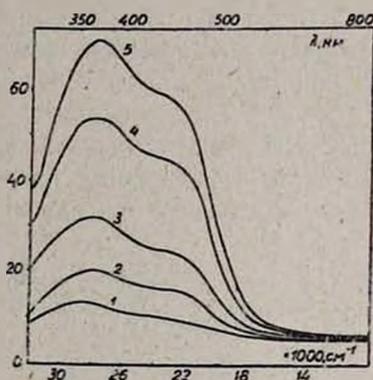


Рис. 1. Спектры поглощения продукта конденсации глиоксаля с солянокислым фенолгидразином,  $l = 10$  мм. Концентрация глиоксаля мкг: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 40, 5 — 50.

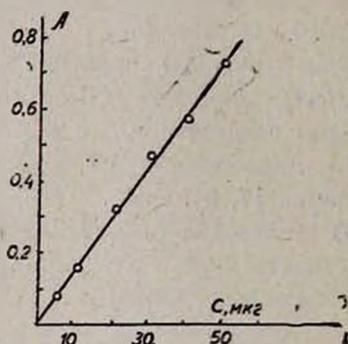


Рис. 2. Градуированный график для определения глиоксаля.  $l = 10$  мм,  $C = 0,2\%$  раствор в этиловом спирте, где  $R$  — солянокислый фенолгидразин с серной кислотой,  $d = 1,84$  г/см<sup>3</sup>, т. ч. \* — при  $\lambda = 380$  нм.

На основании полученных результатов разработан фотометрический метод определения паров глиоксаля в воздухе.

**Выполнение определения.** Пропускают 5 л производственного воздуха со скоростью 0,5 л/мин через два последовательно соединенных поглотителя Полежаева, содержащих по 3 мл дистиллированной воды. Из каждого поглотителя отбирают по 1 мл раствора в отдельные чистые пробирки, далее получают окрашенный продукт реакции глиоксаля с фенолгидразином солянокислым в соответствии с описанной выше

методикой. Содержание глиоксаля определяют с помощью градуированного графика.

Таблица

Воспроизводимость результатов определения глиоксаля  
( $P=0,95$ ;  $n=5$ ;  $t_p = 2,78$ )

Глиоксаль, С, мкг	$\bar{A}$	$S^2 \cdot 10^3$	$\bar{A} \pm t$	$S_{\bar{A}} \cdot 10^3$	$\epsilon, \%$
5	0,090	1,025	0,090 $\pm$ 0,013	0,458	14,5
10	0,140	2,225	0,140 $\pm$ 0,076	0,992	18,3
20	0,320	1,250	0,320 $\pm$ 0,015	0,558	4,0
30	0,460	1,871	0,460 $\pm$ 0,023	0,835	5,0
40	0,570	2,074	0,570 $\pm$ 0,026	0,926	4,5
50	0,740	3,041	0,740 $\pm$ 0,038	1,358	5,1

Данные показывают удовлетворительную воспроизводимость результатов анализа. Относительная ошибка определения не превышает 18,3%.

### ԳԼԻՔՍԱԼԻ ՖԻՆՏՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱՐՏԱԴՐԱՏԵՂԵՐԻ ՕՂՈՒՄ

Ե. Վ. ԵՐԵՄՅԱՆ

Մեթոդի էությունը կայանում է նրանում, որ գլիոքսալի գոլորշու կլանումը աղաթթվային ֆենիլհիդրազինի 0,2% շրջին լուծույթով բերում է դեղնահանաչավուն գույնի կայուն կոմպլեքսային միացության առաջացման, որը կարող է քանակապես որոշվել ֆոտոմետրիական եղանակով: Հաստատված է, որ գլիոքսալի 5—50 մկգ/մլ կոնցենտրացիայի դեպքում պահպանվում է Համբերտ-Բերի օրենքը: Որոշման զգայնությունը 5-մկգ է 5 մլ-ում: Ացետալդեհիդի առկայությունը (մինչև 800 մկգ) գլիոքսալի որոշմանը չի խանգարում:

### PHOTOMETRICAL DETERMINATION OF GLYOXALE IN THE AIR OF THE WORKING ZONES

Ye. V. YEREMIAN

The photometrical method of glyoxale's vapours determination in air, based on the reaction with hydrochloride of phenylhydrazine resulting in the yellow-green complex formation with  $\lambda = 380 \text{ nm}$ , has been elaborated. It has been established that the concentration of glyoxale submits to the law of Lambert-Beer in the range of 5—50  $\text{mcg/ml}$  ( $v = 5 \text{ ml}$ ). The sensitivity of determination, calculated by 3S-criterion-0,2  $\text{mcg/ml}$  ( $V = 5 \text{ ml}$ ). Acetaldehyde presence doesn't hinder the determination.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Paity — Industrial Hygiene and Toxicology, 1965, vol. 2, p. 1981.
2. Kasuki — Bull. Pharmacol. Res. Inst., 1963, № 44, p. 8.
3. Timell T., Ylaudemans C., Currie A. — Anal. Chem., 1956, vol. 28, p. 1916

4. *Yuki K., Rharm Y.* — Soc. Japan, 1951, vol. 81, p. 297; РЖХим. 1962, 2D187.
5. *Файель Ф.* — Капельный анализ органических веществ/пер. под ред. В. И. Кузнецова — Госхимиздат, 1962, с. 174, 289, 352, 366, 589, 715.
6. *Wasicky R., Frehden O.* — *Microchim. Acta*, 1937, vol. 1, p. 55.
7. *Eagrlwe E. L.* — *Anal. Chem.*, 1932, vol. 89, p. 123; 1937, vol. 22, p. 110.
8. *Felgel, Moskoulet R.* — *Analyst*. 1955, vol. 80, p. 803.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 632—636 (1987 г.)*

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.294.314.07(088.8)

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И КЕТОКИСЛОТ

#### XVIII СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АЦЕТИЛ-4-ПРОПАРГИЛОКСИМЕТИЛ-4-БУТАНОЛИДА

В. С. АРУТЮНЯН, О Ми Нам, Т. В. КОЧИКЯН,  
М. П. ШАТАФЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 III 1987

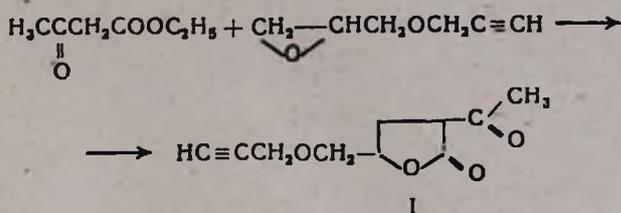
Предложен усовершенствованный способ получения 2-ацетил-4-пропаргиллоксиметил-4-бутанолида. Сольволитическим алкилированием указанного лактона получены 2-алкил-4-пропаргиллоксиметил-4-бутанолиды, гидратация которых приводит к новому типу кетолактонов.

Табл. 1, библиографические ссылки 7.

Ранее нами был описан удобный способ получения 2-ацетил-4-алкоксиметил-4-бутанолидов конденсацией ацетоуксусного эфира с алкил (аллил)глицидиловыми эфирами [1]. Полученные лактоны применялись для создания различных новых многофункциональных производных 4-бутанолидов, представляющих определенный биологический интерес [2—4]. В продолжение этих исследований в настоящем сообщении приводятся результаты синтеза и некоторых превращений 2-ацетил-4-пропаргиллоксиметил-4-бутанолида (I), проведенных с целью получения дополнительной информации о влиянии характера заместителя на биоактивность в изучаемых нами системах.

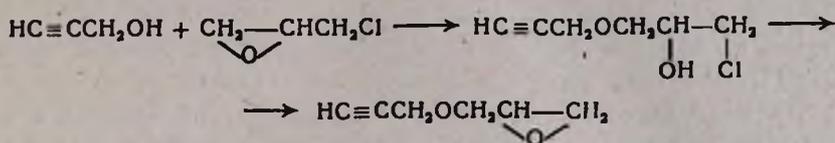
2-Ацетил-4-пропаргиллоксиметил-4-бутанолид [5], как и некоторые его 2-ацилпроизводные, применяются в качестве транквилизаторов, анальгетиков и гипертензивных препаратов. Известен способ его получения конденсацией пропаргилглицидилового эфира (ПГЭ) с ацетоуксусным эфиром в присутствии этилата натрия в молярном соотношении 1:1,8:1,8 с выходом 20—65%. Недостатками данного способа являются низкий выход конечного продукта и большой избыток применяемых ацетоуксусного эфира и этилата натрия. Более того, последний компонент теряется во время обработки реакционной смеси. С целью устранения этих недостатков и повышения выхода лактона I нами опробованы различные варианты вышеуказанной конденсации. Наилучшие ре-

зультаты получились при проведении конденсации описанным нами ранее способом [1] с применением эквимольного соотношения реагентов.



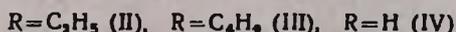
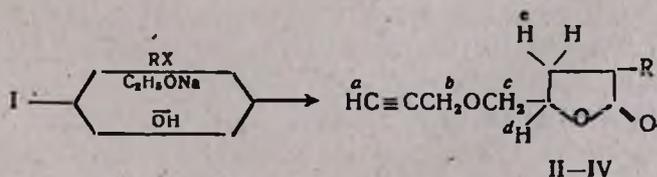
Ввиду того, что в работе [5] отсутствуют физико-химические константы I, в экспериментальной части приводятся его характеристики.

Исходный пропаргилглицидиловый эфир получен конденсацией пропаргилового спирта с эпихлоргидрином (ЭПХГ) известным способом [6].



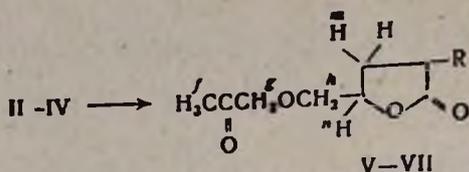
Недостатком этого способа являются двухстадийность и то, что дегидрохлорирование проводится порошкообразным едким кали в эфирном растворе. Это создает дополнительные трудности, связанные с его приготовлением, поскольку едкие щелочи в основном выпускаются в гранулированном или чешуйчатом виде. Попытка применения едких щелочей в указанном виде не дала положительных результатов. Авторами [6] предложен также одностадийный способ получения ПГЭ, однако этот способ также непригоден из-за низкого выхода (55%), применения избытка ЭПХГ и едкого кали. Нами предложен одностадийный способ получения ПГЭ, который заключается в том, что после проведения конденсации ЭПХГ с пропаргиловым спиртом и отгонки избытка последнего сырой хлоргидрин дегидрохлорируют 40% водным раствором щелочи в течение 3 ч при комнатной температуре. Выход ПГЭ 80%.

Показано, что в результате сольволитического алкилирования лактона I получается 2-алкил-4-пропаргиллоксиметил-4-бутанолиды II, III. 4-Пропаргиллоксиметил-4-бутанолид (IV, R=H) получен щелочным расщеплением лактона I.



Полученные соединения II-IV являются хорошей сырьевой базой для синтеза различных новых соединений, представляющих биологический интерес. В настоящей работе приводится переход к новым типам кето-

лактонов — 2-алкил-4-ацетонилоксиметил-4-бутанолидам V—VII—гидратацией II—IV в условиях реакции Кучерова.



R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (V). C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VI). H (VII)

Лактоны V—VII охарактеризованы в виде семикарбазонов. Строение всех синтезированных соединений доказано методами ИК и ПМР спектроскопии, чистота—методом ТСХ.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в тонком слое, ПМР спектры— на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R 20B» с рабочей частотой 60 МГц. Хим. сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта ТМС. Индивидуальность синтезированных соединений проверена методом ТСХ на пластинке «Silufol UV-254», в системе спирт: бензол: гексан—4:3:10. проявление—парами йода.

*Пропаргилглицидиловый эфир.* После проведения конденсации 56 г (1 моль) пропаргилового спирта с 18,4 г (0,2 моля) эпихлоргидрина в присутствии 0,5 мл эфирата трехфтористого бора по [6] реакционную смесь нейтрализуют 1 мл триэтиламина и в слабом вакууме отгоняют избыток пропаргилового спирта. К остатку при охлаждении водой добавляют 12 г (0,3 моля) едкого натра в виде 40% водного раствора. Смесь перемешивают 3 ч при комнатной температуре, разбавляют водой и несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают подкисленной водой, затем водой и сушат над б/в сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют при 69—70°/13 мм. Выход 17,3 г (80%),  $n_D^{20}$  1,4480 [6].

*2-Ацетил-4-пропаргилоксиметил-4-бутанолид (I).* К этилату натрия, полученному из 23 г (1 моль) натрия в 400 мл абс. этилового спирта при 20—25°, добавляют 130 г (1 моль) свежеперегнанного ацетоуксусного эфира. Через 10 мин в тех же условиях приливают 112 г (1 моль) пропаргилглицидилового эфира. Смесь перемешивают при комнатной температуре 5 ч, затем 7 ч при 40—45° и отгоняют спирт. Дальнейший ход опыта аналогичен [2]. Выход 147 г (75%), т. кип. 129—130°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4820,  $d_4^{20}$  1,1727,  $R_f$  0,47. Найдено %: С 60,98; Н 6,16. С<sub>10</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>4</sub>. Вычислено %: С 61,22; Н 6,12. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1770 (С=О лактон), 1130, 1190 (СОС), 2100 (С≡С), 3290 (≡СН), 1710 (С=О кетон).

*2-Замещенные-4-пропаргилоксиметил-4-бутанолиды II, III.* Получены по прописи [7] алкилированием 9,8 г (0,05 моля) I и 0,055 моля алкилгалогенида в присутствии этилата натрия [1,4 г (0,06 моля) натрия в 50 мл абс. этилового спирта] (табл.).

4-Пропаргиллоксиметил-4-бутанолид (IV). Получен по прописи [3] щелочным расщеплением 9,8 г (0,05 моля) 1, 50% водным раствором едкого кали [5 г (0,125 моля)]. ИК спектр II—IV,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1770 (C=O лактон.), 1120, 1180 (COC), 2130 (C≡C), 3280 (≡CH). Спектр ПМР II—IV,  $\delta$ , м.  $\delta$ .: 2,2—2,8 м (2H, CH<sub>2</sub>, e), 3,0 с (1H, CH, a), 3,75 д (2H, CH<sub>2</sub>, c), 4,3 д (2H, CH<sub>2</sub>, b), 4,75 м (1H, CH, d).

Таблица

2,4-Дизамещенные-4-бутанолиды II—VII

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %		$R_f$	Т. пл. семикарбазона, °С
					С	Н	С	Н		
II	78	113—115/2	1,0652	1,4713	65,78	7,15	65,93	7,69	0,51	—
III	67	128—129/1	1,0420	1,4690	68,45	8,60	63,57	8,57	0,48	—
IV	70	104—105/2	1,1370	1,4738	62,23	6,55	62,34	6,49	0,52	—
V	77	129—130/1	1,1114	1,4605	60,14	8,00	60,00	8,00	0,44	99—101
VI	76	146—148/2	1,0656	1,4598	63,00	8,81	63,16	8,77	0,58	97—98
VII	63	127/1	1,1784	1,4843	55,72	7,00	55,81	6,98	0,40	127—129

2-Замещенные-4-ацетониллоксиметил-4-бутанолиды V—VII. К раствору 5,2 г сульфата ртути в 210 мл 7% водного раствора серной кислоты при 35—40° прикапывают 0,5 моля соответствующего 2-замещенного-4-пропаргиллоксиметил-4-бутанолида. После 60-минутного перемешивания смесь выдерживают 5—6 ч при 55—60°. Охлаждают, экстрагируют эфиром, экстракты промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. (табл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1770 (C=O лактон.), 1730 (C=O кетон.), 1140, 1180 (COC). ПМР спектр,  $\delta$ , м.  $\delta$ .: 2,0 с (3H, CH<sub>3</sub>, f), 2,1—2,6 м (2H, CH<sub>2</sub>, m), 3,7 д (2H, CH<sub>2</sub>, h), 4,1 с (2H, CH<sub>2</sub>, g), 4,4—4,7 м (1H, CH, n).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿԵՏՈՂԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈԹՔՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XVIII. 2-ԱՅԵՏԻԼ-4-ՊՐՈՊԱՐԳԻԼՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-4-ԲՈՒՏԱՆՈՂԻԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Օ ՄԻ ՆԱՄ, Տ. Վ. ՂՈԶԻՎՅԱՆ, Մ. Գ. ՇԱՅԱՅՅԱՆ Լ Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ.

Առաջադիված է 2-ացետիլ-4-պրոպարգիլօքսիմեթիլ-4-բուտանոլիդի ստացման կատարելագործված եղանակ: Նշված լակտոնի սոլվոլիտիկական ալկիլացմամբ ստացված են 2-ալկիլ-4-պրոպարգիլօքսիմեթիլ-4-բուտանոլիդներ, որոնց հիդրատացումը բերում է նոր տիպի կետոլակտոնների:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF KETOLACTONES  
AND KETOACIDS.

XVIII. SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF  
2-ACETYL-4-PROPARGYLOXYMETHYL-4-BUTANOLIDE

V. S. HAROUTYUNIAN, O MI NAM, T. V. GHOSHIKIAN, M. P. SHATAFFIAN )  
and A. A. AVETISSIAN

The improved method for 2-acetyl-4-propargyloxymethyl-4-butanolide synthesis has been suggested. By solvolytic alkylation of the latter 2-alkyl-4-propargyloxymethyl-4-butanolides have been obtained, hydration of which results in the formation of the new type of ketolactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 10, с. 668.
2. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Габриелян С. М., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 387.
3. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Ковалев Г. В., Бугаева Л. И. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 523.
4. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Ковалев Г. В., Бугаева Л. И., Антадзе М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 668.
5. Пат. 1945882 (1969) ФРГ/ Fauran C., Dauzon C., Raynaud G., Gouret C., Gouret C. — С. А., 1970, vol. 72, 1108191.
6. Акопян Л. А., Геворкян С. Б., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 8, с. 716.
7. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Аветисян А. А. — Химия и технология фурановых соединений, Краснодар, 1984, с. 23.

Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 636—641 (1987 г.)

УДК 547.35

ПОЛУЧЕНИЕ 4-АЛКОКСИ-2-МЕТИЛ-1-БУТЕНИЛМАГНИЙ-  
БРОМИДОВ И НЕКОТОРЫЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ  
ВОПРОСЫ ИХ РЕАКЦИЙ

А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН и О. В. АВАКЯН  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VII 1986

Бромированием эфиром металлкарбинола и последующим дегидробромированием образующихся дибромпроизводных получены 4-алкокси-1-бром-2-метил-1-бутены. Последние с магнием в ТГФ дают реагенты Гриньяра, которые позволяют вводить изопреноидный фрагмент в различные системы. Показано, что 4-алкокси-2-метил-1-бутенилмагниевые бромиды реагируют с карбонильными соединениями, хлорэфирами и бромистым аллилом, приводя к соответствующим спиртоэфирам, диэфирам и диеновым эфирам.

Установлено, что взаимодействие протекает в основном с сохранением конфигурации исходного карбонильного соединения.

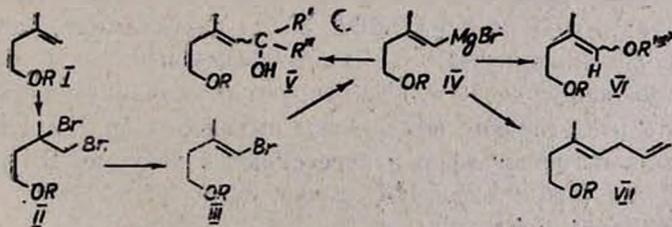
Табл. 2, библиография 5.

Винилмагнийгалогениды широко применяются для введения двойной связи в различные молекулы. Особенно большие синтетические возможности таят в себе функционализированные винилмагнийгалогениды, которые позволяют наряду с двойной связью вводить в молекулу готовую функцию. Однако число таких реагентов крайне ограничено. Видимо, причиной тому высокая реакционность полученных карбанионов ко многим функциональным группам (см., например [1]).

В этом аспекте интересные данные получены нами в ходе исследований в области химии метилаллилкарбинола [2, 3]. Выяснилось, что эфирная функция в гомоаллильном положении не является помехой для получения винилмагнийгалогенидов из 4-алкокси-1-бром-2-метил-1-бутенов III. Последние получают из 4-алкокси-2-метил-1-бутенов I [2] бромированием и последующим дегидробромированием образующихся 4-алкокси-1,2-дибром-2-метилбутанов II едкой щелочью с высокими выходами в виде *цис-транс*-изомеров (ГЖХ). Соединения III при взаимодействии с магнием в ТГФ при 60° дают устойчивые магнийорганические реактивы, которые реагируют с электрофилами, приводя к продуктам замещения по связи С—Mg. Замещение идет в основном с сохранением конфигурации исходных карбанионов, полученных из соответствующих *цис*- и *транс*-бромидов III. Это находится в хорошем согласии с высокой конфигурационной устойчивостью винильных карбанионов, генерированных с участием других металлов [4].

Так, 2-метил-4-метокси-1-бутенилмагнийбромид IV, имеющий стереоизомерный состав 3,5 : 6,5 (ГЖХ), при реакции с бромом приводит к исходному монобромиду III а в том же (3,5 : 6,5) соотношении изомеров. Картина не меняется при алкилировании этих реагентов другими электрофилами: независимо от типа электрофила стереоизомерный состав полученных алкилатов остается тем же, что и у исходного бромида (ГЖХ, ПМР, табл. 2). Отнесение Z, E-изомеров сделано по аналогии с данными по дезэкранирующему эффекту, обусловленному *p*-электронами соседних групп [5].

Реакция полученных реактивов Гриньяра с кетонами дает непредельные эфироспирты Va-в, с хлорэфирами—диэфиры VIa-в, а с бромистым аллилом—диеновый эфир VII (табл. 1,2).



I, II, III, R: а. CH<sub>3</sub>; б. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; в. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 V, R, R', R'': а. CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>; б. CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; в. CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 VI R, R'': а. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; б. CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; в. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CH<sub>3</sub>; VII, R = CH<sub>3</sub>

Другая характерная особенность полученного реагента IV состоит в том, что с его помощью удастся вводить в различные молекулы функционализированные изопреноидные фрагменты.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на приборе «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц) в  $\text{CCl}_4$  (внутренний стандарт ГМДС). ИК спектры снимали на приборе UR-20 в тонком слое. ГЖХ осуществляли на приборе ЛХМ-8МД с ката-рометром на колонке 200 и 300 см с 10% ПЭГ-20М на инертоне АУ-НМДС и 5% SE-30 на хроматоне А-АУ-НМДС, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин, температура 90—200°.

**Бромирование 4-алкокси-2-метил-1-бутенов Ia-в.** В колбу, охлаждаемую ледяной водой, помещают 0,1 моля 4-алкокси-2-метил-1-бутена в 40 мл  $\text{CCl}_4$  и прикапывают 16 г (0,1 моля) брома. Затем  $\text{CCl}_4$  упаривают под вакуумом, перегоняют и выделяют соединения II а-в (табл. 1, 2). ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1050—1150 (СО).

Таблица 1

Некоторые физико-химические характеристики соединений II, V, VIa-в и VII

Соединение	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %			Молекулярная формула	Вычислено, %			Выход, %
				С	Н	Br		С	Н	Br	
IIa	100/13	1,5085	1,6652	27,29	4,77	61,30	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$	27,69	4,61	61,54	76
IIб	67—68/3,5	1,5040	1,5509	30,70	5,37	58,02	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}$	30,66	5,11	58,39	66
IIв	89—90/2	1,4945	1,4508	35,91	6,33	52,62	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}$	35,76	5,96	52,98	80
IIIa	61—63/13	1,4745	1,2974	40,36	6,58	44,35	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrO}$	40,22	6,14	44,69	92
IIIб	70—73/13	1,4690	1,2439	43,80	7,04	41,03	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrO}$	43,52	6,74	41,45	74
IIIв	94—95/11,5	1,4676	1,1760	49,22	7,78	36,00	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BrO}$	48,87	7,69	36,19	83
Va	57—63/3	1,4520	—	68,00	11,22	—	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	68,35	11,35	—	40
Vб	65—70/3	1,4540	—	69,66	11,32	—	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	69,77	11,63	—	64
Vв	78—84/2	1,4560	—	71,95	12,30	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	72,00	12,00	—	47
VIa	110—115/3	1,4385	—	73,45	12,58	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	73,68	12,28	—	42
VIб	106—110/13	1,4360	—	70,67	12,00	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	70,97	11,83	—	38
VIв	105—110/13	1,4473	—	70,60	12,10	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	70,97	11,83	—	89
VII	57—61/12	1,4440	—	77,04	11,35	—	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	77,14	11,43	—	60

**4-Алкокси-1-бром-2-метил-1-бутены IIIa-в.** В колбу помещают 16,8 г (0,3 моля) едкого кали, 0,5 г ТЭБА, 35 мл диэтиламина, нагревают до 45° и медленно прикапывают 0,1 моля 4-алкокси-1,2-дибром-2-метилбутана. Перемешивают 8—10 ч, декантируют реакционную массу, остаток промывают 2 раза эфиром, объединяют вытяжки с органическим слоем, сушат  $\text{MgSO}_4$ , отгоняют эфир и перегоняют в вакууме. Получают соединения III а-в (табл. 1,2). ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1050—1140 (СО), 1638 (C=C), 3070 (=CHBr).

**Получение соединений Va-в, VIa-в и VII.** В колбу помещают 4,8 г (0,2 моля) магниевой стружки, кристаллик йода и нагревают, затем приливают 15 мл абс. ТГФ и 0,5 мл бромистого этила, прибавляют еще 60 мл ТГФ и медленно прибавляют по каплям 0,1 моля 4-алкокси-1-бром-2-метил-1-бутена в 50 мл ТГФ. Температура реакционной смеси поддерживается 60°, наблюдается ее умеренное кипение. После завер-

## Данные спектров ПМР соединений II, V, VIa-в и VII

Соединение	Спектр ПМР, $\tau$ , м. д.
IIa	1,96 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 2,22 (2H, т, $J=6,9$ Гц, CH <sub>2</sub> ), 3,32 (3H, с, CCH <sub>3</sub> ), 3,44 (2H, уш. т, $J=7$ Гц, CH <sub>2</sub> O), 3,97 и 4,00 (2H, с, CH <sub>2</sub> Br)
IIб	1,23 (3H, т, $J=7,7$ Гц, CH <sub>3</sub> -Et), 1,98 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 2,23 (2H, т, $J=6,9$ Гц, CH <sub>2</sub> ), 3,38-3,86 [4H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O], 3,98 и 4,01 (2H, с, CH <sub>2</sub> Br)
IIв	1,11 (3H, т, $J=6,5$ Гц, CH <sub>3</sub> из Bu), 1,21-1,52 [4H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Bu], 1,98 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 2,23 (2H, т, $J=6,9$ Гц, CH <sub>2</sub> ), 3,36-3,82 [4H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O], 3,98 (2H, с, CH <sub>2</sub> Br)
IIIa	1,82 (3H, дд, $J=1$ Гц, CH <sub>3</sub> ), 2,37 (2H, уш. т, $J=7,3$ Гц, с, CH <sub>2</sub> ), 3,33 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 3,45 (2H, уш. т, $J=7,3$ Гц, CH <sub>2</sub> O), 5,99 (1H, м, =CH)
IIIб	1,13 (3H, т, $J=6,4$ Гц, CH <sub>3</sub> -Et), 1,80 (3H, дд, $J=1$ Гц, CH <sub>3</sub> ), 2,47 (2H, т, $J=6,4$ Гц, CH <sub>2</sub> ), 3,26-3,62 [4H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O], 5,97 (1H, м, =CH)
IIIв*	1,11 (3H, т, $J=6,5$ Гц, CH <sub>3</sub> -Bu), 1,21-1,52 [4H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Bu], 1,78 (3H, дд, $J=1$ Гц, CH <sub>3</sub> ), 2,48 (2H, т, $J=6,5$ Гц, CH <sub>2</sub> ), 3,26-3,60 [4H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O], 5,97 (1H, м, =CH)
Va	1,20 и 1,27 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 1,65 и 1,78 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=42:58, CH <sub>3</sub> C=), 2,11 и 2,52 (2H, уш. т, $J=7,3$ Гц, CH <sub>2</sub> ), 2,90 (1H, ш, OH), 3,21 и 3,27 (3H, с, CH <sub>3</sub> O), 3,33-3,49 (2H, м, CH <sub>2</sub> O), 5,28 (1H, м, =CH).
Vб	0,83-1,01 (3H, м, CH <sub>3</sub> -Et), 1,18 и 1,28 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 1,30-1,59 (2H, м, CH <sub>2</sub> -Et), 1,76 и 1,89 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=40:60, CH <sub>3</sub> C=), 2,31 и 2,64 (2H, уш. т, $J=7,1$ Гц, CH <sub>2</sub> C=), 3,33 и 3,42 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 3,42-3,58 (2H, м, CH <sub>2</sub> O), 5,32 (1H, м, =CH)
Vв	0,95 [6H, д, $J=6,7$ Гц (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1,20 и 1,28 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 1,35-1,70 [1H, м, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1,45 (2H, д, $J=6,5$ Гц, CH <sub>2</sub> -i-Bu), 1,70 и 1,82 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=42:58, CH <sub>3</sub> C=), 2,30 (1H, ш, OH), 2,53 (2H, уш. т, $J=6,4$ Гц, CH <sub>2</sub> C=), 3,27 и 3,35 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 3,42-3,56 (2H, м, CH <sub>2</sub> O), 5,32 (1H, м, =CH)
VIa	0,81-1,06 [6H, м (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Bu], 1,21-1,52 [8H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Bu], 1,63 и 1,73 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=50:50, CH <sub>3</sub> C=), 2,08-2,36 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,21-3,57 [6H, м, (CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ], 3,80-4,28 (2H, м, =CCH <sub>2</sub> O), 5,40-5,71 (1H, м, =CH)
VIб	0,81-1,06 (3H, м, CH <sub>3</sub> -Bu), 1,20-1,51 [4H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Bu], 1,65 и 1,75 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=40:60, CH <sub>3</sub> C=), 2,03-2,42 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,25 (3H, с, CH <sub>3</sub> O), 3,28-3,48 [4H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O], 3,85 (2H, уш. д, $J=6,6$ Гц, OCH <sub>2</sub> CH=), 5,13-5,47 (1H, м, =CH)
VIв	0,85-1,02 (3H, м, CH <sub>3</sub> -Bu), 1,21-1,52 [4H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Bu], 1,69 и 1,75 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=45:55, CH <sub>3</sub> C=), 2,13-2,46 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,23 (3H, с, CH <sub>3</sub> O), 3,28-3,47 [4H, м, (CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ], 3,83 (2H, уш. д, $J=7,7$ Гц, =CCH <sub>2</sub> O), 5,17-5,51 (1H, м, =CH)
VII	1,61 и 1,71 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=38:62, CH <sub>3</sub> ), 2,27 (2H, уш. т, $J=7,3$ Гц, CH <sub>2</sub> C=), 2,75 (2H, уш. т, $J=7,3$ Гц, =CCH <sub>2</sub> CH=), 3,28 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 3,32-3,51 (2H, м, CH <sub>2</sub> O), 4,83-5,20 (2H, м, =CH <sub>2</sub> ), 5,21-6,01 [2H, м, (=CH) <sub>2</sub> ]

\* Соотношение изомеров Z:E=45:55 (ГЖХ)

шения реакции реакцию смесь нагревают еще 1 ч, охлаждают до 0° и прибавляют по каплям 0,1 моля карбонильного соединения, хлорэфира или бромистого аллила. Оставляют на ночь, затем охлаждают до 0° и прибавляют раствор 5 г хлористого аммония в 14 мл воды. Оставляют на 3 ч, декантируют органический слой, промывают остаток 2 раза эфиром, объединяют с органическим слоем и сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Отгоняют растворители, перегоняют в вакууме и получают соответственно соединения V а-в, VI а-в и VII (табл. 1,2). ИК спектры, см<sup>-1</sup>: соединений Va-в—1050, 1080—1130 (CO), 1680 (C=C), 3075 (=CH). 3400—3500 (OH); соединений VIa-в—1080, 1130 (CO) 1652 (C=C), 3080 (=CH), соединения VII—1080—1130 (CO), 1630, 1652 (C=C), 3070 (=CH<sub>2</sub>).

*Взаимодействие 2-метил-4-метилокси-1-бутенилмагнийбромидов с бромом.* Аналогично предыдущему опыту получают реактив Гриньяра из 5,37 г (0,03 моля) 1-бром-2-метил-4-метилокси-1-бутена и 0,8 г магния. Затем упаривают ТГФ, приливают 30 мл хлористого метилена и при 0° прибавляют по каплям 1,6 мл брома в 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Затем приливают 50 мл эфира и декантируют, упаривают растворители и перегоняют. Получают 2,5 г (46%) 1-бром-2-метил-4-метокси-1-бутена, идентичного по ГЖХ и ПМР с исходным образцом. Соотношение Z, E-изомеров 35 : 65.

#### 4-ԱԼԿՕՔՍԻ-2-ՄԵԹԻԼ-1-ԲՈՒՏԵՆԻԼՄԱԳՆԵՋԻՈՒՄԲՐՈՄԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՍՏԵՐԵՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՐՑԵՐԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Փ. Ի. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Հ. Վ. ԱՎԱԳՅԱՆ

4-Ալկոքսի-1-բրոմ-2-մեթիլ-1-բուտենները ստացվել են մեթալիկարբինոլի էթերների բրոմացմամբ և ստացված դիբրոմիդների դեհիդրոբրոմացմամբ: Վերջիններս տետրահիդրոֆուրանի միջավայրում մագնեզիումի հետ առաջացնում են Գրինյարի ռեակտիվներ, որոնք թույլ են տալիս իզոպրենոկային ֆրագմենտ մտցնել տարբեր համակարգերի մեջ: Ցույց է տրված, որ 4-ալկոքսի-2-մեթիլ-1-բուտենիլմագնեզիումբրոմիդները փոխազդում են կարբոնիլային միացությունների, քլորեթերների և ալիլբրոմիդի հետ, առաջացնելով համապատասխան սպիրտոէթերներ, դիէթերներ և դիենային էթերներ:

Ցույց է տրված, որ փոխազդեցությունները հիմնականում ընթանում են հլային կարբանիոնների փոխդասավորության պահպանմամբ:

#### 4-ALKOXY-2-METHYL-1-BUTENYLMAGNESIUM BROMIDES PREPARATION AND SOME REGIO- AND STEREO-CHEMICAL ASPECTS OF THEIR BEHAVIOUR

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

4-Alkoxy-4-bromo-2-methyl-1-butenes have been prepared by bromination of methallylcarbinol ethers followed by dehydrobromination of dibromoderivatives. The action of magnesium on 4-alkoxy-1-bromo-2-methyl-1-butenes in THF solution leads to Grignard reagents the appropriate compounds for introduction of isoprenoid fragments into various systems. It has been found that interaction of the title compounds with

carbonyl compounds, chloroethers of allyl bromide results in the formation of corresponding etheroalcohols, diethers as well as dienic ethers. It has been established that the reaction as a rule doesn't change the configuration of the initial carbanions.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Успехи органической химии. М., Мир, 1964, т. 2.
2. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В., Паносян Г. А.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 12, с. 996.
3. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В.—Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 490.
4. Крам Д.—Основы химии карбанионов. М., Мир, 1967.
5. Гюнтер Х.—Введение в курс спектроскопии ЯМР. М., Мир., 1984, с. 86.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 641—646 (1987 г.)*

УДК 541.128+547.562

### АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

#### XXXII. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА БРОМИСТЫМ АЛЛИЛОМ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 IV 1986

Установлено, что при алкилировании фенола бромистым аллилом в водно-щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей образуется смесь О-моно-, С-моно- и О,С-диалкилированных продуктов. При переходе к каталитической системе, не содержащей воды, образуется исключительно О-алкилированный продукт с высоким выходом.

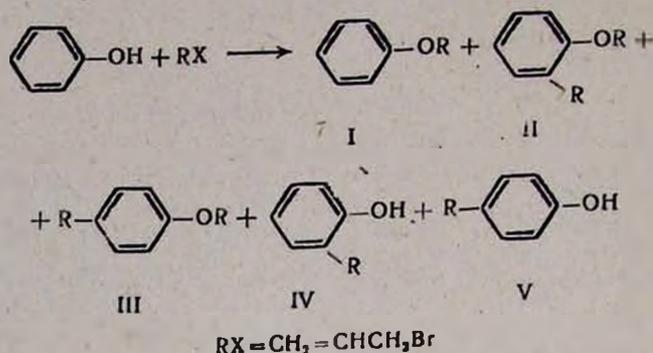
Табл. 1, библиографические ссылки 10.

Синтез простых ароматических эфиров представляет интерес вследствие распространенности их в природе и большого практического значения. Имеется ряд работ по алкилированию фенола и его производных в условиях межфазного катализа [1—5].

Установлено, что при алкилировании фенола насыщенными алкилгалогенидами образуются лишь О-алкилированные продукты [1, 2]. С применением же аллилгалогенидов описано получение как продуктов О-алкилирования, так и О-п-С-диалкилирования [3—5]. Так, при алкилировании фенола 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде в присутствии хлористого диметилдиприламмония наряду с аллилфениловым эфиром был выделен и его п-аллильный аналог [3—5]. Взаимодействие же фенола с бромистым аллилом в присутствии порошка щелочи и бромистого бензилтрибутиламмония привело к исключительному образованию О-алкилированного продукта [1].

При алкилировании фенола бромистым аллилом в водно-щелочной среде нами выделен ряд продуктов моно- и диалкилирования: аллилфениловый, аллил (о-аллил) фениловый, аллил (п-аллил) фениловый эфи-

ры, а также *o*- и *p*-аллилфенолы. Образуется также незначительное количество симметричного эфира из аллилгалогенида.



Реакцию проводили в присутствии известного своей каталитической активностью катамина АБ [2] и хлористого бензилтриэтиламмония (ТЭБАХ) в 10 *n* водном растворе едкого натра (или с порошком едкого кали) при молярном соотношении фенол : алкилгалогенид : щелочь : катализатор 1 : 1 : 1,5 : 0,1. Выход аллилфенилового эфира во всех случаях превышает выходы остальных продуктов реакции. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Алкилирование фенола бромистым аллилом за 1 ч

№ опы- тов	Катализатор	Щелочь	Выход. %			
			I	II	III	IV + V
1	—	10 <i>n</i> NaOH	11,6	6,7	3,7	3,8
2	Катамин АБ	10 <i>n</i> NaOH	55,8	14,6	9,4	1,5
3	—*	пор. КОН	4,4	1,0	—	—
4	Катамин АБ*	пор. КОН	66,9	6,5	3,5	следы
5	ТЭБАХ*	пор. КОН	86,0	3,3	1,2	следы
6	ТЭБАХ*	обезв. пор. КОН	88,5	следы	следы	—
7	Безводный катамин АБ	обезв. пор. КОН	89,2	следы	следы	—

\* В толуоле.

Из таблицы видно, что в водной щелочи без катализатора образуются все пять продуктов с небольшими выходами (оп. 1). Прибавление к реакционной системе каталитических количеств катамина АБ приводит к резкому увеличению выхода *O*-алкилированного продукта (оп. 2), как и отмечалось ранее на примере алкилирования фенола 1,3-дихлор-2-бутеном [4]. При переходе от системы жидкость—жидкость к системе твердая фаза—жидкость уменьшается *S*-алкилирование и в основном имеет место *O*-алкилирование. Даже небольшие количества влаги (попадающие с каталитическим количеством 50% водного катамина АБ) в системе приводят к заметному *S*-алкилированию (оп. 4). Применение катализатора ТЭБАХ (оп. 5) или сухого катамина АБ, тем более с обез-

воженным порошком едкого кали (оп. 6, 7), приводит к почти количественному выходу аллилфенилового эфира.

Возможность образования диалкилированного продукта в результате алкилирования непосредственно в ядро первоначально образующегося аллилфенилового эфира или О-алкилирования продукта его перегруппировки исключается опытами, показывающими устойчивость аллилфенилового эфира как при добавлении бромистого аллила, так и в его отсутствие. Образование диалкилированного продукта можно объяснить непосредственным алкилированием в ядро амбидентного феноксид-аниона в результате реакции с переносом реакционного центра с последующим О-алкилированием. Аналогичные закономерности были установлены ранее относительно реакции фенола с 1,3-дихлор-2-бутеном [4]. Промежуточные продукты С-алкилирования присутствуют в продуктах реакции в незначительных количествах, вероятно, вследствие их большей реакционной способности по сравнению с фенолом. Для проверки этого предположения нами был посредством перегруппировки Кляйзена синтезирован *o*-аллилфенол из аллилфенилового эфира и методом конкурентных реакций определена относительная реакционная способность его и фенола по отношению к бромистому аллилу. При молярном соотношении фенол: *o*-аллилфенол: бромистый аллил: порошок КОН: ТЭБАХ 1 : 1 : 1 : 3 : 0,1 в толуоле за 1 ч получены I и II с выходами 25 и 59%, соответственно, т. е. *o*-аллилфенол действительно превосходит по реакционной способности фенол.

В двухфазной системе твердая фаза—жидкость алкилирован также *o*-аллилфенол; при молярном соотношении *o*-аллилфенол: бромистый аллил : порошок КОН : ТЭБАХ 1 : 1 : 1,5 : 0,1 в толуоле за 1 ч получен II с выходом 90%.

Из результатов алкилирования фенола в водно-щелочной среде следует, что в реакциях с насыщенными алкилгалогенидами имеет место исключительно О-алкилирование [2], а с аллилгалогенидами—как О-, так и С-алкилирование. Такое протекание реакции согласуется с концепцией ЖМКО Пирсона [6, 7], согласно которой, насыщенные алкильные катионы являются жесткими кислотами и, соответственно, координируются с жестким кислородным центром феноксид-аниона. Катион аллильного типа, будучи мягким по сравнению с насыщенным алкильным катионом, частично координируется и по мягкому центру амбидентного аниона (*o*- и *p*-положения ароматического кольца), что в конечном счете приводит к образованию С-алкилированных продуктов.

Известно, что протонные растворители сильнее сольватируют жесткий кислородный центр феноксид-аниона, что вызывает непропорциональное уменьшение нуклеофильности двух центров и увеличение доли продукта С-алкилирования [7, 8]. Образование преимущественно О-алкилированного продукта при алкилировании фенола свидетельствует о том, что, вероятно, реакция замещения идет в отсутствие протонного растворителя, в нашем случае—воды, т. е. в органической фазе. Анионы, переходя из водной фазы в органическую, увлекают за собой часть своей гидратной оболочки [9], но это «экранирование» несущественно в случае жестких кислот и частично направляет алкилирование в ядро в слу-

чае мягких кислот. В подтверждение этого проведение реакции без воды приводит к исключительному О-алкилированию также и мягкими кислотами.

### Экспериментальная часть

Газожидкостное хроматографирование проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (модель 3) с детектором по теплопроводности, колонки из нержавеющей стали размером 2 м×3 мм, наполнители—15% карбовакс 20М на хроматоне N-AW-HMDS (0,126—0,160 мм) и 5% Е-30 на хроматоне ДМЦС (0,400—0,630 мм), газ-носитель—гелий (скорость 30—80 мл/мин), температура колонок 80—220°. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР—на приборах «Perkin Elmer R-12В» и «Tesla BS-467» с рабочими частотами 60 МГц в растворе ССl<sub>4</sub>, химические сдвиги приведены в м. д. (шкала δ) относительно внутреннего стандарта ГМДС, а КССВ—в Гц. Колоночное хроматографирование проводили на силикагели марки L (ЧССР, 40/100 мкм), элюент—гексан-эфир 6 : 1. ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254» в системе гексан-эфир 4 : 1, проявление—парами йода.

*Алкилирование фенола бромистым аллилом в 10 н водном растворе едкого натра в присутствии катамина АБ (оп. 2).* Смесь 4,72 г (0,05 моля) фенола, 6,05 г (0,05 моля) бромистого аллила, 7,0 г 50% водного раствора катамина АБ (0,005 моля) и 7,5 мл (0,075 моля) 10 н водного раствора едкого натра интенсивно перемешивали 1 ч при 60° в колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Затем охлаждали до 10—15° и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили безводным сульфатом магния (или натрия). Перегонкой в вакууме получили четыре фракции.

I фракция: 2,88 г аллилфенилового эфира с т. кип. 75°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,5207 [8]. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 699, 760 (монозамещ. бензол), 930, 997 (СН=СН<sub>2</sub>), 1220—1260 (СО), 1500, 1600 (бенз. кольцо). Спектр ПМР: 4,38 д. т (2H, ОСН<sub>2</sub>, J=4,8 и 1,4 Гц), 5,18 и 5,29 м (2H, =СН<sub>2</sub>), 5,92 д. т (1H, СН, J=17,0 и 10,0 Гц), 6,6÷7,3 м (5H, С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

II фракция: 1,05 г смеси, перегнавшейся при 89—94°/15 мм. С помощью ГЖХ (сравнением с известными образцами) найдено, что фракция состоит из аллилфенилового (79%), аллил(о-аллил)фенилового (16%) и аллил(п-аллил)фенилового (5%) эфиров.

III фракция: 0,3 г смеси, перегнавшейся при 110—114°/15 мм. Сравнением с известными образцами (ГЖХ) найдено, что фракция состоит из аллилфенилового (10%), аллил(о-аллил)фенилового (62%) и аллил(п-аллил)фенилового (28%) эфиров, имеются и следы аллилфенолов.

IV фракция: 0,5 г смеси, перегнавшейся при 116—118°/15 мм. Найдено (ГЖХ), что фракция состоит из аллил(о-аллил)фенилового (43%), аллил(п-аллил)фенилового (42%) эфиров и о-, п-аллилфенолов (15%).

Суммированием содержания продуктов в каждой из фракций определены выходы: аллилфениловый эфир (56%), аллил(о-аллил)фениловый эфир (15%), аллил(п-аллил)фениловый эфир (9%) и о- и п-аллилфенолы (1%).

Продукты реакции выделены в индивидуальном виде колоночным хроматографированием сырой реакционной смеси после отгонки легкокипящих продуктов. Колонка с внутренним диаметром 1,5 см, заполненная 45 г силикагели (объем элюента 600 мл, скорость 1 мл/мин). Разделение контролировали ГЖХ и ТСХ. Из 1 г смеси получено в чистом виде: 510 мг аллилфенилового эфира;

125 мг аллил(*о*-аллил)фенилового эфира. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 760 (*о*-дизамещ. бензол), 920, 997 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1225—1250 (CO), 1585, 1600 (бенз. кольцо), 1636 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ПМР: 3,32 д. т (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=6,0$  и  $1,0$  Гц), 4,42 д. т (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J=4,5$  и  $1,4$  Гц), 4,7—5,5 м (4H,  $=\text{CH}_2$ ), 5,6—6,3 м (2H,  $=\text{CH}$ ), 6,6—7,3 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

85 мг аллил(*п*-аллил)фенилового эфира. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 850 (*п*-дизамещ. бензол), 920, 1020 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1248 (CO), 1500, 1600 (бенз. кольцо), 1640 ( $\text{C}=\text{C}$ ).

Колоночным хроматографированием 0,45 г смеси из IV фракции (условия те же) получено в чистом виде:

190 мг *о*-аллилфенола. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 760 (*о*-дизамещ. бензол), 924, 1005 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1500, 1600 (бенз. кольцо), 1640 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 3450—3560 (OH). Спектр ПМР: 3,28 д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=6,0$  Гц), 4,8—5,2 м (2H,  $=\text{CH}_2$ ), 5,50 с (1H, OH), 5,86 д. д. т (1H,  $=\text{CH}$ ,  $J=18,0$  и  $9,0$  Гц), 6,55—7,15 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ );

100 мг *п*-аллилфенола. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 848 (*п*-дизамещ. бензол), 920, 1004 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1500, 1600 (бенз. кольцо), 1640 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 3450—3560 (OH).

Алкилирование фенола бромистым аллилом в присутствии порошка едкого кали и ТЭБАХ (оп. 5). Аналогично предыдущему опыту из 4,72 г (0,05 моля) фенола, 6,05 г (0,05 моля) бромистого аллила, 4,2 г порошка едкого кали (0,075 моля), 1,14 г (0,005 моля) ТЭБАХ и 45 мл сухого толуола за 60 мин получено несколько фракций. ГЖХ определены выходы: аллилфениловый эфир (86%), II—3%, III—1%, IV, V—следы.

Синтез *о*-аллилфенола из аллилфенилового эфира посредством перегруппировки Кляйзена. Из 8,28 г I по методике [10] за 6 ч получено 5,54 г (67%) IV, т. кип.  $86-87^{\circ}/3$  мм,  $n_D^{20}$  1,5454 [8].

Алкилирование *о*-аллилфенола бромистым аллилом в присутствии порошка едкого кали и ТЭБАХ. Аналогично предыдущему опыту из 3,78 г (0,0282 моля) *о*-аллилфенола, 3,41 г (0,0282 моля) бромистого аллила, 2,52 г порошка едкого кали (0,045 моля), 0,68 г (0,003 моля) ТЭБАХ, 27 мл сухого толуола за 60 мин получено 4,44 г (90%) II с т. кип.  $120^{\circ}/15$  мм,  $n_D^{20}$  1,5297 [8].

Конкурентное алкилирование фенола и *о*-аллилфенола бромистым аллилом. Из 0,94 г (0,01 моля) фенола, 1,34 г (0,01 моля) *о*-аллилфенола, 1,21 г (0,01 моля) бромистого аллила, 1,68 г (0,03 моля) порошка КОН, 0,23 г (0,001 моля) ТЭБАХ и 20 мл толуола при  $60^{\circ}$  получили после отгонки легкокипящих веществ 1,98 г смеси. ГЖХ найдено, что смесь содержит 0,34 г (25%) I и 1,03 г (59%) II.

## ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ ՍԼԿԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

XXXII. ՋԵՆՈՒԻ ԱԿԻԼԱՑՈՒՄԸ ԱԼԻԲՐՈՄԻԴՈՎ ՄԻՋՆԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ս. Լ. ՊԱՐԱՎԻԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հաստատված է, որ շրահիմնադին միջավայրում շորորդային մոնոհեմա-  
յին աղերի ներկայությամբ ֆենոլի ալկիլացումն ալիբրոմիդով առաջացնում  
է Օ-մոնո, Շ-մոնո և Օ, Շ-դիալկիլացված արգասիքներ: Անշուր կատալիտի-  
կական համակարգին անցնելիս բարձր ելքով առաջանում է բացառապես Օ-ալ-  
կիլացված արգասիք:

## AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

XXXII. ALKYLATION OF PHENOL BY ALLYLE BROMIDE UNDER  
CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

S. L. PARAVIAN, G. H. TOROSSIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that the aqueous-alkaline alkylation of phenol  
with allyle bromide in the presence of quaternary ammonium salts mixture  
of O-mono-, C-mono- and O,C-dialkylation products is obtained. In ka-  
talytic system in absence of aqueous only O-alkylation product is ob-  
tained.

## ЛИТЕРАТУРА

1. McKillop A., Flaud J.-C., Hug R. P. — Tetrah., 1974, vol. 30, № 11, p. 1379.
2. Паравян С. Л., Торосян Г. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 708.
3. Бабаян А. Т., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1957, т. 27, с. 1201.
4. Бабаян А. Т., Инджикян М. Г. — ДАН АрмССР, 1959, т. 28, № 2, с. 67.
5. Бабаян А. Т., Инджикян М. Г., Азизян Т. А. — ДАН АрмССР, 1960, т. 31, № 2, с. 79.
6. Пирсон Р. Дж., Зонгстад Н. — Усп. хим., 1969, т. 38, вып. 7, с. 1223.
7. Реутов О. А., Курц А. Л. — Усп. хим., 1977, т. 46, вып. 11, с. 1964.
8. Kornblum N., Berrigan P. J., Le Noble W. J. — J. Am. Chem. Soc., 1963, vol. 83 № 8, p. 1141.
9. Юфит С. С. — Механизм межфазного катализа. М., Наука, 1984, 264 с.
10. Вейганд-Хильгетаг — Методы эксперимента в органической химии. М., Химия, 1969, с. 863.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 2,2-ДИМЕТИЛ-4-ОКСОТЕТРАГИДРОТИОПИРАНИЛ- 5-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Э. А. АБГАРЯН, А. А. КАРАПЕТЯН, Ю. Т. СТРУЧКОВ,  
С. В. ЛИНДЕМАН и С. А. ВАРТАНЯН

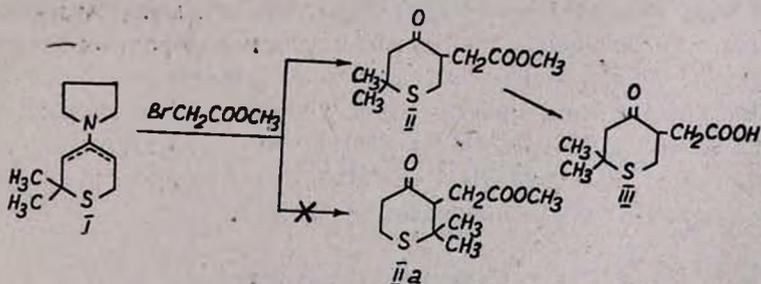
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 V 1987

Проведено полное рентгеноструктурное исследование 2,2-диметил-4-оксотетрагидротииопиранил-5-уксусной кислоты. Кристаллы моноклинные:  $a=9,4024$  (7),  $b=6,1507$  (14),  $c=18,5588$  (18) Å.  $\beta=101,358$  (7)°,  $Z=4$ , пространственная группа  $P2_1/c$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении,  $R=0,043$  и  $R_w=0,044$ . В кристалле молекулы образуют centrosymmetric димеры за счет H-связей O-H...O, где акцептором протона является атом кислорода карбоксильной группы.

Рис. 2. библ. тыбл. 3. ссылок 3.

С целью получения новых физиологически активных соединений тетрагидротииопиранового ряда гидролизом метилового эфира 2,2-диметил-4-оксотетрагидротииопиранил-5-уксусной кислоты (II) получена 2,2-диметил-4-оксотетрагидротииопиранил-5-уксусная кислота (III). Исходный сложный эфир (II) получен действием метилового эфира бромуксусной кислоты на пирролидиновый енамин 2,2-диметилтетрагидротииопиран-4-она (I) [1]. По этой реакции не исключено также получение метилового эфира 2,2-диметил-4-оксотетрагидротииопиранил-3-уксусной кислоты (IIa).



На основании данных ПМР спектра положение боковой цепи четко установить не удалось из-за наложения сигналов протонов С-6 цикла на сигналы остальных протонов гетероцикла и СН<sub>2</sub>-группы боковой цепи.

Для однозначного выяснения структуры кислоты III нами был применен метод рентгеноструктурного анализа, который объективно показал, что боковая карбоксиметильная группа занимает 5-положение гетероциклического кольца.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. Чистота и индивидуальность проверена методом ТСХ (на силуфоле, подвижная фаза бензол-хлороформ-метанол, 5:5:4, проявитель—пары йода).

2,2-Диметил-4-оксотетрагидропиранил-5-уксусная кислота (III). К раствору 16,8 г (0,3 моля гидроокиси калия в 90 мл 85% метанола при перемешивании добавляют 43,3 г (0,2 моля) метилового эфира 2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5-уксусной кислоты (II) [1], нагревают смесь 1 ч при 60—65° и оставляют при комнатной температуре на ночь. После удаления метанола в небольшом вакууме к остатку добавляют 25 мл воды и экстрагируют эфиром. Водный экстракт медленно подкисляют соляной кислотой. Выделяется твердая масса, после перекристаллизации которой из воды получают 33,6 г (83%) 2,2-диметил-4-оксотетрагидропиранил-5-уксусной кислоты (III) с т. пл. 120—121°.  $R_f$  0,48, ИК спектр  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1705 (C=O), 1740 (C=O карбокси), 2850—3300 (ОН ассоц.). Найдено %: С 53,63; Н 7,19; S 15,56.  $M^+$  202:  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено %: С 53,47; Н 6,98; S 15,84.

Пригодные для рентгеноструктурного исследования микрокристаллы кетокислоты III получены из эфирного раствора.

Рентгеновский эксперимент проведен на 4-кружном автоматическом дифрактометре «Хилгер-Уоттс» (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор).

Кристаллы моноклинные:

$$a = 9,4027 (7) \text{ \AA}$$

$$V = 1052,3 (3) \text{ \AA}^3$$

$$b = 6,1507 (14)$$

$$z = 4$$

$$c = 18,5598 (18)$$

$$d_{\text{выч}} = 1,27 \text{ г/см}^3$$

$$\beta = 101,358 (7)^\circ$$

Пространственная группа  $P2_1/c$

Интенсивности 2092 независимых отражений измерены в области  $2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  методом  $\theta/2\theta$ -сканирования. Структура расшифрована прямым методом по программе MULTAN и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы объективно из разностного ряда Фурье и уточнены в изотропном приближении. Окончательные значения факторов расходимости  $R=0,043$  и  $R_w=0,044$  по 1821 отражению с  $I \geq 5\sigma$ . Все расчеты проведены на ЭВМ «Eclipse S/200» по программам INXTL [2]. Координаты атомов приведены в табл. 1.

### Строение молекулы

Геометрия молекулы с нумерацией атомов и длинами связей показана на рис. 1. Значения валентных и торсионных углов приведены в табл. 2 и 3, соответственно.

Тетрагидропирановый гетероцикл имеет конформацию кресла (выходы атомов S(1) и C(4) из среднеквадратичной плоскости четырехатомного фрагмента цикла C(2), C(3), C(5), C(6) составляют 0,880 и -0,618, Å, соответственно). Об этом свидетельствуют также значения внутривалентных торсионных углов (см. табл. 3).

Таблица 1

Координаты атомов  $\times 10^4$  ( $\times 10^3$  для атома S и  $\times 10^3$  для атомов H)  
и их температурные параметры

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
(1)	3827,8 (8)	5031,0 (13)	3211,4 (4)	4,6	3,5	4,9	0,8	1,9	-0,5
C (2)	4836 (3)	2697 (4)	3658 (1)	4,1	3,9	3,2	0,3	0,6	-0,4
C (3)	4883 (3)	910 (4)	3085 (1)	4,5	2,9	3,5	0,1	0,6	0,0
C (4)	5498 (3)	1591 (4)	2428 (1)	3,5	2,6	3,3	-0,2	0,4	-0,7
C (5)	4757 (2)	3460 (4)	1973 (1)	3,3	2,9	3,2	0,0	0,7	0,0
C (6)	4755 (3)	5483 (4)	2459 (2)	4,4	2,6	4,74	0,3	1,2	-0,1
C (7)	5458 (3)	3953 (5)	1321 (2)	4,6	4,2	3,9	-0,3	1,4	0,4
C (8)	5238 (3)	2200 (5)	746 (1)	3,7	5,1	3,0	0,2	0,7	0,3
C (9)	6065 (2)	2430 (4)	263 (1)	5,8	5,7	4,3	-0,7	2,4	-0,3
C (10)	4357 (2)	740 (4)	728 (1)	5,9	7,5	4,4	-2,6	2,4	-1,9
C (11)	6529 (2)	670 (3)	2270 (1)	4,8	4,3	5,8	1,3	1,8	-0,4
C (12)	3956 (4)	1894 (6)	4217 (2)	7,3	7,0	3,9	0,0	2,3	0,4
C (13)	6360 (3)	3330 (6)	4035 (2)	4,9	8,0	4,5	-0,1	-0,2	-1,8

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{изз}$	Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{изз}$
H (3,1)	392 (2)	45 (4)	293 (1)	4,0	H (09)	602 (3)	130 (5)	-3 (2)	7,5
H (3,2)	556 (3)	-31 (4)	339 (1)	6,6	H (12,1)	291 (3)	159 (5)	402 (2)	8,1
H (5)	373 (2)	309 (4)	177 (1)	4,2	H (12,2)	449 (3)	64 (5)	452 (2)	9,0
H (6,1)	575 (2)	595 (4)	267 (1)	4,6	H (12,3)	405 (3)	302 (5)	463 (2)	7,5
H (6,2)	419 (3)	660 (4)	216 (1)	5,9	H (13,1)	687 (2)	387 (4)	377 (1)	5,1
H (7,1)	647 (3)	424 (4)	146 (1)	5,3	H (13,2)	685 (3)	220 (5)	429 (2)	7,9
H (7,2)	498 (3)	521 (4)	103 (1)	6,3	H (13,3)	637 (3)	448 (4)	447 (1)	6,7

Таблица 2

Валентные углы  $\omega$ , град.

Угол	$\omega$ ( $\sigma$ )	Угол	$\omega$ ( $\sigma$ )
S (1)—C (2)—C (3)	109,3 (2)	C (3)—C (2)—C (13)	110,5 (2)
C (2)—C (3)—C (4)	115,4 (2)	C (12)—C (2)—C (13)	110,9 (2)
C (3)—C (4)—C (5)	117,1 (2)	C (3)—C (4)—O (11)	121,4 (2)
C (4)—C (5)—C (6)	109,9 (2)	C (5)—C (4)—O (11)	121,6 (2)
C (5)—C (6)—S (1)	112,7 (2)	C (4)—C (5)—C (7)	111,9 (2)
C (6)—S (1)—C (2)	100,7 (1)	C (6)—C (5)—C (7)	111,0 (2)
		C (5)—C (7)—C (8)	113,7 (2)
S (1)—C (2)—C (12)	105,0 (2)	C (7)—C (8)—O (9)	113,1 (2)
S (1)—C (2)—C (13)	111,5 (2)	C (7)—C (8)—O (10)	123,1 (2)
C (3)—C (2)—C (12)	109,4 (2)	O (9)—C (8)—O (10)	123,7 (2)

Торсионные углы  $\tau$ , град.

Угол	$\tau$	Угол	$\tau$
C (6) S (1)—C (2) C (3)	-52	C (5) C (6)—S (1) C (2)	56
S (1) C (2)—C (3) C (4)	56	C (4) C (5)—C (7) C (8)	68
C (2) C (3)—C (4) C (5)	-58	C (5) C (7)—C (8) O (9)	-168
C (3) C (4)—C (5) C (6)	57	C (5) C (7) C (8) O (10)	13
C (4) C (5)—C (6) S (1)	-59		

Карбоксиметильная группа C (7), C (8), O (9) и O (10) плоская (максимальное индивидуальное отклонение 0,006 (3) Å от среднеквадратичной плоскости этой группы имеет атом C (8)) и образует двугранный угол, равный 55,4°, со среднеквадратичной плоскостью тетрагидропиранильного гетероцикла.

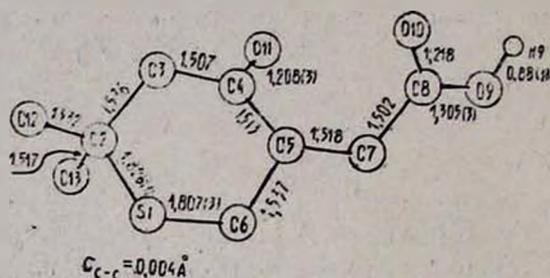


Рис. 1.

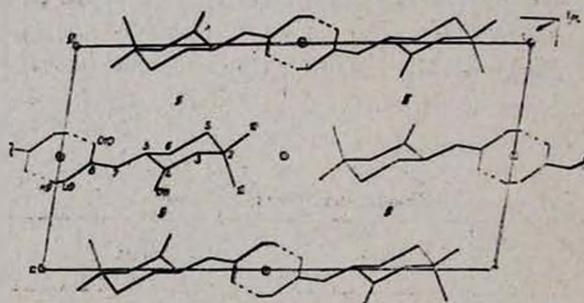


Рис. 2.

Геометрические параметры в молекуле имеют ожидаемые значения. В частности, среднее значение длин связей C—S 1,816 Å находится в хорошем согласии со значением стандартной одинарной связи C—S [3], а неравноценность индивидуальных значений S (1)—C (2) 1,826 (3) и S (1)—C (6) 1,807 (3) Å, безусловно, вызван степенью замещения атома углерода, с которым связан атом серы. В исследованной молекуле четко различаются также длины связей C ( $sp^3$ )—C ( $sp^3$ ) и C ( $sp^3$ )—C ( $sp^2$ ), величины которых в свою очередь хорошо согласуются со стандартными значениями.

В кристалле атом водорода Н(9) гидроксильной группы участвует в образовании межмолекулярной Н-связи,  $O(9) \cdots O(10)$  ( $0 \cdots 0,2,656(3)$ ,  $O-H$   $0,88(3)$ ,  $H \cdots O$   $1,79(3)$  Å,  $O-H \cdots O$   $169(2)^\circ$ ), за счет которой молекулы образуют центросимметричные димеры вокруг центра симметрии типа  $[[0,5,0,0]]$ . Расположение молекул в кристалле показано на рис. 2.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍՈՏԵՏՐԱԿՏԻՊՐՈԹԻՈՊԻՐԱՆԻԼ-5-ՔԱՑԱԿԱՍԹԻՎԻ  
ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԸ

Է. Ա. ԱԲԳԱՐՅԱՆ, Զ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Յու. Տ. ՄՏՐՈՒՉԿՈՎ,  
Ս. Վ. ԼԻՆԴԵՄԱՆ և Ս. Զ. ՎԱՐՏԱՆՅԱՆ

Իրագործված է 2,2-դիմեթիլ-4-օքսոտետրահիդրոթիոպիրանիլ-5-քացախասթիլի տարածական կառույցի հետազոտությունը ռենտգենակառուցվածքային անալիզի մեթոդով: Բյուրեղները մոնոկլինիկ են  $a = 9,4024(7)$ ,  $b = 6,1507(14)$ ,  $c = 18,5588(18)$  Å,  $\beta = 101,358(7)^\circ$ ,  $Z = 4$ , տարածական խումբը՝  $P2_1/c$ : Ցույց է տրված, որ կողմնային կարբօսիմեթիլային խումբը գտնվում է հետերոցիկլի 5-րդ դիրքում: Կառուցվածքը վերծանված է ուղղակի մեթոդով և ճշգրտված է նվազագույն քառակուսիների եղանակով: Վերջնական տարամիտման ֆակտորի արժեքներն են՝  $R = 0,043$  և  $R_w = 0,044$ : Բյուրեղում մոլեկուլները գոյացնում են կենտրոնասիմետրիկ դիմերներ  $O-H \cdots O$  միջմոլեկուլային ջրածնական կապերի միջոցով, որտեղ պրոտոնի ակցեպտոր է հանդիսանում կարբօսիլ խմբի թթվածնի ատոմը:

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF  
2,2-DIMETHYL-4-OXOTETRAHYDROTHIOYRANYL-5-ACETIC ACID

E. A. ABGARIAN, H. A. KARAPETIAN, Yu. T. STRUCHKOV,  
S. V. LINDEMAN and S. H. VARTANIAN

A complete X-ray structural analysis of 2,2-dimethyl-4-oxotetrahydrothiopyranyl-5-acetic acid has been performed. The crystals are monoclinic:  $a = 9,4024(7)$ ,  $b = 6,1507(14)$ ,  $c = 18,5588(18)$  Å,  $\beta = 101,358(7)^\circ$ ,  $z = 4$ , space group  $P2_1/c$ . It has been demonstrated that the carboxymethyl group is found in the 5th position of the heterocycle. The structure has been determined by the direct method and refined by the least squares method with anisotropic thermal parameters. The final discrepancy factors are  $R = 0,043$  and  $R_w = 0,044$ . The molecules form in the crystal centrosymmetric dimers by means of the  $O-H \cdots O$  intermolecular H-bonds, where the oxygen atom of the carboxyl group is the proton acceptor.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вартанян С. А., Абгарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 7, с. 609.
2. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.
3. Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions. Ed. L. E. Sutton, London, 1965, 288p.

## ДИМЕТИЛТИОКАРБАМОИЛАМИНО-*смм*-ТРИАЗИНЫ И ИХ ОБЕССЕРИВАНИЕ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

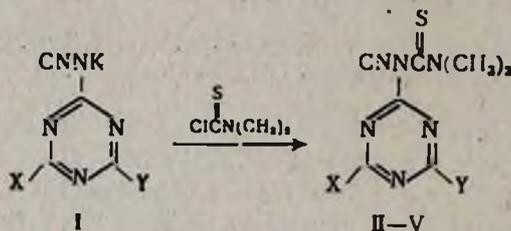
Поступило 28 I 1986

Взаимодействием *N*-цианаминно-4,6-замещенных-*смм*-триазинов с диметилтиокарбамоилхлоридом получены *N*-циан-*N*-диметилтиокарбамоиламино-*смм*-триазины. Под действием перекиси водорода осуществлено обессеривание последних.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

В продолжение работ по синтезу новых производных цианаминно-*смм*-триазина [1, 2] изучено взаимодействие калиевых солей 2-*N*-цианаминно-4,6-замещенных-*смм*-триазинов с диметилтиокарбамоилхлоридом с целью синтеза нового ряда *N*-триазинилтиомочевин, интерес к которым обусловлен физиологической активностью производных тиомочевины [3].

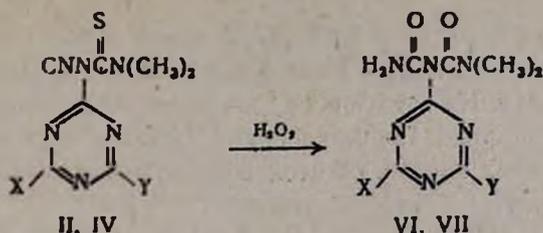
Найдено, что целевые соединения образуются при взаимодействии исходных реагентов в присутствии йодистого натрия в ацетоне. Дальнейшие исследования показали, что с более высокими выходами эти продукты образуются при проведении синтеза в среде ацетон-вода (2 : 1).



II. X=Y=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. III. X=OCH<sub>3</sub>, Y=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

IV. X=SCH<sub>3</sub>, Y=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. V. X=Y=OCH<sub>3</sub>.

Представлялось интересным осуществить переход от полученных производных тиомочевины к соответствующим мочевинам путем их обессеривания перекисью водорода, поскольку получаемые при этом производные мочевины, аналогично известным ее производным, нашедшим в сельском хозяйстве широкое применение в качестве активных гербицидов, могли представлять определенный интерес с этой точки зрения [4, 5].



Было установлено, что в водно-щелочной среде под действием перекиси водорода соединения II, IV подвергаются как обессериванию, так и гидролизу нитрильной группы, переходя в диметилкарбамоил-симм-триазинилмочевины VI, VII.

### Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на спектрометре MX-1303 с прямым вводом образца в область ионизации, ИК спектры—на спектрометре UR-20. Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol-254», проявитель—2% AgNO<sub>3</sub>+0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

2-*N*-Циан-*N*-диметилтиокарбамоиламино-4,6-замещенные-симм-триазины II—V. а) К 0,66 г (0,01 моля) едкого кали в 20 мл ацетона добавляют 0,01 моля 2-цианамино-4,6-замещенных-симм-триазинов, перемешивают 2—3 ч, затем добавляют 1,23 г (0,011 моля) диметилтиокарбамоилхлорида, 2 г NaI. Смесь нагревают 5—6 ч при 50—60°, затем ацетон упаривают, продукт кристаллизуют водой (табл.).

б) К водному раствору калиевой соли 2-цианамино-4,6-замещенных-симм-триазинов, полученной из 0,01 моля цианамино-симм-триазина и 0,66 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 5—6 мл воды, при охлаждении льдом по каплям прибавляют 1,23 г (0,011 моля) диметилтиокарбамоилхлорида, растворенного в 10—12 мл ацетона. Перемешивают при 20° 5—6 ч, прибавляют 10—15 мл воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают (ацетон-вода, 1 : 2). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2220—2240 (C≡N), 1540, 1600 (C=N) (табл.).

Таблица

N-Триазинилтиокарбамоил-мочевины II—V

Соединение	X	Y	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %		Молекулярная формула	Вычислено, %	
						N	S		N	S
II	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	68	139—141	0,25	37,7	10,4	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S	38,0	10,9
III	OCH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	57	153—154	0,41	34,5	10,9	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> SO	34,9	11,4
IV	SCH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	74	124—126	0,52	33,2	21,2	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	32,9	21,5
V	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	75	145—146	0,30	31,0	11,5	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> SO <sub>2</sub>	31,3	11,9

*N*-Диметилкарбамоил-*N*-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)-мочевина (VI). 2,94 г (0,01 моля) соединения II растворяют в 10 мл

ацетона, добавляют раствор 1,4 г (0,035 моля) едкого натра в 10 мл воды. Смесь охлаждают ледяной водой и по каплям добавляют 2 мл 30% перекиси водорода. На следующий день удаляют растворитель и осадок растворяют в ацетоне. Нерастворенный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  отфильтровывают, из фильтрата удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Получают 1,5 г (50%) соединения VI с т. пл. 172—173°. Найдено %: N 37,7. M+296.  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_2$ . Вычислено %: N 37,8. M296. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1650 (C=O), 1540, 1600 (C=N), 3320 (NH).

*N*-Диметилкарбамоил-*N*-(4-метилтио-6-диметиламино-симм-триазинил-2)мочевина (VII). Аналогично предыдущему получают соединение VII из 2,9 г (0,01 моля) соединения IV, 1,4 г (0,035 моля) NaOH и 2 мл 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Выход 1,6 г (55%), т. пл. 98—100°. Найдено %: N 32,7; S 10,6. M+299.  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_7\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено %: N 32,7; S 10,7. M 299.

ԳԻՄԵԹԻԼԹԻՈՎԱՐԲԱՄՈՆԻԱՄԻՆՈ-սԻՎ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ  
ԾՆՄԱԶՐԿՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Լ. Լ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԴՅԱՆ Ե Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՑՈՒՄՅԱՆ

*N*-Ցիանամինո-4,6-տեղակալված-սԻՎ-տրիազինների դիմեթիլթիոկարբամոլիլքլորիդի հետ փոխազդեցությամբ ստացված են *N*-ցիան-*N*-դիմեթիլթիոկարբամոլիլամինո-սԻՎ-տրիազիններ: Ջրածնի պերօքսիդի ազդեցությամբ կատարված է վերջինների ծծմբազրկումը:

DIMETHYLTHIOCARBAMOYLAMINO-s-TRIAZINES  
AND THEIR DESULFURIZATION

V. V. DOVLATIAN, L. L. GYULBUDAGHIAN and E. N. HAMBARTSUMIAN

By the interaction of *N*-cyanamino-4,6-substituted-*s*-triazines with dimethylthiocarbomoylchloride *N*-cyano-*N*-dimethylthiocarbomoyl-*s*-triazines have obtained. Desulfurization of the latter takes place in the presence of hydrogen peroxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 569.
2. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 6, с. 492.
3. Андреева Е. И., Мельников М. М. — Химические средства защиты растений. М., ВНИИХСЗР, 1970, вып. 1, с. 135.
4. Юлдашев Х. Х., Имамалшев А. И. — Хлопководство, 1970, № 3, с. 32.
5. Альхальянц Э. Л., Богаченков В. А. — Хлопководство, 1970, № 3, с. 30.

## СИНТЕЗ И АДРЕНОБЛОКИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ГИДРОХЛОРИДОВ N-ИНДОЛИЛАЛКИЛАМИНО- -1-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОЛОВ

А. Б. САРКИСЯН, Л. П. СОЛОМИНА, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ, О. С. НОРАВЯН,  
А. В. ПОГОСЯН и Э. А. МАРҚАРЯН

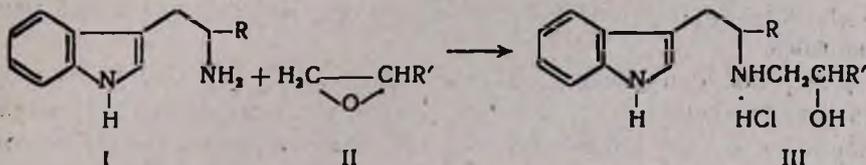
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 I 1986

Взаимодействием арилзамещенных эпоксиалканов с индолилалкиламинами получены соответствующие индолилалкиламиноэтанола и индолилалкиламиноизопропанола. Соединения, содержащие нитро-группы в бензольном кольце боковой цепи, восстановлены до соответствующих диаминопроизводных. Синтезированные соединения обладают умеренным  $\alpha$ - и  $\beta$ -адреноблолирующим действием.

Табл. 1, библиографические ссылки 7.

Ранее [1] нами было показано, что производные индола, содержащие аминопропанольную группу, обладают  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -адреноблолирующим действием. Продолжая работы в этой области, мы предприняли синтез арилзамещенных индолилалкиламиноалканолов, содержащих хлор-, нитро- и аминогруппы в разных положениях ароматического кольца боковой цепи.



- |   |  |
|---|--|
| IIIа. R=H, R'=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | к. R=CH <sub>3</sub> , R'=p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>               |
| б. R=H, R'=m-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                  | л. R=CH <sub>3</sub> , R'=p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> |
| в. R=H, R'=p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                  | м. R=CH <sub>3</sub> , R'=p-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> |
| г. R=H, R'=p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>               | н. R=CH <sub>3</sub> , R'=m-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                  |
| д. R=H, R'=o-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> | о. R=H, R'=o-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>                |
| е. R=H, R'=p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> | п. R=H, R'=p-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>                |
| ж. R=CH <sub>3</sub> , R'=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | р. R=H, R'=p-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                                 |
| з. R=CH <sub>3</sub> , R'=m-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>   | с. R=H, R'=m-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                                 |
| и. R=CH <sub>3</sub> , R'=p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>   |  |

Взаимодействием триптамина и  $\alpha$ -метилтриптамина с замещенными арилокси-1,2-эпоксипропанами и арилэпоксиэтанами синтезированы соответствующие аминоспирты IIIа—л. [2]. Соединения IIIм—с получены восстановлением аминоспиртов III б, в, д, е, з, и, л, содержащих в ароматическом кольце нитро-группу, гидразингидратом в присутствии скелетного никеля [3]. Синтезированные соединения IIIа-с выделены и охарактеризованы в виде моно- и дигидрохлоридов.

Строение конечных соединений установлено физико-химическими методами и данными элементного анализа, чистота проверена хроматографически. В ИК спектре соединения IIIл обнаружены полосы поглощения при 3380 (NH инд.), 3300—3000 (NH, OH ассоц.), 2880—2860 (NH<sub>2</sub>СГ), 1605—1595 (C=C аром.), 1540 (NO<sub>2</sub>) см<sup>-1</sup>. В ИК спектрах соединений IIIм-с отсутствует полоса поглощения при 1560—1540 см<sup>-1</sup>, и появляется новая при 1680—1660 см<sup>-1</sup>, характерная для деформационных колебаний NH<sub>2</sub>-групп. В масс-спектрах соединений (IIIв, л) имеются молекулярный ион и ряд характерных осколков. Так, для IIIв обнаружены пики с *m/e* (J отн.) 325 (70), 294 (30), 277 (80), 195 (30), 173 (50), 159 (40), 130 (100), а для IIIл—369 (46), 239 (100), 217 (30), 199 (40), 158 (40), 130 (80), подтверждающих строение III [4, 5].

ПМР спектр соединения IIIв, *м. д.*: 2,6—3,0 м [6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 4,8 т (1H, ОСН), 7,0—8,4 м (9H, аром. H), 9,8 ш. с. (1H, NH инд.).

Исследованы  $\alpha$ - и  $\beta$ -адреноблокирующие свойства всех синтезированных соединений. В опытах на изолированном семявыносящем протоке крысы изучалось влияние на  $\alpha$ -адренорецепторы и проведение возбуждения через постганглионарные симпатические нервы [6]. Соединения испытывались в конечной концентрации 0,05 мМ. Установлено, что препараты IIIг-е, к, л, с аминопропанольным фрагментом, имеющие нитро- или хлор- заместители в бензольном кольце, проявляют длительное блокирующее действие (60 мин) на проведение возбуждения через симпатические нервные волокна, а на  $\alpha$ -рецепторы оказывают кратковременное блокирующее влияние. Замена нитро-группы на амино-группу (IIIм, о, п) приводит к общему снижению активности. Соединения (IIIа-в, ж-и, н, р, с) с аминоктанольным фрагментом оказались менее активными.

$\beta$ -Адреноблокирующее действие изучалось по [7]. Соединения вводились внутривенно и перорально. В качестве контрольного препарата служило известное  $\beta$ -блокирующее вещество—обзидан (пропранолол). Опыты показали, что соединения с аминоктанольным фрагментом IIIа-в, ж-и, н, р, с более активны, чем с аминопропанольным—IIIг, д, е, к, л. Однако весь ряд соединений проявляет слабые  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -адреноблокирующие свойства и уступает пропранололу.

Препараты IIIа-с не обладают антиаритмическим действием и не оказывают влияния на ЦНС.

### Экспериментальная часть

ТСХ проведена на пластинках «Silufol» в системе бензол—ацетон (1 : 1), насыщенной парами аммиака (А), и на окиси алюминия II степени активности в системе бензол—этилацетат (1 : 1) (Б). Проявитель—пары йода.

Температура плавления определена на приборе «Бозтиус-72». ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на масс-спектрометре МХ-1320 с системой прямого ввода образца в источник ионов, ПМР спектры—на спектрометре «Varian T-60» (60-МГц), в качестве стандарта использован ТМС.

Гидрохлориды N-индоллилакклиаминопропаолов и аминоэтанолов

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Молекулярная формула	Вычислено, %				R <sub>f</sub> (система)
				C	H	Cl	N		C	H	Cl	N	
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	94	132—133	68,00	6,40	10,99	8,60	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O	68,30	6,64	11,23	8,86	0,72 (А)
H	( <i>m</i> -NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	77	92—93	59,65	5,85	9,50	11,83	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	59,37	5,42	9,73	11,53	0,58 (А)
H	( <i>n</i> -NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	71	97—98	59,63	5,82	9,61	11,82	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	59,37	5,42	9,73	11,53	0,63 (А)
H	( <i>m</i> -NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	49	141—142	58,23	5,86	18,97	11,82	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	58,69	6,25	19,29	11,41	0,58 (Б)
H	( <i>n</i> -NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	53	147—148	59,10	6,48	18,80	11,94	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	58,69	6,25	19,29	11,41	0,59 (Б)
H	( <i>n</i> -Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	40	120—121	59,75	5,52	18,64	7,54	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	59,89	5,82	19,00	7,35	0,59 (А)
H	( <i>o</i> -NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	84	82—83	58,35	5,65	9,40	10,30	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	58,23	5,62	9,06	10,71	0,70 (А)
H	( <i>n</i> -NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	79	166—167	58,45	5,62	9,28	10,28	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	58,23	5,62	9,06	10,71	0,63 (А)
H	( <i>o</i> -NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	67	132—133	57,70	6,10	17,60	10,28	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	57,43	6,05	17,88	10,58	0,51 (Б)
H	( <i>n</i> -NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	45	134—135	57,65	6,50	17,58	10,23	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	57,43	6,05	17,88	10,58	0,53 (Б)
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65	108—109	69,20	7,20	10,50	8,70	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O	68,96	6,96	10,74	8,47	0,50 (А)
CH <sub>3</sub>	( <i>m</i> -NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90	115—116	61,13	5,40	8,76	11,53	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60,72	5,85	9,17	11,17	0,67 (А)
CH <sub>3</sub>	( <i>n</i> -NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	111—112	61,00	5,70	9,18	10,67	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60,72	5,85	9,17	11,17	0,71 (А)
CH <sub>3</sub>	( <i>m</i> -NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	89	166—167	59,80	6,60	18,40	11,50	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	59,95	6,54	18,58	10,99	0,64 (Б)
CH <sub>3</sub>	( <i>n</i> -Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	74	135—136	61,00	6,30	8,80	6,95	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60,76	6,08	8,98	7,09	0,57 (А)
CH <sub>3</sub>	( <i>n</i> -NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	50	93—94	59,30	5,90	9,10	10,18	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	59,11	5,91	8,75	10,35	0,56 (А)
CH <sub>3</sub>	( <i>n</i> -NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	35	143—144	58,30	6,50	17,20	10,25	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	58,25	6,31	17,23	10,19	0,61 (Б)

**Гидрохлориды** *N*-[1-*R*-2-( $\beta$ -индолил)этил]-1-арилокси-3-амино-2-пропанолов и арил-аминоэтанолов IIIа-л. Смесь 0,018 моля амина I, 0,02 моля эпоксида II, 1 мл воды в 50 мл изо-пропильного спирта кипятят 10—12 ч с обратным холодильником. Растворитель отгоняют, остаток растворяют в 20—30 мл абс. эфира и наносят на колонку (1=1 м,  $d=40$  мм) с окисью алюминия II степени активности (20 г на 1 г вещества), элюируют смесью бензол-этилацетат (1 : 1), собирая фракцию с соответствующим  $R_f$  (табл.). Отгоняют растворитель, остаток растворяют в 50—75 мл безводного ТГФ и прибавлением эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид. Перекристаллизовывают из смеси эфир-этанол (5 : 1) (табл.).

**Дигидрохлориды** *N*-[1-*R*-2-( $\beta$ -индолил)этил]-1-(*o*- или *p*-аминофенокси)-3-амино-2-пропанолов и (*m*- или *p*-аминофенол)аминоэтанолов IIIм-с. К раствору 0,006 моля соединения IIIб, в, д, е, з, л в 50 мл этанола при 60—70° прибавляют 2 г скелетного никеля и по каплям 12 мл гидразингидрата 75% в течение 15—20 мин. Смесь кипятят при перемешивании до полного выделения аммиака (25—30 ч). Катализатор отфильтровывают, растворитель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 50 мл безводного ТГФ и прибавляют эфирный раствор хлористого водорода. Полученный дигидрохлорид перекристаллизовывают из смеси эфир-ацетон (5 : 1) (табл.).

1-ԱՐԻՆՏԵՆԿԱԿԱԿԱՍՏ N-ԻՆԴՈՒԼԻԱԿԻԼԱՄԻՆՈԱԿԱՆՈՒՆԵՐԻ  
 ՀԻԴՐՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԱԴՐԵՆԱՄԵԿՈՒՍԱՅՆՈՂ  
 ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Բ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Լ. Պ. ՍՈԼՈՄԻՆԱ, Լ. Շ. ՊԻՐՋԱՆՈՎ, Հ. Ս. ՆՈՐԱՎԻԱՆ,  
 Ա. Վ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

Արիտեղակաված էպոկսիականների և ինդոլիլալկիլամինների փոխազդեցության արդյունքում ստացված են համապատասխան ինդոլիլալկիլամինոէթանոլներ և -պրոպանոլներ: Արոմատիկ օղակում նիտրո-խումբ պարունակող միացությունները վերականգնված են մինչև դիամինների: Սինթեզված նյութերը օժտված են շափավոր  $\alpha$ - և  $\beta$ -ադրենամեկուսացնող հատկությամբ:

SYNTHESIS AND ADRENO-BLOCKING PROPERTIES OF  
 THE HYDROCHLORIDES OF N-INDOLYLALKYLAMINO-1-ARYL-  
 SUBSTITUTED ALKANOLS

A. B. SARKISSIAN, L. P. SOLOMINA, L. Sh. PIRJANOV, H. S. NORAVIAN,  
 A. V. POGHOSSIAN and E. A. MARKARIAN

By the interaction of aryl-substituted epoxyalkanes with indolyllalkylamines, the corresponding indolyllalkylaminoethanols and indolyllalkylaminopropanols have been obtained. The compounds bearing nitro-groups in benzene ring were reduced to the corresponding diamino-derivatives.

The synthesized compounds show moderate  $\alpha$ - and  $\beta$ -adreno-blocking properties.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Саркисян А. Б., Соломина Л. П., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А., Арзанунц Э. М., Саркисян И. С., Норавян О. С. — Хим. фарм. ж., 1985, т. 19, № 4, с. 423.
2. Keighbaum W. E., Matier W. L., Dennis P. D. — J. Med. Chem., 1980, vol. 23, № 3, p. 385.
3. Valcon D., Furst A. — J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, № 17, p. 4334.
4. Parker R. E., Isaacs N. S. — Chem. Rev., 1959, vol. 59, № 4, p. 737.
5. Вартанян С. О., Авакян А. С., Маркарян Э. А., Цатикян А. С., Маркарян К. Ж. — Арм. хим. ж., 1981, т. 35, № 6, с. 505.
6. Авакян О. М. — Биол. ж. Армения, 1968, т. 21, № 6, с. 8.
7. Авакян О. М., Норавян О. С. — Биол. ж. Армении, 1976, т. 29, с. 41.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 659—660 (1987 г.)*

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.51+547.461.4/5

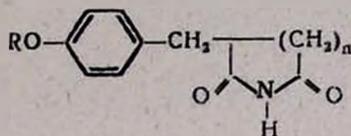
## МАСС-СПЕКТРЫ $\alpha$ -АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ СУКЦИНИМИДОВ И ГЛУТАРИМИДОВ

Р. Т. ГРИГОРЯН и К. А. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 10 IV 1986

В продолжение исследований в области замещенных иминов двухосновных карбоновых кислот [1, 2] нами изучены масс-спектры нижеследующих соединений [3, 4].



I—VI,  $n=1$ ; VII—XIII,  $n=2$ .

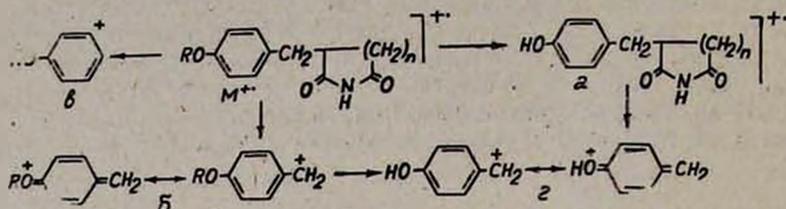
I, VII.  $R=C_2H_5$ , II, VIII.  $R=C_3H_7$ , III, IX.  $R=изо-C_3H_7$ , IV, XI.  $R=изо-C_4H_9$ ,  
V, XII.  $R=C_5H_{11}$ , VI, XIII.  $R=изо-C_5H_{11}$ , X.  $R=C_4H_9$ .

Настоящее сообщение является дополнением к работам [1, 2]. Целью его является выяснение влияния на характер фрагментации  $\alpha$ -замещенных сукцинимидов и глутаримидов метиленовой группы, введенной между бензольным и гетероциклическим ядрами.

Масс-спектры соединений I—XIII коренным образом отличаются от масс-спектров  $\alpha$ -*n*-алкоксибензилсукцин- и глутаримидов, исследованных в [1, 2]. Так, если масс-спектры соединений, описанных в [1, 2], в основном состоят из пиков ионов, обусловленных разрывами связей в гетероциклическом кольце, то в случаях соединений I—XIII пики аналогичных ионов в масс-спектрах отсутствуют. Характерными для соединений I—XIII, наряду с молекулярными, являются пики ионов, образование

которых обусловлено разрывами связей в алкоксибензольном заместителе.

На основании данных масс-спектров общую схему фрагментации соединений I—XIII можно представить в следующем виде:



Таким образом, отличительной чертой фрагментации бензилзамещенных иминов дикарбоновых кислот является значительное облегчение отрыва гетероциклического остатка, что свидетельствует о том, что процесс образования иона типа 2, по сравнению с другими конкурентными процессами для соединений I—XIII, энергетически более выгоден.

Масс-спектры соединений I—XIII приведены в таблице.

Таблица

I.	234 (6),	233 (36),	136 (10),	135 (100),	108 (8),	107 (100),	91 (4)
II.	248 (6),	247 (34),	205 (6),	149 (32),	108 (12),	107 (100),	91 (2)
III.	248 (3),	247 (16),	205 (20),	149 (4),	108 (10),	107 (100),	91 (2)
IV.	262 (4),	261 (16),	205 (14),	163 (3),	108 (8),	107 (100),	91 (2)
V.	276 (7),	275 (14),	205 (12),	177 (14),	108 (8),	107 (100),	91 (2)
VI.	276 (4),	275 (14),	205 (16),	177 (14),	108 (6),	107 (100),	91 (2)
VII.	248 (4),	247 (16),	136 (6),	135 (100),	121 (3),	108 (4),	107 (64), 91 (2)
VIII.	262 (4),	261 (20),	219 (8),	150 (5),	149 (22),	135 (4),	108 (7), 107 (22), 91 (3)
IX.	262 (4),	261 (18),	219 (16),	149 (4),	108 (10),	107 (100),	91 (2)
X.	276 (4),	275 (25),	219 (3),	164 (4),	163 (24),	149 (4),	108 (8), 107 (100), 91 (2)
XI.	275 (12),	219 (8),	163 (6),	149 (4),	108 (6),	107 (100),	91 (2)
XII.	290 (6),	289 (28),	219 (8),	178 (4),	177 (30),	108 (10),	107 (100), 91 (2)
XIII.	290 (6),	289 (34),	219 (14),	178 (4),	177 (34),	108 (11),	107 (100), 91 (3)

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1320 через систему СВП-5 при энергии электронов ионизации 50—60 эВ, температура ионизационной коробки 110—120°, температура образцов во всех случаях на 15—20° ниже их температуры плавления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян Р. Т., Татевосян К. А., Аветисян С. А., Мнджоян О. Л. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 379.
2. Григорян Р. Т., Татевосян К. А., Аветисян С. А., Мнджоян О. Л. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 8, с. 650.
3. Мнджоян О. Л., Аветисян С. А., Акопян Н. Е. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 9, с. 722.
4. Мнджоян О. Л., Мкртчян А. Т., Акопян Н. Е. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 4, с. 300.



ЛИТЕРАТУРА

1. *Hayashi Y., Shirai F., Shimizu T., Nayano T., Teramura K.* — J. Amer. Oil. Chem. Soc., 1985, vol. 62, № 3, p. 555.
2. *Chatuzvedt A. K., Sastry B. V. R.* — Arch. Int. Pharmacodyn Ther., 1985, vol. 277 (1), p. 15. С. А., 1985, 103, 205567g.

Г. О. ТОРОСЯН,  
А. Х. НАЗАРЕТЯН,  
Н. Ш. МАИЛЯН,  
А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 V 1987

**Ընդհանուր և ֆիզիկական բիւրա**

- Մարգարյան Ե. Ա. — Դեպիլիտուլֆօքսիդների ստերեոքիմիայի որոշ ապեկաների ֆոխազդեցությունը լանթանիդային տեղաշարժ սեպտանտի և սպիրտների նկատմամբ . . . . . 605
- Քավոդյան Լ. Ա., Տոնիկյան Զ. Ղ. — Էթիլենդիոլի և էթոպրոպիլիենդիոլի ներդրումը ֆոքսօքսիդացման սեպտանտների կատալիզը ադոս պարունակող անիլին մետաղակալիցիդային միացութային շրջանում . . . . . 610

**Անօրգանական և անալիտիկ բիւրա**

- Սամարուսյան Ս. Ա., Կարախանյան Ս. Ս. — Նատրիումի մետալիկաթի և ֆոսֆորածնական թթվի փոխազդեցության նկատարաններ . . . . . 618
- Շատիրյան Լ. Օ., Ազատյան Տ. Ս. —  $SiO_2 - Me_2O_3 - MeO - Me_2O$  համակարգի փոքրացման պրոցեսի ուսումնասիրութայինը կախված բովանդանուրդի պարամետրից . . . . . 624
- Սրեմյան Ե. Վ. — Գլիքոլի ֆոսֆատի ստանդարտիզացումը որոշումը արտադրատեղիների օգուտ . . . . . 629

**Օրգանական բիւրա**

- արուբյուրյան Վ. Ս., Օ Մի Նամ, Ղոչիկյան Տ. Վ., Շատաֆյան Մ. Պ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Հետազոտութային ներկայացումներ և կետաթթուների բնագրություններ . XVIII. 2-Ացետիլ-4-պրոպարգիլոքսիմեթիլ-4-բուտանոլիդի սինթեզը և որոշ փոխարկումները . . . . . 632
- Գեորգյան Ա. Ա., Ղազարյան Փ. Ի., Ավագյան Զ. Վ. — 4-Ալիլօքսի-2-մեթիլ-1-բուտանիլմագնեզիումի ստացումը և նրանց սեպտանտների որոշ ստերեոքիմիական հարցերը . . . . . 636
- Պառավյան Ս. Լ., Քորոսյան Գ. Զ., Բաբայան Ա. Ք. — Ամոնիումային աղերը ալիլացման սեպտանտներում . XXXII. Ֆենոլի ալիլացումը ալիլբրոմիդով միջֆոզային կատալիզի պայմաններում . . . . . 641
- Աբգարյան Է. Ա., Կարապետյան Զ. Ա., Սարուչյան Ծու. Տ., Լիցիման Ս. Վ., Վարդանյան Ս. Զ. — 2,2-Դիմեթիլ-4-օքսոտետրահիդրոթիոպիրանիլ-5-օքսոտետրաթիլի բյուրեղական և մոլեկուլային կառուցվածքը . . . . . 647
- Դավյան Վ. Վ., Գյուլբուրդյան լ. Լ., Համբարձումյան Է. Ն. — Դիմեթիլ-թիոկարբոմոնիլմիմեթիլ-սիմ-արեդիները և նրանց ծծմբազրկումը . . . . . 652
- Մարգարյան Ա. Բ., Սոլոմոնյան Լ. Պ., Պիրբանով Լ. Շ., Նորավյան Զ. Ս., Պողոսյան Ա. Վ., Մարգարյան Է. Ա. — 1-Արիլտեղակալված ու ինդոլիլալիլմիմեթիլմեթիլները և էթիլօքսիդիները սինթեզը և ազրեմամեկուսացնող հատկութայինները . . . . . 656

**Կտրե հաղորդումներ**

- Գրիգորյան Ռ. Ք., Բաղդասյան Կ. Ա. — α-Ալիլօքսիդի և էթիլտեղակալված սուկցինիլների և զուտարիլների մաս-սպեկտրները . . . . . 659

**Նամակներ խմբագրություն**

- Քորոսյան Գ. Զ., Նազարբյուրյան Ա. Կ., Մայիլյան Ն. Շ., Բաբայան Ա. Ք. — Մոնոէթիլմիմեթիլի ալիլացումը՝ ամինի զիտացված ձևի, ալիլացումը ալիլալիլներից . . . . . 663

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Маркарян Ш. А.</i> — Некоторые аспекты стереохимии диалкилсульфоксидов. Взаимодействие с лантанидами сдвиг-реагентом и спиртами . . . . .	605
<i>Тавадян Л. А., Тоникян А. К.</i> — Катализ реакций жидкофазного окисления этилбензола и изопропилбензола металлокомплексными соединениями азотсодержащего угля . . . . .	810

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>Сагаруниан С. А., Караханян С. С.</i> — Исследование взаимодействия метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой . . . . .	618
<i>Шатирян Л. О., Азатян Т. С.</i> — Исследование процесса вспенивания системы $SiO_2 - Me_2O_2 - MeO - Me_2O$ в зависимости от способа приготовления шихты . . . . .	624
<i>Еремян Е. В.</i> — Фотометрическое определение глиоксаля в воздухе производственных помещений . . . . .	629

## Органическая химия

<i>Арутюнян В. С., О Ми Нам, Кочикян Т. В., Шатафян М. П., Аветисян А. А.</i> — Исследования в области кетолактонов и кетокислот. ХУІІІ. Синтез и некоторые превращения 2-ацетил-4-пропаргилдокси-метил-4-бутанолида . . . . .	632
<i>Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В.</i> — Получение 4-алкокси-2-метил-1-бутенилмагнийдбромидов и некоторые стереохимические вопросы их реакций . . . . .	636
<i>Паравян С. Л., Торосян Г. О., Бабаян А. Т.</i> — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. ХХХІІ. Алкилирование фенола бромистым аллилом в условиях межфазного катализа . . . . .	641
<i>Абгарян Э. А., Карапетян А. А., Стручков Ю. Т., Линдеман С. В., Вартамян С. А.</i> — Кристаллическая и молекулярная структура 2,2-диметил-4-оксотетрагидропиридин-5-уксусной кислоты . . . . .	647
<i>Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н.</i> — Диметилтиокарбамонламино-симм-триазины и их обессеривание . . . . .	652
<i>Саркисян А. Б., Соломина Л. П., Пирджанов Л. Ш., Нораян О. С., Погосян А. В., Маркарян Э. А.</i> — Синтез и андреноблокирующие свойства гидрохлоридов N-индолилалкиламино-1-арилзамещенных алкалоидов . . . . .	655

## Краткие сообщения

<i>Григорян Р. Т., Татевосян К. А.</i> — Масс-спектры $\alpha$ -алкоксибензилзамещенных сукцинимидов и глутаримидов . . . . .	659
---	-----

## Письма в редакцию

<i>Торосян Г. О., Назаретян А. Х., Маилан Н. Ш., Бабаян А. Т.</i> — Алкилирование алкоголята моноэтаноламина — диссоциированной формы амина — алкилгалогенидами . . . . .	661
---	-----

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

- Markarian Sh. A.* — Some Aspects of the Stereochemistry of Dialkylsulfides. The Interactions with Lanthanide Shift-Reagent and Alcohols . . . . . 605
- Tavadian L. A., Tonikian H. Gh.* — The Catalysis of Liquid-Phase Oxidation of Ethylbenzene and Isopropylbenzene by Metallocomplex Compounds of Nitrogen-Containing Carbon . . . . . 610

## Inorganic and Analytical Chemistry

- Saharunian S. A., Karakhantian S. S.* — A Study of Interaction Between Sodium Metasilicate and Hydrofluoric Acid . . . . . 618
- Shattirian L. O., Azatian T. S.* — An Investigation of the Foaming of  $\text{SiO}_2$ — $\text{Me}_2\text{O}$ — $\text{MeO}$ — $\text{Me}_2\text{O}$  System Related to the Blend Manufacturing Method . . . . . 624
- Yeremian Ye. V.* — Photometrical Determination of Glyoxale in the Air of the Working Zones . . . . . 629

## Organic Chemistry

- Haroutyunian V. S., O Mi Nam, Ghochikian T. V., Shataflan M. P., Avetissian A. A.* — Investigations in the Field of Ketolactones and Ketoacids. XVIII. Synthesis and Some Transformations of 2-Acetyl-4-propargyloxymethyl-4-butanolide . . . . . 632
- Guevorkian A. A., Kazarian P. I., Avakian H. V.* — 4-Alkoxy-2-methyl-1-butenylmagnesium Bromides Preparation and Some Regio- and Stereochemical Aspects of Their Behaviour . . . . . 636
- Paravian S. L., Torosian G. H., Babayan A. T.* — Ammonium Salts of Alkylallion Reactions. XXXII. Alkylation of Phenol by Allyle Bromide Under Conditions of Interphase Catalysis . . . . . 641
- Abgarian E. A., Karapetian H. A., Struchkov Yu. T., Lindeman S. V., Vartanian S. H.* — Crystal and Molecular Structure of 2,2-Dimethyl-4-oxotetrahydrothiopyran-5-acetic Acid . . . . . 647
- Dovlatian V. V., Gyulbudaghtian L. L., Hambarsumian E. N.* — Dimethylthiocarbomoylamino-*s*-triazines and Their Desulfurization . . . . . 652
- Sarkissian A. B., Solomina I. P., Pirjanov L. Sh., Noravian H. S., Poghosian A. V., Markarian E. A.* — Synthesis and Adreno-Blocking Properties of the Hydrochlorides of N-Indolylalkylamino-1-arylsubstituted Alkahols . . . . . 655

## Short Communications

- Grigorian R. T., Tatevosian K. A.* — Mass-spectra of *o*-*p*-Alkoxybenzylsuccinimides and Glutarimides . . . . . 659

## Letters to the Editor

- Torosian G. H., Nazaretian A. Kh., Mallian N. Sh., Babayan A. T.* — Alkylation by Alkylhalides of Ethanolaminoalkoxide—the Dissociated Specimen of Amine . . . . . 661