

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

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դովլարյան,
Մ. Հ. Իննիկյան (ԳԻԽ. ԽՃԲԱԳՔԻ ՄԻԳՄԿՄԷ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մանույան (ԳԻԽ. ԽՃԲԱԳՔԻ
ՄԻԳՄԿՄԷ), Ա. Ս. Նորավանյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան
(ԳԻԽ. ԽՃԲԱԳՔԻ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабалян, Ш. О. Баданян, И. А. Варданян,
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантяшян,
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, А. Г. Хачатрян

Ֆիզիկական քիմիա

Սամվելյան Ա. Լ., Պետրոսյան Զ. Ա., Բեյլերյան Ն. Մ. — *Կալիումի պերբուդիտի ջայթայման կինեմատիկան ֆորմամիզի ջրային լուծույթներում* 393

Անօրգանական քիմիա

Հակոբյան Հ. Հ., Տոնոյան Ն. Յ., Մուշեղյան Ա. Վ., Գրիգորյան Գ. Գ., Գամալյան Օ. Ա., Հակոբյան Զ. Ա. — *Պեռլետ-մանրաթելային կոմպոզիցիաների կառուցվածքի ուսումնասիրությունը* 397

Օրգանական քիմիա

Ստեփանյան Տ. Ա., Գյուլնագարյան Ա. Խ., Խաչատրյան Ն. Ղ., Քինոյան Ֆ. Ս., Լաբալյան Ա. Ք. — *Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միանությունների ընդհանուրում: CC. 1,3-Ալկադիենիլային խումբ պարունակող մոնո- և 1,4-բիս-ամոնիումային ազերի բրոմացումը* 403

Դովդարյան Վ. Վ., Էլիազյան Կ. Ա., Պիվազյան Վ. Ա., Ղազարյան Է. Ա. — *N-Արիլ-N'-ցիան-N'-սիմ-տրիագինիլ միզանյութերի սինթեզը* 407

Ոսկանյան Է. Ս., Հակոբյան Հ. Գ., Մկրտչյան Ա. Մ., Գաուպարյան Ս. Մ., Շախբաթյան Շ. Լ. — *Գրինյարի ռեակտիվի փոխազդեցությունը 1,3-դիքլոր-2-մեթիլ-2-բուտենի հետ: 3-Մեթիլ-3-ալիլկալինների ստացումը* 411

Մելիք-Օհանջանյան Ռ. Գ., Ֆահրադյան Ա. Հ., Միրզայան Վ. Ս., Լուսարարյան Կ. Ս., Ստեփանյան Հ. Մ. — *Բնական անտիբիոտիկ սպարսոմիցինի պերիմիդիլ-նային ֆրագմենտի մի շարք ամիդների սինթեզը* 416

Իրադյան Մ. Ա., Իրադյան Ն. Ս., Միրզայան Վ. Ս., Դարբինյան Գ. Ա., Վասիլյան Ս. Ս. — *Իմիդազոլի ածանցյալներ: XXI. Նիտրո-իմիդազոլները ազդեցությունը 1-(4'-ալիլօքսի-3'-նիտրոբենզիլ)-2-քլորմեթիլիմիդազոլների հիդրոքլորիդների դիսոցիատիվային ճեղքման ուղղությամբ վրա* 420

Նալբանդյան Գ. Կ., Սերբերյանկով Է. Պ., Վարդանյան Ս. Հ. — *Ոչ արոմատիկ հետերոցիկլների ֆոտոցիմիան: II. 3-Ֆունկցիոնալ տեղակալված տետրահիդրոպիրան-4-ոնների և Նրանց ազոտային (ծծմային) նմանօրինակների տետրաքլորտիտանի ներկայությամբ մեթանոլի հետ փոխազդեցության մասին* 426

Պետրոսյան Վ. Ա., Գրիգորյան Ս. Ա. — *Դիմեթիլֆորմամիդում բրոմացված բուտադիենիտարիլային կառուցվածքների հիդրոլիզի արգասիքները* 432

Պետրոսյան Վ. Ա., Գրիգորյան Ս. Ա. — *Դիմեթիլֆորմամիդում բրոմացված բուտադիենիտարիլային կառուցվածքների ալկոհոլիզի արգասիքները* 437

Կտրե հազորգումներ

Բաղդաստրյան Հ. Բ., Բաղալյան Կ. Ս., Շեյրանյան Մ. Ա., Սարկիսովա Ե. Ա., Ինգիլյան Մ. Հ. — *Քլորիդի-ն-բուտիլբորանի փոխազդեցությունը չհազեցած ֆորմալինների և ազոտալինների հետ* 441

Ռաֆայելյան Գ. Գ., Մելիքյան Տ. Ռ., Բաբայան Ժ. Ռ., Հակոբյան Հ. Ա., Թանմազյան Կ. Մ. — *Արգելակիչ և մանրէասպան հասկություններով օժտված 4-ֆենօքսի-2-բուտենիլային խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային ազերի սինթեզ* 443

Միրզայան Ռ. Գ., Աղավելյան Է. Ս., Դեմիսենկո Վ. Ի., Տերեցու Ա. Բ., Մաքսիմովա Ռ. Հ. — *Հալոգենտեղակալված ալիլֆենիլային եթերների մասսպեկտրոմետրիկան ուսումնասիրությունը* 445

Թորոսյան Գ. Հ., Գրիգոր Ս. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — *Ամոնիումային ազերը ալիլիլացման ռեակցիաներում: XXXIII. Մալեամաթթուների և մալեինա- ու ֆումարաթթուների մոնոմեթիլային եթերների ալիլիացումը* 448

Հակոբյան Ք. Գ., Զոմարդյան Ա. Գ., Սայրդյան Հ. Պ., Ղարիբյան Գ. Խ., Մարտիրոսյան Ն. Մ. — *Սաթա- և մալեինադիադիզիդների կառուցվածքային լուծույթների ստացման եղանակ* 451

Գրիգորյան Գ. Ս., Սուվաթյան Վ. Ս., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *1- և 3-ֆենիլպրոպիենների օքսիդացումը թթվածնով հիմնային ապրոտոնային միջավայրում* 454

Физическая химия

- Самвелян А. Л., Петросян Дж. А., Бейлерян Н. М. — Кинетика распада персульфата калия в водных растворах формамида 398

Неорганическая химия

- Акопян Г. Г., Тоноян Н. Ц., Мушегян А. В., Григорян Г. Г., Камалян О. А., Акопян Э. А. — Исследование структуры перлитоволокнистых композиций 397

Органическая химия

- Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Киноян Ф. С., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СС. Бромирование моно- и 1,4-бис-аммониевых солей, содержащих 1,3-алкадиенильную группу 403
- Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Казарян Э. А. — Синтез N-арил-N'-циан-N'-симм-триазилилмочевин 407
- Восканян Э. С., Акопян О. Г., Мкртчян А. М., Гаспарян С. М., Шахбатьян Ш. Л. — Взаимодействие реактива Гриньяра с 1,3-дихлор-2-метил-2-бутеном. Получение 3-метил-3-алкилалленов 411
- Мелик-Оганджян Р. Г., Фаградян С. А., Мирзоян В. С., Лусарарян К. С., Степанян Г. М. — Синтез некоторых амидов пиримидинового фрагмента природного антибиотика спарсоминина 416
- Ирадян М. А., Ирадян Н. С., Мирзоян В. С., Дарбинян Г. А., Василян С. С. — Производные имидазола. XXI. О влиянии нитрогруппы на направление диссоциативного распада гидрохлоридов 1/4'-алкокси-3'-нитробензил-/2-хлорметилимидазолов 420
- Налбандян Г. К., Серебряков Э. П., Вартамян С. А. — Фотохимия неароматических гетероциклов. II*. О взаимодействии 3-функционально замещенных тетрагидропиран-4-онов и их азотистых(сернистых) аналогов с метанолом в присутствии четыреххлористого титана 426
- Петросян В. А., Григорян С. А. — Продукты гидролиза бромированных в диметилформамиде бутадиенилнитрильных каучуков 432
- Петросян В. А., Григорян С. А. — Продукты алкоголиза бромированных в диметилформамиде бутадиенилнитрильных каучуков 437

Краткие сообщения

- Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Шейранян М. А., Саркисова Е. А., Инджикян М. Г. — Взаимодействие хлорди-*n*-бутилборана с ненасыщенными формальми и ацетальми 441
- Рафаелян Д. Г., Меликян Т. Р., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С., Тагмазян К. Ц. — Синтез четвертичных аммониевых солей, содержащих 4-фенокси-2-бутенильную группу, обладающих ингибирующими и бактерицидными свойствами 443
- Мирзоян Р. Г., Агаелян Э. С., Денисенко В. И., Терентьев П. Б., Матвеев Р. О. — Масс-спектрометрическое исследование галоидзамещенных аллилфениловых эфиров 445
- Торосян Г. О., Григор С. А., Бабаян А. Т. — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XXXIII. Алкилирование малеамовых кислот и монометиловых эфиров малеиновой и фумаровой кислот 448
- Акопян К. Г., Джомардян А. Г., Саядян А. П., Гарибян Г. Х., Морлян Н. М. — Способ получения стабильных водных растворов янтарного и малеинового диальдегидов 451
- Григорян Г. С., Товмасын В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Окисление 1- и 3-фенилпропеннов кислородом в щелочной апротонной среде 454

CONTENTS

Physical Chemistry

- Samvelian A. L., Petrossian J. A., Beylerian N. M.*—The Kinetics of Potassium Persulfate Decomposition in Aqueous Solutions of Formamide 393

Inorganic Chemistry

- Hakopian G. G., Tonoyan N. Ts., Musheghian A. V., Grigorian G. G., Kamalian O. A., Hakopian Z. A.*—A Structure of Fibre-Perlite Compositions 397

Organic Chemistry

- Sahakian T. A., Gyulnazarian A. Kh., Khachatryan N. Ch., Kinoyan F. S., Babayan A. T.*—Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CC. The Bromination of Mono- and 1,4-bis-Ammonium Salts Containing 1,3-Alkaldienyl Groups 403
- Dovlatian V. V., Ellazian K. A., Pivazian V. V., Ghazarian E. A.*—Synthesis of N-Aryl-N'-cyano-N'-sim-triazinylureas 407
- Voskanian E. S., Hakopian O. G., Mkrtchian A. M., Gasparian S. M., Shakhbatian Sh. L.*—The Interaction of Grignard Reagent with 1,3-Dichloro-2-methyl-2-butene. Preparation of 3-Methyl-3-Alkylallenes 411
- Melik-Ohanjanian R. G., Fahradian S. A., Mirzoyan V. S., Lusararian K. S., Stepanian H. M.*—Synthesis of Some Amides of Pyrimidine-Fragment of Natural Antibiotic Sparsomycin 416
- Iradian M. A., Iradian N. S., Mirzoyan V. S., Darbinian G. A., Vassilian S. S.*—Imidazole Derivatives. XXI. On the Influence of Nitrogroup on Dissociative Fission of 1-(4'-alkoxy-3'-nitrobenzyl)-2-chloromethylimidazoles Hydrochlorides 420
- Nalbandian G. K., Serebryakov E. P., Vartanian S. A.*—Photochemistry of Non-Aromatic Heterocycles. II. Interaction of 3-Functionally-Substituted Derivatives of Tetrahydropyran-4-one and of Its 1-Aza(1-thio)-Analogues in the Presence of Titanium Tetrachloride 426
- Petrossian V. A., Grigorian S. A.*—Hydrolysis Products of Butadiene-Nitrile Rubbers Brominated in Dimethylformamide 432
- Petrossian V. A., Grigorian S. A.*—Alcoholysis Products of Butadiene-Nitrile Rubbers Brominated in Dimethylformamide 437

Short Communications

- Baghdassarian G. B., Badalian K. S., Sheyranian M. A., Sarkisova E. A., Injikian M. G.*—An Interaction of Chlorodi-n-buthylborane with Unsaturated Formales and Acetals 441
- Rafaelian D. G., Melikian T. R., Babayan G. R., Hakopian H. S., Tahmazian K. Ts.*—Synthesis of the Guaternary Ammonium Salts Containing 4-Phenoxy-2-butenyl Group and Their Bactericide and Inhibitor Properties 443
- Mirzoyan R. G., Aghavellian E. S., Denisenko V. I., Terentiev P. B., Matevossian R. O.*—Mass-Spectral Investigation of Halogen-Substituted Allylphenyl Ethers 445
- Torossian G. H., Grigor S. H., Babayan A. T.*—Ammonium Salts in Alkylation Reactions, XXXIII. Alkylation of Maleamic Acids and Monomethylethers of Maleic and Fumaric Acids 448
- Hakopian K. G., Djomardian A. G., Sayadian H. P., Gharibian G. K., Morillan N. M.*—A Method of Preparation of Stable Aqueous Solutions of Succinic and Maleic Dialdehydes 451
- Grigorian G. S., Tovmassian V. S., Malkhassian A. Ts., Martirosian G. T.*—Oxidation of 1- and 3-Phenylpropenes with Oxygen in Alkaline Aprotic Medium 454

КИНЕТИКА РАСПАДА ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ФОРМАМИДА

А. Л. САМВЕЛЯН, Дж. А. ПЕТРОСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 II 1987

Изучена кинетика распада персульфата калия (Р) в водных растворах формамида в интервале температур 323—353 К. Установлено, что реакция протекает по радикально-цепному механизму и цепи инициируются гомолизом Р.

Рис. 3, библиографические ссылки 7.

В работе [1] нами было установлено, что в присутствии диметилформамида (ДМФ) скорость распада Р в воде значительно увеличивается. Эта реакция радикально-цепная и цепи инициируются гомолизом одного Р. Отсюда следует, что первичный акт реакций мономолекулярен и нет непосредственной реакции между Р и ДМФ. Этот факт свидетельствовал в пользу того мнения, что в реакциях с участием пероксида определяющим является потенциал ионизации восстановителя [2].

Имеется одно существенное отличие между формамидом (ФА) и ДМФ. Оно заключается в том, что диэлектрическая проницаемость $D_{\text{ФА}}$ значительно больше $D_{\text{ДМФ}}$ и $D_{\text{H}_2\text{O}}$ (соответственно $D_{\text{ФА}} = 109,5$ [3], $D_{\text{H}_2\text{O}} = 80,3$, $D_{\text{ДМФ}} = 36,5$ при 293 К [4]). Исходя из этих обстоятельств нами изучался распад Р в ФА. Полученные результаты изложены в данном сообщении.

Экспериментальная часть

Методика проведения экспериментов, очистка исходных материалов описаны в [1]. Использовался свежеперегнанный ФА.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расхода Р в отсутствие и в присутствии ФА. Легко можно убедиться в том, что, во-первых, в присутствии ФА значительно больше скорость расхода Р, во-вторых, что реакция распада частично протекает по радикально-цепному механизму, т. к. кислород замедляет реакцию. Из рис. 2 и 3 следует, что при $[\text{ФА}] \geq 0,4$ моль/л общая скорость процесса

$$W = \frac{d[P]}{dt} = k_p [P], \quad (1)$$

а $E_{\text{акт}} = 76,5$ кДж/моль.

Опыты показали, что в присутствии ФА винилацетат полимеризуется с большей скоростью, чем в отсутствие ФА. Этот факт является дополнительным доводом в пользу того, что в системе Р+ФА в действительности генерируются свободные радикалы.

Что касается влияния добавленного ингибитора—иминоксильного стабильного свободного радикала ($RNO\cdot$), то период индукции наблюдается при $(RNO\cdot)_0 \geq 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $T \leq 333$ К.

В этих условиях установлено, что

$$W_{ин} = k_{ин} [P], \quad (2)$$

при 333 К $k_{ин} = 2k_p = 3,8 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹.

Это значение практически близко к значению, полученному при изучении гомолиза персульфата калия в нейтральных водных растворах [5]. Это указывает на то, что в действительности скорость иницирования не зависит от $[FA]_0$. Кроме того, из кинетических кривых видно, что периоды индукции не зависят от $[FA]_0$.

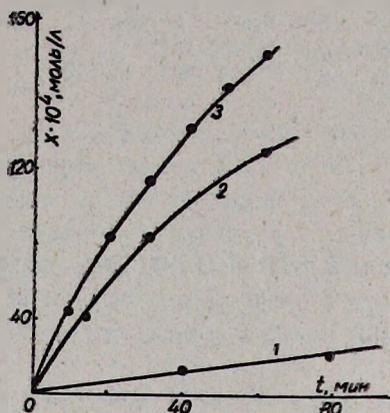


Рис. 1. Кинетика расходования Р: 1 — без ФА, 2 — в присутствии ФА (на воздухе), 3 — в присутствии ФА (в атмосфере азота). X — концентрация вошедшего в реакцию персульфата, моль/л.

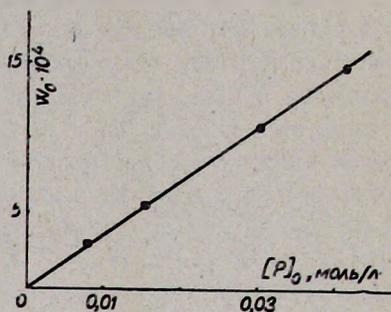


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции (W_0 , М·мин⁻¹) ФА—Р от начальной [концентрации персульфата $[P]_0$ (моль/л)].

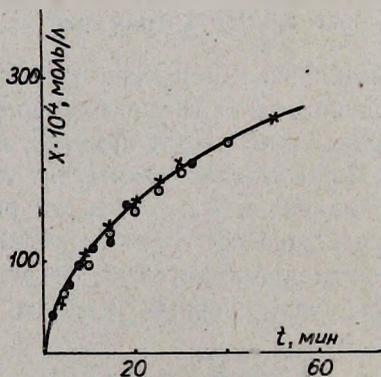


Рис. 3. Кинетика расходования Р в присутствии ФА: $[FA]_0 = 0,633$ (●), 1,265 (x) и 2,53 (○) моль/л.

При 343 К, $[P]_0 = 1,66 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[FA]_0 = 1,265$ моль/л, серная кислота и гидроксид калия до 0,01 моль/л не действуют на W, т. е.

скорость реакции не должна зависеть от концентрации одного из продуктов реакции— KHSO_4 .

Как в случае ДМФ, так и в этом случае, общая скорость расхода P зависит от начальной скорости расходования ДМФ и ФА. Дело в том, что при

$$\begin{array}{ll} [\text{ДМФ}]_0 \leq P_0 & W_1 = k_1 (P)^2 (\text{ДМФ})_0^2 \\ & \gg P_0 & W_2 = k_2 (P)^2 \\ [\text{ФА}]_0 \leq P_0 & W_3 = k_3 (P) (\text{ФА}) \\ & \gg P_0 & W_4 = k_4 (P) \end{array}$$

Как и следовало ожидать, значения энергии активации также отличаются друг от друга. Так,

$$E_1 = 31,8 \text{ кДж/моль}, \quad E_2 = 103,6 \text{ кДж/моль} \quad [1],$$

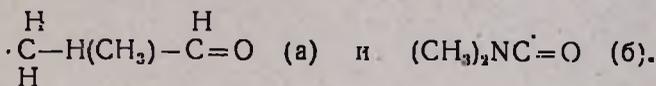
$$E_3 = 133,7 \text{ кДж/моль}, \quad E_4 = 76,5 \text{ кДж/моль},$$

хотя в обоих случаях $E_{\text{ин}} = 121,2 \text{ кДж/моль}$.

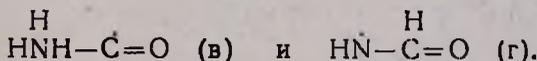
Эти различия обусловлены наличием дополнительных актов, приводящих к изменению механизма распада P в целом. Каждый акт имеет свою энергию активации, которая алгебраически складывается.

$$[1/2E_{\text{ин}} + (E_p - 1/2E_{\text{об}})].$$

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что, как и ДМФ, ФА непосредственно не реагируют с P , но легко взаимодействуют с SO_4^- , а свободные радикалы, образующиеся из молекулы ФА, индуцируют распад $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Средняя длина кинетических цепей ($\bar{\nu}$) не превышает 10, что почти на порядок меньше $\bar{\nu}_{P+\text{ДМФ}}$. Одна из причин заключается в том, что $(\text{ФА}\cdot)$ менее реакционноспособен, чем $(\text{ДМФ}\cdot)$. В случае ДМФ возможно образование следующих свободных радикалов:



Они оба способны реагировать с $\text{RNO}\cdot$, т. к. имеется свободная валентность у обоих радикалов на атоме углерода. В случае ФА также могут образовываться два свободных радикала:

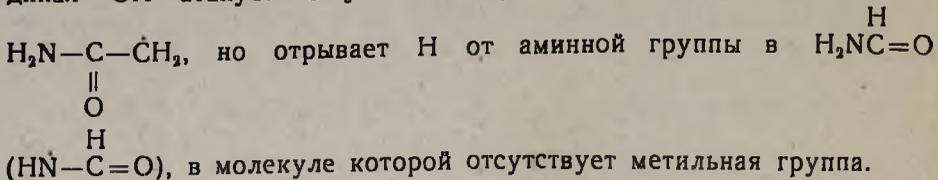


Радикал (в) несравненно более активен по отношению к O_2 и $\text{RNO}\cdot$, чем (г). Исходя из того, что при $[\text{RNO}\cdot] > 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ реакция $P + \text{ФА}$ ингибируется $\text{RNO}\cdot$ и на скорость реакции мало действует O_2 , нам кажется вероятным образование как (в), так и (г). (б) более реакционноспособен, чем (в) и (г), т. к. наличие двух атомов водорода у азота в ФА снижает реакционную способность радикала из-за образования внутримолекулярной H -связи. Поэтому $\bar{\nu}_{P+\text{ДМФ}} \gg$

» $\bar{v}_{P+\Phi A}$. Здесь не рассматривается делокализация свободного электрона по карбонильной группе, т. к. она общая для радикалов (б) и (в), тем более что группа CH_3 обладает электронодонорными свойствами.

Благодаря тому, что $W_{\text{ДМФ}} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} > W_{\Phi A} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, и факту, что $I_{\text{ДМФ}} < I_{\Phi A}$ ($W_{\text{SO}_4^- + \text{ДМФ}} > W_{\text{SO}_4^- + \Phi A}$) [6], становится понятным, почему $\bar{v}_{P+\text{ДМФ}} > \bar{v}_{P+\Phi A}$.

Авторами работы [7] методом ЭПР показано, что свободный радикал OH атакует CH_3 в молекуле ацетамида с образованием



ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՅՈՐՄԱՄԻԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ա. Լ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ, Զ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի (Պ) քայքայման կինետիկան ֆորմամիդի (Ֆ) շրային լուծույթներում 323—353 Կ տիրույթում: Ցույց է տրված, որ ուսկցիայի մեխանիզմը կախված է $[\text{Ֆ}]_0$ -ից: Երբ $[\text{Ֆ}]_0 > 0,4$ մոլ/լ պերսուլֆատի քայքայման արագությունը ըստ Պ-ի առաջին կարգի է և ըստ Ֆ-ի՝ 0 կարգի: Նշված ուսկցիան ուղիկալային շղթայական է, $\bar{v} \approx 10$: Քննարկված է Պ-ի քայքայման արագության վրա Ֆ-ի և դիմևթիլ-ֆորմամիդի ազդեցությունների նմանությունը և տարբերությունը հաշվի առնելով այդ երկուսի իոնացման պոտենցիալների տարբերությունը և կառուցվածքային առանձնահատկությունները:

THE KINETICS OF POTASSIUM PERSULFATE DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF FORMAMIDE

A. L. SAMVELIAN, J. A. PETROSSIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of potassium persulfate decomposition in aqueous solutions of formamide within 323—353 K temperature range has been studied. It has been established that the reaction belongs to the chain-radical type of reactions, and that chain initiation takes place by homolysis of potassium persulfate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Самвелян А. Л., Петросян Дж. А., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 352.
2. Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 1, с. 128.
3. Краткая химическая энциклопедия, 1967, т. 5, с. 466
4. Эме Ф. — Диэлектрические измерения: пер. с нем., Химия 1967, с. 144 и 149.
5. Kolthoff J., Miller J. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3055.
6. Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, с. 540.
7. Smith P., Wood P, B. — Can. J. Chem., 1966, v. 44, p. 3085.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.535 : 662.998

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРЛИТОВОЛОКНИСТЫХ
КОМПОЗИЦИЙ

Г. Г. АКОПЯН, Н. Ц. ТОНОЯН, А. В. МУШЕГЯН, Г. Г. ГРИГОРЯН,
О. А. КАМАЛЯН и Э. А. АКОПЯН

Ереванский государственный университет

Научно-производственное объединение «Камень и силикаты», Ереван

Поступило 3 VII 1986

ИК спектроскопическим (по определению проницаемости по D_2O) и рентгенографическим методами исследования перлитоволокнистых композиций на примерах целлюлозных, картонных и бумажных волокон показано, что перлит, вводимый в матрицу волокнистой составляющей композиционного материала, разрушает ее, не нарушая кристаллическую структуру макромолекул волокон. На основании полученных данных предложена модель структуры перлитоволокнистых композиций.

Рис. 4, библ. ссылки 13.

Ранее сообщалось об эффективном теплоизоляционном и декоративно-акустическом перлитоволокнистом материале армикс, содержащем в основном вспученный перлит (60—85%) и макулатуру: картонную, бумажную или их смесь (15—40%) [1—5]. Изучены физико-механические, теплоизоляционные, акустические и эксплуатационные свойства этих перлитоволокнистых композиций [5—7]. В настоящее время перлитоволокнистые плиты выпускаются на двух опытно-промышленных линиях общей мощностью около 7000 м³ в год.

По изучению структуры и свойств волокнистых веществ накоплена большая информация [8—10], однако композиционные материалы на их основе в этом аспекте изучены очень мало [11, 12].

Настоящая работа посвящена изучению структуры перлитоволокнистого материала армикс методами ИК спектроскопии и рентгенографического анализа.

ИК спектры сняты на приборе UR-20 с использованием вакуумной температурной кюветы с окошками из NaCl.

С целью получения образцов, пригодных для ИК спектроскопических исследований (в частности, проницаемости по D_2O), препарирование проводили многократным повторением цикла: нарезание целлюлозного компонента, гомогенизация его в воде, сушка. Гомогенизат разбавляли водой, после 10—15-минутного отстаивания декантировали верхнюю часть. Перлит измельчали в агатовой ступке и фракционировали аналогичным способом. Перлитоволокнистую композицию pripravляли интенсивным перемешиванием определенных объемов соответствующих суспензий с последующей сушкой в чашках Петри при 150° с расчетом получения пленки, имеющей необходимое пропускание в ИК области. Полученную пленку наносили на слой из-

мельченного КВг и прессовали в таблетки размерами $1 \times 3 \text{ см}^2$ под давлением $1,0\text{--}1,5 \text{ т/см}^2$. Перед снятием ИК спектров образцы термовакуумировали в хвостовой части кюветы при 150° в течение 1 ч.

Проницаемость (доступность) образцов по D_2O широко используется при изучении структуры волокнистых веществ и определяется как отношение количества ОН-групп, доступных дейтерированию, к общему их количеству в веществе. Существуют различные методы определения проницаемости волокнистых веществ по D_2O , однако все они дают те же результаты [8]. Выбор метода в каждом случае определяется характером исследуемых образцов и тем кругом вопросов, которые нужно решить при определении проницаемости. С этой точки зрения, на наш взгляд, более информативным является ИК спектроскопический метод, тем более что при соблюдении некоторых правил препарирования удастся получить образцы, годные для изучения ИК спектроскопией.

Предварительно откачанные образцы выдерживались в парах D_2O в течение определенного времени и после откачки в течение 1 ч снимались спектры дейтерированных образцов. По интенсивностям полос поглощения при 3450 см^{-1} (валентные колебания ОН-групп) и при 2530 см^{-1} (валентные колебания OD-групп) рассчитывалась проницаемость по D_2O по формуле [13]:

$$A = \frac{[\text{OD}]}{[\text{OD}] + [\text{OH}]} \cdot 100\%$$

или

$$A = \frac{1}{1 + 1,11 D_{\text{OH}}/D_{\text{OD}}} \cdot 100\%$$

где A — проницаемость образцов; $[\text{OD}]$ и $[\text{OH}]$ — концентрации замещенных и незамещенных гидроксильных групп в образце, соответственно; D_{OH} и D_{OD} — оптические плотности полос при 3450 и 2530 см^{-1} , соответственно; $1,11$ — отношение коэффициентов молярной экстинкции при данных волновых числах.

Рентгенографические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с медным излучением. Рассмотрено рассеяние рентгеновских лучей под большими углами ($10\text{--}35^\circ$) от ровной поверхности образцов, приготовленных по вышеописанной методике.

На рис. 1 приведены ИК спектры вспученного перлита, целлюлозы и композиции на их основе в областях $3800\text{--}3000$ и $1800\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$, а также целлюлозы и перлитоцеллюлозной композиции после дейтерирования. После откачки образцов перлита в течение 1 ч полоса поглощения при 1630 см^{-1} (деформационные колебания адсорбированной воды) из спектра исчезает, а в области валентных колебаний гидроксильных групп появляются три узкие полосы при 3575 , 3625 и 3680 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям поверхностных свободных гидроксильных групп вспученного перлита (рис. 1, кр. 1, 2). Спектры целлюлозы в области валентных колебаний ОН-групп характеризуются широкой полосой поглощения при 3400--

3200 см^{-1} . При термовакуумировании образцов полоса поглощения при 1620 см^{-1} (деформационные колебания воды) исчезает, а интенсивность полосы при 3600—3200 см^{-1} уменьшается, при этом полоса остается неразрешенной (рис. 1, кр. 3, 4). Полученные данные говорят о высокой степени упорядоченности молекул целлюлозы. В ИК спектрах перлитоволокнистых композиций отсутствуют узкие полосы поглощения свободных ОН-групп поверхности перлита, что указывает на существование взаимодействия между ОН-группами перлита и целлюлозы (рис. 1, кр. 5). Однако можно предположить, что прочность композиционного материала армикс обеспечивается, в основном, неводородными связями, образующимися между поверхностными ОН-группами волокнистого компонента и вспученного перлита ввиду их малого количества (рис. 1, кр. 2). Следует также учесть, что не все поверхностные ОН-группы перлита доступны для контакта с волокнами целлюлозы.

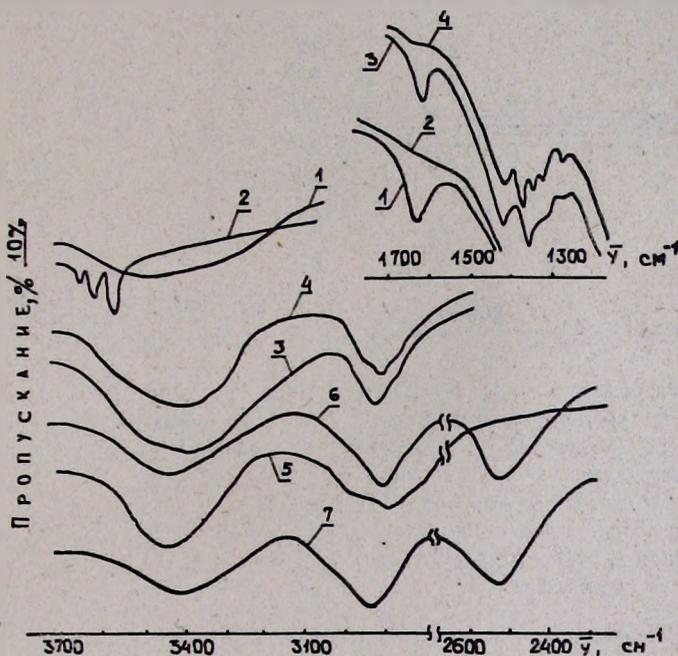


Рис. 1. ИК спектры вспученного перлита, целлюлозы, композиций на их основе и ИК спектры целлюлозы и перлитоцеллюлозной композиции после дейтерирования: 1 — перлит до откачки, 2 — то же, после откачки при 150° в течение 2 ч, 3 — целлюлоза до откачки, 4 — то же, после откачки, 5 — перлитоволокнистая композиция, 6 — то же, после дейтерирования D_2O в течение 30 мин, 8 — дейтерированная целлюлоза.

На рис. 2 приведены зависимости проницаемости предварительно термовакуумированных при 150° образцов целлюлозы и перлитоволокнистых композиций от времени выдержки в парах D_2O при комнатной температуре с последующей откачкой при 150° в течение 1 ч. Для всех образцов характерно то, что проницаемость очень быстро возрастает и практически достигает максимального значения (45—55%) после 3—4 мин выдержки образцов в парах D_2O . Следовательно, мож-

но предположить, что упорядоченность (кристалличность) целлюлозы (которая характеризуется проницаемостью по D_2O) существенно не меняется при вводе в ее матрицу минерального наполнителя несмотря на существование взаимодействия ОН-групп поверхности перлита и целлюлозы. Сказанное подтверждается и результатами исследований модельных композиций, где в качестве наполнителей использовали силикагель—КСК-2 и кварцевый порошок. Композиции на основе силикагеля с сильно развитой гидратированной поверхностью и кварцевого порошка, поверхность которого практически не содержит ОН-групп, имеют проницаемости, находящиеся в том же интервале, что и целлюлозы, и композиций на основе вспученного перлита (рис. 2, кр. 4 и 5). Изменение соотношения вспученного перлита и волокнистого компонента, а также введение в состав композиции кремнийорганического гидрофобизатора также не приводят к существенному изменению проницаемости (рис. 3).

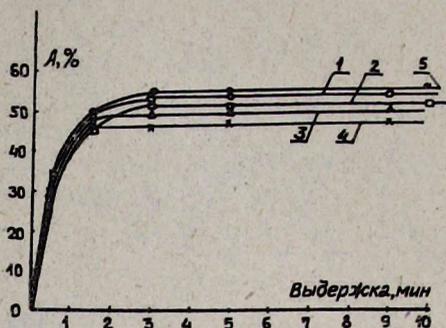


Рис. 2. Зависимость проницаемости образцов от времени их выдержки в парах D_2O : 1—целлюлоза, 2—композиция перлит/целлюлоза (30% целлюлозы), 3 — то же, с содержанием 0,5% гидрофобизатора, 4 — композиция SiO_2 /целлюлоза, 5— композиция кварц/целлюлоза.

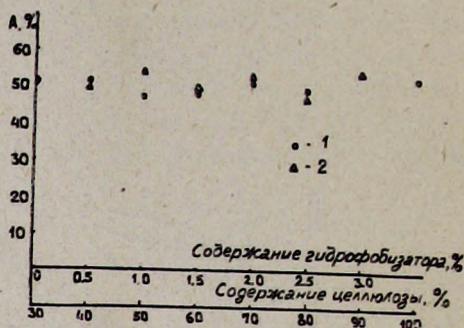


Рис. 3. Зависимость проницаемости по D_2O композиций от содержания целлюлозы (1) и гидрофобизатора (2).

Для уточнения высказанного предположения были сняты дифрактограммы вспученного перлита, волокон и перлитоволокнистых композиций (рис. 4). Как видно из рис. 4, дифрактограммы волокон и композиций характеризуются рефлексами кристаллических модификаций различных целлюлоз [9]. Это указывает на то, что ввод перлита в макулатуру не изменяет упорядоченности целлюлоз.

На основе проведенных ИК спектроскопических и рентгенографических исследований можно предложить модель структуры композиционного перлитоволокнистого материала. В композиционном материале зерна перлита входят в волокнистую матрицу, разрыхляют ее (не изменяя кристалличности), в результате чего межволоконные водородные связи в аморфной области частично разрушаются. Количество образующихся при этом водородных связей между поверхностными гидроксильными группами перлита и волокон значительно меньше нарушенных, и они не являются доминирующими в обеспечении

физико-механических свойств композиционного материала. Прочность перлитоволокнистого материала в основном определяется степенью обволакивания зерен перлита волокнами и переплетением волокон между собой с образованием новых межволоконных водородных связей.

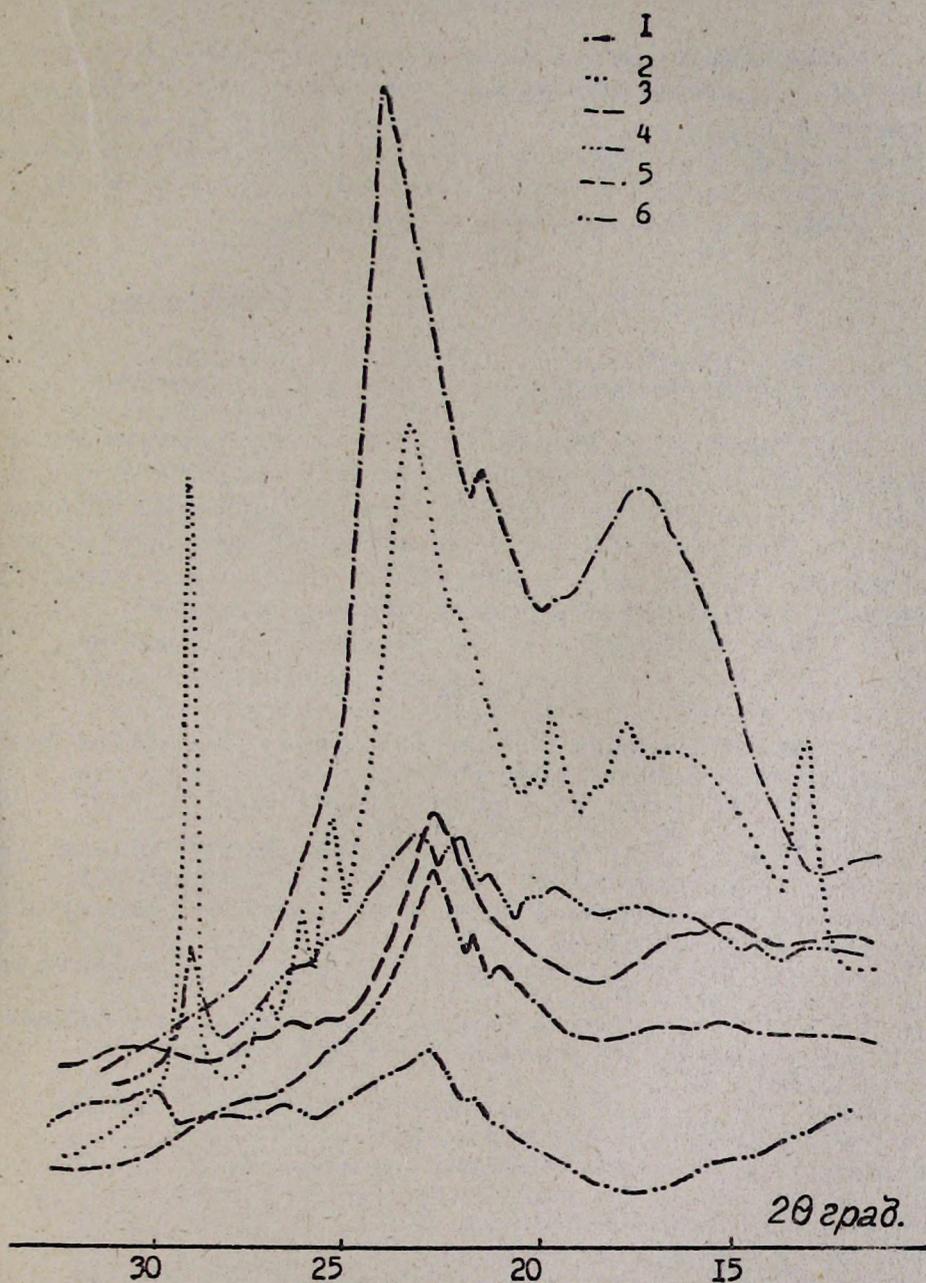


Рис 4. Дифрактограммы картона (1), бумаги (2), целлюлозы (3) и композиций: перлит бумага (4), перлит/картон (5) и перлит/целлюлоза (6).

ՊԵՌԼԻՏ-ՄԱՆՐԱԹԵԼԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Հ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ն. Ց. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ, Գ. Գ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Օ. Ա. ԲԱՄԱԼՅԱՆ և Զ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Իկ սպեկտրոսկոպիական և ռենտգենոգրաֆիական եղանակներով ուսումնասիրված է պեռլիտ-մանրաթելային կոմպոզիցիոն որոշ նյութերի կառուցվածքը: Ցույց է տրված, որ մանրաթելային նյութերի հետ փքված պեռլիտը կապվում է չրածնական կապերով: Ընդամին պեռլիտը չի փոխում մանրաթելային նյութի (բջջանյութի) սկզբնական բյուրեղական կառուցվածքը և մտնում է նրա չկարգավորված տիրույթները:

A STRUCTURE OF FIBRE-PERLITE COMPOSITIONS

H. H. HAKOPIAN, N. Ts. TONOYAN, A. V. MUSHEGHIAN,
G. G. GRIGORIAN, O. A. KAMALIAN and Z. A. HAKOPIAN

By IR spectroscopy as well as by X-ray study of fibre-perlite compositions on the basis of cellulose, cardboard and paper fibres it has been shown that perlite introduced in the matrix occupies the amorphous region of fibre macromolecules not disturbing the crystalline structure of the latter. On the basis of data obtained the model of structure of fibre-perlite compositions has been put forward.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 490785 (1975), СССР/Акопян Г. Г., Фармазян Р. С., Сидоров Б. Ф. Огопьянц В. А. — Бюлл. изобр. 1975, № 4.
2. Авт. свид. 580206 (1977), СССР /Акопян Г. Г., Фармазян Р. С., Тоноян Н. Ц., Егян Г. О. — Бюлл. изобр. 1977, № 42.
3. Авт. свид. 823366 (1981), СССР /Акопян Г. Г., Фармазян Р. С., Тоноян Н. Ц. — Бюлл. изобр. 1981, № 15.
4. Авт. свид. 105895 (1981), СССР /Акопян Г. Г., Фармазян Р. С., Тоноян Н. Ц. — Бюлл. изобр. 1983, № 45.
5. Тоноян Н. Ц., Акопян Г. Г., Фармазян Р. С., Хелушян С. Т. — Строительные материалы, 1983, № 10, с. 15, 16.
6. Тоноян Н. Ц. — Сб. «Изучение природных каменных материалов и силикатного сырья, разработка эффективной техники и технологии производства». Ереван, 1983, с. 111.
7. Акопян Г. Г., Тоноян Н. Ц., Фармазян Р. С. — Сб. «Новое в исследованиях и применении перлитов». Ереван, 1985, с. 36.
8. Блеквел Дж., Маршессо Р. — Целлюлоза и ее производные. М., Мир, 1974, т. 1, с. 9.
9. Эллефсен Е., Теннесен Б. — Там же, с. 154.
10. Jeffries R. — Polymer, 1963, v. 4, p. 375.
11. Пат. 2110159 (1975), ФРГ—Изобретения за рубежом, 1975, № 23.
12. Пат. 1958371 (1976), ФРГ—Изобретения за рубежом, 1976, № 6.
13. Киселев А. В. — Сб. «Методы исследования высокодисперсных и пористых тел». М., АН СССР, 1953, с. 86.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.23 + 547.233/223

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СС. БРОМИРОВАНИЕ МОНО- И 1,4-бис-АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ 1,3-АЛКАДИЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

Т. А. СААКЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН,
Ф. С. КИНОЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

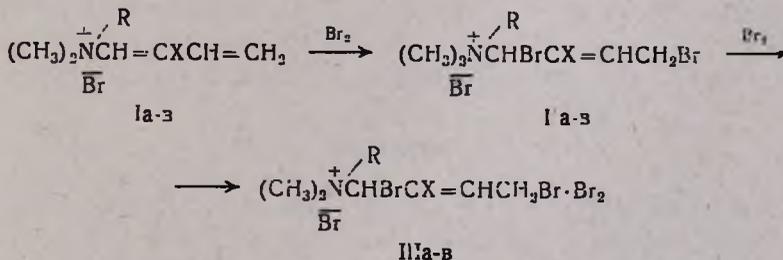
Поступило 20 XI 1986

Изучено взаимодействие брома с моноаммониевыми солями, содержащими 1,4-дибром-2-бутенильную (II а,в), 2-метил-2-бутенильную (II б) группу, и с 1,4-бис-аммониевыми солями, содержащими 2-метил-1,3-бутадиенильную общую группу (IV а-в). Показано, что в обоих случаях образуются молекулярные комплексы брома с исходными ЧАС, в первом случае состава соль : бром—1 : 1 (III а-в), во втором—соль : бром—1 : 2 (V а-в).

Табл. 1, библиографические ссылки 11.

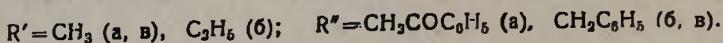
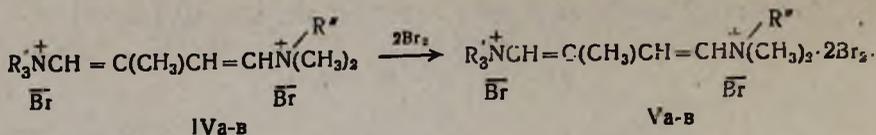
Бромирование и сопряженное бромирование в присутствии третичных аминов, не содержащих β-Н, моноаммониевых солей с 1,3-алкадиенильной группой [1], приводит в первом случае к ЧАС, содержащим 1,4-дибром-2-алкенильную группу [2], во втором—к смеси изомерных 1,4-бис-солей, содержащих 1-бром-2-алкенильную и 3-бром-1-алкенильную общую группу. Дегидробромирование этой смеси приводит к 1,4-бис-аммониевым солям с общей 1,3-алкадиенильной группой [3].

Ранее нами было показано, что моно- и 1,4-бис-ЧАС, содержащие 2-алкенильную группу, при взаимодействии с галогенами (Br₂, I₂) образуют устойчивые молекулярные комплексы [4—6]. Аналогично реагируют с бромом и соли II а-в, содержащие 1,4-дибромом-2-бутенильную группу, приводя к комплексам III а-в, состава 1 : 1 (табл.).



X = H (а, в), CH₃ (б); R = CH₃ (а, б), CH₂COC₃H₅ (в).

В отличие от монодиенаммониевых солей I а-в, при взаимодействии брома с солями IV а-в присоединения к 1,3-диеновой системе не происходит, образуются комплексы состава соль : бром—1 : 2 (V а-в, табл.).



Такое различие при переходе от моно- к 1,4-бис-аммониевым солям, содержащим 1,3-диенильную группу, можно объяснить сильным электроноакцепторным влиянием второго аммонийного центра в молекуле бис-солей, затрудняющим реакцию электрофильного присоединения галогена.

В работах [5, 6] нами с помощью ИК и КР спектроскопии было показано, что в комплексах непердельных ЧАС с галогенами образовавшийся анион Hg_3^- дополнительно координирован с кратной связью ЧАС, чем и объясняли устойчивость комплексов. Надо отметить, что эту устойчивость легко объяснить и теорией МЖКО [7], согласно которой, обедненная электронами двойная связь (мягкая кислота в комплексах с переносом заряда [8]) и легко поляризуемый анион Hg_3^- (мягкое основание) должны образовать стабильное соединение.

Состав комплексов V а-в (соль : бром—1 : 2) можно объяснить образованием анионов Br_3^- у обоих аммонийных центров и координацией каждого аниона Br_3^- с одной из двойных связей 1,3-алкадиенильной группы. Как видно из результатов взаимодействия брома с 1,4-бис-аммониевыми солями, содержащими 2-алкенильную- [5] и 1,3-алкадиенильную общую группу, количество комплексно связанных молекул брома в образовавшихся комплексах соответствует числу кратных связей в молекуле ЧАС. Полученные комплексы III а-в и V а-в по своим свойствам близки к ранее полученным [4—6]. Они не растворимы в большинстве органических растворителей и в воде, растворимы в ацетоне, ацетонитриле и ДМСО. В растворах комплексы неустойчивы, быстро (3—5 мин) разлагаются с выпадением в осадок исходных ЧАС (II а-в, IV а-в). В ИК спектрах комплексов III а-в, V а-в наблюдается сильное понижение интенсивностей поглощений (до следов), характерных для двойных связей исходных ЧАС, что свидетельствует о координации аниона Br_3^- с кратными связями этих соединений [9, 10]. В УФ спектрах комплексов появляются максимумы в области 215—275 нм, характерные для комплексов с переносом заряда (КПЗ) [11].

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах UR-20 и «Specord 75IR» в вазелиновом масле или в виде брикетов с KBr. УФ спектры снимались на спектрометре «Specord UV-VIS» в воде (II а-в, IV а-в) и в ацетонитриле (III а-в, V а-в).

Общее описание брожирования солей II а-в и IV а-в. К водному раствору 0,01 моля исходных аммониевых солей II а-в и IV а-в в 25 мл воды при комнатной температуре и непрерывном перемешивании добавлялось по каплям эквимлярное (II а-в) или 2-

Таблица

Комплексы брома с ЧАС, содержащими 1,4-дибром-2-бутенильную (IIIa-в) и 2-метил-1,3-бутадиенильную (Va-в) группы

Исходная соль	УФ спектр, нм	ИК спектр, в. см ⁻¹	Комплекс	Выход, %	Т. пл., °C	N, %		УФ спектр, нм	ИК спектр, в. см ⁻¹
						найлено	вычислено		
IIa	205	596, 980, 1670, 3015	IIIa	89,7	64—65	2,60	2,70	216, 268	605, 980, 1655 (следы), 3030
IIб	205	580, 835, 1655, 3010	IIIб	93,4	58—59	2,66	2,66	218, 269	580, 820, 1655 (следы), 3020
IIв	205, 260	710, 750, 600, 960, 1505, 1605, 1670 (C=C и C=O), 3015, 3030, 3080	IIIв	93,7	вязк.	1,86	2,27	216, 260	600, 950, 1670 (слаб.), 3010
IVa	205, 246	705, 770, 940, 965, 1570, 1585, 1605, 1625, 1650, 1685, 3015, 3060, 3070	Va	92,1	вязк.	3,24	3,64	222, 268	705, 727, 940, 960, 1585, 1600, 1620 (следы), 1650 (следы), 1695, 3020
IVб	205, 238	710, 740, 925, 940, 1580, 1625, 1640, 3015	Vб	89,7	вязк.	3,64	3,58	222, 273	710, 740, 940, 1630 (следы), 1640 (следы), 3020
IVв	205	705, 770, 930, 960, 1575, 1590, 1626, 1660, 3030	Vв	90,9	вязк.	3,80	3,78	222, 272	705, 770, 960, 1630 (следы), 1655 (следы), 3030

кратное молярное (IV а-в) количество брома. Через 4 ч осевший комплекс фильтровался, промывался водой и сушился. Данные приведены в таблице. Увеличение количества добавляемого брома (до 6-кратного избытка) не приводит к изменению состава комплексов.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CC. 1,3-ԱԿԱԴԻԵՆԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄՈՆՈ- ԵՎ 1,4-ԲԻԱ-ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՈՒՄԸ

Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Ղ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ,
Յ. Ս. ԳԻՆՈՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բրոմի փոխազդեցությունը 1,4-դիբրոմ-2-բուտենիլ-2-մեթիլ-2-բուտենիլ խումբ պարունակող մոնո- և 2-մեթիլ-1,3-բուտադիենիլ խումբ պարունակող 1,4-բիս-ամոնիումային աղերի հետ: Ցույց է տրված, որ երկու դեպքում էլ առաջանում են բրոմի և շորթորդային ամոնիումային աղերի մոլեկուլային կոմպլեքսներ, առաջին դեպքում աղ: բրոմ = 1 : 1, երկրորդ դեպքում՝ 1:2 բաղադրությամբ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CC. THE BROMINATION OF MONO- AND 1,4-BIS-AMMONIUM SALTS
CONTAINING 1,3-ALKADIENYL GROUPS

T. A. SAHAKIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN, N. Ch. KHACHATRIAN,
F. S. KINOYAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that the bromination of monoammonium salts (I) and 1,4-bis-ammonium salts (II), containing 1,3-dibromo-2-alkenyl and 1,3-alkadienyl groups, respectively, results in the formation of molecular complexes with bromine (III) of the following composition: I:III = 1:1 and II:III = 1:2.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян А. Т., Мартиросян Г. Т., Гюльназарян А. Х., Аракелян Э. М., Григорян Д. В., Давтян Н. М.—Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 2, с. 123.
2. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 8, с. 519.
3. Гюльназарян А. Х., Чуркина Н. П., Саакян Т. А., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 739.
4. Гюльназарян А. Х., Киноян Ф. С., Саакян Т. А., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 2, с. 117.
5. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Гарбузова И. А., Алексанян В. Т., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 5, с. 297.
6. Хачатрян Н. Г., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 53.
7. Pearson R. G.—J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 22, p. 3533—3539.
8. Беккер Г.—Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, с. 117.

9. Накамото К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 159.
10. Эндрюс П., Кифер Л. — Молекулярные комплексы в органической химии. М., Мир, 1967, с. 50.
11. Свердлова О. В. — Электронные спектры в органической химии. Л., Химия, 1973, с. 188.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 407—411 (1988 г.)

УДК 547.491.8.07(088.8)

СИНТЕЗ N-АРИЛ-N'-ЦИАН-N'-СИММ-ТРИАЗИНИЛМОЧЕВИН

В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН, В. А. ПИВАЗЯН и Э. А. КАЗАРЯН

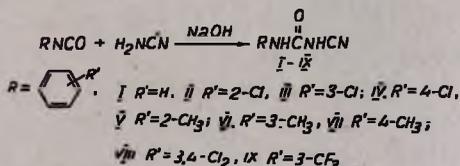
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 19 XII 1986

Взаимодействием N-арил-N'-цианмочевин с четвертичными аммониевыми солями симм-триазинового ряда синтезированы N-арил-N'-циан-N'-симм-триазинилмочевины.

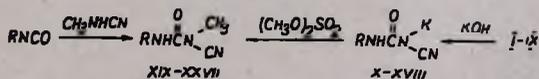
Табл. 4, библиографические ссылки 5.

N-Арил-N'-цианмочевины в препаративных синтезах, а в особенности, в химии пестицидов практически не применялись. Между тем, ввиду легкости их получения взаимодействием арилизоцианатов с цианамидом в присутствии щелочи эти соединения могут служить удобными объектами для синтеза ряда производных мочевины, тризамещенные представители которых являются эффективными гербицидами [1, 2].



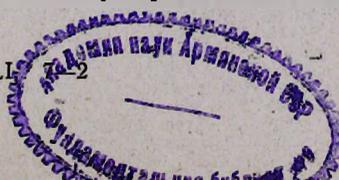
Одним из характерных фрагментов указанных производных является соседняя с карбонилем CH₃NX группа (X = CH₃, CH₃O, CH₃O, C=O).

В соответствии с этим нами были синтезированы N-арил-N'-циан-N'-метилмочевины путем метилирования соответствующих калиевых солей диметилсульфатом.

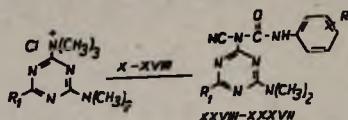


Соединения XIX—XXVII получены также взаимодействием арилизоцианатов с метилцианамидом.

Попытки получения N-арил-N'-циан-N'-симм-триазинилмочевин иными путями, в том числе с использованием цианамин-симм-триазинов [3], оказались безуспешными, поэтому предлагается метод синтеза,



включающий действие четвертичных аммониевых солей *симм*-триазинового ряда [4] на калиевые соли *N*-арил-*N'*-цианомочевин при нагревании в ацетоне до прекращения выделения триметиламина.



XXVIII, XXXIII. $R' = H$; XXIX, XXXIV. $R' = 3-CH_3$; XXX, XXXV. $R' = 4-CH_3$;
 XXXI, XXXVI. $R' = 4-Cl$; XXXII, XXXVII. $R' = 3,4-Cl_2$;
 XXVIII—XXXII. $R_1 = N(CH_3)_2$, XXXIII—XXXVII. $R_1 = OCH_3$

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и масс-спектров. Молекулярные массы веществ, полученных масс-спектрометрически, соответствуют рассчитанным.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на масс-спектрометре МХ-1303, снабженном системой прямого ввода образца в ионный источник. Индивидуальность веществ контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан 1 : 2, проявитель—2% $AgNO_3$ + 0,4% БФС.

N-(4-Хлорфенил)-*N'*-цианомочевина [5] (IV). К 1,68 г (0,04 моля) цианамиды в 5 мл воды при охлаждении добавляют 5 мл 3 н (0,015 моля) едкого натра. К полученному раствору при 15—18° по порциям добавляют 1,54 г (0,01 моля) 4-хлорфенилизоцианата, затем еще 5 мл 3 н (0,015 моля) едкого натра. Поддерживая температуру 20—25°, прибавляют еще 1,54 г (0,01 моля) 4-хлорфенилизоцианата. После исчезновения маслянистого слоя смесь разбавляют 4 мл воды и немедленно фильтруют. Из фильтрата соединение IV осаждают конц. соляной кислотой. Фильтруют и осадок промывают водой. Выход 3,4 г (87%), т. пл. 153—154°. Найдено %: Cl 18,31; N 21,13. $C_8H_6ClN_3O$. Вычислено %: Cl 18,15; N 21,48. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 ($C\equiv N$), 1640 ($C=O$ амидн.), 3300 (NH).

Выходы и физико-химические константы других представителей этого ряда приведены в табл. 1.

N-Арил-*N'*-калий-*N'*-цианомочевины X—XVIII. К 0,7 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 15 мл сухого ацетона прибавляют 0,01 моля соединений I—IX и смесь перемешивают при 20° 2 ч. Фильтруют соединения X—XVIII и промывают абс. эфиром (табл. 2).

N-(4-Хлорфенил)-*N'*-метил-*N'*-цианомочевина (XXII). а) К 2,4 г (0,01 моля) соединения XIII в 15 мл сухого ацетона при перемешивании прибавляют 1,3 г (0,01 моля) диметисульфата и реакционную смесь перемешивают при 20° 24 ч. Фильтруют калийметилсульфат, фильтрат упаривают до 1/3 части, соединение XXII осаждают водой, фильтруют и высушивают на воздухе. Выход 1,7 г (81%), т. пл. 145—146° (гептан-бензол 1 : 1). Найдено %: Cl 16,80; N 19,65. M^+ 209. R_f 0,34 (ацетон-гексан 1 : 2). $C_9H_8ClN_3O$. Вычислено %: Cl 16,93; N 20,03.

М 209,5. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2240 (CN), 1650 (C=O амидн.), 1600, 1540 (аром. кольцо, кольцо триазина), 3290 (NH).

Таблица 1

Соединения I—IX

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
I	81	121—123	59,42	4,60	26,38	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$	59,62	4,34	26,08
II	88	135—137	49,46	3,20	21,09	$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}$	49,07	3,06	21,48
III	92	123—125	48,66	3,40	21,68	$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}$	49,07	3,06	21,48
IV	87	153—154	49,39	3,34	21,12	$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}$	49,07	3,06	21,48
V	87	128—130	61,28	5,40	24,27	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$	61,71	5,14	24,00
VI	93	117—119	61,31	5,52	23,72	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$	61,71	5,14	24,00
VII	86	135—137	62,08	4,87	24,42	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$	61,71	5,14	24,00
VIII	68	134—136	42,04	2,49	18,11	$\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$	41,73	2,17	18,26
IX	88	140—141	47,40	2,90	18,67	$\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$	47,16	2,62	18,34

Таблица 2

Соединения X—XVIII

Соединение	Выход, %	Т. разл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			Cl	N		Cl	N
X	93	>290	—	21,00	$\text{C}_8\text{H}_6\text{KN}_3\text{O}$	—	21,10
XI	98	255—256	15,44	18,29	$\text{C}_8\text{H}_5\text{ClKN}_3\text{O}$	15,20	17,98
XII	92	>290	15,51	17,67	$\text{C}_8\text{H}_5\text{ClKN}_3\text{O}$	15,20	17,98
XIII	97	>290	15,37	18,20	$\text{C}_8\text{H}_5\text{ClKN}_3\text{O}$	15,20	17,98
XIV	99	224—225	—	19,52	$\text{C}_8\text{H}_8\text{KN}_3\text{O}$	—	19,71
XV	94	279—280	—	20,04	$\text{C}_8\text{H}_8\text{KN}_3\text{O}$	—	19,71
XVI	93	284—285	—	19,87	$\text{C}_8\text{H}_8\text{KN}_3\text{O}$	—	19,71
XVII	93	276—277	26,69	16,24	$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{KN}_3\text{O}$	26,44	15,64
XVIII	95	254—255	21,57	16,05	$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{KN}_3\text{O}$	21,34	15,73

б) К раствору 1,54 г (0,01 моля) 4-хлорфенилизоцианата в 10 мл абс. бензола прибавляют 0,6г (0,01 моля) метилцианамида и 3 капли триэтиламина. Смесь оставляют на ночь, затем выпавший осадок соединения XXII фильтруют и перекристаллизовывают из смеси гептан-бензол 1 : 1. Выход 1,9 г (90%), т. пл. 146—147° (табл. 3).

N-Фенил-*N'*-циан-*N'*-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазирил-2) мочевины (XXVIII). К 2 г (0,01 моля) соединения X в 15 мл сухого ацетона при охлаждении льдом до 0° и перемешивании по порциям добавляют 2,6 г (0,01 моля) хлористого [4,6-бис-диметиламино-симм-триазирил-2]триметиламмония. Реакционную смесь нагревают при 50—60° 4 ч до прекращения выделения триметиламина. Отгоняют ацетон, оста-

ток обрабатывают водой и фильтруют. Выход 2,4 г (73%), т. пл. 134—136°. Найдено %: N 34,40. $C_{15}H_{18}N_8O$. Вычислено %: N 34,35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2170, 2180 (CN), 1630 (C=O амидн.), 1530, 1590 (C=N и C=C), 3400, 3500 (NH, OH).

Таблица 3

Соединения XIX—XXVII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Cl	N		Cl	N
XIX	93	93—95	0,54	—	24,31	$C_9H_9N_3O$	—	24,00
XX	89	68—70	0,47	17,21	20,30	$C_9H_8ClN_3O$	16,93	20,03
XXI	90	78—80	0,39	17,34	19,72	$C_9H_8ClN_3O$	16,93	20,03
XXII	81	145—146	0,34	16,80	19,65	$C_9H_8ClN_3O$	16,93	20,03
XXIII	85	54—56	0,36	—	22,53	$C_{10}H_{11}N_3O$	—	22,22
XXIV	74	76—78	0,45	—	21,94	$C_{10}H_{11}N_3O$	—	22,22
XXV	89	110—112	0,53	—	22,04	$C_{10}H_{11}N_3O$	—	22,22
XXVI	85	124—126	0,40	29,46	17,39	$C_{10}H_7Cl_2N_3O$	29,09	17,21
XXVII	92	108—110	0,42	23,91	17,60*	$C_{10}H_5F_3N_3O$	23,45	17,28

* Для соединения XXVII приведен анализ на фтор.

Выходы и физико-химические характеристики соединений XXVIII—XXXVII приведены в табл. 4.

Таблица 4

Соединения XXVIII—XXXVII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			Cl	N		Cl	N
XXVIII	73	134—136	—	34,40	$C_{15}H_{19}N_8O$	—	34,35
XXIX	82	135—136	—	33,15	$C_{10}H_{20}N_3O$	—	32,94
XXX	74	152—153	—	32,60	$C_{10}H_{20}N_3O$	—	32,94
XXXI	86	138—139	10,12	31,37	$C_{15}H_{17}ClN_8O$	9,85	31,06
XXXII	95	154—156	17,53	28,04	$C_{15}H_{16}Cl_3N_8O$	17,97	28,35
XXXIII	64	153—155	—	31,62	$C_{14}H_{15}N_7O_2$	—	31,30
XXXIV	60	165—167	—	29,43	$C_{15}H_{17}N_7O_2$	—	29,93
XXXV	78	204—205	—	30,13	$C_{15}H_{17}N_7O_2$	—	29,93
XXXVI	78	138—139	9,91	27,94	$C_{21}H_{14}Cl_4N_7O_2$	10,21	28,20
XXXVII	62	156—157	18,31	25,41	$C_{11}H_{13}Cl_2N_7O_2$	18,58	25,65

Աինթեզված են N-արիլ-Ն'-ցիանմիդանյուրիեր և իրականացված են նրանց մի քանի փոխարկումներ: Առաջարկված է N-արիլ-Ն'-ցիան-Ն'-աիմ-տրիազինիլմիդանյուրիերի ստացման գործնական ճանապարհ:

SYNTHESIS OF N-ARYL-N'-CYANO-N'-*simm*-TRAZINYLUREAS

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN, V. A. PIVAZIAN and E. A. GHAZARIAN

N-aryl-N'-cyan-ureas have been synthesized and further transformations have been investigated. A simple procedure of preparation of N-aryl-N'-cyan-N'-*symm*-triazinyl-ureas has been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 1028986 (1958), ФРГ—РЖХ, 1959, реф. 62027.
2. Пат. 265444 (1954), США—С. А., 1954, v. 48, p. 943.
3. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 311.
4. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. — ХГС, 1977, № 2, с. 262.
5. Пат. 4304935 (1981), США—РЖХ, 1982, № 23, Н 185Р.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 411—415 (1988 г.)

УДК 547.25+547.32

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА С 1,3-ДИХЛОР-2-МЕТИЛ-2-БУТЕНОМ. ПОЛУЧЕНИЕ 3-МЕТИЛ-3-АЛКИЛАЛЛЕНОВ

Э. С. ВОСКАНЯН, О. Г. АКОПЯН, А. М. МКРТЧЯН,
С. М. ГАСПАРЯН и Ш. Л. ШАХБАТЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 VII 1986

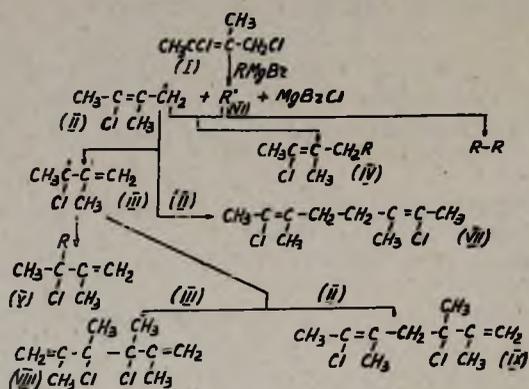
Показано, что 1,3-дихлор-2-метил-2-бутен образует с реагентами Гриньяра продукты замещения с выходом 55—65% и димеры. Дегидрохлорированием продуктов замещения амидом натрия в жидком аммиаке получены алленовые углеводороды с выходами 60—70%.

Табл. 2, библи. ссылок 5.

В отличие от 1,3-дихлор-2-бутена реакции 1,3-дихлор-2-метил-2-бутена практически не изучены. Показано лишь, что 1,3-дихлор-2-метил-2-бутен легко замещает аллильный атом хлора на различные нуклеофилы, а отщепление хлористого водорода от полученных соединений приводит к алленам с различными функциональными группами [1].

В настоящей работе изучено взаимодействие 1,3-дихлор-2-метил-2-бутена (I) с реактивом Гриньяра. В результате были выделены и оха-

рактированы в основном продукты замещения IV и димеры VII—IX [2—4].



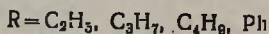
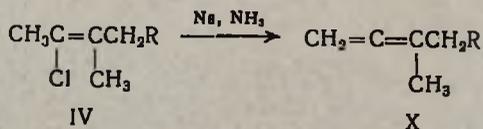
Лучшие выходы соединения IV (55—65%) получены при проведении реакции в абсолютном диэтиловом эфире при 50—60° с избытком реактива Гриньяра. Строение продукта замещения IV установлено данными ИК спектроскопии, а также превращением в соответствующие известные в литературе аллены [5]. По ГЖХ анализу соединения IV выходят в виде двух близко расположенных пиков и представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров (85—90 : 15—10); в ИК спектрах имеются полосы поглощения двойной связи при 890, 940 и 1620 см^{-1} и связи C—Cl при 690 см^{-1} .

Соединение IV (R=Ph) получено также взаимодействием I с бензолом в присутствии треххлористого алюминия.

При взаимодействии соединения I с алкилмагниибромидами наблюдается образование также продуктов рекомбинации радикалов реактива Гриньяра и диспропорционирования. Так, в случае этилмагниибромида наблюдается образование с 10—15% выходом газообразных продуктов—в основном бутана с примесями этана и этилена. При реакции с пропил- и бутилмагниибромидами из реакционной среды выделены соответственно гексан и октан.

Соединения VII—IX, выделенные с 10—15% выходом, по ГЖХ выходят тремя близко расположенными пиками, состав и соотношение которых не зависят от типа алкилмагниибромида. Эти продукты идентичны продуктам, выделяемым при взаимодействии соединения I с металлическим магнием в эфире по методу [4].

Отщеплением хлористого водорода от соединений IV в жидком аммиаке амидом натрия получены аллены X с выходами 60—70%.



Дегидрохлорирование соединения IV с различным содержанием изомеров приводит к соответствующим алленам с одинаковым выходом.

Для оценки чистоты исходных и конечных продуктов, идентификации последних и определения состава реакционных смесей применялся ГЖХ анализ. Хроматограф «ЛХМ-8М» с катарометром, стальные колонки длиной 3 м с 5% твина-80 и 5% апиэзона- α на хромосорбе-W и «Цвет», колонка 5 м с 10% ВКТ-94 на хемосорбе, газ-носитель—гелий (30 мл/мин), температура 100—200°, 35°.

1,3-Дихлор-2-метил-2-бутен (I) получили по известной прописи [1], т. кип. 78—79°/82 мм, n_D^{20} 1,4800.

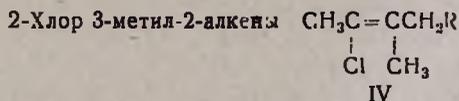
Взаимодействие реактива Гриньяра с 1,3-дихлор-2-метил-2-бутеном (I). К раствору реактива Гриньяра, полученному из 3,6 г (0,15 моля) магния, 18 г (0,16 моля) бромистого этила в 50 мл абс. диэтилового эфира прибавляли 13,9 г (0,1 моля) 1,3-дихлор-2-метил-2-бутена. При перемешивании смесь нагревали 6 ч при 60—70° до полного прекращения выделения газа. После обработки реакционной смеси разбавленной соляной кислотой отделяли органический слой и сушили над CaCl_2 . По данным ГЖХ, органический слой (после удаления диэтилового эфира) содержит в основном соединение IV (в виде цис- и транс-изомеров в соотношениях 15 : 85) и VII—IX. Фракционированием выделили 8,6 г (65%) 2-хлор-3-метил-2-гексена (IV а), т. кип. 138—140°/680 мм, n_D^{20} 1,4477, d_4^{20} 0,9089. Найдено %: С 62,9; Н 9,68; Cl 26,74. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$. Вычислено %: С 63,4; Н 9,8; Cl 26,8. Перегонкой выделено также 1,5 г (15%) смеси VII—IX, идентифицированной сравнением с эталонными соединениями, полученными по методу [4].

ГЖХ анализ образующегося во время реакции газообразного продукта показал, что это бутан с примесью этана и этилена.

В случае реакции I с бутилмагнийбромидом выделен октан (т. кип. 122°, n_D^{20} 1,3883, по ГЖХ идентичен эталонному) с примесью бутана и бутилена.

Аналогичные результаты получены при реакции соединения I с реактивом Гриньяра при $\text{R}=\text{CH}_3$, C_3H_7 , C_6H_5 (табл. 1).

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найлено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					С	Н	Cl		С	Н	Cl
CH_3	60	113—114/680	1,4440	0,9096	69,52	9,14	29,78	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$	60,75	9,28	29,97
C_2H_5	65	133—141/680	1,4177	0,9089	62,9	9,68	26,74	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$	63,4	9,8	26,8
C_3H_7	62	95—97/100	1,4519	0,9272	66,7	9,98	24,3	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}$	66,5	10,24	24,26
C_4H_9	55	110—113/80	1,4660	1,0171	66,98	10,54	22	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}$	67,3	10,58	22,1
C_6H_5	53	115—116/15	1,5398	1,0597	72,98	7,15	19,68	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}$	73,1	7,2	19,7

2-Хлор-3-метил-4-фенил-2-бутен. К смеси 1,5 г (0,011 моля) порошкообразного хлористого алюминия и 50 мл абс. бензола прибавляли 13,9 г (0,1 моля) соединения I. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. Обрабатывали разбавленной соляной кислотой, промывали водой. Выделенный бензолный слой сушили над CaCl_2 . Фракционированием выделили 9,86 г (55%) соединения IV ($\text{R}=\text{Ph}$), в виде смеси *цис-транс*-изомеров (17 : 83), т. кип. 115—116°/15 мм, n_D^{20} 1,5400, d_4^{20} 1,0597, идентично с 2-хлор-3-метил-4-фенил-2-бутеном, полученным взаимодействием соединения I с реактивом Гриньяра.

Взаимодействие соединения I с металлическим магнием. К 4,8 г (0,2 г-ат) магния в 30 мл абс. эфира и 1 мл бромистого этила при 30—35° по каплям прибавляли 42 г (0,3 моля) соединения I. Реакционную смесь перемешивали при той же температуре 7 ч. После обычной обработки фракционированием выделили 12,4 г смеси VII, VIII и IX, перегнавшейся при 80—82°/10 мм. Найдено %: С 57,97; Н 7,73; Cl 34,3; $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$. Вычислено %: С 57,82; Н 7,8; Cl 34,5.

3-Метил-3-алкилаллены (X). К амиду натрия, полученному из 12,5 г натрия в 400 мл жидкого аммиака в присутствии 1 г нитрата железа, по каплям прибавляли 0,1 моля соответствующего 2-хлор-3-метил-2-алкена. Реакционную смесь перемешивали при 0÷5° 5 ч. К смеси прибавляли эфир и водный раствор хлористого аммония, промывали водой. После удаления эфира фракционированием выделены соответствующие алкилаллены [5] (табл. 2), по ГЖХ индивидуальны и в ИК спектрах имеют полосу поглощения алленовой связи при 1940—1970 см^{-1} . В случае $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ в ИК спектре имеется слабая полоса поглощения тройной связи при 2100 и 3310 см^{-1} (по ГЖХ до 10%).

Таблица 2
3-Метил-3-алкилаллены $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CCH}_2\text{R}$

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	X	
			n_D^{20}	d_4^{20}
C_2H_5	70	95—96/680	1,4348	0,7472
C_3H_7	65	121—123/680	1,4407	0,7463
C_4H_9^*	60	78—80/81	1,4439	0,7782
C_6H_5	62	89—90/18	1,5300	0,9123

* В ИК спектре обнаружена слабо выраженная ацетиленовая ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) группировка.

ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎԻ ՓՈԽԱԶԳԻՅՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1,3-ԴԻԺԼՈՐ-2-ՄԵԹԻԼ-2-
ՐՈՒՏՆԻ ՀԵՏ: 3-ՄԵԹԻԼ-3-ԱԼԿԻԼԱԼԵՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ,
Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ և Շ. Լ. ՇԱԽՐԱՏՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 1,3-դիբրո-2-մեթիլ-2-բուտենում ալիլային քլորի ատոմը հեղտուժյամբ տեղակալվում է Գրինյարի ռեակտիվի ալկիլային խմբով, առաջացնելով համապատասխան տեղակալման նորմալ արգասիք և ռեակցիայի ընթացքում առաջացած ռադիկալների վերամիավորման արգասիքներ: Տեղակալման արգասիքների դեհիդրոբրացումը նատրիումի ամիդով հեղուկ ամիակում բերում է համապատասխան ալենային ածխաջրածիններ:

THE INTERACTION OF GRIGNARD REAGENT WITH
1 : 3-DICHLORO-2-METHYL-2-BUTENE.
PREPARATION OF 3-METHYL-3-ALKYLALLENES

E. S. VOSKANIAN, H. G. HAKOPIAN, A. M. MKRTCHIAN,
S. M. GASPARIAN and Sh. L. SHAKHBATIAN

It has been shown that 1,3-dichloro 2-methyl-2-butene with Grignard reagents readily forms the products of substitution. Dehydrochlorination of the latter using sodium amide in liquid ammonia leads to the formation of allenic hydrocarbons with high yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Восканян Э. С., Акопян О. Г., Каплян Э. Е., Мкрян Г. М. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 2, с. 123.
2. Мкрян Г. М., Мнджоян Ш. Л., Гаспарян С. М. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 1, с. 37; 1968, т. 21, № 2, с. 124; Мкрян Г. М., Гаспарян С. М., Мелконян Н. К., Назарян А. А. — ЖОрХ, 1970, т. 6, № 5, с. 912; Мкртчян Г. М., Гаспарян С. М., Папазян Н. А., Восканян Э. С. — ЖОрХ, 1972, т. 8, № 7, с. 1397.
3. Terres E., Hubbuch K. — Erdöl u Kohle, 1960, v. 12, № 3, p. 940. Gough R. G Dixon J. — J. Org. chem., 1968, v. 33, № 1, p. 148.
4. Мкрян Г. М., Мкртчян А. М., Гаспарян С. М., Восканян Э. С., Назарян А. А. — ЖОрХ, 1974, т. 10, № 9, с. 1878.
5. Мкрян Г. М., Мнджоян Ш. Л., Гаспарян С. М. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 1, с. 37.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АМИДОВ ПИРИМИДИНОВОГО ФРАГМЕНТА ПРИРОДНОГО АНТИБИОТИКА СПАРСОМИЦИНА

Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, С. А. ФАГРАДЯН, В. С. МИРЗОЯН,
К. С. ЛУСАРАРЯН и Г. М. СТЕПАНЯН

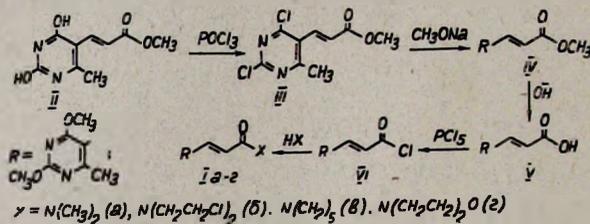
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 I 1987

Разработана схема синтеза некоторых амидов 2,4-диметокси-6-метилпиримидил-5-акриловой кислоты. Изучен гидролиз 2,4-диметоксигрупп амидов. Исследованы ПМР и масс-спектры, биологические свойства синтезированных соединений.

Табл. 2, библи. ссылок 7.

В продолжение исследований в ряду пиримидиновых антиметаболитов [1—5] в настоящей работе разработана схема синтеза амидов (псевдоспарсомицинов) 2,4-диметокси-6-метилпиримидил-5-акриловой кислоты I а-г.



Чистота и индивидуальность синтезированных соединений проверены ТСХ и данными элементного анализа.

Строение соединений I а-г и II—VI подтверждено данными ПМР (табл. 1) и масс-спектрометрии.

В масс-спектрах соединений I а-г пики молекулярных ионов имеют среднюю интенсивность. Самый интенсивный пик с m/z 207 образуется при элиминировании радикала X из молекулярных ионов. Следующим по интенсивности пиком является ион с m/z 179, образующийся выбросом CO из иона с m/z 207. Два других интенсивных пика в масс-спектрах обусловлены фрагментами, возникающими путем элиминирования из молекулярных ионов CH_3 и OCH_3 групп. Кроме вышеуказанных, в спектрах I а-г наблюдаются аминные фрагменты и фрагменты образующихся в результате распада амидных групп.

Молекулярные массы соединения II—VI, определенные масс-спектрометрически, соответствуют расчетным, и характер распада в основном аналогичен распаду соединений I а-г.

Токсичность и противоопухолевую активность соединений III, IV, Ia, Ib изучали по методике [6]. Установлено, что абсолютная смер-

тельная доза (ЛД₁₀₀) соединения III составляет 250 мг/кг. Остальные вещества относительно малотоксичны (ЛД₁₀₀ = 700—1000 мг/кг). Испытанные соединения проявляют слабую активность в отношении сарком 45, 180 и карциносаркомы Уокера, угнетая рост опухолей на 30—45%.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Varian T-60» (США), масс-спектры—на МХ-1303 с прямым вводом образцов в ионный источник, при энергии ионизации 30 эВ и температуре на 30—40° ниже температуры плавления исследуемых веществ.

Хроматографирование проведено на пластинках «Silufol UV-254».

Метиловый эфир 2,4-диокси-6-метилпиримидил-5-акриловой кислоты (II). Смесь 39,2 г (0,2 моля) 2,4-диокси-6-метилпиримидил-5-акриловой кислоты [7], 400 мл метанола и 4 мл конц. серной кислоты кипятят 20 ч. Фильтруют, осадок промывают метанолом и сушат. Выход 37,8 г (90%), т. пл. > 300°, R_f 0,72 (бензол-ацетон, 1 : 3). Найдено %: С 51,30; Н 4,45; N 13,04. C₉H₁₀N₂O₄. Вычислено %: С 51,42; Н 4,79; N 13,32. M⁺ 210.

Метиловый эфир 2,4-дихлор-6-метилпиримидил-5-акриловой кислоты (III). Смесь 21,0 г (0,1 моля) метилового эфира II, 250 мл свежеперегнанной хлорокиси фосфора и 50 мл диэтиланилина нагревают на водяной бане 9—10 ч. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора, доводя объем до 80 мл. Остаток выливают на 300 г колотого льда и экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт сушат над сернокислым магнием, бензол отгоняют, выпавшие кристаллы промывают гексаном и сушат. Выход 18,5 г (75%), т. пл. 73—74° (из гексана). R_f 0,64 (гексан-эфир 1 : 1). Найдено %: С 43,45; Н 3,11; N 10,98; Cl 29,20. C₇H₅Cl₂N₂O₂. Вычислено %: С 43,75; Н 3,26; N 11,33; Cl 28,69. M⁺ 246.

Метиловый эфир 2,4-диметокси-6-метилпиримидил-5-акриловой кислоты (IV). К метанольному раствору метилата натрия, приготовленному из 50 мл метанола и 0,46 г (0,02 г-ат) натрия, добавляют 2,47 г (0,01 моля) метилового эфира III. Смесь кипятят 2 ч. Отгоняют досуха метанол, к остатку добавляют 20 мл воды и экстрагируют хлороформом. После высушивания над сернокислым магнием отгоняют хлороформ, выпавшие кристаллы промывают эфиром, фильтруют и сушат. Выход 2,14 г (90%), т. пл. 111—112°, R_f 0,69 (эфир-петр. эфир 10 : 1). Найдено %: С 55,51; Н 5,88; N 11,60. C₁₁H₁₄N₂O₄. Вычислено %: С 55,45; Н 5,92; N 11,76. M⁺ 238.

2,4-Диметокси-6-метилпиримидил-5-акриловая кислота (V). Смесь 2,38 г (0,01 моля) метилового эфира IV, 10 мл 2N раствора гидроокиси натрия и 25 мл метанола нагревают 1 ч. Отгоняют метанол, к остатку добавляют 50 мл воды, подкисляют уксусной кислотой до рН 5 и экстрагируют хлороформом. После высушивания над сернокислым натрием отгоняют хлороформ, выпавшие кристаллы промывают гексаном, фильтруют и сушат. Выход 2,1 г (94%), т. пл. 184—85°, R_f 0,57 (эфир-петр. эфир 10 : 1). Найдено %: С 53,70; Н 5,49; N 12,08. C₁₀H₁₂N₂O₄. Вычислено %: С 53,57; Н 5,39; N 12,49. M⁺ 224.

Данные химических сдвигов протонов в ПМР спектрах соединений Ia-г, II-VII

Соединение	2-OCH ₃	4-OCH ₃	6-CH ₃	CH=CH	NH	COX
Ia	4,03 (с)	3,93 (с)	2,52 (с)	7,02 (д) 7,67 (д) γ=14 гц	—	N(CH ₃) ₂ 3,1 (с)
Iб	4,00 (с)	3,90 (с)	2,50 (с)	6,95 (д) 7,61 (д) γ=14 гц	—	N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{cases}$ 3,67 (м)
Iв	4,03 (с)	3,97 (с)	2,53 (с)	7,05 (д) 7,67 (д) γ=14 гц	—	N(CH ₃) ₅ 3,6 (уш. с.) 1,67 (уш. с.)
Iг	4,03 (с)	3,93 (с)	2,53 (с)	6,96 (д) 7,70 (д) γ=14 гц	—	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O 3,63 (с)
II	—	—	2,27 (с)	6,87 (д) 7,40 (д) γ=16 гц	11,3 (уш. горб.)	OCH ₃ 3,63 (с)
III	—	—	2,60 (с)	6,27 (д) 7,53 (д) γ=16 гц	—	OCH ₃ 3,75 (с)
IV	4,00 (с)	3,90 (с)	2,50 (с)	6,38 (д) 7,55 (д) γ=16 гц	—	OCH ₃ 3,67 (с)
V	4,06 (с)	4,00 (с)	2,56 (с)	6,68 (д) 7,90 (д) γ=16 гц	—	OH 10,88 (уш. с.)
VI	4,03 (с)	3,96 (с)	2,54 (с)	6,77 (д) 7,84 (д) γ=16 гц	—	—

Хлорангидрид 2,4-диметокси-6-метилпиримидил-5-акриловой кислоты (VI). 1,1 г (0,005 моля) V растворяют в 200 мл сухого бензола и добавляют 1,0 г (0,05 моля) пятихлористого фосфора. Смесь кипятят 1 ч. Отгоняют бензол, добавляют 200 мл петр. эфира, кипятят 30 мин. Петролейный эфир декантируют, охлаждают до -20°, выпавшие кристаллы фильтруют, сушат. Выход 0,9 г (74%), т. пл. 84—85°. Найдено %: С 49,89; Н 4,73; N 11,64; Cl 14,30. C₁₀H₁₁ClN₂O₃. Вычислено %: С 49,63; Н 4,57; N 11,57; Cl 14,64. M⁺ 242.

Амиды 2,4-диметокси-6-метилпиримидил-5-акриловой кислоты I а-г. К 0,005 моля хлорангидрида VI в 30 мл сухого бензола прикапывают 20 мл бензольного раствора 0,01 моля соответствующего амина. Смесь кипятят 2—3 ч, охлаждают, отфильтровывают, фильтрат промывают водой (2×20 мл), 20 мл 3% раствора углекислого натрия. После высушивания над сернистым натрием отгоняют бензол, выпавшие кристаллы промывают эфиром и сушат (табл. 2).

Амиды Ia-г

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
Ia	60,3	101	0,29	57,10	7,19	16,60	—	56,95	6,81	16,72	—
Ib	60,8	124—125	0,50	48,99	6,00	11,70	19,82	48,28	5,49	12,06	20,36
Iв	70,1	94	0,47	61,89	7,50	14,04	—	61,91	7,27	14,43	—
Iг	62,0	112	0,33	56,98	6,10	13,90	—	57,32	6,53	14,34	—

Система бензол—ацетон, 3:2.

ԲՆԱԿԱՆ ԱՆՏԻԲԻՈՏԻԿ ՍՊԱՐՍՈՄԻՑԻՆԻ ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԱՅԻՆ ՖՐԱԳՄԵՆՏԻ ՄԻ ՇԱՐՔ ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ, Ս. Հ. ՖԱՀՐԱԴՅԱՆ, Վ. Ս. ՄԻՐԶՅԱՆ,
Կ. Ս. ԼՈՒՍԱՐԱՐՅԱՆ և Հ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Մշակված է 2,4-դիմեթօքսի-6-մեթիլպիրիմիդիլ-5-ակրիլաթթվի մի շարք ամիդների սինթեզի սխեմա: Ուսումնասիրված է ամիդների 2,4-դիմեթօքսի-ամբերի հիդրոլիզը: Հետազոտված են սինթեզված միացությունների ՊՄՌ-ն մասս-սպեկտրները, կենսաբանական հատկությունները:

SYNTHESIS OF SOME AMIDES OF PYRIMIDINE—FRAGMENT OF
NATURAL ANTIBIOTIC SPARSOMYCIN

R. G. MELIK-CHANJANIAN, S. H. FAHRADIAN, V. S. MIRZONYAN,
K. S. LUSARARIAN and H. M. STEPANIAN

A scheme of synthesis of some amides of 2,4-dimethoxy-6-methylpyrimidyl-5-acrylic acids has been elaborated. The hydrolysis of 2,4-dimethoxy-groups of amides has been studied. H-NMR-, mass-spectra as well as biological properties of the synthesised compounds have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Արոյն Ա. Ա., Կալդրիկյան Մ. Ա., Մելիկ-Օգանջանյան Ք. Գ. — Արմ. քիմ. ժ., 1967, տ. 20, № 1, ս. 61.
Արոյն Ա. Ա., Մելիկ-Օգանջանյան Ք. Գ., Գարիբձյանյան Բ. Դ., Տեպանյան Գ. Մ. — Արմ. քիմ. ժ., 1968, տ. 21, № 10, ս. 868.
Արոյն Ա. Ա., Մելիկ-Օգանջանյան Ք. Գ. — Արմ. քիմ. ժ., 1967, տ. 20, № 4, ս. 314.
Կալդրիկյան Մ. Ա., Խեոյան Ա. Վ., Գարիբձյանյան Բ. Դ., Տեպանյան Գ. Մ. — Արմ. քիմ. ժ., 1981, տ. 34, № 4, ս. 318.
Մելիկ Օգանջանյան Ք. Գ., Դանաղյան Գ. Գ., Փաօրյան Ս. Ա., Միրզոյան Վ. Ս., Օհի-Քլի Վ. Մ., Ալեքսանդրովա Լ. Գ., Ագաբեկյան Ք. Վ., Այսոյան Լ. Գ., Սեպանյան Գ. Մ. — Խիմ-ֆարմ. ժ., 1983, տ. 17, № 3, ս. 299.
Շերնով Վ. Ա. — Методы экспериментальной химиотерапии. М., Медицина, 1971, с. 357.
Wiley P. F., Mackeller F. A. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 10, p. 1858.

ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

XXI. О ВЛИЯНИИ НИТРОГРУППЫ НА НАПРАВЛЕНИЕ
ДИССОЦИАТИВНОГО РАСПАДА ГИДРОХЛОРИДОВ
1-(4'-АЛКОКСИ-3'-НИТРОБЕНЗИЛ)-2-ХЛОРМЕТИЛИМИДАЗОЛОВМ. А. ИРАДЯН, Н. С. ИРАДЯН, В. С. МИРЗОЯН,
Г. А. ДАРБИНЯН и С. С. ВАСИЛЯНИнститут тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 XII 1986

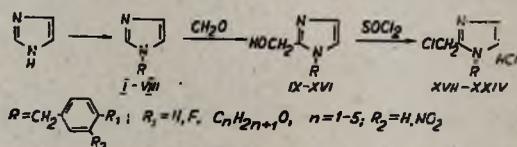
Синтезированы гидрохлориды замещенных 1-бензил-2-хлорметилимидазолов и изучены их масс-спектры. Показано, что при диссоциативной ионизации гидрохлоридов 1-нитробензил- и 1-(4'-алкокси-3'-нитробензил)-2-хлорметилимидазолов происходит миграция хлора хлорметильной группы к бензильному радикалу, зависящая от наличия нитрогруппы в бензильном заместителе и температуры. Исследованы мутагенные и антиаритмические свойства полученных соединений.

Табл. 2, библиографические ссылки 5.

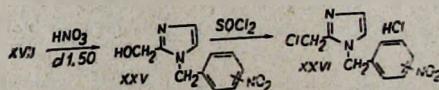
В масс-спектрометрии часто встречаются распады, включающие миграцию атомов водорода, галогена, метильной группы, фенильного радикала от одной части молекулы к другой. Известна скелетная перегруппировка с внутримолекулярным замещением в ароматическом ядре [1]. Для γ -фенилпропилбромиды она протекает с миграцией атома брома в бензольное кольцо и элиминированием этилена [2].

В представленной работе показано, что при диссоциативной ионизации гидрохлоридов 1-бензил-2-хлорметилимидазолов, содержащих нитрогруппу в бензильном заместителе, происходит миграция хлора к бензильному радикалу.

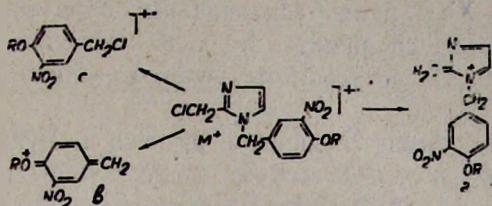
Соединения XVII—XXIV получены гидроксиметилированием соответствующих 1-бензилимидазолов формальдегидом с последующим замещением гидроксигруппы на хлор по схеме.



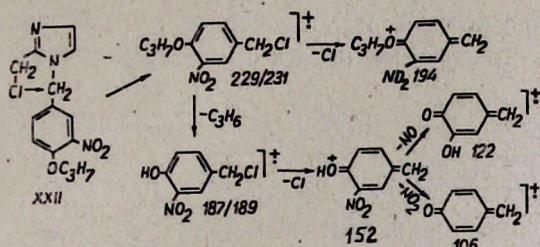
Для синтеза 1-(4'-нитробензил)-2-хлорметилимидазола гидрохлорид XVII нитровали смесью азотной (d 1,50) и серной кислот. В этих условиях нитрогруппа вступает в бензольное кольцо и, возможно, образуется смесь моонитрозамещенных изомеров. 2-Гидроксиметилимидазол XXV хлористым тионилем переведен в соединение XXVI.



В масс-спектрах гидрохлоридов 1-(4'-алкокси-3'-нитробензил)-2-хлорметилимидазолов XX—XXIV пик молекулярного иона имеет небольшую интенсивность. Максимальным в спектрах является пик иона *в*.



Особенностью масс-спектров соединений XX—XXIV является наличие пика перегруппировочного иона *с*, образование которого из M^+ зависит от температуры. При 140—150° распад M^+ протекает в основном в сторону образования ионов *а* и *в*. Пик перегруппировочного иона *с* при этом имеет небольшую интенсивность. При повышении температуры на 10—15° пик молекулярного иона исчезает, а интенсивность перегруппировочного иона *с* возрастает и в масс-спектре присутствуют только пики ионов, характерные для распада иона *с*. В случае 3-нитро-4-пропоксибензильного производного XXII пики молекулярного иона и иона *а* отсутствуют. Масс-спектр полностью соответствует распаду иона *с*.



В масс-спектрах соединений XVII—XIX ($R^1=H, F, CH_3O, R^2=H$) пик перегруппировочного иона типа *с* отсутствует. В отличие от соединений XVII—XIX в масс-спектре нитробензильного производного XXVI, подобно спектру XXII, присутствуют пик перегруппировочного иона *с* с массовым числом 171/173 и пики ионов его дальнейшего распада.

Масс-спектры синтезированных соединений приведены в табл. 1. Гидрохлорид XXII переведен в основание. Масс-спектр полученного 1-(3'-нитро-4'-пропоксибензил)-2-хлорметилимидазола (XXVII) идентичен с масс-спектром его гидрохлорида.

Из полученных результатов следует, что при диссоциативной ионизации гидрохлоридов 1-бензил-2-хлорметилимидазолов происходит миграция хлора хлорметильной группы к бензильному радикалу, которая зависит от наличия нитрогруппы в бензильном заместителе и температуры.

В масс-спектрах оснований и гидрохлоридов 1-(4'-метоксибензил)- и 1-[4'-метокси(пропокси)-3'-нитробензил]-2-гидроксиимидазолов XI, XII, XIV вышеописанная перегруппировка не наблюдается.

Для гидрохлоридов 1-бензил-2-хлорметилимидазолов XVII—XXIV, XXVI приводятся две точки плавления. После расплавления при повторном нагревании соединения уже имеют температуру плавления на 60—70° выше первоначальной. Сняты ИК, УФ и ПМР спектры гидрохлоридов XVII, XXII и их расплавленных образцов. Аналогичность спектров позволяет предположить, что двойные точки плавления в этих соединениях являются результатом перехода одной кристаллической модификации в другую.

Генетическое действие соединений изучено на ауксотрофных штаммах *Escherichia coli* P-678 thr⁻ и *Actinomyces rimosus* 222 lys, методом доза-эффект [3]. Выявлено, что умеренную мутагенную активность проявляют 2-гидроксиметилимидазолы X—XVI. Установлено также, что на экспериментальной модели аритмии [4] соединения X—XXIV в дозе 2,5—5 мг/кг не обладают противоаритмическим действием. Большинство изученных гидрохлоридов проявляет слабовыраженный кратковременный гипотензивный эффект.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Specord—75—JR» в вазелиновом масле, УФ спектры—на «Specord UV-VIS», ПМР спектры—на спектрометре «Varian—T-60» (внутренний эталон—ТМС), масс спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при температуре на 30—40° ниже первоначальной температуры плавления вещества. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV 254» в системе растворителей *n*-бутанол—уксусная кислота—вода 4 : 1 : 5.

1-Бензилимидазолы (I—VIII). В 50 мл жидкого аммиака (охлаждение смесью сухого льда и ацетона) растворяют 6,8 г (0,1 моля) имидазола и при перемешивании вносят 2,3 г (0,1 г-ат) натрия в течение 10 мин. Затем прибавляют 0,11 моля соответствующего бензилхлорида, растворенного в 20 мл диметилформаида, и продолжают перемешивание в течение 2 ч. Охлаждение снимают и оставляют на ночь. К смеси добавляют воду, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси этанол-вода 1 : 1. Соединения II, VII, VIII—маслообразные вещества (табл. 2). Т. пл. I 70—72° совпадает с данными работы [5].

Замещенные 1-бензил-2-гидроксиметилимидазолы IX—XVI. Смесью 0,04 моля соединений I—VIII и 10,5 г формалина нагревают в ампуле 6 ч при 130—135° и 15 ч при 110—120°. Затем смесь подкисляют 10% соляной кислотой до кислой реакции на конго и подщелачивают водным аммиаком. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси этанол-вода 1 : 1 (табл. 2). Т. пл. гидрохлорида IX 159—160° совпадает с данными работы [5].

Для синтеза гидрохлорида основание растворяют в абс. этаноле и раствор насыщают сухим хлористым водородом до кислой реакции на конго. Затем часть этанола отгоняют и добавляют абс. эфир. Выпавший осадок отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из абс. этанола или кипячением в метилэтилкетоне.

Масс-спектры синтезированных соединений^a

Соединение	m/z (относительная интенсивность %)
IV**	233 (42) M ⁺ , 203 (15), 167 (20), 166 (100), 153 (38), 136 (30), 135 (23), 123 (25), 121 (18), 106 (31), 105 (11), 99 (62), 89 (46), 77 (22)
XI	218 (52) M ⁺ , 187 (7), 121 (100), 91 (15)
XII	263 (42) M ⁺ , 234 (5), 233 (25), 223 (5), 219 (10), 167 (20), 166 (100), 137 (6), 136 (20), 135 (5), 97 (7), 90 (18), 82 (12)
XIV	291 (48) M ⁺ , 261 (16), 195 (10), 194 (48), 154 (12), 153 (16), 152 (100), 122 (20), 106 (6), 98 (19), 97 (15), 82 (16)
XVII	206 (34) M ⁺ , 172 (13), 171 (44), 170 (6), 158 (5), 92 (12), 91 (10), 65 (10), 45 (12)
XVIII	224 (80) M ⁺ , 190 (20), 189 (70), 121 (8), 110 (30), 109 (100), 101 (12), 83 (18)
XIX	236 (36) M ⁺ , 201 (8), 122 (16), 121 (100), 91 (15)
XX	281 (8) M ⁺ , 245 (18), 232 (6), 201 (40)*, 167 (21), 166 (100), 152 (33), 136 (10), 135 (7), 106 (4), 105 (4), 90 (80), 64 (12)
XXI	295 (4) M ⁺ , 215 (36)*, 187 (12)*, 180 (27), 171 (8)*, 153 (12), 152 (100), 115 (6), 106 (12), 101 (54), 100 (22), 86 (80), 64 (18), 58 (32)
XXII	229 (33)*, 194 (12), 187 (40)*, 153 (20), 152 (100), 136 (5), 135 (4), 123 (20), 122 (11), 106 (20), 105 (18)
XXIII	323 (12) M ⁺ , 288 (4), 243 (15)*, 208 (18), 187 (38)*, 153 (12), 152 (100), 136 (6), 135 (5), 122 (4), 106 (12), 105 (4), 72 (13), 56 (13)
XXIV	337 (0.5) M ⁺ , 258 (8)*, 257 (32)*, 223 (10), 222 (12), 219 (9), 187 (43)*, 171 (12)*, 157 (8)*, 153 (12), 152 (100), 151 (15), 136 (9), 123 (8), 122 (7), 84 (4), 71 (20), 70 (66), 69 (20), 57 (9), 55 (18)
XXV	233 (100) M ⁺ , 232 (24), 203 (14), 136 (30), 106 (20), 90 (23), 89 (22), 82 (18), 77 (15)
XXVI	171 (73)*, 137 (20), 136 (100), 125 (46)*, 115 (13), 90 (26), 89 (30), 78 (22), 77 (18), 64 (15)

a. Приведены пики с интенсивностью $> 4\%$, ионы ($m+n$) не приводятся.

* Ионы, содержащие изотоп ³⁵Cl.

** Радикалы приведены в табл. 2.

Гидрохлориды замещенных 1-бензил-2-хлорметилимидазолов XVII—XXIV. Смесь 0,05 моля IX—XVI и 30 мл хлористого тионила кипятят 30 мин. Отгоняют избыток хлористого тионила и добавляют абс. эфир. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из абс. этанола (табл. 2). Т. пл. гидрохлорида 1-бензил-2-хлорметилимидазола XVII 181—182° (271—273°) [5].

ИК спектр XVII, ν , cm^{-1} : 3130, 3030, 1590 (CH=CH), 2650—2350 (координационная связь). ИК спектр XXII, ν , cm^{-1} : 3130—3050, 1615 (CH=CH), 2700—2450 (координационная связь), 1540, 1330 (NO₂).

Таблица 2

Физико-химические константы и элементный анализ полученных соединений

Соединение	R ¹	R ²	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				Т. пл., °C гидрохлорида	Cl, % (ионный)		
						C	H	N	Cl		C	H	N	Cl		най-дено	вычис-лено	
II	F	H	80	—*		0,36	68,22	5,20	15,73		C ₁₀ H ₉ FN ₂	68,17	5,15	15,90		69—70	16,55	16,67
III	CH ₃ O	H	59	46—48		0,34	69,98	6,54	14,90		C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O	70,19	6,42	14,88		134—135	17,80	18,02
IV	CH ₃ O	NO ₂	61	119—120		0,33	56,46	4,72	17,88		C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₃	55,65	4,75	18,02		205—206	13,20	13,15
V	C ₂ H ₅ O	NO ₂	61	73—74		0,36	58,08	5,38	16,63		C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₃	58,29	5,30	16,99		182—183	12,80	12,50
VI	C ₃ H ₇ O	NO ₂	79	47—48		0,40	59,81	6,00	15,79		C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₃	59,76	5,79	16,08		173—174	11,67	11,90
VII	C ₄ H ₉ O	NO ₂	80	—*		0,44	60,94	6,28	15,15		C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₃	61,08	6,22	15,26		170—171	11,67	11,37
VIII	C ₅ H ₁₁ O	NO ₂	75	—*		0,43	62,10	6,35	14,28		C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₃	62,27	6,62	14,52		52—53	10,78	10,88
X	F	H	78	—*		0,30	64,17	5,55	13,82		C ₁₁ H ₁₁ FN ₂ O	64,07	5,38	13,58		133—134	14,32	14,61
XI	CH ₃ O	H	65	111—112		0,37	65,86	6,20	12,55		C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	66,04	6,47	12,84		143—144	14,23	13,92
XII	CH ₃ O	NO ₂	63	165—166		0,34	54,52	4,75	15,83		C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₄	54,75	4,98	15,96		200—201	12,01	11,83
XIII	C ₂ H ₅ O	NO ₂	65	150—151		0,39	56,12	5,22	15,23		C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₄	56,31	5,45	15,16		190—191	11,60	11,30
XIV	C ₃ H ₇ O	NO ₂	63	121—122		0,41	58,07	6,08	14,18		C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₄	57,72	5,88	14,43		163—164	10,94	10,81
XV	C ₄ H ₉ O	NO ₂	54	99—100		0,41	58,87	6,41	14,02		C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₄	59,00	6,27	13,76		118—119	10,30	10,37
XVI	C ₅ H ₁₁ O	NO ₂	62	88—89		0,49	60,02	6,58	13,37		C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₄	60,17	6,63	13,16		104—105	9,71	9,96
XVIII	F	H	89	208—210	292—293	0,46	50,70	4,58	10,32	27,01	C ₁₁ H ₁₀ ClFN ₂ ·HCl	50,59	4,25	10,73	27,15			
XIX	CH ₃ O	H	85	185—186	252—253	0,47	52,66	5,00	10,48	26,17	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O·HCl	52,76	5,17	10,26	25,96			
XX	CH ₃ O	NO ₂	90	190—191	262—264	0,43	45,15	4,10	13,42	22,54	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₃ O ₃ ·HCl	45,30	4,12	13,21	22,29			
XXI	C ₂ H ₅ O	NO ₂	94	184—185	266—268	0,51	46,88	4,23	12,38	21,42	C ₁₃ H ₁₄ ClN ₃ O ₃ ·HCl	47,00	4,55	12,65	21,34			
XXII	C ₃ H ₇ O	NO ₂	92	153—154	270—272	0,49	48,84	5,11	12,32	20,20	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₃ ·HCl	48,57	4,95	12,14	20,48			
XXIII	C ₄ H ₉ O	NO ₂	84	171—173	268—270	0,53	50,09	5,49	11,41	19,97	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O ₃ ·HCl	50,01	5,32	11,66	19,68			
XXIV	C ₅ H ₁₁ O	NO ₂	83	128—130	271—272	0,56	51,06	5,66	11,40	19,03	C ₁₆ H ₂₀ ClN ₃ O ₃ ·HCl	51,35	5,66	11,23	18,94			

* Масло.

УФ спектр XVII, ν , $\mu\text{м}$: 208, 227. УФ спектр XXII, ν , $\mu\text{м}$: 218, 260, 333.

ПМР спектр XVII (в CD_3OD) δ , м. д. : 7,60 с (2H), 7,38 с (5H, Ph), 5,53 с (2H, CH_2), 5,13 с (2H, CH_2). XXII: протоны бензольного кольца—7,90 д (1H, $J=2$ Гц), 7,63 д-д (1H, $J_1=2$ Гц, $J_2=4$ Гц), 7,26 д (1H, $J=4$ Гц); протоны ядра имидазола—7,60 с (2H); 5,53 с (2H, CH_2), 5,17 с (2H, CH_2), 4,08 т (2H, OCH_2), 1,83 м (2H, CH_2), 1,02 т (3H, CH_3).

1-(3'-Нитро-4'-пропоксибензил)-2-хлорметилимидазол (XXVII). Растворяют 0,5 г (1,4 ммоль) соединения XXII в 10 мл воды и добавляют 5 мл охлажденного раствора двууглекислого натрия. Смесь оставляют стоять 10—15 мин. Затем водный слой сливают, а маслообразный осадок промывают несколько раз водой. При стоянии на воздухе вещество кристаллизуется. Выход 0,3 г (70%), т. пл. 78—80°. Найдено %: С 53,90; Н 5,48; Cl 11,26; N 13,30. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_3$. Вычислено %: С 54,28; Н 5,21; Cl 11,44; N 13,57.

1-(Нитробензил)-2-гидроксиметилимидазол (XXV). К смеси 4,9 мл конц. серной кислоты и 5 мл азотной кислоты (d 1,50) при перемешивании и охлаждении—5—10° присыпают 1 г (4 ммоль) XVII. Смесь перемешивают 1 ч при этой температуре, выливают на лед, отфильтровывают и фильтрат подщелачивают водным аммиаком. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0,4 г (43%), т. пл. 110—115°. Найдено %: С 56,88; Н 4,90; N 17,92. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено %: С 56,65; Н 4,75; N 18,02.

Гидрохлорид 1-(нитробензил)-2-хлорметилимидазола (XXVI) получен из 0,23 г (1 ммоль) соединения XXV и 10 мл хлористого тионила. Выход 0,2 г (69%), т. пл. 170—175° (225—230°). Найдено %: С 46,10; Н 4,15; Cl 24,80; N 14,72. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено %: С 45,85; Н 3,85; Cl 24,61; N 14,58.

ԻՄԻԴԱԶՈՒԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXI. ՆԻՏՐՈ-ԽՄՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1-(4'-ԱԿՕՔՍԻ-3'-ՆԻՏՐՈՔԵՆՉԻԼ)-2-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԻՄԻԴԱԶՈՒՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈՔՍԻՄԵԹԻԼԻՆԵՐԻ ԳԻՍՈՑԻԱՏԻՎԱՅԻՆ ՃԵՂՔՄԱՆ ՈՒՂՂՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ն. Ս. ԻՐԱԴՅԱՆ, Վ. Ս. ՄԻՂՁՈՅԱՆ,
Գ. Ա. ԴԱՐՔԻՆՅԱՆ Լ Ս. Ս. ՎԱՍԻՅԱՆ

Սինթեզված և ուսումնասիրված են տեղակալված 1-բենզիլ-2-քլորմեթիլիմիդազոլների հիդրոքլորիդները: Ցույց է տրված, որ 1-(նիտրոբենզիլ)- և 1-(4'-ակոքսի-3'-նիտրոբենզիլ)-2-քլորմեթիլիմիդազոլների հիդրոքլորիդների դիսոցիատիվային իոնացման ժամանակ տեղի է ունենում քլորմեթիլային խմբի քլորի տեղաշարժ ղեպի բենզիլային ռադիկալ: Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների մոտազենային, անտիառիթմիկ հատկությունները:

IMIDAZOLE DERIVATIVES

XXI. ON THE INFLUENCE OF NITRO-GROUP ON DISSOCIATIVE FISSION OF 1-(4'-ALKOXY-3'-NITROBENZYL)-2-CHLOROMETHYLIMIDAZOLES HYDROCHLORIDES

M. A. IRADIAN, N. S. IRADIAN, V. S. MIRZOYAN, G. A. DARBINIAN
and S. S. VASSILIAN

Hydrochlorides of substituted 1-benzyl-2-chloromethylimidazoles have been synthesized and their mass-spectra have been studied. It has been shown that on dissociative ionization of 1-(nitrobenzyl)- and 1-(4-alkoxy-3-nitrobenzyl)-2-chloromethylimidazoles hydrochlorides migration of chlorine of chloromethyl group to benzyl radical takes place depending on the presence of nitro group in the benzyl substituent and on temperature as well. The mutagenic and antiarrhythmic properties of the synthesized compounds have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Cooks R. G. — Org. Mass Spectrom., 1969, v. 1, p. 481.
2. Nibbering N. M. M., de Boer Th. J. — Tetrah., 1968, v. 24, p. 1427.
3. Пароникян Г. М., Акопян Л. Г., Дарбинян Г. А., Тумасян Э. А. — Генетика, 1977, т. 13, с. 1621.
4. Rosenbluth A., Ramos J. G. — Amer. Heart J., 1947, v. 33, p. 677.
5. Jones R. G. — J. Chem. Soc., 1939, v. 71, p. 383.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 426—431 (1988 г.)

УДК 541.14:547.81

ФОТОХИМИЯ НЕАРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

II*. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 3-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАГИДРОПИРАН-4-ОНОВ И ИХ АЗОТИСТЫХ (СЕРНИСТЫХ) АНАЛОГОВ С МЕТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

Г. К. НАЛБАНДЯН, Э. П. СЕРЕБРЯКОВ и С. А. ВАРТАНЯН

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

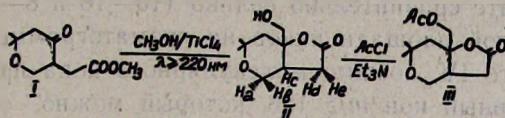
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

Поступило 11 I 1988

Показано, что фотоиндуцированное присоединение метанола к 2,2-диметил-5-метоксикарбонилметилтетрагидропиран-4-ону (I) в присутствии $TiCl_4$ однозначно приводит к *цис*-1,5-диокси-4-гидрокси-2,2-диметил-4,3,0-нонан-6-ону (II) тогда как в отсутствие $TiCl_4$ фотореакция I с метанолом дает не содержащую II многокомпонентную смесь продуктов. В условиях фотолиза 5-ацетил-2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (VI) в метаноле в присутствии $TiCl_4$ образуется только его эндоциклический енольный эфир. Азотистые и сернистые аналоги тетрагидропиран-4-она не реагируют с метанолом при облучении их в присутствии $TiCl_4$.

Библ. ссылок 3.

Известно [2], что фотоиндуцированное присоединение метанола к эфирам β - или γ -кетокислот в присутствии эквимолярного количества TiCl_4 приводит к γ -лактоспиртам с хорошими выходами. С целью получения подобных соединений в ряду тетрагидропиран-4-онов мы изучили реакцию γ -кетозэфира I** с метанолом под действием света с $\lambda \geq 220$ нм в присутствии TiCl_4 . При облучении 0,1 молярного раствора соединения I в абсолютном метаноле в присутствии эквимолярного количества TiCl_4 (20°, 28 ч, под аргоном), в качестве единственного продукта с выходом 85% был получен индивидуальный (ГЖХ и ПМР) γ -лактоспирт II, строение и стереохимия которого определены по совокупности спектральных данных для II и его ацетата III. Последний легко получается из спирта II действием хлористого ацетила и триэтиламина в абсолютном эфире.



В ИК спектре соединения II содержатся характерные полосы поглощения спирта ($3600, 3450, 1050 \text{ см}^{-1}$) и γ -лактона (1770 см^{-1}). В ацетате III частота колебания лактонного карбонила не изменяется по сравнению со спектром II, что говорит об отсутствии внутримолекулярной водородной связи между группами OH и $\text{C}=\text{O}$ в лактоспирте II. В спектре ПМР (250 МГц) II содержится двухпротонный сигнал АВ-системы ($\delta 3,51$ и $3,61 \text{ м. д.}$, $J_{\text{AB}} = 12 \text{ Гц}$), характерный для группы CH_2OH с затрудненным свободным вращением. В ПМР спектре ацетата III соответствующий сигнал группы CH_2OAc находится при $4,06$ и $4,15 \text{ м. д.}$ ($J_{\text{AB}} = 12 \text{ Гц}$). Сигналы протонов H_a и H_b тетрагидропиранового цикла и однопротонный мультиплет при $\delta 2,46\text{--}2,54 \text{ м. д.}$, соответствующий протону H_c , в ПМР спектрах II и III образуют систему типа АВМ; вторая система этого типа А'В'М, состоящая из протонов H_d и H_e в лактонном цикле и того же H_c , приводит к уширению сигнала последнего. Однако, судя по полуширине мультиплета H_c в спектре II, равной только 15 Гц , и по приблизительному равенству констант J_{ac} и J_{bc} ($4,5 \text{ Гц}$), протон H_c имеет экваториальную ориентацию относительно тетрагидропиранового цикла и лежит примерно посередине диэдрического угла, образуемого протонами H_d и H_e лактонного цикла. Такая ситуация возможна только при *цис*-сочленении тетрагидропиранового и γ -лактонного циклов в молекуле II.

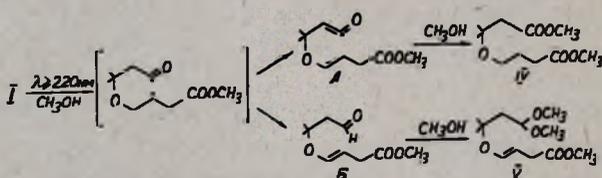
При облучении 0,1 молярного раствора кетозэфира I в абсолютном метаноле светом с $\lambda \leq 220$ нм в отсутствие TiCl_4 образуется смесь из 11—14 продуктов, ни один из которых не является доминирующим и не совпадает с лактоспиртом II по величине R_f в трех системах ГЖХ. По меньшей мере два продукта в смеси неустойчивы и превращаются в два других компонента той же смеси «темновым путем», т. е. при стоянии в течение 10—12 ч в темноте в среде метанола (превращение ускоряется при контакте раствора с силикагелем). Эти же продукты

* Сообщение I этой серии см. в [1].

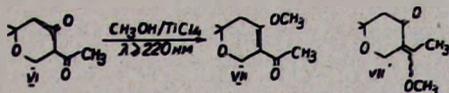
** Соединение I получают по методике [3].

исчезают при контакте с Al_2O_3 в течение 12—15 ч. Такое поведение согласуется с альдегидной природой нестабильных компонентов.

Поскольку хроматографическое разделение индивидуальных продуктов фотолиза было неэффективным, для их характеристики пришлось ограничиться ИК спектром суммарного фотолизата и расшифровкой масс-спектров отдельных пиков при анализе фотолизата методом ГЖХ-МС. В ИК спектре смеси после тщательного удаления следов метанола азеотропной перегонкой с хлороформом основные полосы поглощения находились при 3610 и 3480 (ОН) и 1730 cm^{-1} (СООМе), тогда как поглощения кетогруппы исходного I при 1710 cm^{-1} и лактонного карбонила II при 1770 cm^{-1} не проявились. При анализе смеси методом ГЖХ-МС по характеру фрагментации были предположительно идентифицированы два соединения (IV и V), содержание которых в фотолизате сравнительно велико (15—18 и 8—10%, соответственно от суммарной площади пиков на хроматограмме). В масс-спектре более летучего IV, помимо молекулярного иона при m/z 232, проявляется интенсивный ион m/z 158, который можно отнести за счет фрагментации Мак-Лаферти, а также ионы, соответствующие его дальнейшему распаду с элиминированием MeOH (m/z 126) и $\cdot COOMe/HCOOMe$ (m/z 99 и 98). В масс-спектре менее летучего V ион с наивысшим массовым числом (m/z 215) соответствует, вероятно, характерному для фрагментации ацеталей иону M-ROH, стабилизирующемуся в форме оксоний-иона. Дальнейшая фрагментация иона m/z 215 с выбросом CH_4 или $CH_2=CHOMe$ приводит соответственно к основному иону спектра с m/z 199 и к интенсивному иону с m/z 157. Расшифровка масс-спектров остальных компонентов фотолизата затруднительна. Структуры IV и V согласуются с двумя возможными направлениями фотофрагментации кетоэфира I по бирадикальному механизму («распад типа I по Норришу») с образованием в качестве реакционноспособных интермедиатов кетона А или ненасыщенного альдегида Б, легко превращающихся далее в IV или V в среде метанола.

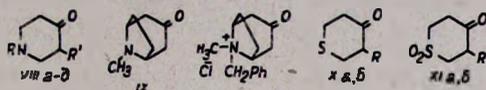


При фотолизе 5-ацетил-2,2-диметилтетрагидропиран-4-она VI в метаноле в присутствии $TiCl_4$ образуется только монометилловый эфир енольной формы β-дикетона (VII), структура которого, скорее всего, соответствует таутомеру с эндоциклическим положением двойной связи VII, т. к. сигналы в спектре ПМР при δ 2,03 (3H), 2,35 (2H), 3,15 (3H) и 3,95 (2H) проявляются как узкие синглеты. Для E- и/или Z-изомеров экзоциклической енольной формы (VII') должно было бы наблюдаться уширение сигналов при δ ~ 2 и 4 м. д. и/или проявление двойного набора однотипных сигналов от двух изомеров.



Хотя реакция VI с метанолом в присутствии $TiCl_4$ приводит к VII и без облучения, образование VII резко ускоряется под действием света.

Попытка распространить реакцию фотоиндуцированного С-присоединения метанола под действием $TiCl_4$ на соединения ряда 4-пиперидона (VIII а-д), тропиона (IX) и его N-бензильное производное (IXа), а также на соединения ряда тетрагидротропиран-4-она (Xа, б) и на соответствующие сульфоны (XIа,б) оказалась безуспешной: во всех случаях после длительного облучения из фотолизата с высокими выходами выделяли исходные соединения.



- VIIIa: $R = C_2H_5$, $R' = H$; б: $R = C_2H_5 \cdot HCl$, $R' = H$; в: $R = Ac$, $R' = H$;
 г: $R = C_2H_5$, $R = COOCH_3$; д: $R = Ac$, $R' = -COOCH_3$;
 Xа: $R = H$, б: $R = -COOCH_3$; XIа: $R = -COOCH_3$, б: $R = H$

Таким образом, в ряду шестичленных неароматических гетероциклов результат взаимодействия кетонов с метанолом в присутствии $TiCl_4$ под действием света с $\lambda \geq 220$ нм сильно зависит от природы гетероатома.

Экспериментальная часть

Аппаратура для фотолиза и приборы (см. [1]). В случае фотолиза I в метаноле в отсутствие $TiCl_4$ образующуюся смесь продуктов дополнительно анализировали методом ГЖХ на колонке с 5% SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS и методом ГЖХ-МС на приборе «Varian-MAT» со стеклянной колонкой ($C = 1,5$ м, $d_{вн} = 3$ мм) с наполнением—5% полиэтиленгликоль-адипинатом на хроматоне N-AW-HMDS при программировании температуры от 110 до 270° (5°/мин). Надо также отметить, что при отгонке метанола от нативного фотолизата соотношение компонентов слегка изменялось, но их число оставалось тем же (от 11 до 14, в зависимости от стационарной фазы).

цис-1,5-Диокса-4-гидроксиметил-2,2-диметилбицикло(4,3,0)нонан-6-он (II). Раствор 10 г (0,05 моля) I и 9,5 г (0,05 моля) $TiCl_4$ в абс. метаноле (общий объем 500 мл) облучают 28 ч, затем упаривают метанол в вакууме, добавляют 100 мл воды и экстрагируют хлороформом. Хлороформные экстракты несколько раз промывают 10% раствором бикарбоната натрия и сушат над $MgSO_4$. После упаривания хлороформа в вакууме остается 8,5 г (85%) чистого II в виде светло-желтого масла, R_t 5 мин ($T_{исп} 275^\circ$, $T_{терм} 170^\circ$) $n_D^{20} 1,440$. ИК спектр (в $CHCl_3$), ν , cm^{-1} : 3600, 3450 и 1050 (первичный гидроксил), 1770 (γ -лакт. кар-

бонил). Спектр ПМР (250 МГц в CDCl_3), δ , м. д.: 1,22 (3H, с, 2-CH_3), 1,28 (3H, с, 2-CH_3), 1,72 (2H, АВ-кв, $J_{\text{AB}} = 15$ Гц, 3-CH_2), 2,35 (1H, д. д., $J = 18$ Гц, $J' = 3$ Гц, 7-CH), 2,93 (1H, д. д., $J = 18$ Гц, $J' = 9$ Гц, 7-CH), 2,52 (1H, м, $L_{1/2} = 15 + 16,5$ Гц, 8-CH), 3,43 (1H, д. д., $J = 12,5$ Гц, $J = 4,5$ Гц, 9-CH), 3,75 (1H, д. д., $J = 12,5$ Гц, $J' = 4,5$ Гц, 9-CH), 3,56 (2H, АВ-кв, $J_{\text{AB}} = 12$ Гц, $4\text{-CH}_2\text{OH}$), 4,05+2,17 (1H, 2:1, OH). Масс-спектр, m/z (отн. инт., %): 185 (77) $[\text{M-CH}_3]^+$, 169 (77), 151 (62), 125 (69), 111 (100).

цис-1,5-Диокса-4-ацетоксиметил-2,2-диметилбицикло(4,3,0)нонан-6-он (III). К раствору 0,5 г (0,0025 моля) II и 0,3 г (0,003 моля) триэтиламина в 10 мл абс. эфира добавляют по каплям 0,23 г (0,003 моля) хлористого ацетила. Через 2 ч раствор отфильтровывают, промывают водой и сушат над MgSO_4 . Эфир упаривают в вакууме и получают 0,54 г (90%) чистого III в виде светло-желтого масла, R_f 6,6 мин (режим тот же, что и для II), n_D^{20} 1,4260. ИК спектр (в CHCl_3), ν , см^{-1} : 1740 (C=O, ацетил.), 1770 (C=O, лакт.). Спектр ПМР (в CDCl_3), δ , м. д.: 1,25 (3H, с, 2-CH_3), 1,31 (3H, с, 2-CH_3), 1,83 (2H, АВ-кв, $J_{\text{AB}} = 15$ Гц, 3-CH_2), 2,12 (3H, с, $-\text{OSOCCH}_3$), 2,23 (1H, д., $J = 13,5$ Гц, 7-CH), 2,88 (1H, д. д., $J = 13,5$ Гц, $J' = 9$ Гц, 7-CH), 2,44 (1H, м, $L_{1/2} = 2$ Гц, 8-CH), 3,48 (1H, д. д., $J = 12$ Гц, $J' = 5,2$ Гц, 9-CH), 3,80 (1H, д. д., $J = 12,5$ Гц, $J' = 4,8$ Гц, 9-CH), 4,10 (2H, АВ-кв, $J_{\text{AB}} = 12$ Гц, $4\text{-CH}_2\text{OAc}$).

4-Метокси-3-(1'-оксиэтил)-6,6-диметил- Δ^3 -дигидропиран (VII). а) К раствору 0,5 г (0,003 моля) VI в 30 мл метанола добавляют по каплям 0,6 г (0,003 моля) TiCl_4 (при этом наблюдается помутнение раствора) и реакционную смесь облучают в плоскодонном кварцевом реакторе с водяным охлаждением в течение 30 мин. После метанол упаривают в вакууме, добавляют 40 мл воды и экстрагируют хлороформом. Хлороформный экстракт несколько раз промывают 10% раствором бикарбоната натрия и сушат над MgSO_4 . Затем хлороформ упаривают, остаток (0,52 г) хроматографируют на препаративной пластинке (гексан-этилацетат 5:1). Из зоны с R_f 0,58 элюируют этилацетатом 0,48 г (88%) VII в виде светло-желтого масла. R_f 3,2 мин ($T_{\text{исп}} 250^\circ$, $T_{\text{терм}} 90^\circ$). ИК спектр (в CHCl_3), ν , см^{-1} : 1600, 1630. Спектр ПМР (в CDCl_3), δ , м. д.: 1,36 [6H, с, $6\text{-(CH}_3)_2$], 2,03 (3H, с, $-\text{COCH}_3$), 2,35 (2H, с, 5-CH_2), 3,15 (2H, с, OCH_3), 3,95 (3H, с, 2-CH_2).

б) Раствор 0,5 г (0,003 моля) VI и 0,6 г (0,003 моля) TiCl_4 в 30 мл метанола оставляют стоять при комнатной температуре в темном месте. Через каждые 20 мин берут пробу, 5 мл обрабатывают, как описано выше, и анализируют методом ГЖХ. Полное превращение достигается через 2 ч.

ՈՉ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՖՈՏՈՔԵՄԻԱ

II. 3-ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱՑ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-4-ՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԶՈՏԱՅԻՆ (ՄՄՄՐԱՅԻՆ) ՆՄԱՆՕՐԻՆԱԿՆԵՐԻ ՏԵՏՐԱՔԼՈՐՏԻՏԱՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄ ՄԵԹԱՆՈԼԻ ՀԵՏ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Գ. Կ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ, Է. Պ. ՍԵՐԵԲՐՅԱԿՈՎ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ մեթանոլի ֆոտոհարուցված միացումը 2,2-դիմեթիլ-5-մեթօքսիկարբոնիլմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնին (I) $TiCl_4$ ներկայությամբ միանիշ բերում է ցիս-1,5-դիօքսա-4-հիդրոքսիմեթիլ-2,2-դիմեթիլ-բիցիկլո-(4,3,0) նոնան-6-ոնին (II), այն դեպքում, երբ I և մեթանոլի միջև ֆոտոռեակցիան $TiCl_4$ բացակայությամբ բերում է II շարունակող բազմակամպոնենտային խառնուրդի: Ֆոտոլիզի պայմաններում 5-ացետիլ-2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնը մեթանոլում $TiCl_4$ ներկայությամբ բերում է համապատասխան ենոլային եթերին: Տետրահիդրոպիրան-4-ոնի ազոտային և ծծմբային նմանօրինակներ $TiCl_4$ ներկայությամբ և ճառագայթման պայմաններում մեթանոլի հետ չեն փոխազդում:

PHOTOCHEMISTRY OF NON-AROMATIC HETEROCYCLES

II. INTERACTION OF 2-FUNCTIONALLY-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF TETRAHYDROPIRAN-4-ONE AND OF ITS NITROGEN(SULFUR)-ANALOGS IN THE PRESENCE OF TITANIUM TETRACHLORIDE

G. K. NALBANDIAN, E. P. SEREBRYAKOV and S. A. VARTANIAN

It has been demonstrated, that the photo-induced addition of methanol to 2,2-dimethyl-5-methoxycarbonylmethyltetrahydropyran-4-one (I) in the presence of $TiCl_4$ unambiguously leads to the formation of *cis*-1,5-dioxo-4-hydroxymethyl-2,2-dimethylbicyclo-/4,3,0/nonan-6-one (II), while the photoreaction between I and methanol in the absence of $TiCl_4$ results in a multicomponent mixture not containing II. Under the conditions of photolysis, 5-acetyl-2,2-dimethyltetrahydropyran-4-one in methanol and in the presence of $TiCl_4$ produces the corresponding enol ether. The nitrogen and sulfur analogs of tetrahydropyran-4-one do not react with methanol in the presence of $TiCl_4$ and irradiation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Серебряков Э. П., Налбандян Г. К., Варганиян С. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1986, № 7, с. 1607.
2. Sato T., Kaneko H., Yamaguchi S. — J. Org. Chem., 1980, v. 45, № 19, p. 3778.
3. Варганиян С. А., Абгарян Э. А., Оганесян Э. В. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 12, с. 962.

чи смеси со скоростью 10 мл/мин. Общее соотношение ДМФА : H₂O составляет 1 : 5. Продукты промывались водой до исчезновения следов брома, сушились под вакуумом при 40° до постоянной массы. Пересаживание проводилось аналогично из 3% растворов в диметилформамиде водой.

Термообработка, экстрагирование термообработанных продуктов и их сушка проводились согласно [1]. Абсолютирование диэтилового эфира и осушение ДМФА осуществлялись по [2].

ИК спектры полимеров сняты на приборе UR-20 в виде пленки. Спектры ПМР снимались на спектрометре «TESLA BS 497» (100 МГц) в ацетоне—g⁶ при 27°. Химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта ГМДС. ГЖХ проводилась на хроматографе ЛХМ-8МД, детектор-катарометр, колонка 200×0,3 см (сталь), носитель ПЭГА-10% на диатомитовом кирпиче, температура колонки 140—160°, газ-носитель—He, 60 мл/мин.

Результаты и их обсуждение

Процесс гидролиза бромированных в ДМФА бутадиеннитрильных каучуков качественно изучался сопоставлением ИК спектров продуктов, полученных в различных условиях осаждения, а также модельного соединения C₆H₅—CH—CH₂Br.

СНО

В ИК спектрах продуктов (III), полученных гидролизом продуктов (I), содержащих различные количества бромиммониевых группировок (на рис. представлены ИК спектры продуктов, полученных на основе бромированного при 0° в ДМФА СКН-40), сохраняются поглощения в областях 560, 975 см⁻¹, относящиеся к колебаниям С—Br и —CH= соответственно в бромированных и непрореагировавших звеньях бутадиена. Наряду с этим при однократном осаждении водой бромированного каучука наблюдается снижение относительной интенсивности поглощений в областях 2445 и 2785 см⁻¹ и увеличение при 1725 см⁻¹, которые приписываются колебаниям C=N⁺, H—C=N и -HC=O, соответственно [1]. Это указывает на протекание гидролиза в модифицированных звеньях сопряженного бромирования бутадиена с превращением бромиммониевых группировок в формильные.

Отсутствие в ИК спектрах двукратно осажденного в воде продукта (II) (кр. г, рис.) и термообработанного продукта (III) (кр. д, рис.) поглощений в областях 2445 и 2785 см⁻¹, а также усиление относительной интенсивности поглощений в областях 1725 (продукт II) и 560 см⁻¹ (продукт III) указывает на углубление превращения иммониевых группировок в формильные в продуктах (II) и разложение негидролизированных иммониевых групп при повышении температуры с образованием звеньев прямого бромирования и ДМФА в продуктах (III).

В ЯМР спектрах продуктов бромирования, выделенных в воде, кроме сигналов при 1,96 м. д. (б СН₂^{а1}), 2,00 м. д. (б СН₂^{а2}), 2,03 м. д. (б СН₂^{а3}), 2,28 м. д. (б СН₂^б), 2,70 м. д. (б СН₂^{в1}), 2,74 м. д. (б СН₂^{в2}), 2,90 м. д.

пы. Остальные звенья макромолекул бромированных каучуков (акрилонитрильные, непрореагировавшие бутадиеновые и звенья прямого бромирования), как и следовало ожидать, не претерпевают изменений.

Содержание изучаемых группировок количественно оценено аналитическим способом. При расчетах составов продуктов гидролиза бромированных при различных температурах нитрильных каучуков марок СКН-40 и СКН-26 нами использовались значения n , m и l , полученные при осаждении продуктов бромирования нейтральным осадителем—диэтиловым эфиром [1]. Расчет звеньев, содержащих формильные группы, нами проводился с использованием результатов элементного анализа (углерод и бром) и по изменению массы продуктов гидролиза.

Таблица

Некоторые характеристики продуктов гидролиза бромированных в диметилформамиде бутадиеннитрильных каучуков

Марка исходного каучука	Соотношения модифицированных бутадиеновых звеньев в исходных бромированных каучуках различных марок, мол. %			Уровень продуктов после гидролиза, %	Содержание элементов в продуктах после гидролиза, %				Потеря массы продуктов гидролиза после обогрева при 100—105° в течение 2 ч., %	Соотношение модифицированных бутадиеновых звеньев, мол. %	
	n *	m	l		угле-род	водо-род	азот	бром		$l-k$	k
СКН-4)	11,36	20,78	27,86	145,64	36,99	4,39	5,16	47,62	5,00	9,10	18,76
				152,63	35,17	4,14	4,82	51,29	3,39	6,40	16,13
	8,61	28,86	22,53	139,96**	25,75	3,99	4,53	50,33	0,46	0,84	21,69
	5,64	37,82	16,54	161,10	33,07	3,83	4,41	55,34	2,49	4,73	11,81
	3,95	45,42	10,63	166,11	31,71	3,64	4,13	58,45	1,28	2,45	8,18
	1,99	50,05	7,96	171,27	30,61	3,47	3,82	60,28	0,75	1,54	6,42
СКН-26	11,35	29,66	31,79	184,06	33,66	4,05	3,32	53,50	5,18	10,55	21,24
	8,30	38,09	26,91	193,12	31,83	3,79	3,09	56,82	3,94	8,68	18,23
	5,58	43,45	19,27	200,33	30,09	3,54	2,76	60,40	2,53	5,31	13,96
	3,70	56,81	12,79	204,64	28,74	3,37	2,49	63,24	1,27	3,02	9,77
	1,86	62,26	9,18	211,19	27,78	3,24	2,40	64,96	0,96	1,72	7,46

* Обозначения n , m , l и k в таблице и в расчетах текста аналогичны обозначениям [1].

** Продукт, двукратно осажденный в воде.

В таблице приведены среднеарифметические значения данных по содержаниям формильных (К) и остаточных бромиммониевых групп (I—К).

Данные таблицы подтверждают вывод, сделанный на основе ИКС и ЯМР исследований о том, что двукратное осаждение водой бромим-

рованного продукта приводит к углублению превращения иммониевых группировок в формильные (~96,3%). Из данных таблицы видно, что уменьшение количества иммониевых группировок от 31,79 до 7,96 мол. % в бромированных нитрильных каучуках при их высаживании водой приводит к повышению степени превращения указанных группировок в формильные от 66,8 до 81,0%.

Таким образом, высаживанием реакционных смесей бромированных при различных температурах в среде ДМФА различных марок нитрильных каучуков «нейтральным» (диэтиловый эфир и др.) или «активным» (вода) осадителями можно в широком диапазоне варьировать составы полученных продуктов, введением различных количеств дигалогидных, иммониевых и формильных групп.

ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ ԲՐՈՄԱՑՎԱԾ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆՆԻՏՐԻԼԱՅԻՆ
ՎԱՈՒՉՈՒՎՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶԻ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԸ

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ Լ Ս. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հաստատված է, որ դիմեթիլֆորմամիդում բրոմացված բուտադիեննիտրիլային կաուչուկների մակրոմոլեկուլներում պարունակվող ռեակցիոնունակ բրոմիմոնիումային խմբերը ջրի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են հիդրոլիզի, առաջացնելով կայուն ֆորմիլային խմբեր պարունակող արգասիքներ: Հիդրոլիզի արգասիքների նույնացումը կատարված է մոդելային միացութունների օգտագործմամբ:

HYDROLYSIS PRODUCTS OF BUTADIENE-NITRILE RUBBERS
BROMINATED IN DIMETHYLFORMAMIDE

V. A. PETROSSIAN and S. A. GRIGORIAN

It has been shown that butadiene-nitrile rubbers brominated in dimethylformamide and containing reactive bromimmonium groups during recovery in aqueous medium undergo heterogeneous hydrolysis followed by the formation of water stable formyl groups.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
2. Лабораторная техника органической химии. М., Мир, 1966, с. 592.
3. De Roocker A., Rodzitzky P. — Bull. Soc. Chem. Belge, 1970, v. 79, p. 531.

В ИК спектрах продуктов II, полученных высаждением продуктов бромирования с различными количествами иммониевых группировок абсолютным метиловым спиртом по сравнению со спектрами продуктов I, высажденных в абсолютном эфире, сохраняются поглощения в областях $560, 975 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям C-Br и $-\text{CN}=\text{}$, соответственно в бромированных и непрореагировавших звеньях бутадиена. На рис. представлены ИК спектры продуктов, полученных на основе бромированного при 0° в ДМФА СКН-40.

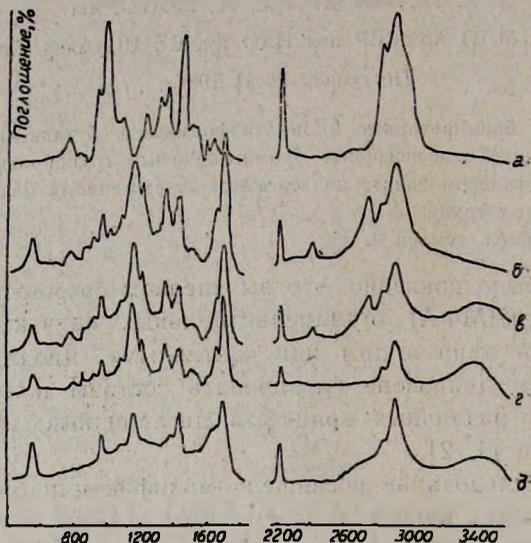


Рис. ИК спектры СКН-40 (а), продуктов его бромирования в ДМФА при 0° и выделенных в нейтральном осадителе (б), в метаноле (в), двукратно осажденного метанолом (г) и термообработанного продукта (III) (д).

Снижение относительной интенсивности поглощений в областях 2445 и 2785 см^{-1} , которые приписываются колебаниям $=\text{C}=\text{N}^+=$ и $\text{N}=\text{C}=\text{N}$, свидетельствуют об уменьшении количеств звеньев сопряженного бромирования в продуктах алкоголиза, полученных при однократном осаждении метанолом бромированного каучука (кр. в, рис. 1). Появление поглощений в области $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3400 см^{-1} указывает на присутствие гидроксильных групп в продуктах II. Поглощения в этой области характерны также для модельного соединения -1-фенил, -2-бромэтанола.

В ИК спектрах двукратно осажденного в абсолютном метаноле продукта II (рис. кр. г.) отсутствуют поглощения в областях 2445 и 2785 см^{-1} и одновременно усиливается относительная интенсивность поглощений в области $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3400 см^{-1} , что указывает на углубление превращения иммониевых группировок в гидроксильные. Поглощения в областях 2445 и 2785 см^{-1} отсутствуют также в ИК спектрах термообработанного продукта III (кр. д, рис.). В этих спектрах наблюдается усиление относительной интенсивности поглощений в области 560 см^{-1} , а также сохранение поглощений в областях 975 и $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3400 см^{-1} , что свиде-

тельствует о разложении иммониевых групп при повышении температуры с образованием звеньев прямого бромирования и ДМФА. Последний был идентифицирован методами ГЖХ согласно [1].

Изучение ИК спектров бромированных в ДМФА бутадиеннитрильных каучуков, высаженных из реакционных смесей абсолютным метиловым спиртом, показало, что аналогично олефинам [4] процесс сопровождается алкоголизом иммониевых группировок с образованием звеньев, содержащих гидроксильные группы. Акрилонитрильные, непрореагировавшие бутадиеновые и звенья прямого бромирования, как и следовало ожидать, при взаимодействии с метиловым спиртом не претерпевают изменений.

Таблица

Некоторые характеристики продуктов алкоголиза бромированных в диметилформамиде бутадиеннитрильных каучуков

Марка исходного каучука	Соотношения модифицированных бутадиеновых звеньев в исходных бромированных каучуках различных марок, мол. %			Привес продуктов после алкоголиза, %	Содержание в продуктах алкоголиза, %						Потеря массы продуктов алкоголиза после прогрева при 1,0—10,0°C в течение 2 часов, %	Соотношение модифицированных бутадиеновых звеньев, мол. %	
	II*	m	l		углерода	водорода	азота	брома	гидроксильных групп	l-g		g	
СКН-40	11,36	20,78	27,86	155,96	35,90	4,45	5,82	50,47	1,23	8,98	17,54	10,32	
				160,95	34,27	4,17	5,33	53,55	1,04	6,97	13,68	8,85	
	8,61	28,86	22,53	138,11**	34,97	4,30	4,90	53,10	2,25	2,49	5,16	17,37	
	5,64	37,82	16,54	166,17	32,55	3,87	4,82	56,84	0,82	4,70	9,44	7,10	
	3,95	45,42	10,63	168,19	31,34	3,63	4,42	59,40	0,60	2,54	5,47	5,16	
	1,99	50,05	7,96	172,33	30,40	3,49	4,19	61,07	0,49	1,67	3,59	4,37	
СКН-26	11,85	29,66	31,79	198,60	32,59	4,22	4,10	55,81	1,19	9,18	20,54	11,25	
	8,30	38,09	26,91	206,19	31,03	3,96	3,69	58,62	1,04	7,50	17,87	9,04	
	5,58	48,45	19,27	208,79	29,55	3,19	3,22	61,70	0,83	4,84	11,33	7,94	
	3,70	56,81	12,79	209,84	28,41	3,45	2,80	64,12	0,63	2,64	6,63	6,16	
	1,86	62,26	9,18	213,98	27,57	3,30	2,57	65,69	0,48	1,74	4,39	4,79	

* Обозначения II, m и l в таблице и тексте аналогичны обозначениям, принятым в [1, 2].

** Продукт, двукратно осажденный в абсолютном метиловом спирте.

Количественное содержание изучаемых группировок в продуктах алкоголиза, бромированных при различных температурах нитрильных каучуков марок СКН-40 и СКН-26, определяли аналитическим способом с использованием значений *l*, *m* и *l*, полученных при осаждении продуктов бромирования нейтральным осадителем—диэтиловым эфиром [1]. Количество звеньев, содержащих гидроксильные группы, помимо прямого определения по анализу—ОН групп, оценено также рас-

четным способом с использованием результатов элементного анализа (углерод и бром) и по изменению массы продуктов алкоголиза. Среднеарифметические значения результатов представлены в таблице.

Данными таблицы подтверждается вывод о том, что двукратное осаждение абсолютным метиловым спиртом бромированного продукта приводит к углублению превращения иммониевых группировок в гидроксильные (77, 1%).

Из приведенных в таблице данных видно также, что уменьшение количества иммониевых группировок от 31,79 до 7,96 мол. % в бромированных нитрильных каучуках при их высаживании абсолютным метиловым спиртом приводит к повышению степени превращения указанных группировок в гидроксильные от 35,4 до 54,9%. При гидролизе эти показатели составляли от 66,8 до 81,0%, соответственно. Такое различие можно объяснить повышенным сродством иммониевых группировок к воде.

Таким образом, подбором «активных» или «нейтральных» осадителей при высаживании реакционных смесей бромированных при различных температурах в среде ДМФА различных марок нитрильных каучуков можно в широком диапазоне целенаправленно варьировать составы полученных продуктов введением различных количеств дигаллоидных, иммониевых, формильных и гидроксильных групп.

ԴԻՄԵԹԻԼՅԱՆՐՄԱՄԻՆՈՒՄ ԲՐՈՄԱՑՎԱԾ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻՏՐԻԼԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿՆԵՐԻ ԱԼԿՈՀՈԼԻԶԻ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԸ

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ Ե Ս. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հաստատված է, որ դիմեթիլֆորմամիդում բրոմացված և ռեակցիոնունակ բրոմիմոնիումային խմբեր պարունակող բուտադիենիտրիլային կաուչուկները չոր մեթիլային սպիրտում նստեցնելիս ենթարկվում են հետերոգեն ալկոհոլիզի հիդրոքսիլ խմբերի առաջացմամբ: Ալկոհոլիզի արգասիքների նույնացումը կատարված է մոդելային միացությունների օգտագործմամբ:

ALCOHOLYSIS PRODUCTS OF BUTADIENE-NITRILE RUBBERS BROMINATED IN DIMETHYLFORMAMIDE

V. A. PETROSSIAN and S. A. GRIGORIAN

It has been shown that butadiene-nitrile rubbers brominated in dimethylformamide and containing reactive bromimmonium groups during recovery in absolute methanol medium undergo heterogeneous alcoholysis followed by the formation of hydroxyl groups.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
2. Петросян В. А., Григорян С. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 432.
3. Калинина Л. С. — Количественный анализ полимеров. М., Химия, 1975, с. 57.
4. Roocker A. De., Radzitzky P. — Bull. Soc. Chem. Belge, 1970, v. 79, p. 531.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.718.4+547.28

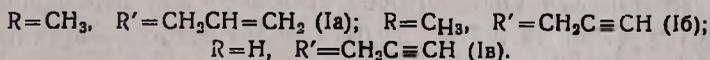
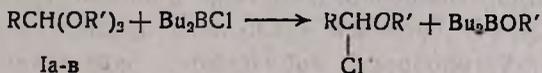
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРДИ-*n*-БУТИЛБОРАНА
С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ФОРМАЛЯМИ И АЦЕТАЛЯМИГ. Б. БАГДАСАРЯН, К. С. БАДАЛЯН, М. А. ШЕЙРАНЯН,
Е. А. САРКИСОВА и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XII 1986

Ранее нами было показано [1], что формали и ацетали при взаимодействии с хлордиалкилборанами образуют соответствующие хлорметилалкиловые- и α -хлоралкилалкиловые эфиры с хорошими выходами.

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено поведение по отношению к хлорди-*n*-бутилборану ацеталей с ненасыщенными группами. Установлено, что взаимодействие диаллилацетала ацетальдегида (I) с хлорди-*n*-бутилбораном протекает с саморазогреванием, приводя к образованию аллил- α -хлорэтилового эфира и аллилового эфира ди-*n*-бутилборной кислоты.

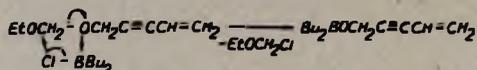


Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии дипропаргилацетала ацетальдегида (I6) с хлорди-*n*-бутилбораном с той лишь разницей, что пропаргилокси(ди-*n*-бутил)боран перегоняется в смеси с исходным ацеталем.

Несколько иные результаты были получены при изучении реакции дипропаргилформала (Iв) с хлорди-*n*-бутилбораном. После 2-часового стояния смеси исходных соединений при комнатной температуре перегонкой было получено лишь 25% хлорметилпропаргилового эфира. 25% исходных соединений без изменений вернулось обратно. Такой низкий выход хлорэфира можно объяснить либо вторичными превращениями образовавшихся продуктов, либо медленным протеканием реакции. Отдельным опытом установлено, что после 4-часового стояния при комнатной температуре эквимолярных количеств хлорметилпропаргилового эфира и хлорди-*n*-бутилборана по 60—65% исходных реагентов возвращается. В перегонной колбе остается ~20% продуктов осмоления.

Изучено также взаимодействие этил(винилпропаргил)формала с хлорди-*n*-бутилбораном. Интересно было выяснить, по какому из кислородных атомов произойдет комплексование с атомом бора.

Перегонкой реакционной смеси после часового стояния при комнатной температуре получен 1 г (~40%) этилхлорметилового эфира.



Наличие этилхлорметилового эфира и отсутствие в продуктах реакции этокси-ди-*n*-бутилборана указывают, на то, что реакция протекает с комплексованием атома бора у кислородного атома, связанного с ненасыщенной группой.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диаллилацетата ацетальдегида (Ia) с хлорди-*n*-бутилбораном. К 7,4 г (0,0523 моля) Ia, находящегося в колбе с обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, маленькими порциями, поддерживая температуру смеси 30—35°, прибавлено 8,4 г (0,0523 моля) хлорди-*n*-бутилборана. После 24-часового стояния реакционной смеси при комнатной температуре 2-кратной перегонкой получено 4,7 г (75%) аллил- α -хлорэтилового эфира с т. кип. 50—52°/70 мм, n_D^{20} 1,4285. М (титрованием)—119,7. $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}$. М выч. 120,5. Получено также 7,3 г (76%) аллилового эфира ди-*n*-бутилборной кислоты с т. кип. 64—68°/5 мм, n_D^{20} 1,4290 [2].

Взаимодействие дипропаргилацетата ацетальдегида (Iб) с хлорди-*n*-бутилбораном. Опыт проведен аналогично предыдущему. При прибавлении хлорди-*n*-бутилборана наблюдается окрашивание реакционной смеси в желтоватый цвет, которое исчезает при перемешивании. Из 6,6 г (0,0479 моля) Iб и 7,7 г (0,0479 моля) хлорди-*n*-бутилборана получено 3,8 г (67%) пропаргил- α -хлорэтилового эфира с т. кип. 47—51°/48 мм (113,5—115,5°/650 мм), n_D^{20} 1,4340 [3]. М (титрованием)—122. $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}$. М выч.—118,5. Оставшееся высококипящее соединение ленился, гонится с трудом. Получена ширококипящая фракция, ИК спектр которой указывает на наличие монозамещенной ацетиленовой группировки (поглощение в областях 3320 и 2110 cm^{-1}). Эта фракция, по-видимому, является смесью исходного ацетата с пропаргил-ди-*n*-бутилбораном.

Взаимодействие дипропаргилформала (Iв) с хлорди-*n*-бутилбораном. К 6,2 г (0,05 моля) формала, поддерживая температуру реакционной смеси 30—35°, прибавлено 8,1 г (0,05 моля) хлорди-*n*-бутилборана. После 2-часового стояния при комнатной температуре перегонкой получено 1,3 г (25%) хлорметилпропаргилового эфира с т. кип. 48—53°/55 мм, n_D^{20} 1,4442 [3]. Обратно выделено 1,6 г (25%) исходного формала с т. кип. 60—65°/11 мм, n_D^{20} 1,4225. Получена также фракция, перегнавшаяся при 68—96°/11 мм, выделить из которой индивидуальные соединения нам не удалось. Имеется ~20% черного осмоленного остатка.

Взаимодействие этил(винилпропаргил)формала с хлорди-*n*-бутилбораном. К 3,8 г (0,027 моля) формала маленькими порциями прибав-

лено 4,4 г (0,027 моля) хлорди-*n*-бутилборана. После часового стояния реакционная смесь перегнана в вакууме в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого до -78° . В последнем был обнаружен 1 г ($\sim 40\%$) этилхлорметилового эфира с т. кип. $74-78^{\circ}/650$ мм, p_D^{20} 1,4015 [4]. Оставшаяся в перегонной колбе смесь $\sim 7,0$ г заполимеризовалась.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Айриян Л. Ш., Багдасарян Г. Б., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 724.
2. Михайлов Б. М., Дорохов В. А., Мостовой Н. В. — Проблемы органического синтеза, 1965, с. 228.
3. Colse R. — Bull. Soc. pharm. Bordeaux, 1959, v. 98, p. 113; С. А., 1960, v. 51, p. 9204.
4. Пишнамаззаде Б. Ф., Гасанова Ш. Д. — Азерб. хим. ж., 1960, № 1, с. 39.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 443—445 (1988 г.)

УДК 547.333.4+615.28+615.31

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 4-ФЕНОКСИ-2-БУТЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ, ОБЛАДАЮЩИХ ИНГИБИРУЮЩИМИ И БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Д. Г. РАФАЕЛЯН, Т. Р. МЕЛИКЯН, Ж. Р. БАБАЯН,
Г. С. АКОПЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

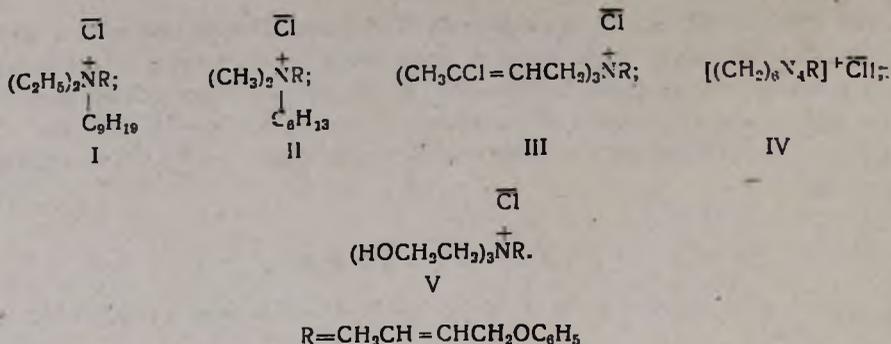
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
АОТКЗ НИИ эпидемиологии, вирусологии и медицинской
паразитологии им. А. Б. Алексаняна, Ереван

Поступило 26 XII 1986

В практике здравоохранения широко применяются в качестве дезинфектантов хлорсодержащие препараты (хлорамин, хлорная известь, гипохлориты, дихлордиметилгидантоин, трихлоризоциануровая кислота и др.) [1]. Недостатком этих препаратов является то, что они имеют неприятный запах хлора и вызывают коррозию металлов.

Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие β, γ -непредельные группы, являются высокотемпературными ингибиторами кислотной коррозии [2, 3].

С целью получения новых дезинфектантов, обладающих одновременно ингибирующими свойствами, нами синтезированы четвертичные аммониевые соли, содержащие 4-фенокси-2-бутенильную группу I—V, и исследованы их ингибирующие и бактерицидные свойства.



Синтез солей I—V осуществлен алкилированием соответствующих третичных аминов 1-хлор-4-фенокси-2-бутеном (табл. 2).

Гравиметрическим методом изучены ингибирующие свойства полученных солей. Испытания проводились в 14% соляной кислоте при 100° и концентрации ингибитора 1% на стали марки Ст. 45. Определены скорость коррозии, ингибиторный эффект и процент защиты (табл. 1).

Таблица 1

Результаты гравиметрических исследований четвертичных аммониевых солей I—V, содержащих 4-фенокси-2-бутенильную группу при 100° и концентрации 1%

Соединение	Скорость коррозии ρ , г/м ² ч	Ингибиторный эффект γ	Степень защиты Z, %
14% HCl	1845		
I	37,2	49,8	97,99
II	45,4	41,0	97,56
III	35,1	52,7	98,10
IV	40,4	46,2	97,85
V	52,3	35,5	97,18

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что все исследованные аммониевые соли обладают выраженными защитными свойствами.

Соединения I—V исследованы на бактерицидную активность по общепринятой методике на эталонных штаммах кишечной палочки (штамм 1257) и золотистого стафилококка (штамм 906) обеззараживанием батистовых тест-объектов. В качестве нейтрализатора использован 0,1% водный раствор сульфанола.

Результаты испытаний показывают, что соединения I, II, III и V обладают бактерицидной активностью. Более эффективным и перспективным для дальнейшего изучения является соединение I, минимальной бактерицидной концентрацией которого для эталонных штаммов кишечной палочки и золотистого стафилококка является 0,05% водный раствор.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, ТСХ проводили на пластинке «Silufol UV-254», проявитель—пары йода.

N,N-Диэтил, *N*-нонил. *N*-4-фенокси-2-бутиламмоний хлорид (I). Смесь 19,9 г (0,1 моля) диэтилнониламина, 18,2 г (0,1 моля) 1-хлор-4-фенокси-2-бутена и 50 мл ацетонитрила перемешивают при 80° 8 ч. После отгона ацетонитрила отделяют гигроскопические кристаллы, которые несколько раз промывают абс. диэтиловым эфиром и высушивают. Получают 36 г (94%) вещества в виде гигроскопических кристаллов белого цвета. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1050—1070 (—ОС—), 1500, 1530, 3040—3070 (C_6H_5), 1640 (—СН=СН—), 2500—2800 (солевой эффект), ТСХ, R_f 0,56. Аналогично получены соединения II—V (табл. 2).

Таблица 2

Четвертичные аммониевые соли I—V

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	R_f^*	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	Cl ⁻	N	Cl ⁻
I	94,5	гигроск.	0,563	3,42	9,00	3,67	9,30
II	92,2	гигроск.	0,603	4,28	11,09	4,49	11,39
III	93,0	гигроск.	0,547	2,98	7,48	3,01	7,63
IV	90,8	140	0,554	17,25	10,79	17,36	11,00
V	90,5	гигроск.	0,505	4,15	10,50	4,22	10,70

* Система бутанол : этанол : вода : уксусная кислота, 10 : 7 : 3 : 1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Вашков В. И.* — Антимикробные средства и методы дезинфекции при инфекционных заболеваниях, М., Медицина, 1977, с. 43.
2. *Меликян Т. Р., Рафаелян Д. Г., Казарян Ж. А., Авагян С. С., Тагмазян К. Ц.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 725.
3. *Рафаелян Д. Г., Авагян С. С., Меликян Т. Р., Тагмазян К. Ц.* — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 459.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 445—448 (1988 г.)

УДК 543.51.+547.53.56

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛИЛФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, Э. С. АГАВЕЛЯН, В. И. ДЕНИСЕНКО,
П. Б. ТЕРЕНЬТЕВ и Р. О. МАТЕВОСЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван

Поступило 31 VII 1986

В работе [1] было показано, что молекулярные ионы монозамещенных аллилфениловых эфиров до фрагментации в незначительной

степени подвергаются перегруппировке, аналогичной термической перегруппировке Кляйзена.

В продолжение исследований по выявлению аналогии между химическими и масс-спектральными процессами в настоящей работе представлены результаты исследования масс-спектров галоидзамещенных аллилфениловых эфиров I—VI.

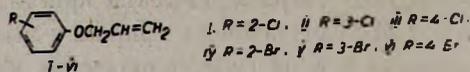


Таблица 1

Масс-спектры соединений I—VI

Соединение	Значения m/z (относительная интенсивность, %)
I	170 (16), 163 (43), 133 (22), 130 (8), 128 (24), 105 (10), 101 (4), 99 (12), 41 (100), 40 (6)
II	170 (28), 168 (85), 155 (6), 153 (18), 133 (45), 130 (12), 128 (36), 105 (30), 101 (5), 99 (14), 41 (100), 40 (5)
III	170 (32), 168 (100), 133 (34), 130 (10), 128 (30), 129 (6), 127 (18), 105 (20), 101 (6), 99 (17), 41 (70), 40 (8)
IV	214 (22), 212 (23), 174 (13), 172 (10), 145 (6), 143 (7), 133 (25), 119 (15), 105 (3), 105 (12), 41 (100), 40 (5)
V	214 (92), 212 (98), 199 (9), 197 (10), 174 (24), 172 (25), 143 (11), 133 (55), 105 (55), 41 (100), 40 (14)
VI	214 (88), 212 (92), 174 (22), 173 (18), 172 (25), 171 (18), 145 (15), 143 (15), 133 (50), 105 (30), 41 (100), 40 (24)

Анализ масс-спектров соединений I—VI (табл. 1) показывает, что значения стабильности молекулярных ионов к электронному удару W_M , табл. 2), как правило, в ряду изомеров увеличиваются при переходе от орто-изомеров I и IV к мета- и пара-изомерам II, III и V, VI (табл. 2).

Таблица 2

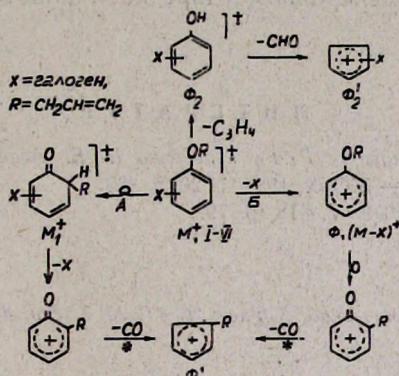
Интенсивность пи орто-характеристических ионов в масс-спектрах I—VI (Σ_{40} %)

Соединение	W_M	(M-CH ₃) ⁺	(M-C ₃ H ₃) ⁺	(M-C ₃ H ₅) ⁺	(M-CH ₂ Br) ⁺	(M-Гал) ⁺	(M-Гал-CO) ⁺	C ₃ H ₅ ⁺
I	15,0	—	7,8	—	—	5,3	2,4	24,6
II	17,1	3,4	7,2	—	—	6,6	4,3	15,0
III	18,3	0,6	5,2	2,8	—	4,4	2,6	10,4
IV	10,7	—	4,9	—	3,1	5,1	2,4	19,6
V	13,4	2,9	9,2	—	—	8,6	8,4	16,0
VI	16,3	—	9,6	4,2	—	6,5	4,0	13,0

Диссоциативная ионизация молекулярных ионов галоидзамещенных аллилоксибензолов I—VI существенно отличается от распада ранее изученных аллилоксибензолов, содержащих в бензольном кольце метильную или метоксильную группы [1]. Это отличие в первую очередь проявляется в заметном подавлении реакции элиминирования из молекулярных ионов атома водорода и радикала C_2H_3 , а в случаях *орто*- и *мета*-изомеров—радикала C_2H_5 , что обусловлено отрицательным индукционным эффектом атома галоида, понижающим электронную плотность в области локализации положительного заряда (область атома кислорода).

Другой отличительной особенностью масс-спектров соединений I—VI является высокая интенсивность пиков ионов $(M-C_3H_4)^+$ и C_3H_5 (табл. 2). Пик последнего иона в масс-спектрах соединений I—VI, за исключением III, обладает максимальной интенсивностью.

Характерным для соединений I—VI направлением распада их молекулярных ионов является потеря атома галоида с последующим выбросом молекулы CO. Для отрыва молекулы CO из иона $(M-Гал)^+$ требуется скелетная перегруппировка, аналогичная термической перегруппировке Кляйзена. Она может протекать или в возбужденном молекулярном ионе, или же после отрыва атома галоида (пути А и Б).

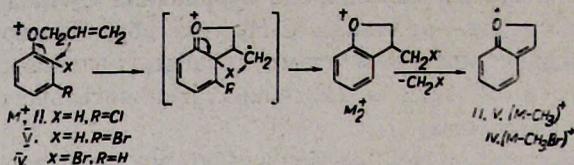


Следует отметить, что масс-спектры ранее изученных [1] изомерных метил- и метоксизамещенных аллилоксибензолов практически неотличимы, в то время как масс-спектры галоидзамещенных аллилоксибензолов I—VI существенно отличаются, что обеспечивает их надежную идентификацию масс-спектрометрическим методом.

Отличительной особенностью масс-спектров *мета*-изомеров II и V является наличие в них довольно интенсивного пика иона $(M-CH_3)^+$, который в спектрах *орто*- и *пара*-изомеров I, III и IV, VI практически отсутствует. В свою очередь, масс-спектры *пара*-изомеров III и IV отличаются от *орто*- и *мета*-изомеров I, IV и II, V наличием у первых интенсивного пика иона $(M-C_3H_5)^+$.

Особенно следует подчеркнуть необычное элиминирование радикала CH_2Br из молекулярного иона *орто*-изомера IV. Одностадийность этой реакции подтверждается соответствующим пиком метастабильного иона. Интенсивность пика иона $(M-CH_2Br)^+$ в спектре соединения IV составляет 15% (табл. 1).

По всей вероятности, реакции отрыва CH_3 -радикала из молекулярных ионов *мета*-галондзамещенных изомеров II и V и CH_2Br -радикала из молекулярного иона *орто*-бром-изомера IV протекают по одному и тому же механизму с предварительной перегруппировкой в возбужденном молекулярном ионе.



Приведенная перегруппировка является разновидностью термической перегруппировки Кляйзена. Известно [2], что при кляйзеновской перегруппировке аллилоксибензола, кроме основного продукта—*орто*-аллилфенола образуется также незначительное количество метилкумарана. Именно кумарановая структура молекулярного иона (M_2^+) объясняет необычное элиминирование CH_3 - и CH_2Br -радикалов соответственно из молекулярных ионов соединений II, V, и IV.

Таким образом, из анализа масс-спектров изученных соединений следует, что как в конденсированной фазе при нагревании, так и в газовой фазе при электронном ударе наблюдаются одни и те же реакции.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Денисенко В. И., Мирзоян Р. Г., Терентьев П. Б., Агавелян Э. С., Худоян Г. Г., Матевосян Р. О. — ЖОрХ, 1984, т. 20, с. 325.
2. Claisen L. — Апп., 1919, в. 418, р. 79.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 448—451 (1988 г.)

УДК 462.486.7+66.095.11.

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXXIII. АЛКИЛИРОВАНИЕ МАЛЕАМОВЫХ КИСЛОТ И МОНОМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТ

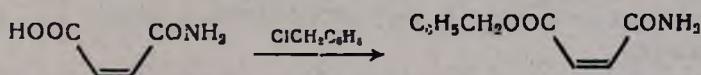
Г. О. ТОРОСЯН, С. А. ГРИГОР и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 X 1986

В продолжение работ по алкилированию многофункциональных соединений [1, 2] изучено алкилирование малеамовых кислот и монометиловых эфиров малеиновой и фумаровой кислот. Алкилирование осуществлено по разработанной ранее методике для синтеза сложных эфиров уксусной кислоты в присутствии каталитических количеств катамина АБ [3]. Соотношение реагентов к щелочи эквимолярное, до-

статочное для анионообразования кислоты, что исключает дальнейший гидролиз продуктов алкилирования [3]. В результате алкилирования малеамовой кислоты бензилхлоридом, как и следовало ожидать, получен соответствующий бензиловый эфир с низким выходом (32%).



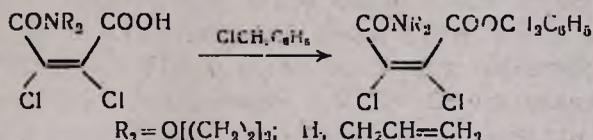
Получены также дибензиловый эфир (18,3%) и бензиламин (12%). Низкий выход продукта алкилирования и образование бензиламина связаны, по-видимому, с внутримолекулярным взаимодействием карбоксильной группы с амидной. Проведенные исследования показали, что монометилловый эфир фумаровой кислоты алкилируется с выходом 72%, а аналогичное производное малеиновой кислоты—с выходом 60%.



Реакция требует длительного нагревания (5 ч), а в качестве побочного продукта образуется дибензиловый эфир.

Недавно осуществлен синтез смешанных эфиров фумаровой кислоты взаимодействием хлорангида монометилового эфира фумаровой кислоты со спиртами. Эти соединения обладают высокой физиологической активностью [4].

Алкилирование N-аллил- и морфолилдихлормалеамовых кислот проходит легко, с образованием соответствующих амидоэфиров.



Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометрах UR-20 в виде суспензии в вазелиновом масле, ПМР спектры—в CHCl_3 на спектрометре «Perkin Elmer» с рабочей частотой 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС. ТСХ осуществили на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей бутанол : этанол : уксусная кислота : вода 10 : 7 : 3 : 2. Проявление—парами йода. Малеамовая кислота и монометилловый эфир малеиновой кислоты получены по [5].

Алкилирование малеамовой кислоты. Смесь 3,45 г (0,03 моля) малеамовой кислоты, 5,06 г (0,04 моля) бензилхлорида, 6 мл (0,06 моля) 10 н водного раствора гидроксида натрия и 2,1 г (0,003 моля) катамина АБ нагревали при 90° 3 ч. Затем реакционную смесь охладили и добавили 100 мл хлороформа, хлороформный раствор промыли 20 мл воды, хлороформный экстракт высушили над сульфатом магния. Получено 2,0 г (32,5%) бензилового эфира малеамовой кислоты, т. кип.

165—167°/17 мм, R_f 0,77. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 690, 740, 1450, 1600, 3030,

3070, 3090 (C_6H_5), $C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{array}$ (1650), COOR (1720). ПМР спектр, δ , м. д.:

4,3 с (2H, OCH₂), 7,12 м (5H, C₆H₅), 7,72 м (2H, NH₂).

Получено также 0,72 г (18, 3%) дибензилового эфира, 0,39 г (12%) бензиламина [6].

Алкилирование монометилового эфира малеиновой кислоты бензилхлоридом. Смесь 6,5 г (0,05 моля) монометилового эфира малеиновой кислоты, 7,6 г (0,06 моля) бензилхлорида, 6 мл (0,05 моля) 10 н водного раствора гидроксида калия и 3,5 г катамина АБ нагревали при 90° 5 ч. Затем реакционную смесь охладили и добавили 100 мл хлороформа. Хлороформный раствор промыли 20 мл воды, органический слой высушили над MgSO₄. После удаления хлороформа перегонкой под вакуумом получили 5,9 г (53,6%) бензилметилового эфира малеиновой кислоты. Т. кип. 170—190°/10 мм, R_f 0,44. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1120 (C—O—C), 690, 1650 (C=C), 1720—1740 (COO—), 3030, 3070, 3090 (C_6H_5). Спектр, δ , м. д.: 3,78 с (3H CH₃), 5,45 с (2H CH₂), 6,4 м (2H CH=CH), 7,5 м (5H C₆H₅). Получено также 1,1 г (18, 3%) дибензилового эфира.

Синтез монометилового эфира фумаровой кислоты. К 10,59 г (0,14 моля) тиомочевины прибавили 13 г (0,1 моля) монометилового эфира малеиновой кислоты и 20 мл воды. Смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Далее добавили 100 мл воды и отфильтровали. Получено 9,85 г (76%) монометилового эфира фумаровой кислоты [5].

Алкилирование монометилового эфира фумаровой кислоты бензилхлоридом. Смесь 3,25 г (0,025 моля) монометилового эфира фумаровой кислоты, 3,79 г (0,025 моля) бензилхлорида, 3 мл (0,025 моля) 10 н водного раствора гидроксида калия и 1,75 г (0,0025 моля) катамина АБ нагревали при 80—85° 5 ч. Реакционную смесь высушили над MgSO₄, после удаления хлороформа остаток перегнали в вакууме. Получено 4,05 г (73, 6%) бензилметилового эфира фумаровой кислоты, т. кип. 155—160°/4 мм. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 980, 1670 (CH=CH), 1720—1740 (COO—), 3030, 3070, 3090 (C_6H_5). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,8 с (3H CH₃), 4,9 с (2H CH₂), 7,3—8,0 м (7H, 2H CH=CH, 5H C₆H₅). Получено также 0,4 г (16,0%) дибензилового эфира.

Алкилирование N-аллиламида дихлормалеиновой кислоты бензилхлорида. Смесь 11,2 г (0,05 моля) аллиламида дихлормалеиновой кислоты, 7,6 г (0,06 моля) бензилхлорида, 10 мл (0,1 моля) 10 н водного раствора гидроксида калия и 3,51 г (0,005 моля) катамина АБ нагревали при 80—85° 1 ч. Затем реакционную смесь охладили и экстрагировали эфиром, экстракт высушили над MgSO₄. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 11,8 г (75, 4%) N-аллиламида бензилового эфира дихлормалеиновой кислоты, т. кип. 150—151°/5 мм. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1620 (C=CH₂), 1670 (CON \langle), 1720 (COO \rangle), 3020, 3060, 3090 (C_6H_5). ПМР, δ , м. д.: 4,1 м (2H, CH₂CH=CH₂), 4,58 с (2H, CH₂C₆H₅), 5,0—7,7 м (3H, CH=CH₂, 5H, C₆H₅).

Алкилирование морфолида дихлормалеиновой кислоты бензилхлоридом. Смесь 7,6 г (0,03 моля) морфолида дихлормалеиновой кислоты, 4,6 г (0,036 моля) бензилхлорида, 3 мл (0,03 моля) 10 н водного раствора гидроксида калия и 2,1 г (0,003 моля) катамина АБ нагревали при 80—85° 1 ч. Затем реакционную смесь охладили и экстрагировали эфиром, экстракт высушили над MgSO₄. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 2,6 г (25, 2%) морфолида бензилового эфира дихлормалеиновой кислоты, т. кип. 115—116°/5 мм. ПМР спектр, δ, м. д.: 2,1—2,2 м; 3,4—3,5 м (8H, 4 (CH₂)), 4,33 с (2H CH₂C₆H₅), 7,1 м (5H C₆H₅).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Григорян Р. Т., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 12, с. 744.
2. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 3, с. 187.
3. Торосян Г. О., Назаретян А. Х., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 34, № 1, с. 15.
4. Dymicky M. — Organic Preparation and Procedures international (OPPI), 1986, v. 18 № 3, p. 206.
5. *Beilst.*, 1920, В. II, p. 741
6. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 239.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 451—454 (1988 г.)

УДК 547.441

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЯНТАРНОГО И МАЛЕИНОВОГО ДИАЛЬДЕГИДОВ

К. Г. АКОПЯН, А. Г. ДЖОМАРДЯН, А. П. САЯДЯН, Г. Х. ГАРИБЯН
и Н. М. МОРЛЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 3 VI 1986

Известно, что диальдегиды алифатического ряда являются хорошими дубителями для кожи и фотокинопленок, антисептиками, повышают качество разных стереоспецифических полиолефинов. Они применяются также в синтезах ряда физиологически активных соединений и красителей. Янтарный диальдегид используют в цветном диффузионном фотопроцессе. Он сравнительно мало изучен из-за его неустойчивости и недоступности. Сравнительно стабильны его водные или спиртовые растворы, но в литературе не описываются методы очистки и стабилизации этих растворов.

Янтарный и малеиновый диальдегиды в основном получают бромированием фурана в безводных спиртах при —35°. После нейтрализации газообразным аммиаком при —10° и обработки реакционной мас-

Алкилирование морфолида дихлормалеиновой кислоты бензилхлоридом. Смесь 7,6 г (0,03 моля) морфолида дихлормалеиновой кислоты, 4,6 г (0,036 моля) бензилхлорида, 3 мл (0,03 моля) 10 н водного раствора гидроксида калия и 2,1 г (0,003 моля) катамина АБ нагревали при 80—85° 1 ч. Затем реакционную смесь охладили и экстрагировали эфиром, экстракт высушили над MgSO₄. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 2,6 г (25, 2%) морфолида бензилового эфира дихлормалеиновой кислоты, т. кип. 115—116°/5 мм. ПМР спектр, δ, м. д.: 2,1—2,2 м; 3,4—3,5 м (8H, 4 (CH₂)), 4,33 с (2H CH₂C₆H₅), 7,1 м (5H C₆H₅).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Григорян Р. Т., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 12, с. 744.
2. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 3, с. 187.
3. Торосян Г. О., Назаретян А. Х., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 34, № 1, с. 15.
4. Dymicky M. — Organic Preparation and Procedures international (OPPI), 1986, v. 18 № 3, p. 206.
5. *Beilst.*, 1920, В. II, p. 741
6. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 239.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 451—454 (1988 г.)

УДК 547.441

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЯНТАРНОГО И МАЛЕИНОВОГО ДИАЛЬДЕГИДОВ

К. Г. АКОПЯН, А. Г. ДЖОМАРДЯН, А. П. САЯДЯН, Г. Х. ГАРИБЯН
и Н. М. МОРЛЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

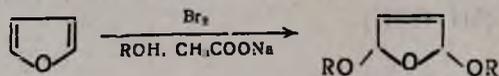
Поступило 3 VI 1986

Известно, что диальдегиды алифатического ряда являются хорошими дубителями для кожи и фотокинопленок, антисептиками, повышают качество разных стереоспецифических полиолефинов. Они применяются также в синтезах ряда физиологически активных соединений и красителей. Янтарный диальдегид используют в цветном диффузионном фотопроцессе. Он сравнительно мало изучен из-за его неустойчивости и недоступности. Сравнительно стабильны его водные или спиртовые растворы, но в литературе не описываются методы очистки и стабилизации этих растворов.

Янтарный и малеиновый диальдегиды в основном получают бромированием фурана в безводных спиртах при —35°. После нейтрализации газообразным аммиаком при —10° и обработки реакционной мас-

сы выделяют 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуран с выходом 69—72%. Дальнейшими гидрированием в присутствии Ni/Ренея и омылением в присутствии минеральных кислот получают янтарный диальдегид [1]. Гидролиз же самого 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофурана приводит к маленовому диальдегиду с выходом 65—70%.

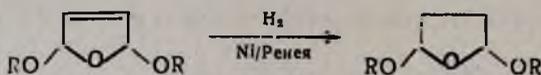
В настоящей работе предлагается метод бромирования фурана в присутствии безводного ацетата натрия, который дает возможность проводить синтез при $-5-7^{\circ}$.



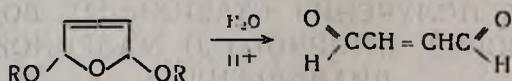
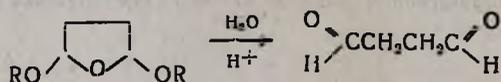
где $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$

Выход 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов составляет 40—60%.

Гидрирование проводили над катализатором Ni/Ренея под давлением до 4 атм. Применение давления дает возможность сократить время синтеза до 5—6 ч



Гидролиз 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофурана и 2,5-диалкокситетрагидрофурана проводили в присутствии органических двухосновных кислот или их ангидридов.



В качестве катализатора применяли малоновую, янтарную, глутаровую кислоты или ангидриды янтарной и малеиновой кислот. Опыты показали, что эти кислоты одновременно являются стабилизаторами водных растворов янтарного и малеинового диальдегидов. Применение дикарбоновых кислот позволяет почти с количественными выходами получить стабильный 20—21% водный раствор янтарного или малеинового диальдегидов, срок хранения составляет 2 года.

Экспериментальная часть

2,5-Диалкокси-2,5-дигидрофуран. В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают раствор 68 г (1 моль) фурана в 500 мл абс. спирта, 172 г (2,1 моля) безводного ацетата натрия и охлаждают до -5° . По каплям добавляют 160 г (моль) брома в 500 мл спирта с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала -4° . После добавления всего количества брома смесь перемешивают 30 мин при комнатной температуре, после чего от-

фильтровывают образовавшийся бромистый натрий, нейтрализуют насыщенным раствором соды, масляный слой отделяют, отгоняют спирт, остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов приведены в табл. 1.

Таблица 1

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
CH ₃	75	34—36/3	1,4367	1,0791
C ₂ H ₅	69	46—48/5	1,4325	1,035
C ₄ H ₉	73	98—100/5	1,4341	0,9625

2,5-Диалкокситетрагидрофуран. В двухлитровый лабораторный автоклав, снабженный механической мешалкой и манометром, помещают 6 молей 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофурана, 400 г катализатора Ni/Ренея и пропускают ток водорода под давлением 4 атм. Гидрирование проводят при комнатной температуре до полного прекращения поглощения водорода (~6 ч). Затем катализатор отфильтровывают, продукт перегоняют в вакууме. Физико-химические константы и выходы 2,5-диалкокситетрагидрофуранов приведены в табл. 2.

Таблица 2

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
CH ₃	91	53—54/3	1,4163	1,025
C ₂ H ₅	96	67—69/15	1,4154	0,9695
C ₄ H ₉	88	125—128/7	1,4293	1,0430

Таблица 3

R	Катализатор	Выход, %	Содержание янтарного альдегида
CH ₃	янтарная к-та	95	20,8
CH ₃	малеиновая к-та	99	21,0
C ₂ H ₅	янтарная к-та	93	20,6
C ₂ H ₅	малеиновая к-та	95	20,8
C ₄ H ₉	малоновзя к-та	85	20,3
C ₄ H ₉	янтарная к-та	85	20,5
C ₄ H ₉	глутаровзя к-та	90	20,4
C ₄ H ₉	малеиновый анг.	98	21,0
C ₄ H ₉	янтарный анг.	89	20,1

Янтарный диальдегид. В круглодонную четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, холодильником, помещают 2 моля 2,5-диалкокситетрагидрофурана, 500 мл дистиллированной воды, 0,3 мол.% катализатора и нагревают 1 ч до исчезнове-

ния маслянистого слоя (в случае $R=C_4H_9$ раствор нагревают в колбе с насадкой Дина-Старка, в которой собирается образовавшийся бутанол). Затем отгоняют 300—350 мл азеотропа спирт-вода, раствор обрабатывают активированным углем и получают 20—21% раствор янтарного диальдегида. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 3.

Малеиновый диальдегид. Аналогичным методом из 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов в присутствии 0,3 мол.% малеинового ангидрида получают 20—21% водный раствор малеинового диальдегида. Выход 70—80%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Барилевская Г. И., Гура Д. В., Байкова М. С. — ЖОХ, 1958, т. 28, вып. 4, с. 1097.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 454—457 (1988 г.)

УДК 542.943.72

ОКИСЛЕНИЕ 1- и 3-ФЕНИЛПРОПЕНОВ КИСЛОРОДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ АПРОТОННОЙ СРЕДЕ

Г. С. ГРИГОРЯН, В. С. ТОВМАСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 14 VIII 1986

Известно, что окисление 1- и 3-фенилпропенов (I, II) в системе ДМСО—третбуОН—третбуОК— O_2 приводит в основном к бензойной кислоте по общей схеме [1].

Нами ранее был разработан способ окисления соединений с «кислой» метиленовой группой кислородом в щелочной апротонной среде с использованием катализаторов межфазного переноса в присутствии восстановителя ($NaBH_4$), позволяющий получать вместо кетонов соответствующие карбинолы [2, 3]. Выход целевого карбинола был значительно выше в случае более «кислого» флуорена по сравнению с дифенилметаном (pK_a 22,9 и 33, соответственно, [4]).

В продолжение работ [2, 3] сделана попытка распространить метод окисления СН-кислот в присутствии $NaBH_4$ на 1- и 3-фенилпропены с целью получения винилфенилкарбинола или коричневого спирта. Однако при окислении фенилпропенов в щелочной апротонной среде кислородом в присутствии $NaBH_4$ вместо ожидаемых спиртов была получена бензойная кислота (табл.).

Использование третбуОК вместо КОН и ГМФТА вместо ДМСО значительно ускоряет поглощение кислорода, однако даже в системе ГМФТА—третбуОК—краун-эфир— O_2 — $NaBH_4$ (оп. 2 и 7) образуется только соединение IV в присутствии следов коричной кислоты.

ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, модель 6, детектор ионизационно-пламенный, газ-носитель—гелий, стальные колонки 2000×3 мм с 5% SE-30 на хромосорбе W при $130-270^\circ$. Масс-спектр соединения IV снят на приборе МХ-1303.

Кислород предварительно сушили пропуская через конц. серную кислоту и трубку с CaCl_2 . ДМСО, ГМФТА очищали 2-кратной перегонкой над ВаО и держали над прокаленным цеолитом 3А, КОН («ч. д. а.») и 18-краун-6-эфир («ч.») использовали товарные продукты. Третбутилат калия получали по стандартной методике. Соединение II (чистота 98%) перегоняли над ВаО. Соединение I получали изомеризацией II в присутствии ДМСО и КОН, ректифицировали при $140^\circ/200$ мм, чистота 97,8% (по ГЖХ).

Окисление соединений I и II. В герметичную, трехтубусную термостатируемую колбу с обратным холодильником, термометром и бюреткой, заполненной кислородом, помещали 1,18 г (0,01 моля) I или II, 2,8 г (0,05 моля) КОН или 5,65 г (0,05 моля) третбуОК, 25 мл ДМСО или 40 мл ГМФТА и 0,5 г (10 мол.%) 18-краун-6. Гетерогенную реакционную смесь перемешивали до прекращения поглощения кислорода по манометрической установке (6 ч, 3,1—4,8 моля O_2 на 1 моль I+II). Реакционную смесь подкисляли HCl, экстрагировали эфиром (20 мл $\times 2$) и определяли соотношение соединений I, II и IV методом внутренней стандартизации по ГЖХ. Растворитель испаряли в вакууме (5 мм), смесь соединений I и II получали обратно перегонкой при $140/200$ мм. Бензойную кислоту идентифицировали по ГЖХ с известным образцом и по масс-спектру (M^+ , 122).

В водной фазе карбонат-ионы обнаружили с помощью $\text{Ba}(\text{OH})_2$ по образованию осадка карбоната бария, уксусную кислоту идентифицировали сравнением с известным образцом по ГЖХ. Присутствие этилена в газовой фазе доказано обесцвечиванием 0,1 н раствора KMnO_4 и идентификацией по ГЖХ при 20° с заведомым образцом, полученным методом [6].

Окисление соединений I и II в присутствии NaBH_4 . В герметичную трехтубусную термостатируемую колбу с обратным холодильником, термометром и бюреткой, заполненной кислородом, помещали 1,18 г (0,01 моля) I или II, 2,8 г (0,05 моля) КОН или 5,65 г (0,05 моля) третбуОК, 1,1 г (0,03 моля) NaBH_4 , 25 мл ДМСО или 40 мл ГМФТА и 0,5 г (10 мол.%) 18-краун-6-эфира. Гетерогенную реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой при 20° . Реакцию продолжали до прекращения расходования соединений I и II. Контроль расходования соединений I и II осуществляли по ГЖХ методом внутренней стандартизации относительно растворителя. Затем реакционную смесь нейтрализовали 10% HCl, осадок бензойной кислоты промывали водой, сушили в вакууме (5 мм) при 60° и анализировали вышеуказанными методами. Выход 20—42%. Органический слой экстрагировали эфиром (200 мл $\times 2$), растворитель испаряли в вакууме и полученную обратно смесь соединений I и II в соотношении 20 : 1 очищали перегонкой при $140^\circ/200$ мм.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Barton D. H. R., Jones D. W. — J. Chem. Soc., 1965, № 6, p. 3563.
2. Григорян Г. С., Товмасын В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т., Белецкая И. П. — ЖОрХ, 1987, т. 23, № 6, с. 1154.
3. Григорян Г. С., Товмасын В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т., Белецкая И. П. — ДАН СССР, 1987, т. 295, № 5, с. 1124.
4. Крам Д. — Основы химии карбанионов. М., Мир, 1967, с. 23, 28.
5. Halpern M., Iokouch-Welss M., Sasson Y. — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 7, p. 703
6. Чухаджян Г. А., Карапетян Р. Г., Бабалян К. Н. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 866.