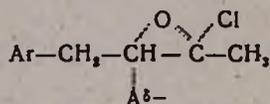


Таким образом, во всех исследованных реакциях [1] 1-хлор-1,2-эпоксидов $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2 - \text{C}_1 - \text{Cl} \end{array} \right)$ с нуклеофильными реагентами (тиоамиды, роданиды, амины), а также в их реакциях с хлористым водородом [2] и алюмогидридом лития [3] нуклеофильная атака происходит в основном у второго атома углерода.

В 1-хлор-1,2-эпоксидной группе первый углеродный атом более электроположителен, чем второй, что благоприятствует нуклеофильной атаке к этому атому углерода, вместе с тем протекание реакции в этом направлении стерически затруднено по сравнению со вторым атомом углерода.

Нуклеофильной атаке у второго атома углерода способствует и то, что образование промежуточного комплекса и его превращение в продукт в этом случае происходит легче благодаря тому, что образовавшийся отрицательный заряд у атома кислорода частично компенсируется электрофильностью хлора, а после разрыва C—O-связи продукт стабилизируется удалением от него хлор-аниона (удаление хлор-аниона и разрыв связи углерод—кислород может происходить также одновременно).

Переходное состояние реакции 4-хлор-1,2-эпоксидов с нуклеофильными реагентами можно изобразить следующим образом:



Экспериментальная часть

Использованные нами 1-хлор-1,2-эпоксиды получены окислением соответствующих ненасыщенных соединений надбензойной кислотой [4]. Найдено, что вместо хлороформа в качестве растворителя можно использовать бензол, и если полученные эпоксиды перегонять при более низких давлениях (1—2 мм), то для 1-(2,5-диметилфенил)- и 1-(2,4-диметилфенил)-3-хлор-2,3-эпоксипутанов получают более высокие выходы (82—84%).

1. *Получение 4-фенил-3-роданбутанона-2.* а) Из 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксипутана и роданистого аммония. 5,5 г (0,03 моля) 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксипутана растворяют в 15 мл абсолютного спирта, прибавляют 2,5 г (0,033 моля) роданистого аммония и смесь нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение часа. При этом выпадает осадок. После охлаждения раствор фильтруют через стеклянный фильтр и осадок промывают абсолютным спиртом.

Спирт удаляют в вакууме водоструйного насоса, маслянистый остаток промывают водой и отделяют от воды декантацией, прибавляют

несколько *мл* спирта и охлаждают охлаждающей смесью. После фильтрования получают 3 г (48,3%) твердого вещества с т. пл. 62—63°, которое хорошо растворяется в спирге, бензоле и хлороформе, перекристаллизовывается из бензина. После перекристаллизации продукт плавится при 66—67°.

Найдено %: S 15,9; N 6,63
 $C_{11}H_{11}SNO$. Вычислено %: S 15,62; N 6,85.

В бензине не растворяются около 0,1 г вещества с т. пл. 223—224°.

б) Из 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксипутана и роданистого калия. 6,4 г (0,035 моля) 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксипутана и 41 г (0,042 моля) роданистого калия растворяют в 30 *мл* спирга. Раствор оставляют при комнатной температуре в течение двух суток, после чего нагревают с обратным холодильником на водяной бане 1,5 часа. Содержимое колбы охлаждают водой, фильтруют. Спирг из фильтрата удаляют в вакууме, содержимое колбы растворяют в горячем бензине (т. кип. бензиновой фракции 80—110°), фильтруют и после охлаждения получают 3,8 г осадка; 0,9 г осадка получается после промывки фильтрата водой. Полученный осадок перекристаллизовывают из бензина; получается 3,8 г (53%) продукта с т. пл. 66—67°.

в) Из 2,7 г 4-фенил-3-хлорбутанона-2 [5] и 1,6 г роданистого калия по вышеприведенной прописи получают 0,65 г продукта, который после перекристаллизации плавится при 65—66°, а смеси с продуктами предыдущих опытов (а и б) плавятся при 65—66°.

2. 4-(2,3-диметилфенил)-3-роданбутанон-2. Из 7 г (0,033 моля) 1-(2,5-диметилфенил)-3-хлор-2,3-эпоксипутана и 3,9 г (0,04 моля) роданистого калия получают 4,3 г (55,8%) продукта, который после перекристаллизации из бензина плавится при 85—86°.

Найдено %: S 13,50; N 6,31
 $C_{13}H_{13}SNO$. Вычислено %: S 13,74; N 6,63.

3. Взаимодействие 1-арил-3-хлор-2,3-эпоксипутанов с диэтил-амином*. 0,1 моля 1-арил-3-хлор-2,3-эпоксипутана и 0,2 моля диэтиламина нагревают с обратным холодильником 16 часов на водяной бане при 70—75°, добавляю еще 0,05 моля диэтиламина и смесь нагревают при указанной температуре еще 9 часов.

Отгоняют непрореагировавший диэтиламин и остаток растворяют в соляной кислоте (1:1), раствор экстрагируют дважды бензолом, бензольные экстракты промывают соляной кислотой, водой и высушивают безводным хлористым кальцием. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме. Получающиеся (2—5 г) жидкости перегоняются в большом температурном интервале и образуют семикарбазоны.

Солянокислые растворы нейтрализуют углекислым натрием, а потом подщелачивают едким натром до сильно щелочной реакции.

* Выполнено в качестве дипломной работы Ж. Бояджаном.

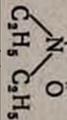
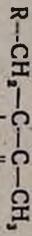


Таблица 1

R	Выход в %	Т. кип. в °С/ммж	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	МКД		Анализ N в %		т. пл. в °С	Семикарбазонны анализ N в %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено
C ₂ H ₅	64,4	91—92/1	0,9619	1,5021	67,18	67,22	6,21	6,43	133—134	20,6	20,4
2,5-(CH ₃) ₂ C ₂ H ₃	41,0	100/1	0,9542	1,5030	76,61	76,46	5,82	5,70	96—97	18,30	18,50
2,4-(CH ₃) ₂ C ₂ H ₃	59,5	133/3	0,9568	1,5051	76,56	76,46	5,79	5,70	138—140	18,00	18,50
α-C ₁₀ H ₇	23,0	156/1	—	1,5655	—	—	5,05	5,23	104—106	17,03	17,03

Отделяют аминный слой от водного, последний экстрагируют эфиром. Аминный слой вместе с эфирными экстрактами высушивают поташом. После удаления эфира остаток перегоняют под вакуумом. Выходы и физико-химические константы приведены в таблице 1.

Из 4-арил-3-диэтиламинобутанон-2 получены семикарбозоны, точки плавления и данные анализов приведены в таблице. Они перекристаллизованы из спирта.

Все α -аминокетоны образуют иодметилаты и хлоргидраты, которые очень гигроскопичны; получить их в кристаллическом состоянии нам не удалось.

В ы в о д

Впервые исследовано взаимодействие 1-хлор-1,2-эпоксидов (1-арил-3-хлор-2,3-эпоксидбутаны) с роданидами и диэтиламино и доказано, что в результате этих реакций образуются α -родан и α -аминокетоны (3-родан- и 3-диэтиламино-4-арилбутанон-2).

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория физико-химии полимеров . Поступило 27 VI 1962

Ս. Հ. Դուրգարյան

1-ՔԼՈՐ-1,2-ԷՊՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԱՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Հաղորդում V: α -Ռոդան- և α -ամինակետոնների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրել ենք 1-քլոր-1,2-էպօքսիդների ռեակցիան կալիումի ռոդանիդի ու դիմեթիլամինի հետ:

1-Արիլ-3-քլոր-2,3-էպօքսիդրուտանների և ռոդանիդների փոխազդեցութիւմը ստացել ենք 4-արիլ-3-ռոդանրուտանոն-2-ներ, որոնցից 4-ֆենիլ-3-ռոդանրուտանոն-2-ը ստացել ենք հալտնի կղանակով 4-ֆենիլ-3-քլորրուտանոն-2-ի և կալիումի ռոդանիդի փոխազդեցութիւնից:

Նույն էպօքսիդները ռեակցիայի մեջ են մտնում դիմեթիլամինի հետ, առաջացնելով 1-արիլ-3-դիմեթիլամինարուտանոն-2-ներ, որոնք տալիս են յոդաֆորմազոլացման ռեակցիա և առաջացնում են քլորիդրաթոններ ու սեմիկարբազոններ: Քլորիդրաթոնները և յոդմեթիլատները շատ հիգրոսկոպիկ են, որի պատճառով նրանց չի հաջողվել ստանալ բլուրեղական վիճակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 51 (1961); А. А. Дургарян, С. А. Тутанян, Р. А. Казарян, там же 165; А. А. Дургарян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 481 (1962).
2. M. Mousseron, R. Richaud, R. Granger, F. Winternitz, C. Combes, F. Canobs, L. Souche, M. Cabans, P. Froger, Bull. soc. chim. France, 1946, 629.
3. M. Mousseron, R. Jacquir, M. Mousseron—Canet, R. Zagdoun, Bull. soc. chim. France 1952, 1049.
4. А. А. Дургарян, С. А. Тутанян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 263 (1960).
5. F. N. Ghosh, S. Dutta, J. Ind. Chem. Soc. 30, 863 (1953) [С. А. 49, 4580e (1955)].