

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ НЕЗАМЕЩЕННОЙ И N-ЗАМЕЩЕННОЙ ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ К β,β -ДИМЕТИЛДИВИНИЛКЕТОНУ

Т. Р. АКОПЯН, Р. М. ХАЧАТРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

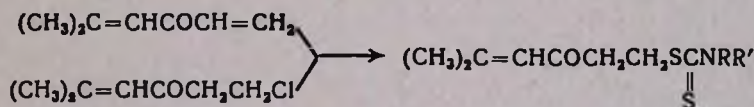
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мянжояна
АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 25 I 1972

β,β -Диметилдивинилкетон присоединяет дитиокарбаминовые кислоты по незамещенной винильной группе с образованием оксоалкиловых эфиров дитиокарбаминовых кислот.

Табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Ранее [1] было показано, что роданистый водород в присутствии серной кислоты присоединяется к β,β -диметилдивинилкетону, образуя соответствующий β -изотиоцианэтилкетон. С целью установления порядка и направленности присоединения структурных аналогов нами в качестве исходных веществ взяты β,β -диметилдивинилкетон и соли незамещенной и N-замещенной дитиокарбаминовых кислот, полученных из эквимольных количеств соответствующих аминов, сероуглерода и тиоокисли аммония или едкого натра. Установлено, что дитиокарбаминовые кислоты присоединяются по незамещенной винильной группе β,β -диметилдивинилкетона в процессе выделения их из натриевой или аммониевой соли под действием эквимольного количества 35%-ной соляной кислоты.



Порядок присоединения дитиокарбаминовых кислот к β,β -диметилдивинилкетону доказаны встречным синтезом. Взаимодействием эквимольных количеств 2-метил-4-оксо-6-хлоргексена-2 с N-метилдитиокарбаматом натрия в абсолютном этаноле в течение 3 часов при 60—65° получен продукт, идентичный с 2-метил-4-оксогексен-2,6-овым эфиром N-метилдитиокарбаминовой кислоты.

Попытки синтезировать 4-метил-4-оксогексен-2,6-диэфиры N-замещенных дитиокарбаминовых кислот, исходя из 2 молей соответствующих натриевых солей дитиокарбаминовых кислот и 1 моля 2-метил-4-оксогексана-2,5 или 1-хлор-5-метил-5-хлоргексан-3-она, оказались безуспешными; полученные продукты по физико-химическим характеристикам

оказались идентичными с 2-метил-4-оксогексан-2,6-овыми эфирами N-замещенных дитиокарбаминовых кислот; смешанная проба этих соединений не дала депрессии.

Все полученные вещества представляют собой густые масла, разлагающиеся при перегонке. При протирании их в петролейном эфире они постепенно затвердевают и кристаллизуются. Их строение установлено на основании данных ИК и ЯМР спектроскопии, а чистота определялась с помощью газожидкостной хроматографии «Хром-2». По данным ИК спектров, все синтезированные соединения существуют только в ациклической форме, о чем свидетельствуют интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ 1676—1680, $\nu_{\text{C=C}}$ 1630, ν_{NH} 3280, $\nu_{\text{C-S}}$ 1510—1530 см^{-1} .

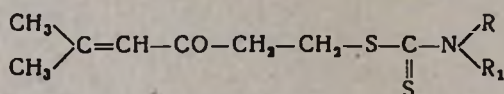
Сопоставление спектров ЯМР, снятых в CCl_4 на спектрометре «Varian T-60» с применением ГМДС в качестве внутреннего эталона, также дает возможность отнести полученные соединения к ациклической форме из-за наличия сигнала протона, находящегося у азота (7,20 м. д.).

Аналогичные соединения, описанные в литературе, также имеют ациклическую структуру [2,3,4].

Экспериментальная часть

Исходные 8-β-диметилдивинилкетон [5], 2-метил-4-оксо-6-хлоргексен-2 [6] и соли незамещенной и N-замещенной дитиокарбаминовых кислот [7] получены по известному методу.

Таблица



R	R ₁	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
					C		H		N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	84,0	97—98	C ₈ H ₁₃ S ₂ NO	47,04	47,31	6,63	6,45	6,96	6,89	31,31	31,51
H	CH ₃	85,7	64—65	C ₉ H ₁₅ S ₂ NO	50,22	49,73	7,50	7,42	6,29	6,44	29,34	29,50
H	C ₂ H ₅	85,0	38—39	C ₁₀ H ₁₇ S ₂ NO	51,74	51,91	7,23	7,40	6,38	6,05	28,02	27,72
H	C ₃ H ₇	83,2	34—36	C ₁₁ H ₁₉ S ₂ NO	53,24	53,84	8,16	7,80	6,04	5,71	26,36	26,14
H	C ₄ H ₉	85,2	32—33	C ₁₂ H ₂₁ S ₂ NO	55,56	55,56	8,0	8,16	5,21	5,40	24,40	24,72
CH ₃	CH ₃	88,3	37—39	C ₁₀ H ₁₇ S ₂ NO	52,24	51,91	7,41	7,41	6,04	6,05	27,24	27,71
H	C ₆ H ₅	96,5	56—58	C ₁₄ H ₁₇ S ₂ NO	59,79	60,18	6,30	6,13	4,83	5,01	22,74	22,95
H	C ₆ H ₅ CH ₂	74,5	119—120	C ₁₅ H ₁₉ S ₂ NO	61,70	61,39	6,18	6,53	4,56	4,77	21,54	21,85
H	C ₈ H ₁₁	60,3	40—41	C ₁₄ H ₂₃ S ₂ NO	58,92	58,90	8,25	8,12	4,71	4,87	22,00	22,46

2-Метил-4-оксогексен-2,6-овые эфиры N-алкил-, аралкилдитиокарбаминных кислот. К охлажденному до -5 — -10° 2-метилгексадиен-2,5-ону-4 медленно по каплям добавляют одновременно концентрированный раствор хлористоводородной кислоты и дитиокарбамата, растворенного в минимальном количестве воды. Смесь перемешивают в течение 20 минут. Затем удаляют охлаждающую баню и продолжают перемешивание при комнатной температуре в течение 4 часов. Смесь экстрагируют эфиром, несколько раз промывают водой и высушивают над сернистым натрием. После отгонки эфира получается маслообразное вещество, при растирании которого стеклянной палочкой в петролейном эфире образуются кристаллы, константы которых приведены в таблице.

ՀԱՂԵՑԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXXII. N-ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ ԵՎ ՉՏԵՂԱԿԱԿԱՆ ԴԻԹԻՈԿԱՐԲԱՄԻՆԱԹՐՈՒՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ
β,β-ԴԻՄԵԹԻԼԴԻՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆԻՆ

Տ. Ռ. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է β,β-դիմեթիլդիվինիլկետոնին N-տեղակալված և չտեղակալված դիթիոկարբամինաթթուների միացման ռեակցիան։ Այդ ռեակցիայով զոյանում են համապատասխան N-տեղակալված և չտեղակալված դիթիոկարբամինաթթուների 2-մեթիլ-4-օքսոհեքսեն-2,6-ային էսթերները (տես. աղ.)։ Ստացված միացությունները ենթարկվում են կենսաքանական ուսումնասիրության։

CHEMISTRY OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXII. ADDITION OF UNSUBSTITUTED AND N-SUBSTITUTED
DITHIOCARBAMIC ACIDS TO β,β-DIMETHYLDIVINYLBKETONE

T. R. HAKOPIAN, R. M. KHACHATRIAN and S. H. VARTANIAN

β,β-Dimethyldivinyketone adds up to dithiocarbamic acids through the unsaturated vinyl group with the formation of oxoalkyl esters of dithiocarbamic acids. The structure of the synthesized compounds has been determined using IR and NMR spectroscopy data.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. М. Хачатрян, С. К. Пиренян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 21, 835 (1968).
2. J. E. Jansen, R. A. Mathes, Am. Chem. Soc., 77, 2866 (1955).
3. J. L. Garraway, J. Chem. Soc., 1964, 4004.
4. J. L. Garraway, J. Chem. Soc., 1966, 92.
5. Н. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 545.
6. С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Бадянян, Арм. хим. ж., 19, 876 (1968).
7. Сжнт. орг. преп., ИЛ, 4, 436 (1953).