

ПРИСОЕДИНЕНИЕ α -ХЛОРМЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛОВОГО
ЭФИРА К НЕНАСЫЩЕННЫМ СИСТЕМАМ

А. О. ТОСУНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 16 VII 1973

Некоторые непредельные амины и их четвертичные аммониевые соли, синтезированные нами ранее на базе продуктов присоединения α -хлорэфиров к ненасыщенным системам, оказались биологически активными. В частности, препарат «МОХА-9» — хлорид 1-триметиламмоний-3-хлор-5-метоксипентена-2, оказался очень активным при диспепсии у домашнего скота [1].

С целью синтеза новых соединений этого ряда и испытания их биологической активности нами был синтезирован ряд хлораллиловых продуктов путем присоединения α -хлорметилциклогексилового эфира к хлоропрену, изопрену, дивинилу, ацетилену и винилацетилену в присутствии хлористого цинка. На базе продуктов присоединения получены амины и аммониевые соли.

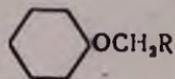
Чистота синтезированных продуктов проверена с помощью ТСХ.

По предварительным данным, некоторые из синтезированных аминов обладают анальгетическим действием.

Экспериментальная часть

Взаимодействием эквимольных количеств соответствующего ненасыщенного соединения и α -хлорметилциклогексилового эфира в 2-3-кратном объеме сухого эфира в присутствии хлористого цинка получен ряд продуктов присоединения [2—4], выходы, данные элементного анализа и некоторые физико-химические константы которых приведены в табл. 1.

Взаимодействием продуктов присоединения хлораллилового типа со вторичными аминами синтезирован ряд третичных аминов (табл. 2).

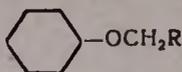


R	Общ. вы- ход, %	Относит. выход изоме- ров, %	Т. кип., °C/мм
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	87,6		143/10
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CCl}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	40,0	11,9	124—125/7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		88,1	135—136/7
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	53,0	37,6	109—111/6
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$		62,4	115—117/6
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	51,2	5,9	94/5
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$		94,1	114/5
$\text{CH}=\text{CHCl}$	21,3		92—93/7
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CHCl} \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$	44,8		165/12

Таблица 1

n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, СІ %	
		найдено	вычислено
1,4948	1,1068	30,29	29,91
1,4809	0,9820	16,66	16,31
1,4822	0,9892	16,47	16,31
1,4711	0,9909	17,85	17,48
1,4759	0,9895	17,54	17,48
1,4732	0,9806	17,34	17,66
1,4888	1,0026	17,22	17,66
1,4759	1,0342	19,76	20,29
1,5358	1,6737	10,30	10,59

Краткие сообщения



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Т. пл., °С	
					гидро- хлорида	окса- лата
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Cl	84,0	145—146/8	1,4792	0,9881	100	65
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Cl	52,2	158—159/8	1,4830	0,9904	102	96
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}$ Cl	79,3	175—176/10	1,4991	1,0281	159	96
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ Cl	60,2	195—197/9	1,4989	1,0143	132	160
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ Cl	75,4	198—201/7	1,4759	—	—	94
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Cl	94,0	108 (т. пл.)	—	—	—	—
$\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}$ CH ₃	66,7	186—188/14	1,4898	0,9350	130	80
$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ CH ₃	86,4	120/7	1,4525	—	—	89
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}$	75,0	160—162/9	1,4838	0,9248	104	101
$\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	72,5	142—143/12	1,4810	0,9238	65	87
$\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	71,0	150/7	1,4819	0,9302	80	140
$\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}$	65,2	170/7	1,4981	0,9541	172	120

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. А. Оганесян, М. А. Гогорян, Авт. свид. 254013 (1969)
2. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 10, 195 (1957).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. И. Косточка, Арм. хим. ж., 21, 397 (1968).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 337 (1962).