

վրա: Ցույց է տրված, որ բենազված լուծիչները և ցածր շերմաստիճանները նպաստում են Ստիվենսյան 1,2- ու 3,2- և Սոմեյլի վերախմբավորումներին, իսկ բարձր շերմաստիճանները և աղում ընդունող խմբի շափսերի մեծացումը՝ Ստիվենսյան 1,2-վերախմբավորմանը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXII. THE EFFECT OF VARIOUS FACTORS ON THE STEVENS AND SOMMELET REARRANGEMENTS

T. L. RAZINA, S. M. OGANJANIAN, S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

The influence of solvent, temperature and structure of ammonium salts on the Stevens and Sommelet rearrangements, as well as upon the 1,2 and 3,2-Stevens rearrangements has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 409 (1976).
2. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 42 (1976).
3. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 409 (1976).
4. Organic reactions, v. 18, p. 403, N.-Y., 1970.
5. В. С. Thyagarajan, Mechanisms of molecular migrations, v. 3, N. Y., 1971, p. 297.
6. В. С. Восканян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 30, 327 (1977).
7. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, ЖОХ, 16, 859 (1946).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 648—651 (1982 г.)

УДК 547.322

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНОЛАМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. В. БАБАХАНИЯН, К. А. МАРТИРОСЯН, В. О. БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

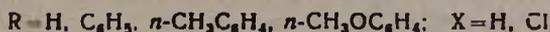
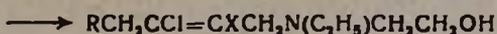
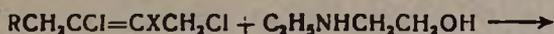
Поступило 7 VIII 1981

Синтезирован ряд новых третичных аминоспиртов и четвертичных аммониевых соединений, содержащих 3(2,3)-хлор(дихлор)-4-арил-2-бутенильную группу.

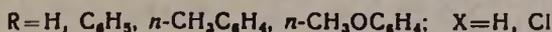
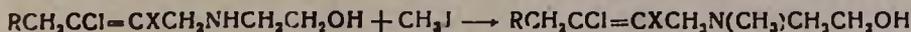
Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

В ранее опубликованных сообщениях [1, 2] нами в качестве исходных веществ для синтеза вторичных и третичных N-замещенных аминоспиртов использовались продукты галогенирования 2-хлор-, 2,3-дихлор-1,3-бутадиенов [3, 4], а также 1,3-дихлор-2-бутен.

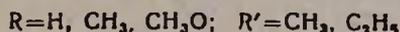
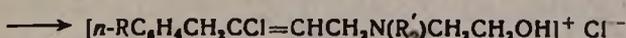
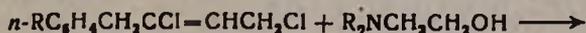
В настоящей работе описывается синтез новых третичных аминоспиртов и аммониевых соединений. В результате взаимодействия 1-арил-2,4-дихлор-, 1-арил-2,3,4-трихлор- и 1,3-дихлор-2-бутенов с N-этилэтаноломином получены с удовлетворительными выходами соответствующие третичные эминоспирты:



Взаимодействием 3-хлор-, 4-арил-3-хлор- и 4-арил-2,3-дихлор-2-бутенил-β-оксиэтиламинол [1] с йодистым метилом синтезировали ряд соответствующих третичных аминоспиртов (табл. 1):



Взаимодействием 1-арил-2,4-дихлор-2-бутена с N-диалкилэтанол-аминнами с хорошими выходами получены соответствующие хлористые соли 4-арил-3-хлор-2-бутенил-N-диалкил-β-оксиэтиламмония (табл. 2):



Структуры синтезированных соединений подтверждены ИК и ПМР спектрами.

Предварительное изучение защитного действия синтезированных четвертичных аммониевых солей показало, что при 20 и 60° они являются эффективными ингибиторами коррозии стали Ст. 10 при травлении ее в 4 н соляной кислоте в течение 4 и 2 ч, соответственно.

Экспериментальная часть

4-Фенил-3-хлор-2-бутенилэтил-β-оксиэтиламин. К 20,1 г (0,1 моля) 1-фенил-2,4-дихлор-2-бутена при перемешивании постепенно добавляли 17,8 г (0,2 моля) N-этиламиноэтанола, при этом температура реакционной смеси поднялась до 64°. Перемешивание продолжали при комнатной температуре 6 ч. Реакционную смесь подкислили 10% соляной кислотой, к кислому водному слою добавили щелочь и выделившийся амин экстрагировали эфиром, эфирный раствор несколько раз промыли водой и высушили безводным серноокислым барием. После удаления растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 13 г (51%) 4-фенил-3-хлор-2-бутенил-этил-β-оксиэтиламина. Аналогично получены остальные 4-арил-3-хлор-, 4-арил-2,3-дихлор-2-бутенилэтил-β-оксиэтиламины (табл. 1).

4-Фенил-3-хлор-2-бутенилметил-β-оксиэтиламин. К 3,2 г (0,01 моля) йодистого метила при перемешивании постепенно прибавляли 5,2 г (0,02 моля) 4-фенил-3-хлор-2-бутенил-β-оксиэтиламина в 50 мл эфира. Перемешивание продолжали при комнатной температуре 6 ч. К реакционной смеси прибавили воду, водный раствор промыли эфиром и подщелочили. Выделившийся амин экстрагировали эфиром и высушили над безводным серноокислым барием. После отгонки растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 2,5 г (46%) 4-фенил-3-хлор-2-бутенилметил-β-оксиэтиламина. Аналогично получены остальные 4-арил-

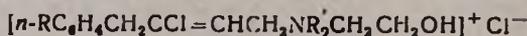
-3-(2,3)хлор (дихлор)-2-бутенилметил-β-оксиэтиламина (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1030, 1180 (N), 1620 (C=C), 1690, 1790, 1920, 1990 (C_6H_5), 3410—3430 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,0 (CH_3), 2,4 (CH_2), 3,4 (N), 3,8 (OH), 5,5 (C=C), 7,0 (C_6H_5).

Таблица 1

Соединение	$\text{RCH}_2\text{CCl}=\text{CXCH}_2\text{NR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$										
	R	R'	X	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм (т. пл., °C)	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
								N	Cl	N	Cl
I	H	CH_3	H	43	85—86	1,4820	1,0666	8,70	21,20	8,62	21,66
II	C_6H_5	CH_3	H	46	(66—67)	—	—	5,85	14,50	5,84	14,78
III	$n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	H	45	(82—83)	—	—	5,27	13,60	5,56	13,97
IV	$n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	CH_3	H	52	190—191	1,5420	1,1358	5,30	13,17	5,93	13,14
V	C_6H_5	CH_3	Cl	53	163—164	1,5580	1,2149	5,50	25,35	5,10	25,85
VI	$n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	Cl	52	(172—173)	—	—	4,76	25,05	4,85	24,60
VII	$n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	CH_3	Cl	58	(92—93)	—	—	4,70	23,23	4,60	23,30
VIII	H	C_2H_5	H	45	68—69	1,4830	1,0460	7,77	19,60	7,88	19,95
IX	C_6H_5	C_2H_5	H	51	154—155	1,5390	1,0944	5,60	14,34	5,47	13,86
X	$n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	C_2H_5	H	52	158—159	1,5360	1,0829	5,50	13,80	5,23	13,23
XI	$n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	C_2H_5	H	57	180—181	1,5410	1,1217	5,10	12,70	4,93	12,49
XII	C_6H_5	C_2H_5	Cl	61	164—165	1,5490	1,1083	5,02	24,87	4,85	24,60
XIII	$n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	C_2H_5	Cl	60	(114—115)	—	—	4,70	24,00	4,63	23,45
XIV	$n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	C_2H_5	Cl	63	(90—91)	—	—	4,72	22,05	4,40	22,27

Хлористая соль 4-фенил-3-хлор-2-бутенилдиэтил-β-оксиэтиламмония. К 10 г (0,05 моля) 1-фенил-2,4-дихлор-2-бутена небольшими порциями прибавляли 5,85 г (0,05 моля) диэтиламиноэтанола. Смесь перемешивали при 25—30° 2 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, несколько раз промыли небольшими порциями эфира и высушили в эксикаторе над хлористым кальцием. Получено 10,2 г (65%) хлористой соли 4-фенил-3-хлор-2-бутенилдиэтил-β-оксиэтиламмония. Аналогично получены остальные четвертичные аммониевые соединения (табл. 2).

Таблица 2



Соединение	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	$\bar{\text{Cl}}$	N	Cl	$\bar{\text{Cl}}$
I	H	CH_3	77	98—99	5,02	24,65	12,42	4,82	24,43	12,21
II	CH_3	CH_3	84	119—120	4,86	23,34	11,70	4,60	23,30	11,65
III	CH_2O	CH_3	90	102—103	4,20	22,40	11,18	4,37	22,14	11,07
IV	H	C_2H_5	65	119—120	4,73	22,14	10,86	4,40	22,27	11,13
V	CH_3	C_2H_5	67	139—140	4,22	21,92	10,83	4,21	21,33	10,66
VI	CH_2O	C_2H_5	78	122—123	4,20	20,90	10,43	4,02	20,35	10,17

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 (C=C), 1690, 1780, 1810, 1880 (C_6H_5), 3360 (OH).

**N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ**

Ա. Վ. ԲԱԲԱԿԿԻԱՆ, Կ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Վ. Օ. ԲԱԲԱՅԱՆ Լ Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Սինթեզվել են մի շարք նոր երրորդային ամինոսպիրտներ և չորրորդային ամոնիումնային միացութուններ, որոնք պարունակում են 3(2,3)-քլոր-(դիքլոր)-4-արիլ-2-բուտենիլային խումբ:

**SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED ETHANOLAMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS**

A. V. BABAKHANIAN, K. A. MARTIROSSIAN, V. O. BABAYAN
and A. T. BABAYAN

A series of new tertiary aminoalcohols and quaternary ammonium compounds containing 3(2,3)-chloro(dichloro)-4-aryl-2-butenyl groups have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Бабахян, К. А. Мартиросян, С. В. Тоганян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 232 (1979).
2. А. В. Бабахян, К. А. Мартиросян, С. В. Тоганян, Темат. сб. науч. тр. АГПИ им. Х. Абовяна, 3, 9 (1980).
3. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 5, 317 (1969).
4. А. В. Домбровский, Н. И. Ганущак, Укр. хим. ж., 24, 217 (1958).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 651—658 (1982 г.)

УДК 547.81.07+824.07

**СИНТЕЗ СПИРОБИГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ
ТЕТРАГИДРОПИРАН-4-КАРБАЛЬДЕГИДОВ И
НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА**

Р. А. КУРОЯН, Г. М. СНХЧЯН, С. А. ВАРТАНЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

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

Поступило 4 VIII 1981

Циклогидрированием цианэтилированных тетрагидропиран-4-карбальдегидов разработан общий метод получения спиротетрагидропиранопиперидинов. Показана зависимость выхода продукта от концентрации катализатора и найдены оптимальные условия процесса. Исследованы некоторые превращения спиросоединений с целью выявления их биологических свойств.

Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Ранее [1] нами была показана возможность одностадийного циклогидрирования 2,2-диметил-4-β-цианоэтил-4-формилтетрагидропирана. С целью повышения выхода спиробигетероциклов в настоящей работе ис-