

of the mentioned compounds has been studied in an aqueous medium on the oligomerization example of 3-methyl-1-butyn-3-ol,

ЛИТЕРАТУРА

1. *Shoichiro Yamada, Kuniko Yamamoto*, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2543 (1969).
2. *E. J. Olszewski, D. F. Martin*, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 345 (1965).
3. *Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Л. М. Даатян, С. С. Арустамян, Л. Н. Мелконян*, Арм. хим. ж., 28, 758 (1975).
4. *Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Т. С. Элбакян*, ЖОрХ, 8, 1119 (1972).

УДК 547.322

СИНТЕЗ ДИАЛКИЛАМИНОКАРБОКСИ-3-ХЛОР-2-БУТЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

А. В. БАБАХЛЯН, Г. А. ХУДАВЕРДЯН, В. О. БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

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

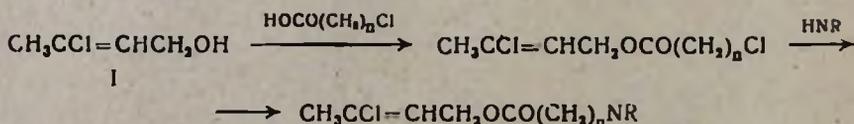
Поступило 25 V 1981

Взаимодействием 3-хлор-2-бутен-1-ола с хлоруксусной и β-хлорпропионовой кислотами получены соответствующие хлорсодержащие ненасыщенные сложные эфиры. Реакцией последних со вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами синтезированы третичные амины.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Многочисленные исследования, посвященные изучению биологической активности аминоксифиров, указывают на важность строения спиртового фрагмента. Установлено, что амины и аммониевые соединения, содержащие в молекуле галогиднепредельную группу, являются хорошими стимуляторами роста растений [1] и эффективными ингибиторами коррозии стали в кислых средах [2, 3]. При синтезе аминоксифиров в качестве исходных веществ преимущественно использовались не содержащие галогена непредельные спирты. Интересно было синтезировать аминоксиферы с атомом галогена при кратной связи и изучить их свойства.

В настоящей работе взаимодействием хлоруксусной и β-хлорпропионовой кислот с 3-хлор-2-бутен-1-олом с выходами 45—50% синтезированы соответствующие γ-хлоркротиловые эфиры. Последние под действием вторичных алифатических и гетероциклических аминов переведены в аминоксиферы (табл.).



$\text{R}=(\text{CH}_3)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2, (\text{C}_4\text{H}_9)_2, (\text{CH}_2)_4\text{O}, (\text{CH}_2)_5, n=1, 2.$

Структуры полученных соединений подтверждены данными ИК спектров, чистота контролировалась ГЖХ.

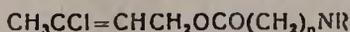
Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Колонка—силиконовое масло на целите 545, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, $l=3$ м, $t=180-200^\circ$. 3-Хлор-2-бутен-1-ол получен согласно [4].

3-Хлор-2-бутениловый эфир хлоруксусной кислоты. Смесь 53,25 г (0,5 моля) I, 47,25 г (0,5 моля) хлоруксусной кислоты и 1 мл 98% H_2SO_4 нагревали при перемешивании на кипящей водяной бане 6 ч. К охлажденной смеси добавили воду, продукт реакции экстрагировали эфиром, эфирный раствор промыли 10% раствором гидрокарбоната натрия и высушили над безводным $MgSO_4$. После удаления растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 46 г (50%) 3-хлор-2-бутенилового эфира хлоруксусной кислоты с т. кип. $58-61^\circ/2$ мм, d_4^{20} 1,2196, n_D^{20} 1,4790. Найдено %: Cl 38,68. $C_6H_8Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 38,71.

3-Хлор-2-бутениловый эфир β -хлорпропионовой кислоты. Смесь 53,25 г (0,5 моля) I и 54,25 г (0,5 моля) β -хлорпропионовой кислоты перемешивали при 140° в течение 6—7 ч в колбе, снабженной нисходящим холодильником. При этом образовавшаяся вода отгонялась. После окончания реакции продукт выделен аналогично предыдущему. Получено 44 г (45%) 3-хлор-2-бутенилового эфира β -хлорпропионовой кислоты с т. кип. $80-82^\circ/2-3$ мм, d_4^{20} 1,2144, n_D^{20} 1,4741. Найдено %: Cl 35,83. $C_7H_{10}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 35,98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 760 (Cl), 1680 ($C=C$), 1760 (CO).

Таблица



Соединение	n	R	Выход, %	Т. кип., $^\circ C/2$ мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
							N	Cl	N	Cl
I	1	$(CH_3)_2$	66	52—53	1,4662	1,0602	7,19	18,67	7,31	18,50
II	1	$(C_2H_5)_2$	73	79—81	1,4660	1,0464	6,31	15,78	6,38	16,14
III	1	$(C_4H_9)_2$	78	115—117	1,4600	0,9946	4,99	12,44	5,08	12,85
IV	1	$(CH_2)_4O$	73	126—127	1,4887	1,1667	6,00	14,91	5,99	15,17
V	1	$(CH_2)_5$	72	113—114	1,4860	1,0881	6,44	15,14	6,05	15,30
VI	2	$(CH_3)_2$	51	79—80/3	1,4653	1,0657	6,61	17,26	6,81	17,24
VII	2	$(C_2H_5)_2$	77	93—94	1,4641	1,0329	6,04	15,23	5,99	15,17
VIII	2	$(C_4H_9)_2$	79	125—126	1,4615	0,9863	4,83	11,98	4,83	12,23
IX	2	$(CH_2)_4O$	73	122—124	1,4870	1,1483	5,85	13,80	5,65	14,31
X	2	$(CH_2)_5$	73	110—111	1,4850	1,0807	5,61	14,00	5,70	14,43

3-Хлор-2-бутениловый эфир диэтиламиноуксусной кислоты. К 18,3 г (0,1 моля) 3-хлор-2-бутенилового эфира хлоруксусной кислоты при перемешивании и охлаждении прибавили 14,6 г (0,2 моля) диэтиламина. Перемешивание продолжали при комнатной температуре 6—7 ч. Образовавшийся гидрохлорид диэтиламина отфильтровали, промыли небольшой порцией эфира. После отгонки растворителя остаток перегнали в ваку-

уме. Получено 16 г (73%) 3-хлор-2-бутенилового эфира диэтиламиноуксусной кислоты.

Аналогично синтезировали остальные аминоэфиры, за исключением эфиров диметиламиноуксусной и β -пропионовой кислот, полученных в растворе сухого эфира. Константы полученных аминоэфиров приведены в таблице. ИК спектр, ν , см^{-1} : 670 (Cl), 1020, 1180 (N), 1670 (C=C), 1730 (CO).

ԻՒԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈԿԱՐՔՕՐՄԻ-3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼԱՅԻՆ ԵՔԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Վ. ԲԱԲԱԿԿԿԻԱՆ, Գ. Ա. ԽՈՒՎԱԿԵՐԿԻԱՆ, Վ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ Լ Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

3-Քլոր-2-բուտեն-1-օլի և քլորքացախաթթվի ու β -քլորպրոպիոնական թթուների փոխազդեցությամբ ստացվել են համապատասխան քլոր պարունակող ոչ սահմանային բարդ եթերներ: Վերջիններիս կոնդենսմամբ ալիֆատիկ և հետերոցիկլիկ շարքի երկրորդային ամինների հետ ստացվել են դիալկիլ-ամինոկարբոքսի-3-քլոր-2-բուտենիլային շարքի երրորդային ամինամիացուցուցները:

SYNTHESIS OF DIALKYLAMINOCARBOXY-3-CHLORO-2-BUTENYL ESTERS

A. V. BABAKHANIYAN, G. A. KHUDAVERDIYAN, V. O. BABAYAN
and A. T. BABAYAN

Corresponding unsaturated esters containing chlorine atoms have been obtained by the interaction of 3-chloro-2-buten-1-ol with chloroacetic and β -chloropropionic acids. Corresponding tertiary amines have been synthesized by their condensation with aliphatic and heterocyclic secondary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Барсегян, Л. Г. Казарян, Бюл. ж. Армении, 25, 86 (1972).
2. Н. И. Подобаев, Э. Д. Гаспарян, Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина, 34, 116 (1971).
3. Н. И. Подобаев, Э. Д. Гаспарян, А. В. Бабаханян, В. О. Бабалян, А. Т. Бабалян, в реф. сб. «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности», № 9, 10 (1979).
4. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Синт. каучук, 4, 16 (1935).

УДК 547—314+547.474.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ 4-БУТАНОЛИДОВ

II. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ЦИАНО-4-БУТАНОЛИДОВ

З. Т. КАРАПЕТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VIII 1980

При реакции замещенных циануксусных эфиров с этиленхлоргидрином в присутствии натрия образуются 2-замещенные-1-циано-4-бутанолиды, некоторыми химическими превращениями которых получены новые производные 4-бутанолидов.

Табл. 1, библи. ссылок 2.