

Ցույց է տրված, որ դիենամինները, որոնք ստացվել են N,N'-պոլիմեթիլեն-դիամիններից և ացետոքացախաթթվի էսթերից ու ացետիլացետոնից, N-արիլմալեիմիդների հետ առաջացնում են N,N'-պոլիմեթիլեն-բիս- Δ^2 -պիրրոլի-նոններ: Բացառությամբ են կազմում դիենամինները, որոնք ստացվել են էթիլենդիամինից:

REACTIONS OF DIENEAMINES WITH N-ARYLMALEIMIDES

K. K. LULUKIAN, A. Zh. POSHOTIAN and S. G. AGBALIAN

It has been shown that dieneamines obtained from N,N'-polymethylenediamines and ethyl acetoacetates or acetylacetones yield N,N'-polymethylen-bis- Δ^2 -pyrrolinones when treated with N-arylmaleimides. Exceptions are those dieneamines which have been obtained from ethylenediamine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 328 (1975).
2. К. К. Лулукян, С. Г. Агбалян, Арм. хим. ж., 30, 1006 (1977).
3. Л. А. Нерсисян, С. Г. Агбалян, Арм. хим. ж., 23, 918 (1970).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 590—595 (1982 г.)

УДК 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXVII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ФЕНИЛДИАЗОНИЙХЛОРИДА К ВТОРИЧНЫМ ВИНЛАЦЕТИЛЕНОВЫМ КАРБИНОЛАМ

Л. М. ГЕВОРГЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН, В. О. БАБАЯН, А. Б. САРГСЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

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

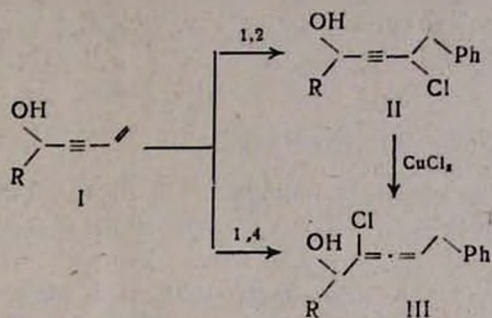
Поступило 2 II 1982

Исследовано влияние рН среды на региохимию присоединения фенилдиазонийхлорида к винилпропаргильным спиртам. Изучены некоторые превращения полученных продуктов.

Библ. ссылок 1.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что галогенфенилирование диметилвинилэтинилкарбинола зависит от рН среды, однако во всех случаях оно протекает региоселективно с преобладанием присоединения по двойной связи. В связи с этим казалось интересным исследовать реакцию фенилдиазонийхлорида с винилацетиленовыми вторичными карбинолами.

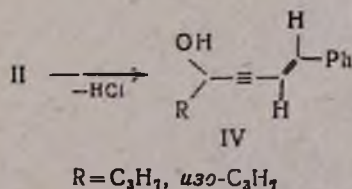
Проведенные исследования показали, что пропилвинилэтинил- и изопропилвинилэтинилкарбинолы I в присутствии хлористой меди гладко присоединяют фенилдиазонийхлорид с образованием смеси галоген-ацетиленовых и алленовых карбинолов II и III.



а. $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$, б. *изо*- C_3H_7

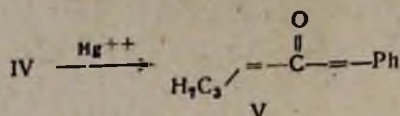
Установлено, что в зависимости от pH среды региохимия присоединения меняется в широком интервале. Так, если в кислых средах (pH 1—2) основным компонентом является продукт присоединения по двойной связи и соотношение II и III в смеси составляет 6 : 1, то в слабокислой и нейтральной средах (pH 4—7) количества II и III относятся как 2 : 1, а при увеличении основности среды до pH 8—9 соотношение II и III составляет 1 : 1,5, т. е. основным продуктом взаимодействия становится продукт 1,4-присоединения.

Строения соединений II и III в смеси подтверждены данными ИК и ПМР спектров, а также некоторыми их химическими превращениями. В ИК спектрах обнаружены валентные колебания тройной связи в области 2250 см^{-1} и частота в области $3330\text{—}3400\text{ см}^{-1}$, характерная для ассоциированной гидроксильной группы в соединении II; обнаружены также колебания в области 1955 и 3450 см^{-1} , характеризующие алленовую и гидроксильную группы, соответственно, характерные для соединения III. ПМР спектр смеси II и III, δ , м. д.: 4,61 с (CHCl , $J_1=7,0$ и $J_2=1,9\text{ Гц}$), 3,17 д (CH_2 , $J=7,0\text{ Гц}$), 5,70 т (CHCH_2 , характерный для протона алленовой группы соединений II и III, соответственно). Следует отметить, что при нагревании смеси II и III в соотношении 4 : 1 в присутствии хлористой меди ацетиленовый галогенид II подвергается галотропной изомеризации с образованием алленового соединения III, т. е. получается новая смесь II и III в соотношении 1 : 3.



Подтверждением этого служит наличие в ПМР спектре сигналов двух протонов при двойной связи (система типа АВ) с константами спин—спинового взаимодействия 12,3 и 16,01 Гц.

Отметим также, что ениновый карбинол IV ($R=C_3H_7$) в присутствии сернистой ртути гидратируется с образованием дивинилкетона V.



Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах UR-10 и UR-20. Спектры ПМР сняты на спектрометре R-12 В с частотой 60 МГц в растворе CCl_4 . Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта ТМС. Чистоту полученных продуктов контролировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8М модель 5 с катарометром. $V=60$ мл/мин (гелий), носитель 5% SE-30 на хроматоне N-AW 0,160—0,200 ммк, обмытый кислотой, $l=1$ м, $d=3$ мм, температура 180—185°.

1) *Хлорфенилирование пропиловинилэтилкарбинола (Ia).* а) К водно-ацетоновому раствору хлористой меди, приготовленному из 200 мл ацетона, 30 мл воды, 1 г оксида кальция, 13,5 г хлористой меди и 35 г Ia при перемешивании постепенно прибавлен охлажденный раствор ($t^\circ=4-5^\circ$) соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды и 50 г льда (рН 1). После прибавления 30—40 г раствора соли фенилдиазония наблюдалось интенсивное выделение азота в сосуде Тищенко. Перемешивание продолжено до полного прекращения выделения азота. Полученный продукт экстрагирован эфиром, промыт раствором щелочи, водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 30,8 г (44%) смеси II и III по ГЖХ в соотношении 80:20, Т. кип. 130—131°/1 мм, n_D^{20} 1,5490, d_4^{20} 1,0613. Найдено %: Cl 15,22. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. ПМР спектр, δ , м. д.: 0,87 м (3H, CH_3), 1,50 м (4H, CH_2), 3,15 ш (1H, OH), 3,17 д (2H, CH_2), 4,25 т (1H, $CHON$), 4,61 т. д. (1H, $CHCl$), 7,27 м (5H, C_6H_5).

б) Аналогично предыдущему опыту к водно-ацетоновому раствору из 13,5 г хлористой меди, 30 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 35 г Ia добавлен раствор соли фенилдиазония из 35 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрата натрия, 75 мл воды, 50 г льда и нейтрализован содой (рН 4,5—5). Перегонкой получено 27,3 г (39%) смеси II и III в соотношении 65:35.

в) К водно-ацетоновому раствору 13,5 г хлористой меди, 30 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 35 г Ia добавлен раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрата натрия, 75 мл воды и 50 г льда (рН 8,5). Перегонкой получено 26,7 г (40%) смеси II и III в соотношении 60:40.

Изомеризация 1-фенил-2-хлор-5-окси-3-октина (II) в 1-фенил-4-хлор-5-окси-2,3-окададиен (III). К 1,21 г хлористого аммония, 1,25 г моноклорида меди, 0,8 г меди, 2 мл конц. соляной кислоты по каплям добавлено 7,3 г (0,03 моля) смеси II и III в соотношении 80:20. Реакцион-

тая смесь нагревалась при 99—95° 10 ч, экстрагировалась эфиром, промывалась водой и высушивалась над безводным сульфатом магния. После перегонки получено 5 г (60,49%) смеси II и III в соотношении 25 : 75, по ГЖХ. Т. кип. 120—121°/1 мм, n_D^{20} 1,5500, d_4^{20} 1,0857. Найдено %: Cl 14,64. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. ПМР спектр, δ , м. д.: 0,87 м (3H, CH_3), 1,50 м (4H, CH_2), 2,80 ш (1H, OH), 3,40 д (2H, CH_2), 4,02 т (1H, $CHON$), 5,70 т (1H, $CHCH_2$), 7,24 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1950 ($=C=$), 3420 (OH).

1-Фенил-5-окси-2-октен-3-ин (IV). К 30—35% водно-спиртовому раствору едкого натра по каплям прибавлено 11,5 г II. Реакционная смесь нагревалась при 100° 12—13 ч. Спирт удален, остаток экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 5,2 г (53,9%) смеси *цис*- и *транс*-изомеров IV с т. кип. 139—140°/1 мм, n_D^{20} 1,5830, d_4^{20} 1,0665. Найдено %: C 84,40; H 8,59. $C_{14}H_{16}O$. Вычислено %: C 84,00; H 8,00. ПМР спектр, δ , м. д.: *цис*- 0,93 м (3H, CH_3), 1,62 м (4H, CH_2), 3,25 ш (1H, OH), 4,50 ш (1H, $CHON$), 6,13 м (1H, $\equiv CCH=$), 6,85 м (1H, $=CHPh$), 7,25 м (5H, C_6H_5); *транс*- 0,92 м (3H, CH_3), 1,60 м (4H, CH_2), 3,25 ш (1H, OH), 4,50 ш (1H, $CHON$), 6,13 м (1H, $\equiv CCH=$), 6,84 м (1H, $=CHPh$), 7,23 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 ($CH=CH$), 2200 ($C\equiv C$), 3350—3400 (OH).

Хлорфенилирование изопропилвинилэтилкарбинола (16). а) К водно-ацетоновому раствору хлористой меди, приготовленному из 200 мл ацетона, 35 мл воды, 1 г оксида кальция, 13,5 г хлористой меди и 35 г 16 при перемешивании постепенно прибавлен охлажденный раствор ($t^{\circ}=4-5^{\circ}$) соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г нитрита натрия, 35 г анилина, 95 мл конц. соляной кислоты, 75 мл воды и 50 г льда (рН 1—2). После прибавления 30—40 г раствора соли фенилдиазония наблюдалось интенсивное выделение азота в сосуде Тищенко. Перемешивание продолжено до полного выделения азота. Полученный продукт экстрагирован эфиром, промыт раствором щелочи, водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 31,37 г (47%) смеси II и III, по ГЖХ, в соотношении 85 : 15. Т. кип. 139—140°/1 мм, n_D^{20} 1,5400, d_4^{20} 1,0998. Найдено %: Cl 15,00. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. ПМР спектр, δ , м. д.: 0,90 д (6H, CH_3), 1,80 м (1H, CH), 3,15 ш (1H, OH), 3,17 д (2H, CH_2), 4,12 д. д. (1H, $CHON$), 4,61 т. д. (1H, $CHCl$), 7,27 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1950 ($=C=$), 2255 ($C\equiv C$), 3400 (OH).

а) Аналогично к водно-ацетоновому раствору, приготовленному из 13,5 г хлористой меди, 30 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 35 г 16, добавлен раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрата натрия, 75 мл воды, 50 г льда. Смесь нейтрализована содой (рН 4,5—5). Перегонкой получено 28 г (42%) смеси II и III в соотношении 80 : 20.

в) К водно-ацетоновому раствору, приготовленному из 13,5 г хлористой меди, 30 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 35 г 16 добавлен раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г анилина, 95 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды,

50 г льда. Смесь нейтрализована содой (рН 7). Перегонкой получено 21,36 г (32%) смеси II и III в соотношении 70 : 30.

г) На водно-ацетоновый раствор, приготовленный из 13,5 г хлористой меди, 30 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 35 г Iб, добавлен раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды и 50 г льда (рН 8—9). Перегонкой получено 25,6 г (38,5%) смеси II и III в соотношении 40 : 60.

Изомеризация 1-фенил-2-хлор-5-окси-6-метил-3-гептина (II) в 1-фенил-4-хлор-5-окси-6-метил-2,3-гептадиен (III). К 1,22 г хлористого аммония, 1,25 г монохлорида меди, 0,9 г меди, 2 мл конц. соляной кислоты по каплям добавлено 7,5 г (0,03 моля) смеси II и III в соотношении 85 : 15. Реакционная смесь нагревалась при 90—95° 10 ч, экстрагировалась эфиром, промывалась водой и высушивалась над безводным сульфатом магния. После перегонки получено 4,8 г (54%) смеси II и III в соотношении 30 : 70, по ГЖХ. Т. кип. 123°/1 мм, n_D^{20} 1,5420, d_4^{20} 1,0800. Найдено %: Cl 15,22. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,88 м (3H, CH_3), 1,50 м (4H, CH_2), 2,82 ш (1H, OH), 3,41 д (2H, CH_2), 4,00 т (1H, $CHON$), 5,70 т (1H, $CHCH_2$), 7,25 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1960 ($=C=$), 3450 (OH).

1-Фенил-5-окси-2-гептен-3-ин (IV). К 30—35% водно-спиртовому раствору едкого натра по каплям прибавлено 11,5 г 1-фенил-2-хлор-5-окси-6-метил-3-гептина. Реакционная смесь нагревалась при 100° 11—12 ч. Спирт удален, остаток экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 5,45 г (43%) IV с т. кип. 142°/1 мм, n_D^{20} 1,5840, d_4^{20} 1,0926. Найдено %: C 83,51; H 8,15. $C_{14}H_{16}O$. Вычислено %: C 84,00; H 8,00. ПМР спектр, δ , м. д.: *цис*- 1,00 д (6H, CH_2), 1,90 м (1H, CH), 3,30 ш (1H, OH), 4,38 д. д. (1H, $CHON$), 5,68 м (1H, $=CCH=$), 6,53 м (1H, $=CHPh$), 7,23 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 ($HC=CH$), 2220 ($C\equiv C$), 3400—3450 (OH).

1-Фенил-2,4-октадиен-3-он (V). К 30 г 90% метанола и 1 г серно-кислой ртути по каплям прибавлено 10 г 1-фенил-5-окси-2-октен-3-ина IV ($R=C_3H_7$). Реакционная смесь нагревалась при 50—55° 8 ч. Далее прибавлено еще 0,5 г сульфата ртути, после чего раствор отфильтрован, метанол удален в небольшом вакууме, экстрагирован эфиром, нейтрализован содой, промыт водой и высушен над безводным сульфатом магния. Перегонкой получено 3,18 г (53,1%) V с т. кип. 136—137°/1 мм, n_D^{20} 1,5250, d_4^{20} 1,0601. Найдено %: C 85,71; H 6,80. $C_{12}H_{12}O$. Вычислено %: C 85,4; H 6,25. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,88 д и 2,18 д (6H, $=CCH_2$), 6,29 м (1H, $=CH$), 6,70 м и 7,48 м (2H, $HC=CH$, $J=16,0$ Гц), 7,30 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580—1600 ($=CPh$), 1620 ($C=C$), 1680 ($C=O$).

