

77,2%) 1-бутена. Перегонкой реакционной смеси получено 3,6 г (69,2%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 117—121°/8 мм, n_D^{20} 1,4555 и 1,1 г (16,7%) гидроборированного продукта II с т. кип. 133—136°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4785.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 24, 741 (1971); Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 929 (1973).
2. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 855 (1973).
3. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 116 (1975).
4. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, 1959, 172.

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 261—265 (1984 г.)

УДК 547.732+547.447.5+547.772

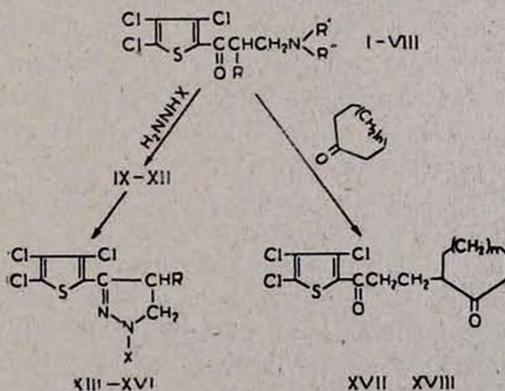
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

ХИХ. АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ 2-АЦИЛ-3,4,5-ТРИХЛОРТИОФЕНОВ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ОСНОВАНИЙ МАННИХА

А. М. СААКЯН, А. А. САФАРЯН и А. Н. АКОПЯН

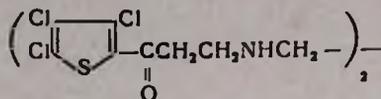
Ацилированием 3,4,5-трихлортиофена ранее были получены 2-ацетил- и 2-пропионил-3,4,5-трихлортиофены [1—2]. Настоящее сообщение посвящено аминометилированию синтезированных ацилтрихлортиофенов и превращениям получаемых гидрохлоридов оснований Манниха.

Аминометилированием ацилтрихлортиофенов параформом и гидрохлоридами ряда первичных и вторичных аминов в среде изопропилового спирта получены гидрохлориды оснований Манниха общей формулы I—VIII:



где R=H, CH₃; R'=R''=CH₃; R'R''=(CH₂)₂; R'R''=(CH₂)₄O; R'=H; R''=CH₃;
R'=H, R''=C₂H₅; R'=H, R''=CH₂C₆H₅; X=H; C₆H₅; n=0,1

В случае этилендиамина получается *бис*-продукт:



VIII

Ввиду значительных потерь оснований Манниха при их выделении охарактеризованы их гидрохлориды (табл.).

Сравнение результатов аминометилирования 2-ацетил-3,4,5-трихлортиофена с имеющимися в литературе данными по 2-ацетилтиофену [3] показывает, что наличие трех атомов хлора в тиофеновом цикле не оказывает существенного влияния на поведение в реакции Манниха.

Удлинение алкильной части в ацильной группе 2-ацетил-3,4,5-трихлортиофена отрицательно сказывается на реакции аминометилирования. Если реакция диметиламина с α -ацетилтрихлортиофеном завершается за 16 ч, то с α -пропионилпроизводным требуется более продолжительное нагревание до 30 ч.

Взаимодействием гидрохлоридов β -диметиламиноэтил- и β -диметиламиноизопропил-2,-(3,4,5-трихлортиенил)кетанов с гидразином или фенилгидразином через соответствующие гидразоны IX—XII получены трихлортиенилпиразольны XIII—XVI.

На примере гидрохлорида диметиламиноэтилтрихлортиенилкетона с использованием циклогексанона и циклопентанона с хорошими выходами получены дикетоны XVII, XVIII.

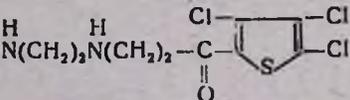
В случае циклопентанона выделен также продукт *бис*-замещения—трикетон XIX, идентифицированный в виде приоксима.

Экспериментальная часть

Общая методика синтеза гидрохлоридов аминосоединений по Манниху. Смесь 0,025 моля 2-ацетил-3,4,5-трихлортиофена, 0,032 моля гидрохлорида соответствующего амина, 0,022 моля параформальдегида и 15 мл изопропанола подкисляют 0,1 мл конц. соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане при перемешивании от 9 до 30 ч (в зависимости от активности). Контроль за ходом реакции осуществляют визуально по увеличению осаждающегося гидрохлорида амина, если он не растворим в кипящем изопропанол, или определением его количества в отбираемой пробе. По завершении реакции в первом случае гидрохлорид выделяют горячим фильтрованием, во втором—после остывания. Кристаллы гидрохлорида амина промывают ацетоном и перекристаллизовывают из метанола или этанола.

Гидразон гидрохлорида β -диметиламиноэтилтрихлортиенилкетона (IX). К раствору 1,65 г гидразингидрата в 10 мл абс. метанола добавляют раствор 4,5 г гидрохлорида I в 50 мл абс. метанола. Смесь перемешивают при комнатной температуре 12 ч, фильтрованием выделяют 1,8 г гидразона. После удаления метанола и экстракции остатка эфиром получают еще 1,3 г. Общий выход 3,1 г (63,7%), т. пл. 114—115° (CCl₄). Найдено %: N 11,97; S 9,65. C₉H₁₃Cl₄N₃S. Вычислено %: N 12,21; S 9,49.

Гидрохлориды оснований Манниха I—VIII

Соединение		Время реакции, ч	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %					Вычислено, %				
					C	H	Cl	N	S	C	H	Cl	N	R
I	$N(CH_3)_2$	16,5	86	209—210	32,98	3,16	44,01	4,50	10,29	33,43	3,40	43,96	4,33	6,90
II		34	42	184—186	40,03	4,43	38,80	3,82	9,10	39,66	4,13	39,11	3,85	8,81
III		26	47	196—197	36,51	3,64	39,60	3,90	8,99	36,11	3,56	38,90	3,83	8,76
IV	$HNCH_3$	10	47	247—250	31,04	2,90	46,09	4,68	10,80	31,06	2,91	45,93	4,53	10,35
V	HNC_2H_5	14	64	202—203	33,70	3,57	43,66	4,22	9,80	33,43	3,40	43,96	4,33	9,90
VI	$HNCH_2C_6H_5$	9	61	253—254	43,81	3,63	36,77	3,49	8,51	43,63	3,37	36,88	3,63	8,31
VII	$N(CH_3)_2$	30,5	45	172—174	35,60	4,03	41,94	3,99	9,90	35,60	3,35	42,13	4,15	0,49
VIII		19	10	240—242	31,20	2,38	46,19	4,70	10,10	31,16	2,59	46,10	4,61	10,38

3-(α -3,4,5-Трихлортиенил)пиразолин (XIII). 6-часовым кипячением смеси 2,5 г I и 1,2 мл гидразингидрата в 10 мл абс. метанола после отгонки большей части метанола и фильтрования получили 1 г (50,5%) бледно-желтых кристаллов пиразолина с т. пл. 109—110° (метанол). ИК спектр, см^{-1} : 1520 (тиофен. кольцо), 1550, (сопряж. —C=C—), 3280 (NH). Найдено %: C 33,10; N 10,93. $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}$. Вычислено %: C 32,87; N 10,95.

3-(α -3,4,5-Трихлортиенил)-4-метилпиразолин (XV). Вышеописанным способом из 1,5 г гидрохлорида VIII и 0,8 г гидразингидрата в 10 мл абс. метанола было получено 0,9 г (75%) пиразолина с т. пл. 95—96° (метанол). Найдено %: C 35,35; N 10,72. $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{NS}$. Вычислено %: C 35,62; N 10,3.

1-Фенил-3-(α -3,4,5-трихлортиенил)пиразолин (XIV). 10-часовым кипячением смеси 1,3 г гидрохлорида I и 1,5 г фенилгидразина в 10 мл абс. метанола получают 1,1 г (84,6%) XIV, т. пл. 171—172°. ИК спектр, см^{-1} : 1510, (тиофен. кольцо), 1585 (арен.) 1540 (сопряж. —C=C—). Найдено %: N 8,83; S 9,28. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}$. Вычислено %: N 8,44; S 9,65.

1-Фенил-4-метил-3-(α -3,4,5-трихлортиенил)пиразолин (XVI). 10-часовым кипячением смеси 1,5 г гидрохлорида VIII с 1,6 г фенилгидразина в 10 мл абс. метанола получают 0,9 г (60,4%) XVI с т. пл. 162—163° (изопропанол). Найдено %: C 48,75; S 9,41. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NS}$. Вычислено %: C 48,62; S 9,26.

1-(2-Циклогексаноил)-2-(3,4,5-трихлортиеноил)этан (XVII). Смесь 3 г гидрохлорида I и 3 г циклогексанола нагревают при 170° 1,5 ч. После добавления к охлажденному раствору эфира, смесь промывают слабой соляной кислотой, водой, эфирный слой сушат сульфатом магния и после удаления эфира вакуумом водоструйного насоса удаляют излишек циклогексанола, маслообразный остаток разбавляют этанолом, выпадает 2,2 г (70,9%) XVII с т. пл. 74—75° (этанол). Найдено %: C 45,52; H 4,20; Cl 31,80; S 10,00. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: C 45,90; H 3,80; Cl 31,30; S 9,40.

1-(2-Циклопентаноил)-2-(3,4,5-трихлортиеноил)этан (XVIII). Смесь 3 г I и 2,5 г циклопентанола нагревают 4 ч при 160—170°. После охлаждения кристаллы промывают слабой соляной кислотой, водой, затем обрабатывают горячим ацетоном. После удаления ацетона получают 2 г кристаллов дикетона с т. пл. 85—87° (этанол). Найдено %: C 44,32; H 3,00; Cl 32,82; S 9,47. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: C 44,20; H 3,30; Cl 32,71; S 9,83.

Не растворенные в ацетоне кристаллы (0,85 г) с т. пл. 140° (бензол) по анализу соответствуют бис- α, α' -2-(3,4,5-трихлортиеноилэтил)циклопентанону (XIX). Найдено %: C 40,46; H 2,58; Cl 37,57; S 11,36. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$. Вычислено %: C 40,21; H 2,40; Cl 37,56; S 11,28.

Триоксим бис- α, α' -2-(3,4,5-трихлортиеноилэтил)циклопентанола (XX). Кристаллы с т. пл. 78—80° (бензол+петр. эфир). Найдено %: C 37,71; H 3,10; N 6,95. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$. Вычислено %: C 37,25; H 2,77; N 6,86.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян, ЖОрХ, 14, 1978 (1978).
2. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. А. Акопян, ЖОрХ, 13, 2428 (1977).
3. F. F. Blicke, J. H. Burchkalter, J. Am. Chem. Soc., 64, 451 (1942).

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 265—267 (1984 г.)

УДК 547.841+547.333,2+541.69

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

XVI. К СТРУКТУРЕ 2-АЦЕТИЛ-5(8)-ГИДРОКСИ-1,4-БЕНЗОДИОКСАНА

А. С. АВАКЯН, С. О. ВАРТАНЯН и Э. А. МАРКАРЯН

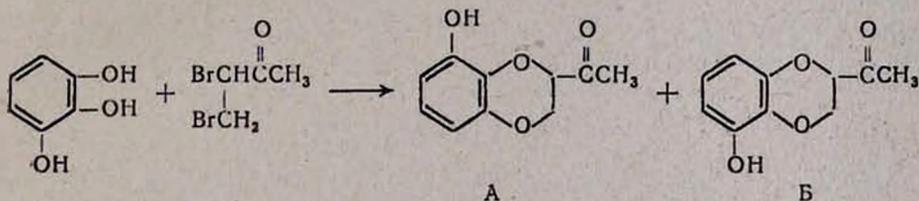
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 XII 1982

Ранее нами сообщалось [1] о синтезе группы N-арилалкиламещенных производных 5(8)-гидрокси-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламина. Однако положение гидроксильной группы не было определено, хотя было сделано предположение о том, что исходный гидрокси-2-ацетил-1,4-бензодиоксан, полученный конденсацией пирогаллола с 3,4-дибромбутанолом, представляет собой не смесь, а индивидуальное соединение.

В настоящем сообщении представлено более подробное исследование продуктов указанной конденсации.

Как и следовало ожидать, в результате этой реакции образуются два изомера. Нам удалось разделить их, используя различную растворимость соответствующих фенолятов калия в абс. ацетоне.



Один из изомеров—А—выделен нами из фильтрата, другой—Б—из осадка. Полученные индивидуальные соединения имели разные температуры плавления и мало отличались по R_f . Установить положение гидроксильной группы в обоих изомерах удалось с помощью данных УФ спектров. Из сравнения экстинкций поглощения (E) выделенных изомеров, характерных для ароматического ядра при λ_{max} 270 мμ (табл.), с описанными в литературе 2-бутиламинометил-5-(8)гидрокси-1,4-бензодиоксанами [2] установлено, что изомер А представляет собой 2-ацетил-8-гидрокси-1,4-бензодиоксан, а изомер Б—2-ацетил-5-гидрокси-1,4-бензодиоксан.

Изучение данных ИК спектров также подтвердило этот вывод. Частота валентных колебаний карбонильной группы в изомере А (1710 см^{-1}) оказалась ниже, чем в изомере Б (1720 см^{-1}) и в 2-ацетил-