

1. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).
2. Г. Ц. Гаспарян, Г. Г. Минасян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 36, 456 (1983).

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 522—525 (1984 г.)

УДК 547—471.1

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XXI. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА НИТРИЛОМ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

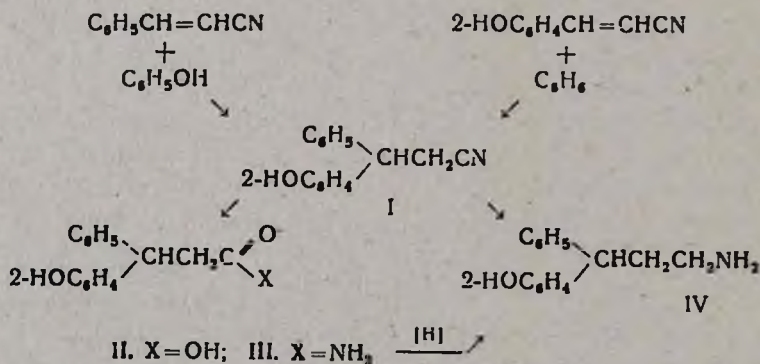
Э. Л. АСОЯН, Р. С. БАЛАЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 2 III 1983

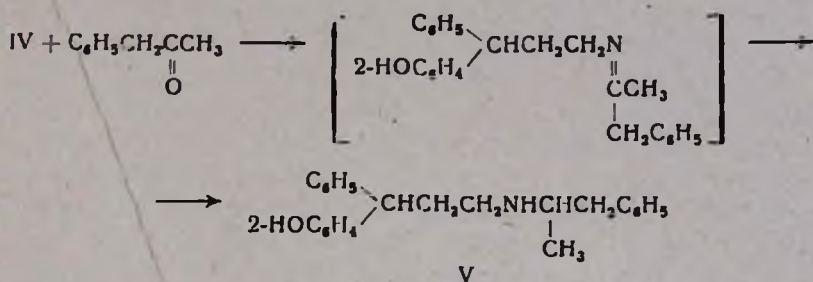
В продолжение исследований по алкилированию фенолов электрофильными олефинами [1—3] изучено взаимодействие нитрила коричной кислоты с фенолом в присутствии треххлористого алюминия.

Использование стехиометрических количеств катализатора [1—3] в данном случае неэффективно, однако применение 3-кратного избытка треххлористого алюминия, согласно [4], приводит с хорошим выходом к нитрилу I. Предполагалось, что, как и в предыдущих работах [3, 5], алкилирование произойдет в орто-положение к оксигруппе. Подтверждением явилась идентификация продукта омыления нитрила I сравнением с известным образцом—3-о-гидроксифенил-3-фенилпропионовой кислотой [3, 5].



Таким образом, орто-ориентирующее влияние гидроксильной группы при алкилировании электрофильными олефинами носит общий характер. Восстановлением нитрила I как алюмогидридом лития, так и над никелем Ренея получен 3-о-гидроксифенил-3-фенилпропиламин (IV). Последний получен также восстановлением амида III, синтезированного пропуская аммиака через бензольный раствор хлорангидрида кислоты II. Идентичность соединений, полученных этими способами, уста-

появлена ТСХ. Из амина IV через соответствующее основание Шиффа получен известный своей высокой активностью 3-о-гидроксифенил-3-фенил-N-(2-фенилизопропил)пропиламин (V), идентифицированный в виде гидрохлорида. Восстановление основания Шиффа проводилось алюмогидридом лития или боргидридом натрия. Идентичность аминов, полученных обоими путями, подтверждена сравнением с известным образцом [3, 6].



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ проводилась на пластинках «Silufol», проявитель—пары йода.

Нитрил 3-о-гидроксифенил-3-фенилпропионовой кислоты (I). А. К раствору 45 г (0,3 моля) AlCl_3 в 200 мл нитробензола добавляют 9,4 г (0,1 моля) фенола при 20° и перемешивают 20—25 мин, после чего прикапывают 12,9 г (0,1 моля) нитрила коричной кислоты при 20—25°. Смесь нагревают 12—13 ч при 70°, затем охлаждают льдом и разлагают 50 г толченого льда, перемешивают 30 мин, прибавляют 200 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты до растворения образовавшегося осадка. Водный слой экстрагируют 2—3 раза эфиром по 100 мл. Растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 196—200°/2—3 мм. Выход 9,7 г (41%). R_f 0,84 (бензол—ацетон, 7 : 4).

Б. К раствору 45 г (0,3 моля) AlCl_3 в 150 мл нитробензола при 20—25° прибавляют 14,5 г (0,1 моля) нитрила о-оксикоричной кислоты в 50 мл бензола. Смесь нагревают 10—12 ч при 70° и затем обрабатывают аналогично А. Выход 7,2 г (31%), т. кип. 196—200°/2—3 мм. Найдено %: С 80,80; Н 5,70; N 5,90. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено %: С 80,71; Н 5,82; N 6,27. ИКС, ν , см^{-1} : 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3000—3500 (ОН). R_f 0,83 (система А).

3-о-Гидроксифенил-3-фенилпропионовая кислота (II). Смесь 6 г (0,026 моля) нитрила I, 3,2 г (0,08 моля) NaOH в 18 мл воды кипятят при 100° 8—10 ч до получения гомогенного раствора. По охлаждении прибавляют 30—40 мл воды и экстрагируют эфиром. Осаждают кислоту II из водного раствора разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Выделившееся маслообразное вещество кристаллизуют из бензола. Выход 5,7 г (90%), т. пл. 95—96° (из бензола) [3, 5]. R_f 0,57 (бензол—ацетон, 1 : 1).

Амид 3-о-гидроксифенил-3-фенилпропионовой кислоты (III). Смесь 4,5 г (0,018 моля) кислоты II, 2 мл хлористого тионила и 100 мл бензола кипятят 6 ч, отгоняют растворитель и остаток хлористого тионила. Оставшийся хлорангидрид растворяют в 100 мл бензола и при охлаждении пропускают аммиак до насыщения. Полученный осадок отфильтровывают и на фильтре промывают водой. Выход 4 г (89%), т. пл. 119—120° (из бензола). Найдено %: С 74,50; Н 6,38; N 5,81. $C_{15}H_{15}NO_2$. Вычислено %: С 74,68; Н 6,22; N 5,80. ИКС, ν , cm^{-1} : 1650 (C=O амид.), 3000—3500 (ОН, NH ассоц.). R_f 0,4 (бензол—ацетон, 7:3).

3-о-Гидроксифенил-3-фенилпропиламин (IV). А. К раствору 5 г (0,021 моля) пиптрила I в 100 мл абс. эфира прибавляют раствор 2,3 г (0,06 моля) алюмогидрида лития в 100 мл абс. эфира. Смесь нагревают 9—10 ч, затем при охлаждении разлагают 10 мл воды. Осадок на фильтре промывают эфиром, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход маслообразного продукта 3 г (60%), т. кип. 218—220°/2 мм. R_f 0,77 (бензол—ацетон, 7:4). Т. пл. гидрохлорида 260—262° (из ацетона).

Б. Смесь из 7 г (0,031) пиптрила I, 4 г никеля Ренея, 150 мл метилового спирта, насыщенного аммиаком, нагревают при 100° под давлением водорода в 120 ат в автоклаве 12—13 ч. После фильтрования катализатора и отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 3 г (42%), т. кип. 217—220°/2 мм. R_f 0,77. Т. пл. гидрохлорида 260—262° (из ацетона).

В. Смесь из 3 г (0,012 моля) амида III в 100 мл абс. эфира, 1,4 г (0,036 моля) алюмогидрида лития в 100 мл абсолютного эфира нагревают 10—12 ч. Обработка аналогична А. Выход 1,6 г (76%), т. кип. 218—220°/2 мм. Найдено %: С 79,18; Н 7,80; N 6,5. $C_{15}H_{17}NO$. Вычислено %: С 79,29; Н 7,56; N 6,12. ИКС, ν , cm^{-1} : 3150—3450 (NH, ОН ассоц.). R_f 0,77. Т. пл. гидрохлорида 260—262° (из ацетона).

Гидрохлорид 3-о-гидроксифенил-3-фенил-N-(2-фенилизопропил)пропиламина (V). Раствор 1,6 г (0,007 моля) IV, 0,9 г (0,007 моля) фенилацетона в 100 мл бензола кипятят с водоотделителем 6—7 ч, отгоняют растворитель и оставшееся основание Шиффа восстанавливают.

А. Смесь 1 г (0,003 моля) основания Шиффа в 50 мл абс. эфира и 0,5 г (0,01 моля) алюмогидрида лития в 100 мл абс. эфира нагревают 10—12 ч, разлагают 10 мл воды. Осадок на фильтре промывают эфиром, отгоняют растворитель, а оставшееся маслообразное основание переводят в гидрохлорид. Выход 0,6 г (60%), т. пл. 250—252° [3, 6].

Б. К раствору 1 г (0,003 моля) основания Шиффа в 100 мл метилового спирта присыпают при охлаждении 0,5 г (0,01 моля) боргидрида натрия при 4—5°, затем смесь перемешивают при комнатной температуре 8—9 ч. Отгоняют растворитель, к остатку добавляют 10—15 мл воды, экстрагируют эфиром. Оставшееся после отгонки растворителя маслообразное основание переводят в гидрохлорид. Выход 0,55 г (55%), т. пл. 250—252°.

1. А. Л. Миджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатилян, Арм. хим. ж., 24, 791 (1971).
2. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатилян, Арм. хим. ж., 29, 37 (1976).
3. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Арм. хим. ж., 32, 673 (1979).
4. А. Д. Гребенюк, В. М. Виноградова, ЖОрХ, 9, 85 (1973).
5. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Авт. свид. СССР № 572045 (1977), Бюлл. изобр. № 4 (1979); Англ. пат. 1532191 (1979); Франц. пат. 2377994 (1979).
6. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Авт. свид. СССР № 696009 (1979), Бюлл. изобр. № 41 (1979); Англ. пат. 1541197 (1979); Франц. пат. 2381021 (1981).

Армянский химический журнал, т. 57, № 8, стр. 525—527 (1984 г.)

УДК 531.10+661.494

ВЛИЯНИЕ ВСПУЧЕННОГО ПЕРЛИТА НА РАСПАД ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Э. В. ПОКРИКЯН, И. С. ЦАТУРЯН, С. М. АИРАПЕТЯН, Л. А. АКОПЯН
и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 III 1984

Полимеризационное наполнение полимеров—удобный метод получения наполненных композитов с равномерным распределением наполнителя в полимере. Ранее нами было сообщено о полимеризационном наполнении поливинилацетата (ПВА) вспученным перлитом в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта (ПВС) [1, 2]. Для контролируемого проведения полимеризационного наполнения необходимо выяснение закономерностей процесса, в частности, влияния наполнителя на скорость отдельных актов полимеризации и на молекулярную массу наполненного полимера.

Настоящая статья посвящена изучению влияния аппретированного вспученного перлитового песка на распад инициатора полимеризации—персульфата калия (ПК). Показано, что аппретированный триметилхлорсиланом перлитовый песок существенно не влияет на скорость распада ПК, причем гранулометрический состав перлитового песка в интервале размеров частиц $50 \div 125$ мкм не играет роли (рис., кр. 2,3) (размельчение в указанных пределах из-за вспученности перлита не приводит к резкому увеличению удельной поверхности) и поэтому дальнейшие исследования проводились с одной фракцией наполнителя размером 50 мкм.

Как отмечалось выше, полимеризационное наполнение ПВА проводилось с использованием в качестве эмульгатора ПВС. В литературе имеются противоречивые данные по влиянию ПВС на распад ПК. В сообщениях [3, 4] показано, что ПВС ускоряет распад ПК, причем концентрация ПВС входит в общее уравнение в степени 0,5. Позже авторы