

Метилловый эфир γ,γ,γ -трихлормасляной кислоты. В аналогичных условиях к смеси 6,2 г едкого кали и 50 мл жидкого аммиака прибавили 30 г (0,25 моля) хлороформа и 17,2 г (0,25 моля) метакрилата. Через 1 ч выделили 16,4 г (40%) метилового эфира γ,γ,γ -трихлормасляной кислоты с т. кип. 135—138°/38 мм и n_D^{20} 1,4648 [10].

2-Метил-3,3,3-трихлор-2-пропанол. Смесь из 60 мл жидкого аммиака, 5,6 г (0,1 моля) едкого кали, 30 г (0,25 моля) хлороформа и 26 г (0,25 моля) стирола выдержали при—45° 2 ч, затем добавили 15 г (0,25 моля) ацетона и получили 37 г (83%) 2-метил-3,3,3-трихлор-2-пропанола с т. пл. 88—89° [1].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. V. H. Günter, V. Paul, Chem. Ber., 96, 420 (1963).
2. M. Makosza, M. Fedorinski, Roczn. Chem., 46, 533 (1972).
3. В. Вебер, Г. Гокель, Межфазный катализ в органической химии, Изд. «Мир», М., 1980.
4. Г. С. Матосян, Канд. дисс., Ереван, 1983.
5. H. G. Vlehe, E. Franchimont, P. Valage, Chem. Ber., 96, 426 (1963).
6. Г. С. Матосян, М. А. Джрагацпаян, А. А. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 36, 327 (1983).
7. M. Makosza, A. Kacprowicz, M. Fedorinski, Tetrah. Lett., 25, 2119 (1975).
8. A. G. Cook, E. K. Fields, J. Org. Chem., 72, 3986 (1962).
9. E. K. Fields, J. M. Sandri, Chem. Ind., 75, 1216 (1956).
10. H. A. Bruson, W. Niederhauser, J. Am. Chem. Soc., 67, 604 (1943).
11. O. R. Price, E. E. Frisch, D. D. Smith, J. Org. Chem., 725, 472 (1960).
12. J. Takai, M. Jasio, R. Kozo, J. Synt. Org. Chem. Jap., 43, 240 (1976); РЖХимия, 1977, 5Ж154.

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 596—599 (1984 г.)

УДК 547.333+547.572+547.435

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СLXXXI. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ β -(N,N-ДИАЛКИЛАМИНО) СПИРТОВ С РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

В. С. ВОСКАНЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

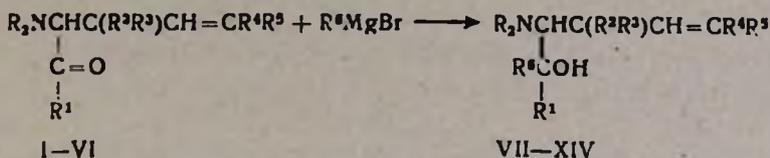
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1983

Как известно, один из методов синтеза, особенно стереоселективного, β -(N,N-диалкиламино)спиртов основан на реакции реактива Гриньяра с хиральными α -диалкиламинокарбонильными соединениями [1]. Как сами β -(N,N-диалкиламино)спирты, так и соединения, полученные на их основе, находят большое применение в фармакологии [1—3].

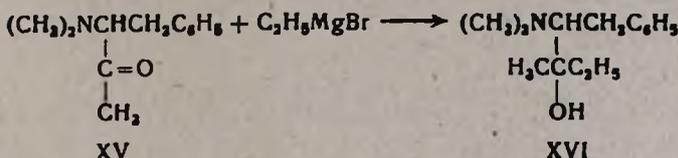
Настоящее сообщение посвящено синтезу непредельных β -(N,N-диалкиламино)спиртов взаимодействием реактивов Гриньяра с ранее полученными нами непредельными α -диалкиламинокетонами I—VII

[4, 5]. В качестве реагентов Гриньяра использованы этил-, нонил- и фенилмагнибромиды. Выходы 60—80%.



I, VII. $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=R^4=R^5=H$, $R^6=C_2H_5$; VIII. $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=R^4=R^5=H$, $R^6=C_6H_5$; II, IX. $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=R^4=R^5=H$, $R^6=C_2H_5$; III, X. $R^1=R^2=R^3=CH_3$, $R^4=R^5=H$, $R^6=C_2H_5$; IV, XI. $R^1=R^4=R^5=CH_3$, $R^2=R^3=H$, $R^6=C_2H_5$; XII. $R^1=R^2=R^3=CH_3$, $R^4=R^5=H$, $R^6=C_6H_5$; V, XIII. $R^1=R^6=C_6H_5$, $R^2=R^3=R^4=R^5=H$; VI, XIV. $R^1=R^6=C_6H_5$, $R^2=R^4=R^5=H$, $R^3=CH_3$.
I—III, V—X, XII—XIV. $R_3=CH_3$; IV, XI. $R_3=(CH_3)_3$.

В аналогичных условиях из аминокетона XV и этилмагнибромиды получен аминоспирт XVI с выходом 65%.



Следует отметить, что во всех случаях независимо от продолжительности нагревания небольшое количество аминокетона возвращается обратно (7—12%) (ГЖХ).

Строение продуктов реакции доказано данными ИК и ПМР спектров, а индивидуальность—ГЖХ анализом.

В ИК спектрах полученных соединений имеются полосы поглощения двойной связи и спиртовой гидроксильной группы и отсутствуют полосы поглощения карбонильной группы, характерные для исходных аминокетонов (табл.).

В ПМР спектрах аминоспиртов из-за наличия двух асимметрических атомов углерода протоны некоторых групп проявляются в виде двух наборов сигналов.

Таким образом, взаимодействие аминокетонов I—VI и XV с реактивами Гриньяра можно предложить в качестве удобного метода для синтеза ненасыщенных β-(N,N-диалкиламино)спиртов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР — на приборе "Perkin—Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применялся ТМС. ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХМ—8МД, колонка—силиконовый эластомер Е—301 5% на хроматоне N-AW-HMDS (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 180—230°, l 2,0 м, d 3 мм.

Общая методика синтеза. К 0,1 моля этил-, нонил- или фенилмагнибромиды в 50 мл абс. эфира прикапывали 0,05 моля аминокетона.

После окончания экзотермической реакции реакцию смесь нагревали 4—5 ч в случае этил- и нонилмагнийбромидов и 9—10 ч — в случае фенилмагнийбромидов, затем подкисляли 4N раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром и солянокислый слой подщелачивали. Отделяли эфирный слой, высушивали сульфатом магния и перегоняли. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Результаты взаимодействия аминокетонов I—VI и XV с этил- (а), нонил- (б), фенилмагнийбромидом (в)

Исходные соединения	Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹
					С	Н	N	С	Н	N	
I+a	VII	65	90/15	1,4550	71,00	11,28	7,98	70,18	12,28	8,19	915, 960, 1640, 3085, 3260—3450
I+b	VIII	70	160/3	1,4540	76,08	12,88	4,94	75,84	13,01	5,20	915, 940, 1640, 3080, 3250—3500
II+a	IX	60	90—91,6	1,4590	71,72	12,18	7,28	71,35	12,43	7,57	920, 945, 1640, 3090, 3250—3500
III+a	X	80	101—102,7	1,4740	72,81	12,76	6,79	72,35	12,56	7,04	915, 960, 1630, 3240—3490, 3090
IV+a	XI	74	142—143,5	1,4810	75,90	12,54	5,48	75,31	12,13	5,86	1680, 3250—3460
III+b	XII	65	138—140/3	1,5310	77,83	10,12	5,82	77,73	10,12	5,67	910, 950, 1600, 1640, 3085, 3250—3500
V+b	XV	65	168—170,1	—*	81,48	8,34	5,18	81,14	8,18	4,98	920, 945, 1590, 1630, 3090, 3250—3500
VI+b	XIV	70	185—186,2	—*	81,00	8,56	4,41	81,36	8,47	4,75	920, 960, 1590, 1640, 3085, 3235—3490
XV+a	XVI	65	152—153,6	1,5040	75,84	10,62	6,49	76,02	10,41	6,33	720, 920, 940, 1600, 3250—3500

* Вещества вязкие.

Ниже приводятся ПМР спектры соединений VII, XI, XIII и XIV (δ , м. д.): VII, 0,7—1,0 м (6H, CH₂C), 1,1—1,7 м (2H, CH₂CH₂), 2,2—2,6 м (2H, CH₂), 2,42 с (6H, NCH₃), 3,75 с (1H, OH), 5,12 м (2H, CH₂=), 5,6—6,3 м (1H, CH=).

XI, 0,7—1,0 м (6H, CH₃C), 1,1—1,8 м [14H, (CH₂)₂, CH₂CH₂, CH₂C=], 1,9—3,1 м (7H, NCH₂, CH₂CH, NCH), 3,95 ш (1H, OH), 5,17 м (1H, CH=).

XIII. 2,26 с (6H, NCH₃), 2,1—2,4 м (2H, CH₂), 3,42 д. д (1H, NCH, J₁=5,0, J₂=8,5 Гц), 4,89 ш (1H, OH), 4,8—5,2 м (2H, CH₂=), 5,4—6,1 м (1H, CH=), 7,1—7,6 м (10H, аром. протоны).

XIV. 0,87 д и 1,03 д (3H, CHCH₃), 2,25 с и 2,29 с (6H, NCH₃), 2,75 к (1H, CHCH₃, J=6,7 Гц), 3,32 д и 3,44 д (1H, NCH, J₁=7,3, J₂=6,0 Гц), 4,35 ш (1H, OH), 4,5—5,3 м (2H, CH₂=), 5,6—6,4 м (1H, CH=), 7,0—7,8 м (10H, аромат. протоны),

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Tramontini, *Synthesis*, 8, 605 (1982).
2. J. Caroufalla, G. B. Foscolos, G. Tsatsas, *Ann. pharm.* 39, 519 (1971).
3. А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, М. Г. Григорян, *ДАН Арм. ССР*, 18, 75 (1954).
4. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, *ДАН Арм. ССР*, 52, 4 (1976).
5. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, *Арм. хим. ж.*, 30, 233 (1977).

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 599—600 (1984 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 678.029.5.675

МОДИФИКАЦИЯ ЖЕЛАТИНА ПУТЕМ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Р. Г. ГРИГОРЯН

Специальное проектно-конструкторское бюро Министерства легкой промышленности Армянской ССР, Ереван

Учитывая сложное спиралеобразное строение структуры коллагена, можно предположить, что в условиях экстракции неполностью удастся удалить гомополимер от привитого сополимера коллагена, поэтому нами проведена модификация путем привитой полимеризации коллагена и желатина со стиролом в одинаковых условиях, т. к. оба имеют одинаковые активные группы, которые могут участвовать в реакции привитой полимеризации.

Для доказательства образования химической связи (прививки) полистирола с желатином и коллагеном полученные привитые сополимеры желатина и коллагена с полистиролом и механические смеси этих полимеров экстрагировали дихлорэтаном в течение 8 ч. Из механической смеси отделялся весь полистирол, а при прививке—только 2—3%.

После экстракции выделенную нерастворимую часть промывали водой до нейтральности, сушили и снимали ИК спектры. В спектре об-