

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙCLXXXIV. КОМПЛЕКСЫ БРОМА И ЙОДА С МОНОАММОНИЕВЫМИ
СОЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ 2,3-НЕПРЕДЕЛЬНУЮ ГРУППУН. Г. ХАЧАТРЯН, А. Х. ГЮЛНАЗАРЯН, Т. А. СААКЯН,
Ф. С. КИНОЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 XII 1983

Показано, что моноаммониевые соли, содержащие кратную связь в 2,3-положении боковой цепи, при взаимодействии с бромом и йодом образуют устойчивые молекулярные комплексы.

Табл. 1, библиографических ссылок 5.

1,4-бис-Третичные и бис-четвертичные аммониевые соли, содержащие 2,3-непределельную общую группу, при взаимодействии с бромом и йодом образуют устойчивые молекулярные комплексы [1—3]. Устойчивость комплексов объяснялась координацией первоначально образовавшегося аниона Hal_3^- с кратной связью общего радикала [3].

В данной работе показано, что аммониевые соли, содержащие 4-бром-2-, 4-бром-3-метил-2-, 4-бром-3-хлор-2-бутенильные, 3-фенил-2-пропенильную, а также 3-хлор-2-бутенильную группу при взаимодействии с бромом образуют устойчивые молекулярные комплексы состава соль—галоген 1 : 1. Комплексы аналогичного состава образуются и при взаимодействии аммониевых солей с 2-бутинильной и 3-фенилпропинильной группой с 5% раствором йода. Надо отметить, что эти комплексы, по сравнению с комплексами брома, менее устойчивы и при обработке легко теряют молекулярный йод, регенерируя исходную аммониевую соль. Данные о полученных комплексах приведены в таблице.

Комплексы моноаммониевых солей с галогенами по своим свойствам близки к комплексам 1,4-бис-аммониевых солей. Они не растворимы в большинстве органических растворителей и в воде, растворимы в диметилсульфоксиде, ацетоне и ацетонитриле. В растворах комплексы неустойчивы, быстро (3—5 мин) разлагаются с выпадением в осадок исходных аммониевых солей.

Исследование комплексов брома с аммониевыми солями, содержащими 4-бром-3-метил-2-бутенильную и 3-фенил-2-пропенильную группы, с помощью спектроскопии КР показало наличие в них анионов Br_3^- (поглощения в области 165 и 190 см^{-1}) [4]. По-видимому, и в этом случае образуются комплексы типа «полигалогенидов аммония», в которых, как и в случае 1,4-бис-аммониевых солей [3], анион Hal_3^- дополнительно координирован с кратной связью непределельного радикала, о чем свидетельствует исчезновение или понижение интенсивностей полос поглощений кратных связей ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$) в ИК спектрах комплексов.

Комплексы галогенов с моноаммониевыми солями

Таблица

Исходное соединение			Галоген комплексообразования	Комплекс					
Структурная формула	УФ спектр, н.м	ИК спектр, ν , см^{-1} (КР спектр, см^{-1})		выход, %	т. пл., $^{\circ}\text{C}$	N, %		УФ спектр, н.м	ИК спектр, ν , см^{-1} (КР спектр, см^{-1})
						найде- но	вычис- лено		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}^-$	200	945, 1660, 3020	Br_2	70	123	3,41	3,23	213, 262, 253, 275	930, 3030 C=C не обнаружено
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}^-$	202	945, 1660, 3020	Br_2	92	51—52	2,73	2,95	213, 262, 273	935, 3025 C=C не обнаружено
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}^-$	203	805, 1670, 3020	Br_2	97	72—73	3,50	3,15	215, 263, 273	810, 1660 (следы) 3020
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}^-$	203	805, 1670 (1670)	Br_2	76	79—80	3,10	2,86	215, 263, 273	805, 1670 (следы) (165, 190, 1660 следы)
 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}^-$	200	830, 1665	Br_2	95	стекло- видное	2,49	2,86	213, 263, 273	820, 1635 (следы)
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{Br}^-$	203	970, 1650, 3030	Br_2	96	стекло- видное	3,40	3,00	215, 260, 270	985, 3030 C=C не обнаружено
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5^-$	255, 295	705, 745, 770, 940, 1580, 1650, 3015, 3065, 3090	Br_2	96	140—141	3,16	3,37	270	705, 775, 930, 1580 3035 C=C не обнаружено

1	2	3	4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ Br^-	205, 258	710, 770, 950, 1590, 1665 (1665)	Br
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$ Br^-	205	950, 1660, 3015	Br
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ Γ^-	248	2250	I
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ Br^-	245	2250	I
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ Br^-	245	705, 770, 1570, 1590, 2240	

Продолжение таблицы

	5	6	7	8	9	10
	80	91—92	3,36	3,06	265	710, 770, 1590, 950, 1650 (следы); (165, 190, 1650 следы)
	90	63—64	3,73	3,63	268	950, 3015, 1660 (следы)
	52	111—112	2,82	2,84	235, 295, 360	2250 (следы)
	40	105—106	3,38	3,14	295, 362	C≡C не обнаружено
	50	38—39	2,89	2,76	244, 292, 360	(следы)

сов. Неполное исчезновение поглощений, характерных для кратных связей в ИК спектрах некоторых комплексов, и неустойчивость комплексов с йодом говорят о том, что эта координация в моноаммониевых солях выражена слабее, чем в 1,4-бис-аммониевых солях, что, по-видимому, связано с меньшей электрофильностью кратных связей. В УФ спектрах комплексов появляются максимумы в области 215—275 (комплексы с бромом), 290 и 360 нм (комплексы с йодом), характерные для комплексов с переносом заряда [5].

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20 в вазелиновом масле или в виде брикетов с KBr, УФ спектры—на приборе «Спекорд UV-VIS», Растворитель для исходных аммониевых солей—вода, для комплексов—ацетонитрил. КР спектры получены от линии 5415 Å Ag + лазера.

Общее описание получения комплексов. К водному раствору 0,01 моля моноаммониевой соли в 25 мл воды прикапывалось эквивалентное количество брома или 5% спиртового раствора йода. Через 4 ч осевший комплекс фильтровался, промывался водой и сушился. Данные приведены в таблице.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXXIV. ԲՐՈՄԻ ԵՎ ՅՈՒԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ 2,3-ՉԱԳԵՑԱՅ ԿՈՒՄՐ ԳԱՐՈՆԱԿՈՂ ՄՈՆՈԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԵՏ

Ն. Ղ. ԿԱԶԱՏՐԻԱՆ, Ա. Կ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐԻԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿԻԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2,3-դիրքում չհագեցած կապ պարունակող մոնոամոնիումային աղերը բրոմի և յոդի հետ փոխազդելիս առաջացնում են կայուն մոլեկուլային կոմպլեքսներ: Կոմպլեքսների կայունությունը բացատրվում է ամոնիումային ազոտի մոտ առաջացած Hg_3^- անիոնի լրացուցիչ կոորդինացումով չհագեցած կապի հետ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXXIV. COMPLEXES OF MONOAMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3-UNSATURATED GROUPS WITH BROMINE AND IODINE

N. G. KHACHATRIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN, T. A. SAAKIAN, F. S. KINOYAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that monoammonium salts containing unsaturated bonds at 2,3-positions form stable molecular complexes on interaction with bromine and iodine. The stability of these complexes is explained by the additional coordination of Hg_3^- ion formed at the ammonium nitrogen with the unsaturated bond.

1. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
2. А. Х. Гюльназарян, Ф. С. Киноян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 35, 117 (1982).
3. А. Х. Гюльназарян, Н. Г. Хачатрян, Т. А. Спакян, Ф. С. Киноян, И. А. Гарбузова, В. Т. Александян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 37, 297 (1984).
4. W. B. Person, G. R. Anderson, J. N. Fordetwalt, J. Chem. Phys., 35, 908 (1961); G. C. Hayward, P. J. Handra, Spectrochem. Acta, 23A, 2309 (1957).
5. О. В. Свердлова, Электронные спектры в органической химии, Изд. «Химия», Л., 1973, стр. 188.

Армянский химический журнал, т. 38, № 1, стр. 57—61 (1985 г.)

УДК 547.972

ФЛАВОНОИДЫ ДУБРОВНИКА БЕЛОВОЙЛОЧНОГО (TEUCRIUM POLIUM L., LAMIACEAE)

Г. Б. ОГАНЕСЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1983

Из подземной части дубровника беловойлочного выделены два флавонона, строение которых изучено с помощью физико-химических методов и химических превращений. Библ. ссылок 24.

Дубровник беловойлочный с давних времен использовался в народной медицине Армении при расстройствах желудочно-кишечного тракта, язвенной болезни, катарах дизентерийного типа, желтухе, водянке, бесплодии и ряде других заболеваний [1—4]. В современной научной литературе упоминается об антигрибковых [5], антидиабетических [6], гипотензивных [7] свойствах и возбуждающем действии дубровника беловойлочного и галеновых препаратов из него на нервно-мышечные аппараты кишечника и матки, в последнем случае приближающемуся по своему эффекту к действию спорыньи [8].

Некоторые авторы полагают, что спазмолитическое и гипотензивное действие препаратов дубровника связано с наличием флавоноидов [7, 9]. В этом плане интересно было выделение и изучение флавоноидов дубровника беловойлочного, произрастающего в Армении.

Из эфирной фракции метанольного экстракта растения нами выделены два вещества (I и II), которые на основании качественных реакций, ИК и УФ спектров были отнесены к флавонам [10, 11]. При ацетилировании вещество I образует триацетат (III).

Анализ УФ спектров I с диагностическими добавками указал на наличие двух вицинальных гидроксильных групп в кольце В при 3' и 4' углеродных атомах и гидроксильной группы в кольце А при 5 углеродном атоме [12, 13].

Сплавление вещества I со щелочью [14] привело к образованию 3,4-диоксибензойной кислоты (IV), идентифицированной по т. пл. и ка-