

СИНТЕЗ N-(β-ХЛОРЕТИЛ)АЛЬДИМИНОВ И КЕТИМИНОВ

М. Г. АВЕТЯН, А. В. КАЗАРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

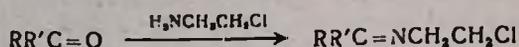
Поступило 14 II 1985

Конденсацией β-хлорэтиламина с алифатическими, алициклическими, ароматическими и гетероциклическими альдегидами и кетонами получены соответствующие азометины.

Табл. 2, библиографические ссылки 5.

Известно, что третичные β-галогенамины обладают ярко выраженными фармакологическими свойствами [1, 2].

С целью получения нового ряда азометинов (шиффовых оснований) с β-хлорэтильной группировкой осуществлена конденсация соответствующих альдегидов и кетонов с β-хлорэтиламином.



В случае алифатических и алициклических альдегидов и кетонов конденсация проводилась при комнатной температуре в эфирном растворе, в присутствии безводного поташа или едкого кали для связывания выделяющейся воды [3]. Для ароматических и гетероциклических альдегидов полнота реакции обеспечивается азеотропной отгонкой образующейся воды с бензолом [4]. Выходы, данные элементного анализа и физико-химические свойства полученных β-хлорэтил-альд- и -кетиминов приведены в табл. 1 и 2.

Экспериментальная часть

Чистота продуктов определена методами ГЖХ и ТСХ. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. ГЖХ проводилась на приборе ЛХМ-8МД, длина колонки 1,5 м, ширина 0,4 см, неподвижная фаза—инертон AW-HMDS, пропитанный 10% «Carbowax 20 М», газ-носитель—гелий (скорость 20 мл/0,5 мин), температура колонки 100—150°.

ТСХ проводилась на окиси алюминия, подвижная фаза—спирт—бензол (20 : 80).

Алифатические и алициклические β-хлорэтил-альд- и -кетимины. К эфирному раствору 0,1 моля соответствующего карбонильного соединения в присутствии безводного поташа по каплям прибавляют эфирный раствор 0,1 моля β-хлорэтиламина. Смесь оставляют при комнатной температуре в течение 18 ч, осадок отфильтровывают, эфир отгоняют и продукт перегоняют под вакуумом (табл. 1). В ИК спектрах альдиминов имеется четкая полоса C=N связи при 1670 см⁻¹.

Ароматические и гетероциклические β-хлорэтил-альдимины. К бензольному раствору 0,05 моля β-хлорэтиламина приливают бензольный

раствор 0,05 моля соответствующего альдегида. Смесь кипятят на водяной бане до полного выделения в водоотделителе рассчитанного количества воды. Реакционную смесь сушат над сульфатом магния, растворитель отгоняют, а остаток перекристаллизовывают из спирта (табл. 2). В ИК спектрах ароматических β -хлорэтил-альдиминов имеется четкая полоса $C=N$ связи при 1625 см^{-1} .

Таблица 1

Азометины β -хлорэтиламина

R	R'	Выход, %	Т. кип., °С. мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	Cl	N	Cl
H	CH ₃	56	400/36	1,3550	0,7846	6,92	17,97	7,16	18,12
H	C ₂ H ₅	70	80,11	1,4460	0,9391	10,71	26,13	10,47	26,56
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	73	78 12	1,4400	0,9397	10,67	26,26	10,47	26,56
H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	66	44/5	1,4450	0,9610	9,23	24,27	9,49	24,07
CH ₃	CH ₃	60	46/3	1,4568	1,0080	11,47	29,41	11,71	29,64
CH ₃	C ₂ H ₅	58	77/28	1,4630	0,9992	10,22	26,21	10,47	26,56
CH ₃	C ₄ H ₉	59	86/20	1,4763	1,0510	8,34	21,26	8,66	21,93
CH ₃	C ₆ H ₁₃	53	82,3	1,4397	0,8160	5,81	15,01	6,04	15,29
C ₂ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	58	73/3	1,4322	0,8070	5,78	15,09	6,04	15,29
(CH ₃) ₄		57	69,2	1,4870	1,0702	0,45	24,09	9,61	24,36
(CH ₃) ₅		60	72/3	1,4960	1,0831	8,62	22,08	8,77	22,20

Таблица 2

Шиффовые основания β -хлорэтиламина

R	Выход, %	Т. пл., °С	R_f	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	Cl	N	Cl
C ₆ H ₅	80	*	—	8,20	20,86	8,35	21,15
<i>n</i> -ОНС ₆ H ₄	82	48—48,5	0,42	7,31	19,10	7,62	19,31
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	61	31,5	0,40	5,41	14,20	5,64	14,41
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	72	54,5	0,43	6,76	34,82	6,93	35,08
<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	81	88,5—89	0,58	13,02	16,54	13,17	16,72
<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	75	41,5	0,41	12,99	16,56	13,17	16,72
<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	61	55—56	0,44	13,12	16,63	13,30	16,86
<i>o</i> -ОН- <i>n</i> -ОСН ₂ C ₆ H ₃	61	108—109	0,60	6,12	16,38	6,55	16,62
β -C ₁₀ H ₇	73	28	0,40	6,25	16,20	6,43	16,32
β -ОНС ₁₀ H ₆	82	119—120	0,62	5,88	14,93	6,10	15,20
Br- 	70	69—70	0,59	5,65	14,71	5,92	14,99
I- 	68	122—123	0,63	4,71	12,29	4,97	12,52

* Т. кип. $116^{\circ}/5 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5620, d_4^{20} 0,7940.

N- (β-ՔԼՈՐԷԹԻԼ) ԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏԻՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶԸ

Մ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ, Ա. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ Լ Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Կոնդենսացնելով N- (β-քլորէթիլ) ամինն ալիֆատիկ, ալիցիկլիկ արոմատիկ և հետերոցիկլիկ ալդեհիդներն ու կետոններն հետ ստացված են համապատասխան ալդիմիններ և կետիմիններ:

SYNTHESIS OF N-(β-CHLOROETHYL)ALDIMINES AND KETIMINES

M. H. AVETIAN, A. V. GHAZARIAN and S. G. MATSOYAN

Corresponding aldimines and ketimines have been obtained by condensing N-(β-chloroethyl)amines with aliphatic, alicyclic aromatic, and heterocyclic aldehydes and ketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Bohme, M. Hillp, Chem. Ber., 103, 104 (1970).
2. Н. С. Козлов, В. Д. Пак, Э. А. Абрамова, А. Д. Николаев, Р. К. Исаева, Е. А. Британ, Н. Д. Зуева, Л. Ю. Пинегина, Л. Г. Кудимова, М. В. Кошелева, Тр. Перм. с.-х. ин-та, 68, 3 (1970).
4. R. Tlolais, Bull. soc. chim. France, 1947. 708.
5. W. E. Naslarddian, M. Zatif, Chem. and Ind., 1959, 51.

Армянский химический журнал, т. 38, № 10, стр. 660—665 (1985 г.)

УДК 678.031 : 66.095,262.3 : /678.763.2+547.831 : 9/

ФАЗОВЫЕ ОБРАЩЕНИЯ В ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦАХ В ПРОЦЕССЕ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА С МЕТАКРИЛАТАМИ

А. В. ГЕВОРКЯН, В. И. ЕЛИСЕЕВА, Л. Н. НАЗАРЯН и Н. В. ТИТОВА

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
Институт физической химии АН СССР, Москва

Поступило 14 V 1982

Изучены механизм формирования и фазовая структура латексных частиц, а также свойства латексов, синтезированных полунепрерывным методом затравочной полимеризации хлоропрена ХП с метакрилатами. Показано фазовое обращение в частицах микрокомпозиционных полимеров. Проведены опыты по получению покрытий на коже с использованием синтезированных различными методами латексов и показано различие в их свойствах.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 7.

С развитием и углублением представлений о механизме эмульсионной полимеризации расширяются возможности регулирования морфологии латексных частиц и, соответственно, пленкообразующей способности микрокомпозиционных полимеров и их физико-механических свойств [1—3]. Как было показано в [2, 3], при полунепрерывном ме-