

propargyl halides the reaction is accompanied by a prototropic isomerization. On interaction of diphenyl phosphinic acid with 1-bromo-2-butene under mild conditions diphenyl-1,2-butadienylphosphine oxide has been obtained in high yields.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 334 (1981).
2. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 35, 690 (1982).
3. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, А. М. Торгомян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 889 (1981).
4. Р. А. Хачатрян, С. А. Овсепян, Р. К. Лулукиян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 38, 742 (1983).
5. М. И. Кабачник, И. Г. Малахова, Е. Н. Цветков, Авт. свид. СССР № 808503, Бюлл. изобр. № 8 (1981).
6. М. Ж. Овакимян, Ж. А. Аклян, М. Г. Инджикян, Авт. свид. СССР № 551337, Бюлл. изобр. № 11 (1975).
7. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Авт. свид. СССР № 988822, Бюлл. изобр. № 2 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 382—386 (1985 г.)

УДК 542.947+547.12+547.333+547.388

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXXVIII. СИНТЕЗ ИМИНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АЛЛИЛЕНАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

А. М. ГАЛОЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН, А. А. ЧЕРКЕЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

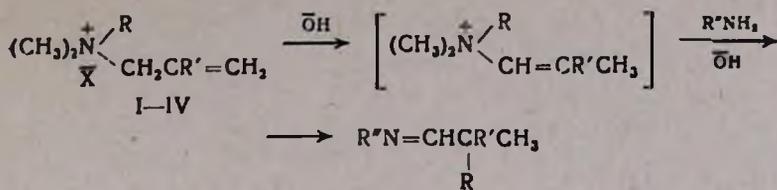
Поступило 26 VI 1984

Установлено, что галоидные соли диметил-диаллил-, -диметаллил-, -фурфурилметаллил- и -2-циклогексенилметаллиламмония под действием первичного амина в присутствии едкой щелочи образуют имины с хорошими выходами. Показано, что в отсутствие едкой щелочи указанная реакция не протекает.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Ранее было показано, что диалкилаллиламмониевые соли, содержащие в качестве потенциальной α -непредельной β -галоидэтильную [1] или пропаргильного типа группу, в водно-щелочной среде под действием первичных аминов в результате перегруппировки-расщепления образуют имины с высокими выходами.

В продолжение этих исследований нами изучено поведение по отношению к первичным аминам аммониевых солей, содержащих в качестве потенциальной α -непредельной группы аллильную или металллильную группу.



Ia-в, IIг, IIIг*, IVа, г, д

I. R=CH₂CH=CH₂, R'=H; II. R=CH₂C(CH₃)=CH₂, R'=CH₃;

III, R=CH₂-, R'=CH₃; IV. R=, R'=CH₃;

I. X=Br; II-IV. X=Cl

R*=CH₂=CHCH₂ (а), C₆H₁₁ (б), C₆H₅CH₂ (в), *трет*-C₄H₉ (г), C₆H₅ (д).

Исследования показали, что в случае этих солей, в отличие от солей с пропаргильной группой, изомеризация β-кратной связи в α-положение протекает при более высокой температуре (100—105°). Выходы полученных иминов высокие, за исключением соли III. Данные приведены в табл. 1. В случае соли III низкий выход объясняется легкой осмольемостью как промежуточной соли, так и полученного ими́на в условиях реакции.

Таблица 1
Результаты взаимодействия солей I—IV с первичными аминами в водно-щелочной среде

Исходная соль (т. пл., °С)	RNH ₂	Продукты реакции		
		ими́н		(CH ₃) ₂ NH
		соединение	выход, %	выход, %
I	а	Ia	73,7	70,4
	б	Iб	67,1	66,2
	в	Iв	69,9	68,7
II	г	IIг	76,3	70,3
III	г	IIIг	48,0*	53,9
IV (101—102)	а	IVа	83,8	79,1
	г	IVг	72,4	69,5
	д	IVд	64,0	68,9

* Выделена также смола.

На примере соли I установлено, что в отсутствие едкой щелочи указанная реакция не происходит. Так, 6-дневное нагревание соли I с 25% водным раствором аллиламина не приводит к изменению соли.

Соль IV и все ими́ны описываются впервые. Физико-химические константы полученных ими́нов приведены в табл. 2.

* В ими́не из соли III R=.
H₃C-

Таблица 2

Физико-химические константы синтезированных иминов

Имины	Т. кип., °C/ мм	n_D^{20}	Т. пл. 2,4-динитро- феилгид- разона, °C	Мол. вес		Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, cm^{-1}
				най- дено	вычис- лено	C	H	N	C	H	N	
Ia	61/18	1,4490	98—100 [3]	135,9	137	79,00	11,00	10,19	78,83	10,95	10,22	920, 970, 1652, 1675, 3095
Iб	61/2	1,4707	.	177,4	179	80,88	11,50	7,50	80,44	11,73	7,82	915, 990, 1640, 1680, 3090
Iв	141—143/2	1,5276	.	185,3	187	83,33	9,18	7,20	83,42	9,09	7,49	710, 760, 923, 1585, 1653, 3060, 3093
IIг	72—73/27	1,4419	130—131 [4]	180	181	79,40	12,64	7,61	79,56	12,70	7,74	920, 1645, 1680, 3090
IIIг	69—70/3	1,4710	135—136 [5]	206	207	75,81	10,05	6,63	75,36	10,14	6,76	1020, 1520, 1568, 1590, 1673
IVa	73—74/2	1,4872	133	192,4	191	81,10	11,12	7,40	81,67	10,99	7,33	923, 990, 1650, 1675, 3030, 3085
IVг	69—70/2	1,4761	133	207	207	80,92	12,23	6,55	81,15	12,08	6,76	1617, 1680, 3130
IVд	134/2	1,5425	133	225,1	227	84,72	8,90	5,99	84,58	9,25	6,16	760, 1590, 1678, 3033, 3060

Строение полученных иминов подтверждено данными ИК спектроскопии, превращением в 2,4-динитрофенилгидразоны соответствующих альдегидов и отсутствием депрессии температуры плавления смесей 2,4-динитрофенилгидразонов указанных иминов и соответствующих им альдегидов. Чистота проверена ГЖХ анализом.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах UR-10 и UR-20. ГЖХ анализ полученных иминов проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка— силиконовый эластомер Е-301 5% на хроматоне N-AW НМДС (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 120—230°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Общая методика синтеза иминов. К смеси 0,02—0,03 моля исходной соли и 0,02—0,03 моля первичного амина добавляли 0,05—0,075 моля 25% водного раствора едкого кали. Реакционную смесь нагревали 1—2 ч на песочной бане (100—105°) в колбе с обратным холодильником, затем добавляли эфир. Верхний эфирный слой отделяли, а нижний экстрагировали эфиром, соединенные эфирные вытяжки высушивали сульфатом магния. Продукты реакции выделяли перегонкой (табл. 1 и 2). Выделившийся в результате реакции диметиламин улавливали титрованным раствором соляной кислоты, обратным титрованием которого определяли количество диметиламина; т. пл. пикрата—157° [2].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXXVIII. ԻՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՊՈՏԵՆՑԻԱԿ ԱԿՐԵՆԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԳՆԻՐ ԵՎ ԱՌԱՋԵԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԻԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Մ. ԳԱՈՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Հ. ՉԵՐԿԵԶՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հաստատված է, որ դիմեթիլ-դիալիլ-, -դիմեթալիլ-, -ֆուրֆուրիլմեթալիլ- և -2-ցիկլոհեքսենիլմեթալիլամոնիումի հալոգենիդները ալկալու ներկայությամբ առաջնային ամինի ազդեցությամբ առաջացնում են իմիններ լավ ելքերով: Ցուլց է տրված, որ նշված ռեակցիան ալկալու բացակայությամբ չի ընթանում:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXXVIII. SYNTHESIS OF IMINES BY THE INTERACTION OF POTENTIAL ALLYLENAMMONIUM SALTS WITH PRIMARY AMINES

A. M. GALOYAN, J. V. GRIGORIAN, A. H. CHERKEZIAN and A. T. BABAYAN

It has been established that dimethyl-diallyl-, -dimethylallyl-, -furfurylmethyl- and 2-cyclohexenylmethyl ammonium halides form imines in good yields by the action of primary amines in the presence of alkalies. It has been shown that the reaction mentioned above does not proceed in the absence of alkalies.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Галоян, Дж. В. Григорян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 21, 515 (1985).
2. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, Н. М. Давтян, ЖОХ, 46, 416 (1964).
3. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН Арм. ССР, 36, 95 (1963).
4. М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, А. Т. Бабаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 500 (1965).
5. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. А. Григорян, Арм. хим. ж., 23, 516 (1970).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 386—391 (1985 г.)

УДК 547.979.733

НОВЫЕ N-ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫЕ МЕЗО-(ТЕТРА-4-ПИРИДИЛ)- ПОРФИНЫ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

В. Н. МАДАКЯН, Р. К. КАЗАРЯН, А. С. СТЕПАНЯН, Т. С. КУРТИКЯН,
Р. Г. БОРОЯН и М. Б. ОРДЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 12 II 1985

С целью изучения фармакологической активности мезо-замещенных порфиринов осуществлен синтез новых водорастворимых N-тетразамещенных мезо-(тетра-4-пиридил)порфинов и их металлопроизводных.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 10.

Особенности структуры порфириновой молекулы, обуславливающие разнообразные физико-химические и биологические свойства, являются причиной конструирования на их основе технических и биологических катализаторов.

В последнее время большой интерес вызывают вопросы получения, изучения свойств и применения водорастворимых производных мезо-тетрапиридилпорфина как катализаторов окисления-восстановления в электрохимических процессах [1, 2], для фотохимического разложения воды [3, 4], а также использования их в качестве биологически активных веществ [5, 6].

Целью настоящей работы является синтез новых водорастворимых порфиринов и их металлокомплексов на основе мезо-(тетра-4-пиридил)-порфина (Т-4-ПуР) с липофильными и гидрофильными остатками у пиридильных атомов азота для испытания их фармакологической активности.

