

# INTERACTION OF $\mu$ -ETHYLENEDIAMINOTETRAACETATE DIOXOMOLYBDENUM (VI) WITH CERTAIN MONO AND BIDENTATE LIGANDS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Z. Sh. MHOYAN, A. Ya. FRIDMAN and N. M. DYATLOVA

Interaction of complexes between  $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{Edta}^{4-}$   $\text{Br}^-$   $\text{Cl}^-$  and  $\text{F}^-$  ions and oxalic and tartaric acids, in aqueous solutions has been studied by spectrophotometry. Formation of mixed ligand complexes  $(\text{MoO}_2\text{X})_2$   $\text{Edta}$ ,  $(\text{MoO}_2\text{X}_2)_2$   $\text{Edta}$  ( $\text{X}=\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^-$ ) and  $(\text{MoO}_2\text{Y}_2)_2$   $\text{Edta}$  ( $\text{Y}=\text{Tart}^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) has been established.

Because of the absence of vacant orbitals the central  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  atom in the complex  $(\text{MoO}_2)_2$   $\text{Edta}^{4-}$  is not able to bind the other mono or bidentate ligands.

The equilibrium and formation constants of the obtained complexes have been determined.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мгоян З. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — ЖНХ, 1985, т. 30, № 9, с. 2277.
2. Park J. J., Gilck M. D., Hoard J. L. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 301.
3. Griffith W. P., Wilkins T. D. — J. Chem. Soc. 1968, A, p. 400.
4. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. — Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М., Наука, 1974, с. 101.
5. Spivack B., Dori Z. — Coord. chem. rev., 1975, vol. 17, p. 99.
6. Атовмян Л. О., Бокуй Г. Б. — ЖСХ, 1963, т. 4, № 4, с. 576.
7. Cotton F. A., Morehous Sh M., Wood J. S. — Inorg. chem., 1964, vol. 3, № 11, p. 1603.
8. Mikešova M., Bartušek M. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1978, vol. 43, № 7, p. 1867.
9. Cavaleiro A. M. V., Gil V. M. S., Pedrosa de Jesus J. D., Gillard R. D., Williams P. A. — Trans. Met. Chem. 1984, vol. 9, p. 62.
10. Россотти Ф., Россотти Х. — Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М., Мир, 1965, с. 329.
11. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. — Равновесия в растворах. М., Мир, 1983, с. 313.
12. Syamal A., Maurya M. R. — Trans. Met. Chem., 1985, vol 10, № 2, p. 45.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 237—242 (1986 г.)

УДК 542.94.459.547.22

## НОВЫЙ СИНТЕЗ ДИПРОПАРГИЛ- и ДИ(2-БРОМ-2-ПРОПЕНИЛ) АЦЕТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

А. Е. КАЛАЙДЖЯН, С. Г. АКОПЯН и К. А. КУРГИНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 22 III 1985

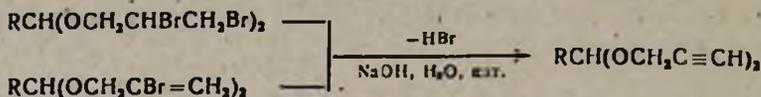
Получен ряд дипропаргилацеталей дегидрогалогенированием ди(2-бром-2-пропенил)- и ди(2,3-дибромпропил)ацеталей формальдегида, ацетальдегида, пропионового, масляного, изомасляного, бензойного, фурфурилового и пропилового альдегидов водным раствором гидроксида натрия или калия в условиях межфазного катализа. В качестве катализатора использован хлорид диметилалкил ( $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$ ) бензиламмония (катамин АБ).

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Ранее нами был разработан способ получения 2-бутилиловых эфиров дегидрохлорированием 3-хлор-2-бутилиловых эфиров в условиях межфазного катализа [1]. В продолжение этих исследований найдено, что этот метод может быть успешно применен и для получения дипропаргилацеталей из ди(2-бром-2-пропенил)- или ди(2,3-дибромпропил)ацеталей.

Из литературных данных известно, что синтез дипропаргилацеталей осуществляют взаимодействием пропаргилового спирта и альдегидов в присутствии кислых катализаторов [2, 3].

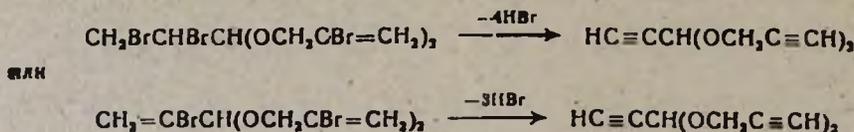
Нами установлено, что взаимодействие ди(2-бром-2-пропенил)- и ди(2,3-дибромпропил)ацеталей с водными растворами едкого натра или кали в присутствии каталитических количеств катамина АБ приводит к образованию дипропаргилацеталей с довольно высокими выходами.



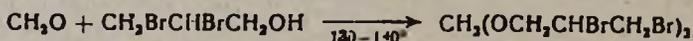
R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.



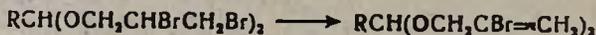
Определенный практический интерес представляет синтез дипропаргилацетала пропилового альдегида по схеме:



Исходные (2,3-дибромпропил)ацетали получены впервые по известной методике [2, 4], за исключением 2,3-дибромпропилформала. Последний с удовлетворительным выходом удалось получить нагреванием 2,3-дибромпропанола с параформальдегидом при 130—140°.



Нами разработан также способ получения ди(2-бром-2-пропенил)-ацеталей. Хроматографические исследования показали, что дегидрогалогенирование ди(2,3-дибромпропил)ацеталей протекает через стадию образования ди(2-бром-2-пропенил)ацеталей; при этом отщепление первых двух молекул бромистого водорода происходит значительно легче, чем двух остальных.



Это обстоятельство позволило в определенных условиях выделить ди(2-бром-2-пропенил)ацетали в чистом виде.

В табл. I приведены физико-химические константы впервые полученных ди(2-бром-2-пропенил)ацеталей.

## Экспериментальная часть

*ди(2,3-Дибромпропил)формаль.* В колбу, снабженную мешалкой, термометром и нисходящим холодильником, помещают 141,6 г (0,65 моля) 2,3-дибромпропанола, 9 г (0,3 моля) параформальдегида. Реакционную смесь нагревают при 130—140° 2—3 ч (до выделения 5—6 г воды). Смесь промывают горячей водой 3—4 раза, сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Перегонкой получают 92 г (68%) ди(2,3-дибромпропил)формалья с т. кип. 180—190°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5615,  $d_4^{20}$  2,1180.

*ди(2,3-Дибромпропил)ацеталь уксусного альдегида.* В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 229 г (1,05 моля) 2,3-дибромпропанола и 10 г б/в хлористого кальция. Смесь перемешивают в течение 10 мин при комнатной температуре, затем охлаждают до +3—5° и добавляют 22 г (0,5 моля) уксусного альдегида, поддерживая температуру реакционной смеси не выше 15—20°. Перемешивание при комнатной температуре продолжают 25—30 ч. Промывают 3—4 раза водой, растворяют в 30 мл хлороформа и сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель и непрореагировавший 2,3-дибромпропанол отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 150 г (65%) ди(2,3-дибромпропил)ацеталья уксусного альдегида с т. кип. 160—180°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5420,  $d_4^{20}$  2,0072.

Аналогично из 229 г (1,05 моля) 2,3-дибромпропанола, 10 г б/в хлористого кальция, 24 г (0,5 моля) пропионового альдегида получают 119 г (50%) ди(2,3-дибромпропил)ацеталья пропионового альдегида с т. кип. 160—180°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5478,  $d_4^{20}$  1,9577.

Аналогично из 229 г (1,05 моля) 2,3-дибромпропанола, 10 г б/в хлористого кальция и 36 г (0,5 моля) *n*-масляного альдегида получают 210 г (50%) ди(2,3-дибромпропил)ацеталья пропионового альдегида с т. кип. 150—160°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5331,  $d_4^{20}$  1,8214.

Аналогично из 229 г (1,05 моля) 2,3-дибромпропанола, 10 г б/в хлористого кальция и 36 г (0,5 моля) *изо*-масляного альдегида получают 200 г (41%) ди(2,3-дибромпропил)ацеталья *изо*-масляного альдегида с т. кип. 145—155°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5220,  $d_4^{20}$  1,7100.

Аналогично из 229 г (1,05 моля) 2,3-дибромпропанола, 10 г б/в хлористого кальция, 53 г (0,5 моля) бензальдегида получают 53 г (20%) ди(2,3-дибромпропил)ацеталья бензальдегида. Ацеталь не выделен в чистом виде, т. к. он разлагается при перегонке. В таком виде он был использован в дальнейших синтезах.

Аналогично из 229 г (1,05 моля) 2,3-дибромпропанола, 10 г б/в хлористого кальция, 48 г (0,5 моля) фурфурола получают 51 г (20%) ди(2,3-дибромпропил)ацеталья фурфуролового альдегида (фурфурол добавлен при комнатной температуре).

Аналогично из 151 г (1,1 моля) 2-бромаллилового спирта, 10 г б/в хлористого кальция и 108 г (0,5 моля) 2,3-дибромпропионового альдегида получают 107 г (45%) 2-бром-2-пропенилацеталья 2,3-дибромпропионового альдегида с т. кип. 160—175°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5581,  $d_4^{20}$  1,9886.

Общая методика получения ди(2-бром-2-пропенил)ацеталей. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 12 г (0,3 моля) гидроокиси натрия, 60 мл воды, 4 г катамина АБ и 0,1 моля ди(2,3-дибромпропил)ацетала. Реакционную смесь нагревают при перемешивании на водяной бане при 90—95° 5 ч, охлаждают, дважды экстрагируют хлороформом и сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель отгоняют и перегонкой получают ди(2-бром-2-пропенил)ацетали (табл. 1).

Таблица 1

ди(2-Бром-2-пропенил)ацетали  $RCH(OCH_2CBr=CH_2)_2$

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
H	88	82—86/1	1,6300	1,5100	29,21	3,60	55,62	29,39	3,52	55,88
CH <sub>3</sub>	80	103—105/5	1,5777	1,5055	31,91	4,28	52,96	32,03	4,04	53,27
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82	90—95/5	1,4640	1,4971	34,50	4,60	51,00	34,41	4,49	50,89
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	94	110—112/2	1,4476	1,4962	36,28	5,13	48,85	36,61	4,91	48,72
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	89	112—115/2	1,4262	1,4930	36,40	4,72	48,65	36,61	4,91	48,72
CH <sub>2</sub> =CBr	60	110—115/5	1,8066	1,5415	26,85	2,56	62,00	27,65	2,84	61,32
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81	145—155/5	1,5038	1,5510	43,45	4,23	44,61	43,13	3,89	44,14
	60	145—155/3	1,5188	1,5300	37,78	3,81	45,10	37,53	3,44	45,40

Аналогично из 6 г (0,15 моля) гидроокиси натрия, 40 мл воды, 3 г катамина АБ и 0,1 моля ди(2-бром-2-пропенил)ацетала 2,3-дибромпропионового альдегида получают ди(2-бром-2-пропенил)ацеталь 2-бромпропеналя (табл. 1).

ди(2,3-Дибромпропил)ацетали бензальдегида и фурфурилового альдегида в реакциях дегидрогалогенирования использованы без перегонки после удаления непрореагировавшего 2,3-дибромпропанола.

Общая методика получения дипропаргилацеталей. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 28 г (0,7 моля) гидроокиси натрия, 30 мл воды, 5 г 50% водного раствора катамина АБ, 1 г стабилизатора НГ-22-46 и 0,1 моля ди(2-бром-2-пропенил)ацетала. Реакционную смесь перемешивают при 115—130°. Обратный холодильник заменяют нисходящим, соединенным с 15—20 см дефлегматором. С водяным паром отгоняют дипропаргилацеталь, добавляют хлористый натрий, органический слой отделяют, сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и перегоняют.

Из 40 г (1 моль) гидроокиси натрия или 56 г (1 моль) гидроокиси калия, 42 мл воды, 8 г 50% водного раствора катамина АБ и 49 г (0,1 моля) ди(2,3-дибромпропил)ацетала масляного (или изо-масляного) альдегида получают 80—82% дипропаргилацетала масляного (или изо-масляного) альдегида.

Полученные дипропаргилацетали, их константы и условия реакции приведены в табл. 2.

**Дипропаргилацеталь пропилового альдегида.** В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и нисходящим холодильником, соединенным с 15 см дефлегматором, помещают 40 г (1 моль) гидроокиси натрия, 42 мл воды, 8 г катамина АБ и 2 г нитрозодифениламина. К нагретой до 120° реакционной смеси при перемешивании прикльпывают 47,2 г ди(2-бром-2-пропенил)ацетала 2,3-дибромпропионового альдегида или 39 г (0,1 моля) ди(2-бром-2-пропенил)ацетала 2-бромпропеналя. Азеотропной перегонкой с водой отгоняют 8,5 г жидкости. Добавляют хлористый натрий, органический слой отделяют и сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Перегонкой получают 6 г (40%) дипропаргилацетала пропилового альдегида с т. кип. 68—72°/5 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4648, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0028.

Таблица 2

Дипропаргилацетали RCH(OCH<sub>2</sub>C≡CH)<sub>2</sub>

R	Темп. реакции, °С	Время перемешивания, ч	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Литература
H	115—120	1	82	60—62/10	1,4470	0,9917	2
CH <sub>3</sub>	120	3,5—4	84	64—66/10	1,4472	0,9729	3,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	115—120	1,5—2	86	70—72/5	1,4490	0,9566	5
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	115—120	1,5—2	84	71—73/1	1,4470	0,9344	5
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	115—120	1,5—2	90	58—60/5	1,4479	0,9310	5,6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> *	125—130	5	50	118—122/3	1,5020	1,0076	3
	115	30—40 мин	75	100—105/5	1,4941	1,0951	

\* Из реакционной массы выделяют экстрагированием эфиром.

Чистота всех полученных ди(2-бром-2-пропенил)- и дипропаргиловых ацеталей проверялась методом ГЖХ на хроматографе МХП-72 с катараметром (колонка 1,5 м, жидкая фаза—апиезон 5% на хромосорбе).

В ИК спектрах полученных дипропаргилацеталей имеются поглощения в областях 2115, 2125 см<sup>-1</sup>, характерные для монозамещенной ацетиленовой группировки, и 1080, 1110 см<sup>-1</sup> для СОС группировок, а в ИК спектрах ди(2-бром-2-пропенил)ацеталей—1645 см<sup>-1</sup>, характерные для двойной связи, и 1085 см<sup>-1</sup> для СОС группировок.

ԴԻՊՐՈՊԱՐԳԻԼ- ԵՎ ԴԻ(2-ԲՐՈՄ-2-ՊՐՈՊԵՆԻԼ) ԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ՆՈՐ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ե. ԿԱԱՅԶՅԱՆ, Ս. Գ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ Ե Վ. Ա. ԿՈՒՂԻՅԱՆ

Ստացվել են մի շարք դիպրոպարգիլացետալներ դի(2-բրոմ-2-պրոպենիլ)- և դի(2,3-դիբրոմպրոպիլ)ացետալների դեհիդրոհալոգենացմամբ հիմքերի շրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների՝ դիմեթիլալկիլ (C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub>) բենզիլամոնիումքլորիդի ներկայությամբ:

# A NOVEL SYNTHESIS OF DIPROPARGYL AND DI(2-BROMO-2-PROPENYL)ACETALS

A. Ye. KALAJIAN, S. O. HAKOPIAN and K. A. KURGHINIAN

Several dipropargyl acetals have been obtained by dehydrohalogenation of di(2-bromo-1-propenyl) and di(2,3-dibromopropyl)acetals in aqueous alkaline solutions in the presence of interphase transfer catalysts, such as dimethylalkyl (C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub>) benzylammonium chloride.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Калайджян А. Е., Акопян С. Г., Аракслова С. Г., Кургинян К. А., Чухаджян Г. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 402.
2. Пат. 2563325 (1951) США. — С. А., 1952, vol. 46, p. 3063.
3. Шостаковский М. Ф., Власов В. М., Греновский П. И., Ланванген Г. Р., Голованов Н. И. — ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 957.
4. Коршак В. В., Сладков А. М., Махсудов А. Г. — ВМС, 1964, т. 6, с. 1570.
5. Шостаковский М. Ф., Власов В. М., Балежина Г. Г. — ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 2257.
6. Шостаковский М. Ф., Мирсков Р. Г., Чернов В. Г., Власов В. М. — ЖОрХ, 1968, т. 4, с. 1161.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 242—246 (1986 г.)*

УДК 547.853.5.07

## СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### Х. СИНТЕЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 5,7-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИАЗААДАМАНТАН-6-ОНОВ

Г. С. СААКЯН, Г. Л. АРУТЮНЯН, Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

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

Поступило 15 III 1985

Взаимодействием 1,5-диметил-3,7-дизазабицикло(3.3.1)нонан-9-она с различными альдегидами и кетонами синтезированы соответствующие 2-замещенные 5,7-диметил-1,3-дизазаадамantan-6-оны.

Табл. 1, библ. ссылок 1.

Известно, что при взаимодействии 1,5-дифенил-3,7-дизазабицикло(3.3.1)нонан-9-она с некоторыми альдегидами и кетонами получают 2-замещенные 5,7-дифенил-1,3-дизазаадамantan-6-оны [1].

С целью выявления способности к конденсации 1,5-диметил-3,7-дизазабицикло(3.3.1)нонан-9-она (I) с альдегидами и кетонами, синтеза различных 2-замещенных 5,7-диметил-1,3-дизазаадамantan-6-онов и изучения их биологических свойств нами I введен в реакцию с различными альдегидами и кетонами. При этом использованы как алифатические, так и ароматические и гетероциклические альдегиды, моносахариды, а также алифатические и алициклические кетоны.

Взаимодействием I с бензальдегидом, ароматическими альдегидами, содержащими различные группы в орто-, мета- и пара-положениях, а