

ethyl)-5-methylpyrozoles in two-phase catalytic systems has been studied. Polymerization regularities, as well as certain properties of the obtained monomers have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дарбинян Э. Г., Элиазян Г. А., Абрамян Т. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 9, с. 796.
2. Дарбинян Э. Г., Мигарджян Ю. Б., Мацоян С. Г. — Пром. Армении, 1972, № 5, с. 16.
3. Аттарян О. С., Асратян Г. В., Элиазян Г. А., Дарбинян Э. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 414.
4. Авт. свид. 1135743 (1985) СССР/Дарбинян Э. Г., Аттарян О. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Мацоян С. Г. — Бюлл. изобр. 1985, № 3.
5. Bertrand M., Elguero J., Jaculer R., Le Gras J. — С. г., 1966, vol. 262, p. 782.
6. Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 3, с. 153.
7. Карамзина Л. В., Починок В. Я., Гураш Г. В., Анищенко Г. Н., Муший Р. Я. Серая В. И. — Укр. хим. ж., 1976, т. 42, № 8, с. 850.
8. Макаров К. А., Воробьев Л. Н., Николаев А. Н., Сюда Е. — ВМС, 1968, Б10, № 10, с. 757.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 516—520, (1986 г.)

УДК 547.333.

СИНТЕЗ ПРОПАРГИЛОВЫХ И БУТИНИЛОВЫХ АМИНОВ РЕАКЦИЕЙ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

К. А. КУРГИНЯН, С. В. АРАКЕЛОВА и А. Е. КАЛАЙДЖЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 13 II 1986

Предложен метод получения пропаргиловых и бутиниловых аминов дегидрогалогенированием соответствующих 2-бром-2-пропениловых и 3-хлор-2-бутениловых аминов водными растворами гидроокиси натрия или калия в условиях межфазного катализа. Исследовано влияние температуры, концентрации основания и катализатора на скорость реакции.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылок 16.

Пропаргиловые и бутиниловые амины представляют большой интерес благодаря комплексу химических и физиологических свойств. Они в основном получают реакцией Манниха, аминированием галоид-ацетиленов и дегидрогалогенированием галоидалкениламинов [1]. Последний метод, на наш взгляд, представляет наибольший интерес в связи с доступностью исходных продуктов. Этому методу посвящен ряд интересных работ.

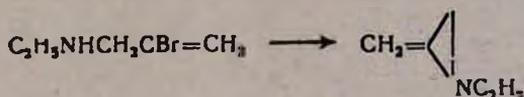
Так, Полардом и Парсцелем дегидробромированием диалкил-2-бромаллиламинов амидом натрия в жидком аммиаке [2] или в минеральном масле [3] были получены диалкилпропаргиламины.



Вторичные пропаргиламы этим путем авторам не удалось получить. Дегидрогалогенирование вторичных N-(2-бромаллил)аминов, по их утверждению, приводит к иминам.



Впоследствии Бутини и Робертсом была показана ошибочность этих данных. Ими установлено, что реакция этил-2-бромаллиламина с амидом натрия в жидком аммиаке приводит к N-этилметиленазирдину [4, 5].



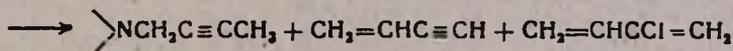
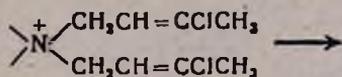
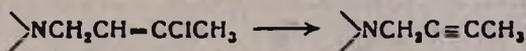
Показано, что этилпропаргиламин можно получить при обработке N-(2-хлораллил)этиламина амидом калия в жидком аммиаке.



Известен также способ получения пропаргиламинов взаимодействием диалкил(3,3-дихлорпропенил)аминов с натрием в абсолютном эфире [6].

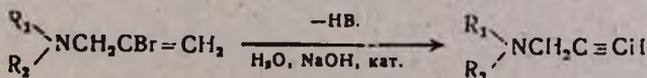


2-Бутиниловые амины в основном получены Бабаян с сотр. либо дегидрохлорированием 3-хлор-2-бутениламинов спиртовыми растворами едкого кали, либо водно-щелочным расщеплением четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-хлор-2-бутениловые группы [7, 8].



Из приведенных литературных данных видно, что почти все описанные способы элиминирования имеют ряд существенных недостатков. К ним следует отнести применение зачастую безводных органических растворителей с использованием высокочувствительных к влаге и огнеопасных щелочных металлов, их алкоголятов, амидов, жидкого аммиака и т. д.

Нами разработан простой метод получения пропаргиламинов, основанный на дегидрогалогенировании 2-бром-2-пропениловых аминов 50% водным раствором гидроксида натрия или калия в условиях межфазного катализа. Этим путем с высокими выходами получен ряд третичных пропаргиламинов (табл. 1).



Синтез пропаргильных аминов $R_1R_2NCH_2C\equiv CH$ из бромпропениловых аминов

Таблица 1

R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Условия эксперимента		Литература
						C	H	N	C	H	N	продолжительность опыта, ч	температура, °C	
CH ₃	CH ₃	95; 72*	85—86	1,4250	0,7730	71,8	11,2	16,8	72,29	10,84	16,86	1; 2*	100	1
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	99; 75*	121—122	1,4312	0,7900	74,17	11,71	12,79	75,68	11,7	12,61	1; 2,5*	110	1
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	98		1,4410	0,8624	78,91	12,62	8,52	79,04	12,58	8,38	1	110	14
	CH ₂ CH ₂													
	CH ₂	98	100—102/104	1,4700	0,8858	78,42	10,80	12,68	78,05	10,57	11,13	0,75	110	14, 15
	CH ₂ CH ₂													
	CH ₂ CH ₂	91	72—76/85	1,4632	0,8792	77,45	10,19	13,06	77,01	10,01	12,44	0,75	110	15
	CH ₂ CH ₂													
	O	72	77—78/20	1,4661	0,9377	67,2	8,8	11,2	68,02	9,5	11,2	0,75	110	15
	CH ₂ CH ₂													
	CH ₂ CH ₂													
C ₆ H ₅ CH ₂	H	88; 82*	103—104/7	1,5365	0,9793	82,9	7,72	10,10	82,76	7,59	9,66	0,75	100	
C ₆ H ₅	H	85; 79*	102—103/5	1,5693	1,0117	81,3	6,7	11,3	82,4	6,9	10,7	0,75	80	16
n-CH ₂ C ₆ H ₄	H	50	118,8	1,5406	0,9292	83,01	8,18	10,9	82,15	8,22	9,59	1,25	80	
C ₆ H ₁₁	H	91	79—80,4—5	2,4796	0,9112	79,89	10,33	11,69	78,8	10,9	10,2	6	80	12
CH ₃	CH ₂ C≡CH	73	73—71/75	0,4581	0,8619	75,11	8,6	14,13	78,5	8,4	13,08	3	80	
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	91; 85*	58—62/4—5	1,5199	1,0291							0,25; 0,5*	115	9
C ₄ H ₉	H	97	54—56/33	1,4380								2	100	12

* Исходный продукт $R_1R_2NCH_2CCl=CH_2$

Среди полученных аминов особый интерес представляет метилбензилпропаргиламин (паргилин), обладающий широким спектром фармакологических свойств. Предлагаемый нами способ получения паргилина, по сравнению с известным в литературе способом, заключающимся во взаимодействии метилбензиламина с формалином и ацетиленом [9], технологически более удобен, экономически выгоден, безопасен и обеспечивает высокий выход (94%).

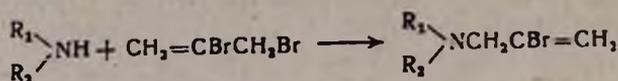
Таблица 2:

Галоидаллиловые и галоидбутениловые амины

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Вычислено, %		Найдено, %	
				Hal	N	Hal	N
$(C_2H_5)_2NCH_2CBr=CH_2$	94	71—73/40	1,4681	41,67	7,29	41,88	7,16
$(CH_3)_2NCH_2CBr=CH_2$	85	61—62/93	1,4672	48,78	8,54	49,04	8,40
$(C_4H_9)_2NCH_2CBr=CH_2$	42	98—105/10	1,4690	30,77	5,39	31,25	5,12:
 $NCH_2CBr=CH_2$	90	117/45	1,5011	39,20	6,86	39,32	6,60
 $NCH_2CBr=CH_2$	84	95/40	1,5023	42,10	7,37	42,26	7,30
 $NCH_2CBr=CH_2$	87	124—126/57	1,5055	38,83	6,80	39,02	6,52
$C_6H_5CH_2NHCH_2CBr=CH_2$	62	122—125/6	1,5592	35,40	6,19	35,5	6,10
$C_6H_5NHCH_2CBr=CH_2$	67	140—142/10	1,5952	37,74	6,60	37,92	6,40
$n-H_2CC_6H_4NHCH_2CBr=CH_2$	40	140—142/5	1,5846	35,4	6,19	35,45	6,12
$C_6H_{11}NHCH_2CBr=CH_2$	92	95—97/3	1,5082	36,7	6,42	36,85	6,36
$C_4H_9NHCH_2CBr=CH_2$	62	92/35	1,4741	41,68	7,29	41,75	7,10
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_5CH_2NCH_2CBr=CH_2 \end{array}$	95	110—112/5	1,5428	33,33	5,83	33,50	5,81
$CH_3N(CH_2CBr=CH_2)_2$	55	98/8	1,5220	59,48	5,20	59,60	5,12
$C_6H_5NHCH_2CH=CClCH_3$	63	160/52	1,5690	19,56	7,71	19,67	7,70
$C_6H_5CH_2NHCH_2CH=CClCH_3$	66	130/3	1,6426	18,16	7,16	18,30	7,11
$C_6H_{11}NHCH_2CH=CClCH_3$	75	130/10	1,4914	18,93	7,47	19,13	7,36
$n-CH_2C_6H_4NHCH_2CH=CClCH_3$	71	152—153/7	1,5621	18,16	7,16	18,20	7,11
$H_3CN(CH_2CH=CClCH_3)_2$	50	103—104/5	1,4882	34,14	6,73	34,5	6,52
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_5CH_2NCH_2CH=CClCH_3 \end{array}$	71	115—116/3—4	1,5245	16,95	6,68	17,02	6,55
$C_6H_5CH_2NHCH_2CCl=CH_2$	78	115—117/7	1,5402	19,56	7,71	19,6	7,62
$(C_6H_5)_2NCH_2CCl=CH_2$	90	72—74/60	1,4452	24,06	9,49	24,52	9,30
 $NCH_2CCl=CH_2$	94	105—106/70	1,4785	22,25	8,78	22,32	8,55

Пропаргиламины нами были получены также из соответствующих хлорсодержащих аминов, однако выходы целевых продуктов в этом случае значительно ниже.

Исходные бромаллиламины получены взаимодействием соответствующих вторичных аминов с бромаллилбромидом.

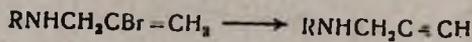


Константы продуктов реакции приведены в табл. 2. Чистота по ГЖХ 99%. Структура их подтверждена данными элементного анализа и ИК спектроскопии. В ИК спектрах всех соединений имеется полоса поглощения, характерная для концевой винильной ($C=CH_2$) группы при 1645 см^{-1} .

Изучение кинетики дегидробромирования диэтилбромаллиламина показало, что скорость образования третичных пропаргиламинов в значительной степени зависит от концентрации и структуры катализатора—четвертичной аммониевой соли (ЧАС), температуры реакции, концентрации щелочи и др. факторов. Исследования показали, что наибольшую каталитическую активность в этой реакции проявляют ЧАС, содержащие длинноцепочные алкильные радикалы—хлорид диметилалкил (C_{10} — C_{13}) бензиламмония (катамин АБ) и бромид триметилцетиламмония. Хлорид триэтилбензиламмония, зарекомендовавший себя как превосходный катализатор, в данном случае неактивен. Следует отметить, что реакция дегидробромирования в отсутствие катализатора вообще не идет.

Установлено, что третичные пропаргиламины получают с наилучшими выходами при использовании 50% растворов гидроокисей натрия или калия при температуре реакционной среды 100° . При этом, как видно из кинетических данных, приведенных на рис. 1, скорость реакции дегидробромирования в 50% растворе едкого калия в 2 раза больше, чем в растворе едкого натра той же концентрации. Небезынтересно отметить, что на такой же порядок различаются коэффициенты активности OH^- ионов в насыщенных растворах KOH и $NaOH$, равные 55,4 и 33,7, соответственно [10]. Эти данные дают основание предположить, что реакцию элиминирования в условиях межфазного катализа вызывают непосредственно OH^- ионы, находящиеся в водной фазе, а не аммониевое основание, перешедшее из водной фазы в органическую, т. к. скорость элиминирования в этом случае не должна была зависеть от способа генерирования аммониевого основания.

Интересные результаты были получены при синтезе вторичных пропаргиловых аминов. Было показано, что на ход реакции существенное влияние оказывают заместитель у атома азота в бромаллилаmine и температура реакции. Так, бензил-, циклогексил- и бутилбромаллиламины легко дегидробромируются, образуя с высокими выходами соответствующие вторичные пропаргиламины.



Данные приводятся в табл. 1.

При дегидробромировании же фенилбромаллиламина в качестве конечных продуктов реакции неожиданным образом были выделены анилин и пропионовая кислота.

Хроматографический контроль, а также кинетические исследования этой реакции (рис. 2) показывают, что дегидробромирование фенолбромаллиламина в фенолпропаргиламин протекает довольно быстро при 100° и заканчивается за 15 мин. Образовавшийся фенолпропаргиламин в реакционной среде, как видно из рис. 2, распадается на анилин и пропионовую кислоту.

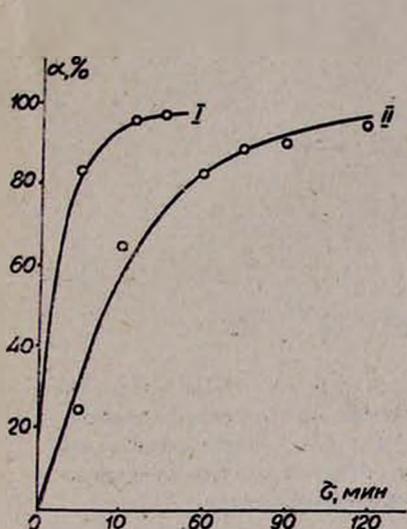
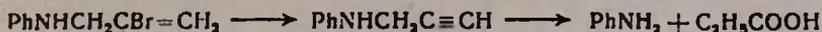


Рис. 1. Зависимость степени превращения диэтилбромаллилового амина в пропаргиловый амин от времени при использовании в качестве основания NaOH или KOH. Т — 100°С, диэтилбромаллиламин — 19,2 г (0,1 моля), каталин АВ 2 г, Н₂О — 40 г. I — 85% KOH 66 г (1 моль), II — NaOH 40 г (1 моль).

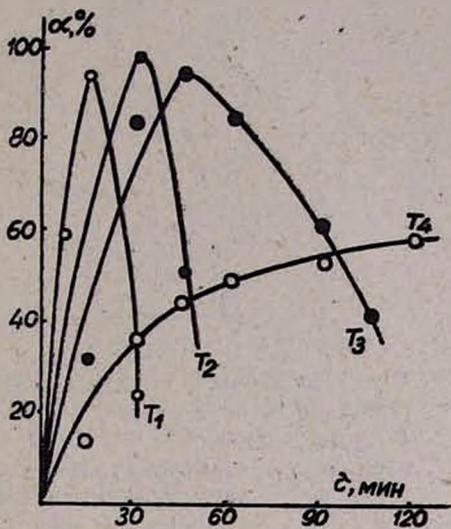


Рис. 2. Зависимость степени накопления и распада фенолпропаргилового амина от времени. Фенолбромаллиламин — 21,2 г (0,1 моля), каталин АВ — 8 г, NaOH — 80 г (2 моля), Н₂О — 80 г. Т₁ — 100°, Т₂ — 90°, Т₃ — 80°, Т₄ — 60°.

При понижении температуры реакции скорость распада значительно уменьшается. Полученные данные позволяют остановить реакцию на стадии образования фенолпропаргиламина и получить его с достаточно хорошим выходом.

Среди продуктов реакции нам не удалось обнаружить и следов аллиламина, что объясняется его чрезвычайной лабильностью [11]. Легкость изомеризации фенолпропаргиламина, по-видимому, можно объяснить влиянием электроноакцепторной фенольной группы на протонную подвижность α -водородных атомов. В пользу этого предположения свидетельствуют также данные, полученные нами при дегидробромировании *n*-толилбромаллиламина, приводящем в основном к *n*-толилпропаргиламину. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что введение метильной группы в *para*-положение фенольного кольца заметно подавляет протонизацию α -водородных атомов. Об этом говорят также кинетические данные. Как видно из рис. 3, *n*-толилпро-

паргиламин по сравнению с фенилпропаргиламином довольно устойчив и прототропной изомеризации подвергается значительно труднее.

Образование анилина и пропионовой кислоты из фенилбромаллиламина можно представить протекающим по схеме, включающей в себя двойную прототропную изомеризацию промежуточно образовавшегося

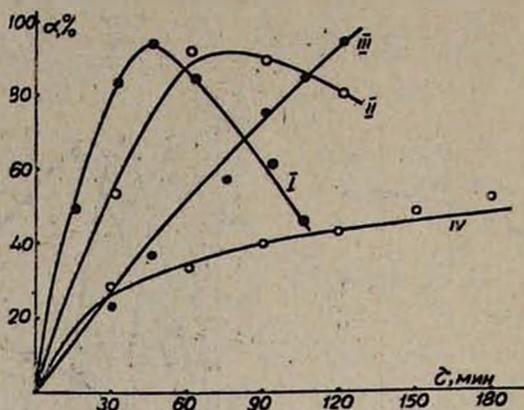
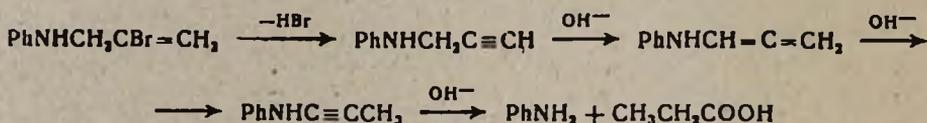


Рис. 3. Зависимость степени накопления и распада вторичных пропаргильных аминов от времени. Т — 80°C, вторичный бромаллиловый амин — 0,1 моля, катамин АБ — 8 г, NaOH — 80 г (2 моля). I — фенилбромаллиловый амин, II — толундилбромаллиловый амин, III — бензилбромаллиловый амин, IV — циклогексилбромаллиловый амин.

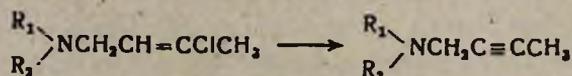
в результате дегидробромирования фенилпропаргиламина в аллиламин и инамин, разлагающийся в условиях реакции на конечные продукты.



Аналогичные превращения рассмотрены в работе Бен-Ифраима [12].

Попытки получить первичный пропаргиламин дегидробромированием бромаллиламина не увенчались успехом.

Разработанный нами способ успешно был применен для получения ряда вторичных и третичных 2-бутиниловых аминов дегидрохлорированием соответствующих 3-хлор-2-бутиниловых аминов, полученных известным путем [13—17].



Данные приводятся в табл. 3.

Интересно отметить, что в отличие от фенилпропаргиламина фенилбутиниламин в условиях реакции при высоких температурах устойчив и не подвергается прототропной изомеризации.

Таблица 3

Бутинилловые амины $R_1R_2NCH_2C\equiv CCH_3$

R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Условия реакции	
						С	Н	N	С	Н	N	длительность нагревания, ч	темпе- ратура, °C
C ₆ H ₅ CH ₂	H	76	118—119/5	1,5237	0,9441	82,22	8,4	10,2	83,00	8,20	8,80	4	100
C ₆ H ₅	H	90	125—126/5	1,5643	1,0051	83,07	7,79	10,00	82,76	7,59	9,66	1	100
<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	88	128—130/3	1,5530		81,32	8,70	10,08	83,00	8,2	8,8	1,5	100
C ₆ H ₁₁	H	89	105—106/12	0,4840	0,89	82,41	9,69	10,3	79,5	11,25	9,3	2,5	80
CH ₃	H ₃ CC≡CCH ₂	96	91—92/15	1,4773	0,8788	76,5	9,53	12,05	80,00	9,63	10,37	4	80

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности. Колонка—ПЭГ 10%, хромосорб W, длина колонки 2 м.

ИК спектры регистрировались на приборе UR-20, ПМР—на «Vari-an T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

В спектрах ПМР (δ , м. д.) полученных соединений присутствуют сигналы в областях 3,33 д (2Н, NCH_2 , 2,7 Гц), 2,46 к (4Н, NCH_2CH_2 , 7,2 Гц), 2,05 т (1Н, $\equiv\text{CH}$), 1,00 т (6Н, NCH_2CH_2), характерные для диэтилпропаргиламина; 6,4—7,3 м (5Н, C_6H_5), 3,65 м (3Н, NH и NCH_2), 2,00 т (1Н, $\equiv\text{CH}$, 1,5 Гц), характерные для фенилпропаргиламина; 7,20 м (5Н, C_6H_5), 3,72 с (2Н, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 3,20 д (2Н, $\text{NCH}_2\text{C}\equiv$, 2,6 Гц), 2,06 т (1Н, $\equiv\text{CH}$, 2,6 Гц), 1,23 м (1Н, NH) характерные для бензилпропаргиламина; 3,13 д (2Н, NCH_2 , 2,6 Гц), 2,7 м (1Н, $\text{NHC}_6\text{H}_{11}$), 2,09 т (1Н, $\equiv\text{CH}$, 2,6 Гц), 1,1—1,9 м (1Н, C_6H_{11}) и NH), характерные для циклогексилпропаргиламина; 6,4—7,3 м (5Н, C_6H_5), 3,65 м (3Н, NH и NCH_2), 1,63 т (3Н, $\equiv\text{CCH}_2$, 2,3 Гц), характерные для фенилбутиниламина; 3,23 к (2Н, NCH_2 , 2,4 Гц), 1,73 т (3Н, $\equiv\text{CCH}_2$), 0,9—1,8 м (12Н, C_6H_{11} и NH), характерные для циклогексилбутиниламина; 7,23 м (5Н, C_6H_5), 3,72 м (2Н, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 3,23 к (2Н, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$, 2,3 Гц), 1,72 т (3Н, $\equiv\text{CCH}_2$, 2,3 Гц), 1,35 м (1Н, NH), характерные для бензилбутиниламина; 3,12 к (4Н, NCH_2 , 2,3 Гц), 2,17 с (3Н, NCH_2), 1,75 т (6Н, $\equiv\text{CCH}_2$, 2,3 Гц), характерные для метилдибутиниламина; 3,27 д (4Н, NCH_2 , 2,4 Гц), 2,26 с (3Н, NH), 2,16 т (2Н, $\equiv\text{CH}$, 2,4 Гц), характерные для метилдипропаргиламина; 7,25 т (5Н, C_6H_5), 3,48 с (2Н, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 3,18 д (2Н, $\equiv\text{CCH}_2$, 2,4 Гц), 2,22 с (3Н, NCH_2), 2,10 т (1Н, $\equiv\text{CH}$, 2,4 Гц), характерные для метилбензилпропаргиламина.

Бромаллиловые амины. К 1,5 моля амина добавляют 0,5 моля бромаллилбромида. Смесь оставляют на 24 ч, затем промывают горячей водой, охлаждают, экстрагируют эфиром и разгоняют.

Константы и выходы полученных бромаллиловых аминов приведены в табл. 2.

Хлорбутениловые амины. Аналогично к 1,5 моля амина добавляют 0,5 моля 1,3-дихлор-2-бутена. Константы и выходы полученных хлорбутениловых аминов приведены в табл. 2.

Пропаргиловые амины. К перемешиваемой смеси 2 молей едкого натра, 80 г воды и 8 г 50% раствора катамина АБ добавляют 0,1 моля бромаллилового амина, затем нагревают и после соответствующей обработки, зависящей от природы получаемого амина, выделяют продукт. Диметил-, диэтил-, дибутил- и пирролидинпропаргиловые амины получают разгонкой реакционной смеси, пиперидин-, морфолин-, циклогексилпропаргиловые и метилдипропаргиловые амины—методом паротгонки, а бензил-, фенил-, N-толуидил пропаргиловые амины—экстракцией эфиром.

Бутиниловые амины. К смеси 2 молей едкого натра, 80 г воды и 8 г 50% раствора катамина АБ добавляют 0,1 моля 2-хлорбутениламина, нагревают и извлекают продукт из смеси. Методом паротгонки из-

влекают фенил-, циклогексилбутиниловые и метилдибутиниловые амины. Эфиром экстрагируют бензил-, N-толуидилбутиниловые амины.

Константы продуктов и условия реакции приведены в табл. 3.

Взаимодействие фенилпропаргиламина со щелочью. К смеси 2 молей едкого натра, 80 г воды и 8 г катамина АБ добавляют 0,1 моля фенилбромаллиламина. Смесь нагревают 2 ч при 100°. Пароотгонкой выделяют 3 г (32%) анилина. Чистота по ГЖХ 99%. Т. кип. 184°, n_D^{20} 1,5863, d_4^{20} 1,022.

Взаимодействие толуидилпропаргиламина со щелочью. К смеси 2 молей едкого натра, 80 г воды и 8 г катамина АБ добавляют 0,1 моля толуидилбромаллиламина. Смесь нагревают 2 ч при 80°. Получают смесь, состоящую из N-толуидилпропаргиламина (85%) и толуидина (15%) (по ГЖХ). Продукты идентифицированы сравнением с заводом известными образцами.

ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵՎ ԲՈՒՏԻՆԻԼԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ՊՈԿՄԱՆ, ՌԵԱԿՅԻԱՅԻ ՄԻՋՈՑՈՎ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ
ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՅԱՆ, Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ Լ Ա. Ե. ԿԱԼԱՅՉՅԱՆ

Առաջարկված է պրոպարգիլային և բուտինիլային ամինների ստացման եղանակ համապատասխան 2-բրոմ-2-պրոպենիլ-և 3-քլոր-2-բուտենիլամինների դեհիդրոհալոգենացմամբ նատրիումի կամ կալիումի հիդրօքսիդի 50% ջրային լուծույթներով կատալիզի պայմաններում: Ուսումնասիրված է նաև ջերմաստիճանի, հիմքի և կատալիզատորի կոնցենտրացիաների ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա:

SYNTHESIS OF PROPARGYL AND BUTYNYL AMINES BY THE
ELIMINATION REACTION UNDER CONDITIONS OF INTERPHASE
TRANSFER CATALYSIS

K. A. KURGHINIAN, S. V. ARAKELOVA and A. Ye. KALAJIAN

A method for the preparation of propargyl and butynyl amines has been proposed by dehydrohalogenation of the corresponding 2-bromo-2-propenyl and 3-chloro-2-butenyl amines in 50% aqueous solution of sodium or potassium hydroxide in the presence of interphase transfer catalysts. The influence of temperature, as well as of concentration of both base and catalyst on the reaction rate has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фишер Л. Б. — Усп. хим., 1958, т. 27, вып. 5, с. 589.
2. Pollard C. B., Purcell — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, № 6, p. 2925.
3. Campbell H. N., Fatora T. C., Campbell B. K. — J. Org. Chem., 1952, vol. 17, № 8, p. 1141.
4. Botini A. T., Roberts J. D., — J. Am. Chem. Soc., 1957, vol. 79, № 6, p. 1462.
5. Ettlinger G., Kennedy F. — Chem. Ind. 1956, № 1, p. 166.

6. Давтян Н. М. — К вопросу минерализации ковалентно связанного хлора в чет-
вертичных аммониевых соединениях. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим.
наук. Ереван, ЕГУ, 1970, 88 с.
7. Бабаян А. Т., Вартамян Н. Т., Зурабов И. Я. — ЖОХ, 1955, т. 25, № 8, с. 1610.
8. Бабаян А. Т., Зурабов И. Я. — ЖОХ., 1955, т. 25, № 13, с. 2445.
9. Пат. 70085 (1969), ГДР/Wiederwill H., Jassmann E. — РЖХ, 1970, 27Н232П;
10. Микулин Г. И. — Вопросы физической химии растворов электролитов., Л., Химия,
1968, с. 361.
11. Шостаковский М. Ф., Атавик А. С., Дмитриева И. Т., Трофимов Б. А. — ЖОрХ,
1969, т. 5, № 10, с. 1739.
12. Ben Efraim D. A. — Tetrah., 1973, vol. 29, № 24, p: 4111—4125.
13. Терзян А. Г. — Синтез моно и ди-(диалкиламмио)-ацетиленовых γ -гликолей. Авто-
реферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван. Химический институт АН
Арм.ССР, 1951, 69 с.
14. Верещазян Л. И., Бузилова С. Р., Большедворская Р. А., Кирилова Л. Г. — ЖОрХ,
1976, т. 12, № 6, с. 1165.
15. Пат. 2830048 (1958), США/Biel John H. — РЖХ, 1960, 2178П.
16. Геворкян С. Б., Харатян В. Т., Гавалян В. Б., Акопян Л. А. — Арм. хим. ж., 1983,
т. 36, № 4, с. 265.
17. Бабаян А. Т., Гамбарян Н. П. — Изв. АН Арм.ССР, 1950, т. 3, № 6, с. 563.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 526—528 (1986 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124+532.783

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЗОМОРФНЫХ (ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ) ВЕЩЕСТВ С ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА В БЕНЗОЛЕ

Р. П. МЕЛИКСЕТАН, Л. А. КАЗАРЯН и С. А. АКОПЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 IV 1985

Механизму реакций, протекающих между перекисями и аминами, посвящено немало работ [1—12], однако интерес к этим системам не ослабевает в связи с тем, что они являются эффективными и своеобразными инициаторами радикальной полимеризации и стабилизаторами [13]. По этим соображениям определенный интерес может представить взаимодействие азотсодержащих мезоморфных веществ (МВ) с перекисями. МВ—вещества, в определенных температурных областях образующие жидкокристаллическую текстуру [14]. Молекулы этих соединений обладают некоторыми структурными особенностями, а именно, они имеют сильно вытянутую форму и жесткость, определенный интервал отношений длин молекул к ширинам (оптимальное 5—10) [15]. Такая специфика структуры азотсодержащих МВ, реагирующих с органическими перекисями, может сделать реакционный центр стерически доступным из-за отсутствия свободных вращений относительно оси центральной группировки. С другой стороны, в настоящее время синтезировано много МВ с различными заместителями в p , p' положениях при