

Աինթեզված են N-արիլ-Ն'-ցիանմիդանյուրիեր և իրականացված են նրանց մի քանի փոխարկումներ: Առաջարկված է N-արիլ-Ն'-ցիան-Ն'-աիմ-տրիազինիլմիդանյուրիերի ստացման գործնական ճանապարհ:

SYNTHESIS OF N-ARYL-N'-CYANO-N'-*simm*-TRAZINYLUREAS

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN, V. A. PIVAZIAN and E. A. GHAZARIAN

N-aryl-N'-cyan-ureas have been synthesized and further transformations have been investigated. A simple procedure of preparation of N-aryl-N'-cyan-N'-*symm*-triazinyl-ureas has been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 1028986 (1958), ФРГ—РЖХ, 1959, реф. 62027.
2. Пат. 265444 (1954), США—С. А., 1954, v. 48, p. 943.
3. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 311.
4. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. — ХГС, 1977, № 2, с. 262.
5. Пат. 4304935 (1981), США—РЖХ, 1982, № 23, Н 185Р.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 411—415 (1988 г.)

УДК 547.25+547.32

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА С 1,3-ДИХЛОР-2-МЕТИЛ-2-БУТЕНОМ. ПОЛУЧЕНИЕ 3-МЕТИЛ-3-АЛКИЛАЛЛЕНОВ

Э. С. ВОСКАНЯН, О. Г. АКОПЯН, А. М. МКРТЧЯН,
С. М. ГАСПАРЯН и Ш. Л. ШАХБАТЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 VII 1986

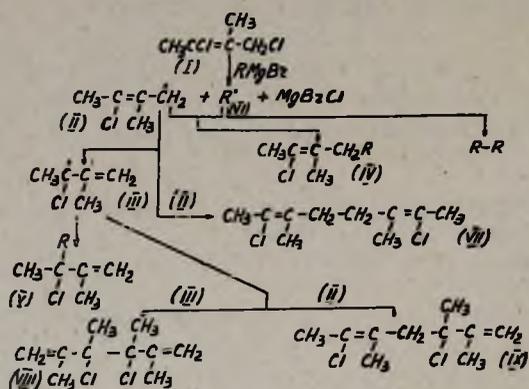
Показано, что 1,3-дихлор-2-метил-2-бутен образует с реагентами Гриньяра продукты замещения с выходом 55—65% и димеры. Дегидрохлорированием продуктов замещения амидом натрия в жидком аммиаке получены алленовые углеводороды с выходами 60—70%.

Табл. 2, библи. ссылок 5.

В отличие от 1,3-дихлор-2-бутена реакции 1,3-дихлор-2-метил-2-бутена практически не изучены. Показано лишь, что 1,3-дихлор-2-метил-2-бутен легко замещает аллильный атом хлора на различные нуклеофилы, а отщепление хлористого водорода от полученных соединений приводит к алленам с различными функциональными группами [1].

В настоящей работе изучено взаимодействие 1,3-дихлор-2-метил-2-бутена (I) с реактивом Гриньяра. В результате были выделены и оха-

рактированы в основном продукты замещения IV и димеры VII—IX [2—4].



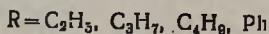
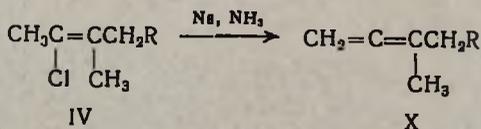
Лучшие выходы соединения IV (55—65%) получены при проведении реакции в абсолютном диэтиловом эфире при 50—60° с избытком реактива Гриньяра. Строение продукта замещения IV установлено данными ИК спектроскопии, а также превращением в соответствующие известные в литературе аллены [5]. По ГЖХ анализу соединения IV выходят в виде двух близко расположенных пиков и представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров (85—90 : 15—10); в ИК спектрах имеются полосы поглощения двойной связи при 890, 940 и 1620 см^{-1} и связи C—Cl при 690 см^{-1} .

Соединение IV (R=Ph) получено также взаимодействием I с бензолом в присутствии треххлористого алюминия.

При взаимодействии соединения I с алкилмагнибромидами наблюдается образование также продуктов рекомбинации радикалов реактива Гриньяра и диспропорционирования. Так, в случае этилмагнибромиды наблюдается образование с 10—15% выходом газообразных продуктов—в основном бутана с примесями этана и этилена. При реакции с пропил- и бутилмагнибромиды из реакционной среды выделены соответственно гексан и октан.

Соединения VII—IX, выделенные с 10—15% выходом, по ГЖХ выходят тремя близко расположенными пиками, состав и соотношение которых не зависят от типа алкилмагнибромиды. Эти продукты идентичны продуктам, выделяемым при взаимодействии соединения I с металлическим магнием в эфире по методу [4].

Отщеплением хлористого водорода от соединений IV в жидком аммиаке амидом натрия получены аллены X с выходами 60—70%.



Дегидрохлорирование соединения IV с различным содержанием изомеров приводит к соответствующим алленам с одинаковым выходом.

Для оценки чистоты исходных и конечных продуктов, идентификации последних и определения состава реакционных смесей применялся ГЖХ анализ. Хроматограф «ЛХМ-8М» с катарометром, стальные колонки длиной 3 м с 5% твина-80 и 5% апиэсона- α на хромосорбе-W и «Цвет», колонка 5 м с 10% ВКТ-94 на хемосорбе, газ-носитель—гелий (30 мл/мин), температура 100—200°, 35°.

1,3-Дихлор-2-метил-2-бутен (I) получили по известной прописи [1], т. кип. 78—79°/82 мм, n_D^{20} 1,4800.

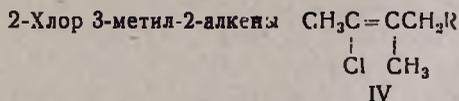
Взаимодействие реактива Гриньяра с 1,3-дихлор-2-метил-2-бутеном (I). К раствору реактива Гриньяра, полученному из 3,6 г (0,15 моля) магния, 18 г (0,16 моля) бромистого этила в 50 мл абс. диэтилового эфира прибавляли 13,9 г (0,1 моля) 1,3-дихлор-2-метил-2-бутена. При перемешивании смесь нагревали 6 ч при 60—70° до полного прекращения выделения газа. После обработки реакционной смеси разбавленной соляной кислотой отделяли органический слой и сушили над CaCl₂. По данным ГЖХ, органический слой (после удаления диэтилового эфира) содержит в основном соединение IV (в виде цис- и транс-изомеров в соотношениях 15 : 85) и VII—IX. Фракционированием выделили 8,6 г (65%) 2-хлор-3-метил-2-гексена (IV а), т. кип. 138—140°/680 мм, n_D^{20} 1,4477, d_4^{20} 0,9089. Найдено %: С 62,9; Н 9,68; Cl 26,74. C₇H₁₃Cl. Вычислено %: С 63,4; Н 9,8; Cl 26,8. Перегонкой выделено также 1,5 г (15%) смеси VII—IX, идентифицированной сравнением с эталонными соединениями, полученными по методу [4].

ГЖХ анализ образующегося во время реакции газообразного продукта показал, что это бутан с примесью этана и этилена.

В случае реакции I с бутилмагнийбромидом выделен октан (т. кип. 122°, n_D^{20} 1,3883, по ГЖХ идентичен эталонному) с примесью бутана и бутилена.

Аналогичные результаты получены при реакции соединения I с реактивом Гриньяра при R=CH₃, C₃H₇, C₆H₅ (табл. 1).

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найлено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					С	Н	Cl		С	Н	Cl
CH ₃	60	113—114/680	1,4440	0,9096	69,52	9,14	29,78	C ₆ H ₁₁ Cl	60,75	9,28	29,97
C ₂ H ₅	65	133—141/680	1,4177	0,9089	62,9	9,68	26,74	C ₇ H ₁₃ Cl	63,4	9,8	26,8
C ₃ H ₇	62	95—97/100	1,4519	0,9272	66,7	9,98	24,3	C ₈ H ₁₅ Cl	66,5	10,24	24,26
C ₄ H ₉	55	110—113/80	1,4660	1,0171	66,98	10,54	22	C ₉ H ₁₇ Cl	67,3	10,58	22,1
C ₆ H ₆	53	115—116/15	1,5398	1,0597	72,98	7,15	19,68	C ₁₁ H ₁₃ Cl	73,1	7,2	19,7

2-Хлор-3-метил-4-фенил-2-бутен. К смеси 1,5 г (0,011 моля) порошкообразного хлористого алюминия и 50 мл абс. бензола прибавляли 13,9 г (0,1 моля) соединения I. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. Обрабатывали разбавленной соляной кислотой, промывали водой. Выделенный бензолный слой сушили над CaCl₂. Фракционированием выделили 9,86 г (55%) соединения IV (R=Ph), в виде смеси *цис-транс*-изомеров (17:83), т. кип. 115—116°/15 мм, n_D^{20} 1,5400, d_4^{20} 1,0597, идентично с 2-хлор-3-метил-4-фенил-2-бутеном, полученным взаимодействием соединения I с реактивом Гриньяра.

Взаимодействие соединения I с металлическим магнием. К 4,8 г (0,2 г-ат) магния в 30 мл абс. эфира и 1 мл бромистого этила при 30—35° по каплям прибавляли 42 г (0,3 моля) соединения I. Реакционную смесь перемешивали при той же температуре 7 ч. После обычной обработки фракционированием выделили 12,4 г смеси VII, VIII и IX, перегнавшейся при 80—82°/10 мм. Найдено %: C 57,97; H 7,73; Cl 34,3; C₁₀H₁₆Cl₂. Вычислено %: C 57,82; H 7,8; Cl 34,5.

3-Метил-3-алкилаллены (X). К амиду натрия, полученному из 12,5 г натрия в 400 мл жидкого аммиака в присутствии 1 г нитрата железа, по каплям прибавляли 0,1 моля соответствующего 2-хлор-3-метил-2-алкена. Реакционную смесь перемешивали при 0÷5° 5 ч. К смеси прибавляли эфир и водный раствор хлористого аммония, промывали водой. После удаления эфира фракционированием выделены соответствующие алкилаллены [5] (табл. 2), по ГЖХ индивидуальны и в ИК спектрах имеют полосу поглощения алленовой связи при 1940—1970 см⁻¹. В случае R=C₄H₉ в ИК спектре имеется слабая полоса поглощения тройной связи при 2100 и 3310 см⁻¹ (по ГЖХ до 10%).

Таблица 2
3-Метил-3-алкилаллены $CH_2=C=C(CH_3)R$

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
C ₂ H ₅	70	95—96/680	1,4348	0,7472
C ₃ H ₇	65	121—123/680	1,4407	0,7463
C ₄ H ₉ *	60	78—80/81	1,4439	0,7782
C ₆ H ₅	62	89—90/18	1,5300	0,9123

* В ИК спектре обнаружена слабо выраженная ацетиленовая (—C≡C—) группировка.

ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎԻ ՓՈԽԱԶԳԻԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ 1,3-ԴԻԺԼՈՐ-2-ՄԵԹԻԼ-2-
ՐՈՒՏԵՆԻ ՀԵՏ: 3-ՄԵԹԻԼ-3-ԱԼԿԻԼԱԼԵՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ,
Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ և Շ. Լ. ՇԱԽՐԱՏՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 1,3-դիբրո-2-մեթիլ-2-բուտենում ալիլային քլորի ատոմը հեղտությամբ տեղակալվում է Գրինյարի ռեակտիվի ալիլային խմբով, առաջացնելով համապատասխան տեղակալման նորմալ արգասիք և ռեակցիայի ընթացքում առաջացած ռադիկալների վերամիավորման արգասիքներ: Տեղակալման արգասիքների դեհիդրոբրացումը նատրիումի ամիդով հեղուկ ամիակում բերում է համապատասխան ալենային ածխաջրածիններ:

THE INTERACTION OF GRIGNARD REAGENT WITH
1 : 3-DICHLORO-2-METHYL-2-BUTENE.
PREPARATION OF 3-METHYL-3-ALKYLALLENES

E. S. VOSKANIAN, H. G. HAKOPIAN, A. M. MKRTCHIAN,
S. M. GASPARIAN and Sh. L. SHAKHBATIAN

It has been shown that 1,3-dichloro 2-methyl-2-butene with Grignard reagents readily forms the products of substitution. Dehydrochlorination of the latter using sodium amide in liquid ammonia leads to the formation of allenic hydrocarbons with high yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Восканян Э. С., Аюпян О. Г., Каплян Э. Е., Мкрян Г. М. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 2, с. 123.
2. Мкрян Г. М., Мнджоян Ш. Л., Гаспарян С. М. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 1, с. 37; 1968, т. 21, № 2, с. 124; Мкрян Г. М., Гаспарян С. М., Мелконян Н. К., Назарян А. А. — ЖОрХ, 1970, т. 6, № 5, с. 912; Мкртчян Г. М., Гаспарян С. М., Папазян Н. А., Восканян Э. С. — ЖОрХ, 1972, т. 8, № 7, с. 1397.
3. Terres E., Hubbuch K. — Erdöl u Kohle, 1960, v. 12, № 3, p. 940. Gough R. G Dixon J. — J. Org. chem., 1968, v. 33, № 1, p. 148.
4. Мкрян Г. М., Мкртчян А. М., Гаспарян С. М., Восканян Э. С., Назарян А. А. — ЖОрХ, 1974, т. 10, № 9, с. 1878.
5. Мкрян Г. М., Мнджоян Ш. Л., Гаспарян С. М. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 1, с. 37.