

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.718.4+547.28

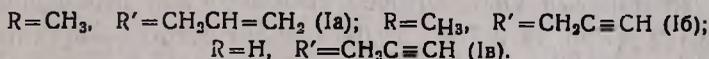
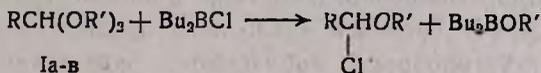
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРДИ-*n*-БУТИЛБОРАНА
С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ФОРМАЛЯМИ И АЦЕТАЛЯМИГ. Б. БАГДАСАРЯН, К. С. БАДАЛЯН, М. А. ШЕЙРАНЯН,
Е. А. САРКИСОВА и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XII 1986

Ранее нами было показано [1], что формали и ацетали при взаимодействии с хлордиалкилборанами образуют соответствующие хлорметилалкиловые- и α -хлоралкилалкиловые эфиры с хорошими выходами.

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено поведение по отношению к хлорди-*n*-бутилборану ацеталей с ненасыщенными группами. Установлено, что взаимодействие диаллилацетала ацетальдегида (I) с хлорди-*n*-бутилбораном протекает с саморазогреванием, приводя к образованию аллил- α -хлорэтилового эфира и аллилового эфира ди-*n*-бутилборной кислоты.

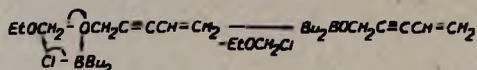


Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии дипропаргилацетала ацетальдегида (I6) с хлорди-*n*-бутилбораном с той лишь разницей, что пропаргилокси(ди-*n*-бутил)боран перегоняется в смеси с исходным ацеталем.

Несколько иные результаты были получены при изучении реакции дипропаргилформалья (Iв) с хлорди-*n*-бутилбораном. После 2-часового стояния смеси исходных соединений при комнатной температуре перегонкой было получено лишь 25% хлорметилпропаргилового эфира. 25% исходных соединений без изменений вернулось обратно. Такой низкий выход хлорэфира можно объяснить либо вторичными превращениями образовавшихся продуктов, либо медленным протеканием реакции. Отдельным опытом установлено, что после 4-часового стояния при комнатной температуре эквимолярных количеств хлорметилпропаргилового эфира и хлорди-*n*-бутилборана по 60—65% исходных реагентов возвращается. В перегонной колбе остается ~20% продуктов осмоления.

Изучено также взаимодействие этил(винилпропаргил)формалья с хлорди-*n*-бутилбораном. Интересно было выяснить, по какому из кислородных атомов произойдет комплексование с атомом бора.

Перегонкой реакционной смеси после часового стояния при комнатной температуре получен 1 г (~40%) этилхлорметилового эфира.



Наличие этилхлорметилового эфира и отсутствие в продуктах реакции этокси-ди-*n*-бутилборана указывают, на то, что реакция протекает с комплексованием атома бора у кислородного атома, связанного с ненасыщенной группой.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диаллилацетата ацетальдегида (Ia) с хлорди-*n*-бутилбораном. К 7,4 г (0,0523 моля) Ia, находящегося в колбе с обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, маленькими порциями, поддерживая температуру смеси 30—35°, прибавлено 8,4 г (0,0523 моля) хлорди-*n*-бутилборана. После 24-часового стояния реакционной смеси при комнатной температуре 2-кратной перегонкой получено 4,7 г (75%) аллил- α -хлорэтилового эфира с т. кип. 50—52°/70 мм, n_D^{20} 1,4285. М (титрованием)—119,7. $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}$. М выч. 120,5. Получено также 7,3 г (76%) аллилового эфира ди-*n*-бутилборной кислоты с т. кип. 64—68°/5 мм, n_D^{20} 1,4290 [2].

Взаимодействие дипропаргилацетата ацетальдегида (Iб) с хлорди-*n*-бутилбораном. Опыт проведен аналогично предыдущему. При прибавлении хлорди-*n*-бутилборана наблюдается окрашивание реакционной смеси в желтоватый цвет, которое исчезает при перемешивании. Из 6,6 г (0,0479 моля) Iб и 7,7 г (0,0479 моля) хлорди-*n*-бутилборана получено 3,8 г (67%) пропаргил- α -хлорэтилового эфира с т. кип. 47—51°/48 мм (113,5—115,5°/650 мм), n_D^{20} 1,4340 [3]. М (титрованием)—122. $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}$. М выч.—118,5. Оставшееся высококипящее соединение ленился, гонится с трудом. Получена ширококипящая фракция, ИК спектр которой указывает на наличие монозамещенной ацетиленовой группировки (поглощение в областях 3320 и 2110 cm^{-1}). Эта фракция, по-видимому, является смесью исходного ацетата с пропаргил-ди-*n*-бутилбораном.

Взаимодействие дипропаргилформала (Iв) с хлорди-*n*-бутилбораном. К 6,2 г (0,05 моля) формала, поддерживая температуру реакционной смеси 30—35°, прибавлено 8,1 г (0,05 моля) хлорди-*n*-бутилборана. После 2-часового стояния при комнатной температуре перегонкой получено 1,3 г (25%) хлорметилпропаргилового эфира с т. кип. 48—53°/55 мм, n_D^{20} 1,4442 [3]. Обратно выделено 1,6 г (25%) исходного формала с т. кип. 60—65°/11 мм, n_D^{20} 1,4225. Получена также фракция, перегнавшаяся при 68—96°/11 мм, выделить из которой индивидуальные соединения нам не удалось. Имеется ~20% черного осмоленного остатка.

Взаимодействие этил(винилпропаргил)формала с хлорди-*n*-бутилбораном. К 3,8 г (0,027 моля) формала маленькими порциями прибав-

лено 4,4 г (0,027 моля) хлорди-*n*-бутилборана. После часового стояния реакционная смесь перегнана в вакууме в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого до -78° . В последнем был обнаружен 1 г ($\sim 40\%$) этилхлорметилового эфира с т. кип. $74-78^{\circ}/650$ мм, p_D^4 1,4015 [4]. Оставшаяся в перегонной колбе смесь $\sim 7,0$ г заполимеризовалась.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Айриян Л. Ш., Багдасарян Г. Б., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 724.
2. Михайлов Б. М., Дорохов В. А., Мостовой Н. В. — Проблемы органического синтеза, 1965, с. 228.
3. Colse R. — Bull. Soc. pharm. Bordeaux, 1959, v. 98, p. 113; С. А., 1960, v. 51, p. 9204.
4. Пишнамаззаде Б. Ф., Гасанова Ш. Д. — Азерб. хим. ж., 1960, № 1, с. 39.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 443—445 (1988 г.)

УДК 547.333.4+615.28+615.31

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 4-ФЕНОКСИ-2-БУТЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ, ОБЛАДАЮЩИХ ИНГИБИРУЮЩИМИ И БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Д. Г. РАФАЕЛЯН, Т. Р. МЕЛИКЯН, Ж. Р. БАБАЯН,
Г. С. АКОПЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
АОТКЗ НИИ эпидемиологии, вирусологии и медицинской
паразитологии им. А. Б. Алексаняна, Ереван

Поступило 26 XII 1986

В практике здравоохранения широко применяются в качестве дезинфектантов хлорсодержащие препараты (хлорамин, хлорная известь, гипохлориты, дихлордиметилгидантоин, трихлоризоциануровая кислота и др.) [1]. Недостатком этих препаратов является то, что они имеют неприятный запах хлора и вызывают коррозию металлов.

Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие β, γ -непредельные группы, являются высокотемпературными ингибиторами кислотной коррозии [2, 3].

С целью получения новых дезинфектантов, обладающих одновременно ингибирующими свойствами, нами синтезированы четвертичные аммониевые соли, содержащие 4-фенокси-2-бутенильную группу I—V, и исследованы их ингибирующие и бактерицидные свойства.