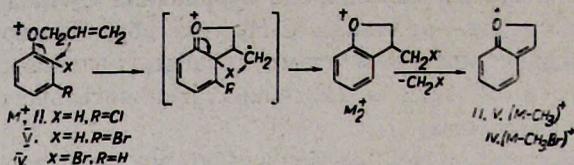


По всей вероятности, реакции отрыва CH_3 -радикала из молекулярных ионов *мета*-галондзамещенных изомеров II и V и CH_2Br -радикала из молекулярного иона *орто*-бром-изомера IV протекают по одному и тому же механизму с предварительной перегруппировкой в возбужденном молекулярном ионе.



Приведенная перегруппировка является разновидностью термической перегруппировки Кляйзена. Известно [2], что при кляйзеновской перегруппировке аллилоксибензола, кроме основного продукта—*орто*-аллилфенола образуется также незначительное количество метилкумарана. Именно кумарановая структура молекулярного иона (M_2^+) объясняет необычное элиминирование CH_3 - и CH_2Br -радикалов соответственно из молекулярных ионов соединений II, V, и IV.

Таким образом, из анализа масс-спектров изученных соединений следует, что как в конденсированной фазе при нагревании, так и в газовой фазе при электронном ударе наблюдаются одни и те же реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисенко В. И., Мирзоян Р. Г., Терентьев П. Б., Агавелян Э. С., Худоян Г. Г., Матевосян Р. О. — ЖОрХ, 1984, т. 20, с. 325.
2. Claisen L. — Апп., 1919, в. 418, р. 79.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 448—451 (1988 г.)

УДК 462.486.7+66.095.11.

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXXIII. АЛКИЛИРОВАНИЕ МАЛЕАМОВЫХ КИСЛОТ И МОНОМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТ

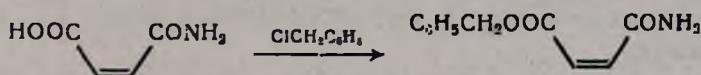
Г. О. ТОРОСЯН, С. А. ГРИГОР и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 X 1986

В продолжение работ по алкилированию многофункциональных соединений [1, 2] изучено алкилирование малеамовых кислот и монометиловых эфиров малеиновой и фумаровой кислот. Алкилирование осуществлено по разработанной ранее методике для синтеза сложных эфиров уксусной кислоты в присутствии каталитических количеств катамина АБ [3]. Соотношение реагентов к щелочи эквимолярное, до-

статочное для анионообразования кислоты, что исключает дальнейший гидролиз продуктов алкилирования [3]. В результате алкилирования малеамовой кислоты бензилхлоридом, как и следовало ожидать, получен соответствующий бензиловый эфир с низким выходом (32%).



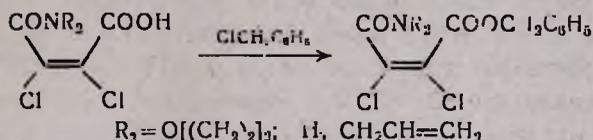
Получены также дибензиловый эфир (18,3%) и бензиламин (12%). Низкий выход продукта алкилирования и образование бензиламина связаны, по-видимому, с внутримолекулярным взаимодействием карбоксильной группы с амидной. Проведенные исследования показали, что монометилловый эфир фумаровой кислоты алкилируется с выходом 72%, а аналогичное производное малеиновой кислоты—с выходом 60%.



Реакция требует длительного нагревания (5 ч), а в качестве побочного продукта образуется дибензиловый эфир.

Недавно осуществлен синтез смешанных эфиров фумаровой кислоты взаимодействием хлорангида монометилового эфира фумаровой кислоты со спиртами. Эти соединения обладают высокой физиологической активностью [4].

Алкилирование N-аллил- и морфолилдихлормалеамовых кислот проходит легко, с образованием соответствующих амидоэфиров.



Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометрах UR-20 в виде суспензии в вазелиновом масле, ПМР спектры—в CHCl_3 на спектрометре «Perkin Elmer» с рабочей частотой 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС. ТСХ осуществили на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей бутанол : этанол : уксусная кислота : вода 10 : 7 : 3 : 2. Проявление—парами йода. Малеамовая кислота и монометилловый эфир малеиновой кислоты получены по [5].

Алкилирование малеамовой кислоты. Смесь 3,45 г (0,03 моля) малеамовой кислоты, 5,06 г (0,04 моля) бензилхлорида, 6 мл (0,06 моля) 10 н водного раствора гидроксида натрия и 2,1 г (0,003 моля) катамина АБ нагревали при 90° 3 ч. Затем реакционную смесь охладили и добавили 100 мл хлороформа, хлороформный раствор промыли 20 мл воды, хлороформный экстракт высушили над сульфатом магния. Получено 2,0 г (32,5%) бензинового эфира малеамовой кислоты, т. кип.

165—167°/17 мм, R_f 0,77. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 690, 740, 1450, 1600, 3030,

3070, 3090 (C_6H_5), $C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{array}$ (1650), COOR (1720). ПМР спектр, δ , м. д.:

4,3 с (2H, OCH₂), 7,12 м (5H, C_6H_5), 7,72 м (2H, NH₂).

Получено также 0,72 г (18, 3%) дибензилового эфира, 0,39 г (12%) бензиламина [6].

Алкилирование монометилового эфира малеиновой кислоты бензилхлоридом. Смесь 6,5 г (0,05 моля) монометилового эфира малеиновой кислоты, 7,6 г (0,06 моля) бензилхлорида, 6 мл (0,05 моля) 10 н водного раствора гидроксида калия и 3,5 г катамина АБ нагревали при 90° 5 ч. Затем реакционную смесь охладили и добавили 100 мл хлороформа. Хлороформный раствор промыли 20 мл воды, органический слой высушили над $MgSO_4$. После удаления хлороформа перегонкой под вакуумом получили 5,9 г (53,6%) бензилметилового эфира малеиновой кислоты. Т. кип. 170—190°/10 мм, R_f 0,44. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1120 (C—O—C), 690, 1650 (C=C), 1720—1740 (COO—), 3030, 3070, 3090 (C_6H_5). Спектр, δ , м. д.: 3,78 с (3H CH₃), 5,45 с (2H CH₂), 6,4 м (2H CH=CH), 7,5 м (5H C_6H_5). Получено также 1,1 г (18, 3%) дибензилового эфира.

Синтез монометилового эфира фумаровой кислоты. К 10,59 г (0,14 моля) тиомочевины прибавили 13 г (0,1 моля) монометилового эфира малеиновой кислоты и 20 мл воды. Смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Далее добавили 100 мл воды и отфильтровали. Получено 9,85 г (76%) монометилового эфира фумаровой кислоты [5].

Алкилирование монометилового эфира фумаровой кислоты бензилхлоридом. Смесь 3,25 г (0,025 моля) монометилового эфира фумаровой кислоты, 3,79 г (0,025 моля) бензилхлорида, 3 мл (0,025 моля) 10 н водного раствора гидроксида калия и 1,75 г (0,0025 моля) катамина АБ нагревали при 80—85° 5 ч. Реакционную смесь высушили над $MgSO_4$, после удаления хлороформа остаток перегнали в вакууме. Получено 4,05 г (73, 6%) бензилметилового эфира фумаровой кислоты, т. кип. 155—160°/4 мм. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 980, 1670 (CH=CH), 1720—1740 (COO—), 3030, 3070, 3090 (C_6H_5). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,8 с (3H CH₃), 4,9 с (2H CH₂), 7,3—8,0 м (7H, 2H CH=CH, 5H C_6H_5). Получено также 0,4 г (16,0%) дибензилового эфира.

Алкилирование N-аллиламида дихлормалеиновой кислоты бензилхлорида. Смесь 11,2 г (0,05 моля) аллиламида дихлормалеиновой кислоты, 7,6 г (0,06 моля) бензилхлорида, 10 мл (0,1 моля) 10 н водного раствора гидроксида калия и 3,51 г (0,005 моля) катамина АБ нагревали при 80—85° 1 ч. Затем реакционную смесь охладили и экстрагировали эфиром, экстракт высушили над $MgSO_4$. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 11,8 г (75, 4%) N-аллиламида бензилового эфира дихлормалеиновой кислоты, т. кип. 150—151°/5 мм. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1620 (C=CH₂), 1670 (CON \langle), 1720 (COO \rangle), 3020, 3060, 3090 (C_6H_5). ПМР, δ , м. д.: 4,1 м (2H, CH₂CH=CH₂), 4,58 с (2H, CH₂C₆H₅), 5,0—7,7 м (3H, CH=CH₂, 5H, C_6H_5).

Алкилирование морфолида дихлормалеиновой кислоты бензилхлоридом. Смесь 7,6 г (0,03 моля) морфолида дихлормалеиновой кислоты, 4,6 г (0,036 моля) бензилхлорида, 3 мл (0,03 моля) 10 н водного раствора гидроксида калия и 2,1 г (0,003 моля) катамина АБ нагревали при 80—85° 1 ч. Затем реакционную смесь охладили и экстрагировали эфиром, экстракт высушили над MgSO₄. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 2,6 г (25, 2%) морфолида бензилового эфира дихлормалеиновой кислоты, т. кип. 115—116°/5 мм. ПМР спектр, δ, м. д.: 2,1—2,2 м; 3,4—3,5 м (8H, 4 (CH₂)), 4,33 с (2H CH₂C₆H₅), 7,1 м (5H C₆H₅).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Григорян Р. Т., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 12, с. 744.
2. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 3, с. 187.
3. Торосян Г. О., Назаретян А. Х., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 34, № 1, с. 15.
4. Dymicky M. — Organic Preparation and Procedures international (OPPI), 1986, v. 18 № 3, p. 206.
5. *Beilst.*, 1920, В. II, p. 741
6. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 239.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 451—454 (1988 г.)

УДК 547 441

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЯНТАРНОГО И МАЛЕИНОВОГО ДИАЛЬДЕГИДОВ

К. Г. АКОПЯН, А. Г. ДЖОМАРДЯН, А. П. САЯДЯН, Г. Х. ГАРИБЯН
и Н. М. МОРЛЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 3 VI 1986

Известно, что диальдегиды алифатического ряда являются хорошими дубителями для кожи и фотокинопленок, антисептиками, повышают качество разных стереоспецифических полиолефинов. Они применяются также в синтезах ряда физиологически активных соединений и красителей. Янтарный диальдегид используют в цветном диффузионном фотопроцессе. Он сравнительно мало изучен из-за его неустойчивости и недоступности. Сравнительно стабильны его водные или спиртовые растворы, но в литературе не описываются методы очистки и стабилизации этих растворов.

Янтарный и малеиновый диальдегиды в основном получают бромированием фурана в безводных спиртах при —35°. После нейтрализации газообразным аммиаком при —10° и обработки реакционной мас-