

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА БАЗЕ
2,7-ДИАЛКИЛ-2,7-ДИОКСИМЕТИЛ-4-ХЛОР-1,8-ДИОКСИ-4-ОК-
ТЕНОВ И 2,7-ДИАЛКИЛ-2,7-ДИОКСИМЕТИЛ-4,5-ДИ-
ХЛОР-1,8-ДИОКСИ-4-ОКТЕНОВ

М. Г. АРЗУМАНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 XII 1988

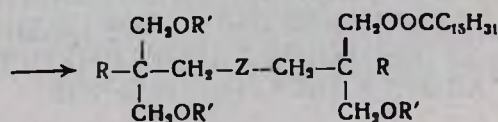
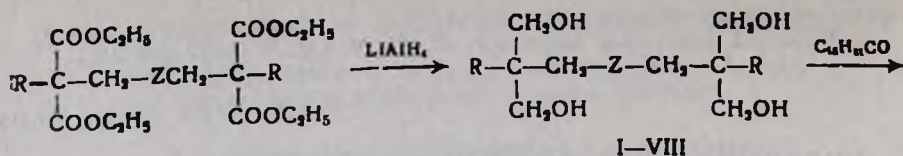
Взаимодействием 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4-хлор-/или 4,5-дихлор-/1,8-диокси-4-октенов с хлорангидридом пальмитиновой кислоты получены моно-, три- и тетрапальмитинаты, обладающие поверхностно-активными свойствами.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее [1] нами было показано, что сложные эфиры 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-1,8-диокси-4-октенов обладают определенными поверхностно-активными свойствами, зависящими как от числа сложноэфирных групп, так и от величины углеводородного радикала в положениях 2 и 7. В продолжение исследований представлялось интересным выяснить влияние атомов хлора при двойной связи на поверхностно-активные свойства сложных эфиров. С этой целью были синтезированы моно-, три- и тетрапальмитинаты 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4-хлор- и 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4,5-дихлор-4-октенов.

Изучение межфазного натяжения синтезированных соединений проводилось в тех же условиях, что и в предыдущей работе [1] на границе раздела фаз бензол/вода. Результаты приведены в табл. 2. Сравнение значений ККМ [критическая концентрация мицеллообразования] и поверхностного натяжения $\delta_{\text{ККМ}}$ показывает, что введение одного атома хлора в этиленовый фрагмент молекулы в случае моноэфира мало меняет их значения, в то время как два атома хлора значительно меняют величину ККМ. При наличии в молекуле трех сложноэфирных групп введение одного атома хлора увеличивает значение ККМ на один порядок, а значения $\delta_{\text{ККМ}}$ с увеличением числа атомов хлора в этиленовом фрагменте уменьшаются.

Указанные сложные эфиры получены из 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4-хлор- и 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4,5-дихлор-1,8-диокси-4-октенов и хлорангидрида пальмитиновой кислоты при мольном соотношении реагентов 1:1, 1:3 и 1:4. Исходные тетролы I—VIII образуются при восстановлении алюмогидридом лития диэтиловых эфиров 2,7-диалкил-2,7-дикарбэтоксид-4-хлор- и 2,7-диалкил-2,7-дикарбэтоксид-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовых кислот [2]. Строение полученных соединений доказано ИК спектроскопией, чистота проверена ТСХ.



IX—XVI

$\text{Z} = -\text{CH}=\text{CCl}; -\text{CCl}=\text{CCl}-; \text{R} = \text{алкил}, \text{R}' = \text{H}, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}.$

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в виде жидкой пленки или в вазелиновом масле. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах этанол:хлороформ, 1:2 (А), бензол:четырёххлористый углерод:этанол, 2:1:1 (Б), бензол:ацетон, 4:1 (В). Проявитель—пары йода. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1320 с использованием прямого ввода образца в ионный источник.

2,7-Диалкил-2,7-диоксиметил-4-хлор-(или 4,5-дихлор)-1,8-диокси-4-октены (I—VIII). К раствору 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 100 мл абс. эфира при постоянном перемешивании медленно прибавляют раствор 0,04 моля диэтилового эфира 2,7-диалкил-2,7-дикарбэтоксид-4-хлор-(или 4,5-дихлор)-4-октен-1,8-диовой кислоты в 50 мл абс. эфира. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 2 ч при перемешивании, охлаждают ледяной водой и прибавляют по каплям ледяную воду до прекращения выделения водорода. Для полного растворения осадка гидроокиси алюминия приливают 220 мл 10% серной кислоты. Оставшийся осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из дихлорэтана. ИК спектр соединения I, $\nu, \text{см}^{-1}$: 3400—3350 (ОН), m/e 294. Выходы и физико-химические константы соединений I—VIII приведены в табл. 1.

Моно-, три- и тетрапальмитинаты 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4-хлор-(или 4,5-дихлор)-1,8-диокси-4-октенов (IX—XVI). К бензольному раствору 0,01 моля II, IV или VI прибавляют 2,8 г (0,01 моля) хлорангидрида пальмитиновой кислоты [3]. Смесь нагревают 8 ч, бензол отгоняют, а образовавшиеся монопальмитинаты IX, X и XII очищают фракционированием в вакууме. ИК спектр соединения X, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1740 ($\text{C}=\text{O}$ сложнэф.); 3400—3200 (ОН).

Аналогично из 0,01 моля соединения II, V, VI или VII и 8,3 г (0,03 моля) хлорангидрида пальмитиновой кислоты получают трипальмитинаты XI, XIII, XIV и XV, которые затем перекристаллизовывают из диоксана.

Таким же образом из 3,85 г (0,01 моля) VI и 16,5 г (0,06 моля) хлорангидрида пальмитиновой кислоты получено 12,4 г (93%) соответствующего тетрапальмитината XVI с т. пл. 34° (из диоксана). Най-

Соединение	Z	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм.; т. пл., °C;	d_4^{20}
I	$\text{CH}=\text{CCl}$	C_2H_5	79	195—197/2	1,1065
II	$\text{CH}=\text{CCl}$	C_3H_7	82	210—213/1	1,0936
III	$\text{CH}=\text{CCl}$	C_4H_9	85	225—228/3	1,0689
IV	$\text{CH}=\text{CCl}$	C_5H_{11}	81	215—218/1	1,0345
V	$\text{CCl}=\text{CCl}$	C_2H_5	80	156—158	—
VI	$\text{CCl}=\text{CCl}$	C_3H_7	81	152—154	—
VII	$\text{CCl}=\text{CCl}$	C_4H_9	81	122—123	—
VIII	$\text{CCl}=\text{CCl}$	C_5H_{11}	83	134—156	—

Таблица 1

Тетролы I—VIII

n_D^{20}	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
	C	H	Cl		C	H	Cl
1,5020	57,53	9,11	12,57	$C_{14}H_{27}O_4Cl$	57,05	9,17	12,05
1,5010	60,64	9,30	11,12	$C_{16}H_{31}O_4Cl$	59,53	9,61	11,01
1,4950	61,90	9,44	9,98	$C_{18}H_{35}O_4Cl$	61,63	9,98	10,13
1,4880	63,28	10,28	9,12	$C_{20}H_{39}O_4Cl$	63,41	10,30	9,38
—	51,68	8,22	21,05	$C_{14}H_{28}O_4Cl_2$	51,06	7,90	21,58
—	53,70	8,20	20,01	$C_{16}H_{30}O_4Cl_2$	53,78	8,40	19,89
—	55,64	8,37	18,88	$C_{18}H_{34}O_4Cl_2$	56,10	8,63	18,44
—	58,97	9,28	16,97	$C_{20}H_{38}O_4Cl_2$	58,11	9,20	17,19

Соедине- ние	Z	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм; т. пл., °C	d_4^{20}
IX	CH=CCl	C ₃ H ₇	H	48	198—200/2	0,9918
X	CH=CCl	C ₆ H ₁₁	H	46	220—223/2	0,9900
XI	CH=CCl	C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₃₁ CO	50	54—56	—
XII	CCl=CCl	C ₃ H ₇	H	49	223—225/2	1,0572
XIII	CCl=CCl	C ₂ H ₅	C ₁₆ H ₃₁ CO	51	52	—
XIV	CCl=CCl	C ₃ H ₇	C ₁₅ H ₃₁ CO	54	48	—
XV	CCl=CCl	C ₄ H ₉	C ₁₆ H ₃₁ CO	50	30—32	—

Таблица 2

Сложные эфиры IX—XV

n_D^{20}	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			n_f	ККМ 10^{-3} моль/л	$b_{\text{ККМ}}$ дин/см
	С	Н	Cl		С	Н	Cl			
1,4820	68,98	10,81	5,97	$C_{32}H_{61}O_5Cl$	68,51	10,88	6,33	0,51	3,3	10,5
1,4897	70,61	11,33	5,07	$C_{36}H_{69}O_5Cl$	70,07	11,19	5,79	0,55	1,7	18
—	74,53	11,55	4,01	$C_{64}H_{121}O_7Cl$	74,09	11,67	3,43	0,48	0,12	10
1,4980	65,02	10,28	12,35	$C_{32}H_{60}O_5Cl_2$	64,54	10,08	11,93	0,61	8,4	10
—	70,98	11,15	7,12	$C_{63}H_{116}O_7Cl_2$	71,33	11,12	6,81	0,63	0,1	10
—	71,05	11,88	6,97	$C_{64}H_{120}O_7Cl_2$	71,71	11,20	6,63	0,56	0,28	7,4
—	72,88	11,37	6,48	$C_{66}H_{121}O_7Cl_2$	72,07	11,28	6,46	0,55	0,1	7,0

дено, %: С 74,1, Н 12,1, Cl 5,66. $C_{32}H_{154}O_8Cl_2$. Вычислено, %: С 73,59, Н 11,51, Cl 5,31. R_f 0,57 (В). Выходы и физико-химические константы соединений IX—XV приведены в табл. 2.

ՄԱԿԵՐԵՍԱՑԻՆ ԱԿՏԻԿ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 2,7-ԴԻԱԿԻԼ-2,7-ԴԻՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-4-ՔԼՈՐ-1,8-ԴԻՕՔՍԻ-4-ՕԿՏԵՆՆԵՐԻ ԵՎ 2,7-ԴԻԱԿԻԼ-2,7-ԴԻՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-4,5-ԴԻՔԼՈՐ-1,8-ԴԻՕՔՍԻ-4-ՕԿՏԵՆՆԵՐԻ ԲԱԶԱՑԻ ՎՐԱ

Մ. Հ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Հ. ՀԱԽԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

2,7-Դիալկիլ-2,7-դիօքսիմեթիլ-4-քլոր-և 2,7-դիալկիլ-2,7-դիօքսիմեթիլ-4,5-դիքլոր-1,8-դիօքսի-4-օկտենների և պալմիտինաթթվի քլորանհիդրիդի փոխազդեցությամբ ստացված են մոնո-, տրի- և տետրաէսթերները, որոնք օժտված են մակերեսային ակտիվ հատկությամբ:

THE SURFACTANTS ON THE BASIS OF 2,7-DIALKYL-2,7-DIOXY-METHYL-4-CHLORO-1,8-DIOXY-4-OCTENES AND 2,7-DIALKYL-2,7-DIOXYMETHYL-4,5-DICHLORO-1,8-DIOXY-4-OCTENES

M. H. ARZOUMANIAN, R. S. HAROUTYUNIAN, A. H. AKHNAZARIAN
and A. A. AVETISSIAN

Some surfactants on the basis of mono-, three- and tetrapalmitinates have been obtained by the reaction of 2,7-dialkyl-2,7-dioxymethyl-4-chloro- or 2,7-dialkyl-2,7-dioxymethyl-4,5-dichloro-1,8-dioxy-4-octenes with chloroanhydride of palmitic acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арзуманян М. Г., Арутюнян Р. С., Ахназарян А. А., Аветисян А. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 381.
2. Хачатрян Л. А., Ахназарян А. А., Манукян М. А., Данеян М. Т. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 1, с. 35.
3. Органикум. М., Мвр, 1979, т. 2, с. 103.

Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 717—724 (1989 г.)

УДК 547.972

ФЛАВОНОИДЫ DRACOSERPHALUM MULTICAULE. I.

Г. Б. ОГАНЕСЯН, В. А. МНАЦКАНЯН и Э. ГАЧ-БАЙЦ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

АН Армянской ССР, Ереван

Центральный исследовательский институт ВАН, Будапешт

Поступило 23 XI 1988

Из наземной части змееголовника многостебельного (*Dracoserphalum multicaule* Montbr. et Auch. ex Benth., Lamiaceae) выделены 5-гидроксн-3,6,7,8,4'-пентаметоксифлавонон; 5-гидроксн-6,7,8,4'-тетраметоксифлавонон; 5,4'-дигидроксн-3,6,7,8-тетраме-