

ԱՐԻՍՈՒՆԱԹԻՎԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XVI. ԲԵՆԶ-2,1,3-ԹԻԱԴԻԱԶՈՒՍՈՒՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ՀԻՊՈԳԼԻԿԵՄԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Ն. Օ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Ս. Ա. ԱՐԻՍՏԱԿԵՍՅԱՆ

Համապատասխան ամինների և բենզ-2,1,3-թիադիազոլսուլֆոնալդեհիդների փոխազդմամբ ստացված են մի շարք մոնո- և դիսուլֆոնամիդներ: Ուսումնասիրված է նրանց կենսաբանական ակտիվությունը:

ARYLSULPHONIC ACIDS DERIVATIVES

XVI. SYNTHESIS AND HYPOGLYCEMIC ACTIVITY OF BENZ-2,1,3-THIADIAZOLSULPHONAMIDES

L. A. GRIGORIAN, M. H. KALDRIKIAN, N. O. STEPANIAN
and S. A. ARISTAKESSIAN

By interaction of chloroanhydrides of 4-substituted benz-2,1,3-thiadiazole-7-sulphoacids with amines the corresponding sulphonamides have been prepared. Heating of the latter with sulphonylchlorides leads to disulphonamids. Hypoglycemic activity of the synthesized compounds has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Л. А., Калдрикян М. А., Пароникян Г. М., Акопян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 177; Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 7, с. 443.
2. Григорян Л. А., Акопян М. Е., Калдрикян М. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 334.
3. Михайлицын Ф. С., Бехли А. Ф. — Синтезы гетер. соед., Ереван, АН Арм.ССР, 1975, вып. 10, с. 16.
4. Пат. 298 3730 (1961), США /Gragoe E. J. — РЖХ, № 12, 12 л, 212 (1962).
5. Lender R. — Clin. Chim. Acta, 1963, v. 8, p. 351.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 120—125 (1989 г.).

УДК 542.944.7+547.313

О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ ОЛЕФИНОВ В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В. А. ПЕТРОСЯН, С. Г. МИРЗАХАНЫАН, Г. Г. МКРЯН,
С. А. АРУСТАМЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

ОНИЛКП МЛП Армянской ССР при ПКО им Ст. Шаумяна, Ереван
Научно-производственное объединение «Полимерклея», Кировакан
Научно-производственное объединение «Напрнт», Ереван

Поступило 3 VI 1987

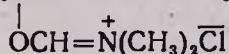
Изучено взаимодействие комплексов амид—галоген со стиролом и установлено участие данной реакции в механизме низкотемпературного галогенирования олефинов в амидных растворителях. Приведены некоторые спектральные характеристики указанных комплексов.

Табл. 1, библи. ссылок 9.

Де Рукером и Радзитским [1] было обнаружено, что в результате галогенирования олефинов в среде диметилформамида (ДМФА), помимо дигалогенпроизводных, образуются также продукты сопряженного галогенирования—иммониевые соли, которые количественно расщепляются при термической обработке с образованием дигалогидных соединений. Хлорированием ряда сопряженных диенов в ДМФА и диметилацетамиде (ДМАА) показано, что протеканию реакции в сторону образования иммуниевых солей способствует понижение температуры [2].

Ранее нами было установлено, что взаимодействие брома с амидами кислот (ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидон-2) в температурном интервале $-50 \div 20^\circ$, включающем температурный интервал электрофильного галогенирования, приводит к образованию кристаллических комплексов, обладающих электропроводностью и имеющих элементный состав, соответствующий эквимольным аддуктам [3, 4]. Были описаны также комплексы ДМФА и ДМАА с хлором, которые стабильны в безводных средах при температурах ниже $0 \div 5^\circ$ [5]. При повышении температуры они выделяют часть хлора, превращаясь в описанные нами ранее гигроскопичные вещества с элементным составом, соответствующим эмпирическим формулам аддуктов 2 : 1 [6].

Продолжение исследований показало, что в ИК спектре комплекса ДМФА с бромом имеются интенсивные поглощения в областях 1700 и 1170 см^{-1} , характерные для колебаний $\text{C}=\text{N}^+$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -групп, и отсутствует поглощение в области 1660 см^{-1} , характерное для $\text{O}=\text{C}-\text{N}^<$ -группы. Сравнение спектров свободного амидного растворителя (ДМФА, ДМАА) и соответствующих комплексов $\text{ДМФА} \cdot \text{Br}_2$ и $\text{ДМАА} \cdot \text{Br}_2$ позволяет заметить также новые поглощения в областях 2440 см^{-1} ($\text{C}=\text{N}^+$) для обоих комплексов и 2775 см^{-1} ($\text{H}-\text{C}=\text{N}^+$) для $\text{ДМФА} \cdot \text{Br}_2$, аналогично наблюдаемым в спектре иммуниевой соли $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2\text{Cl}$, полученной при галогенировании стирола в ДМФА [7].

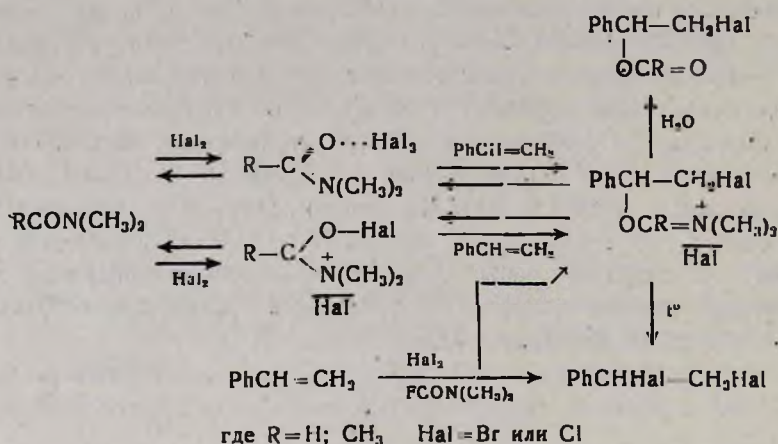


В УФ спектрах комплексов ДМФА и ДМАА с бромом наблюдались достаточно широкие полосы поглощения при $250-290\text{ н. м.}$ с максимальным поглощением при 275 н. м.

ПМР спектры комплексов $\text{ДМФА} \cdot \text{Br}_2$ и $\text{ДМАА} \cdot \text{Br}_2$ заметно отличаются от спектров свободных растворителей. Дублетная полоса, соответствующая неэквивалентным метильным группам у атома азота в спектре ДМФА (ДМАА) [8], в спектре комплекса претерпевает вырождение в синглетную. Иначе говоря, неэквивалентность метильных групп у атома азота исчезает, что, видимо, является следствием сильного перераспределения электронной плотности в молекуле амида под действием галогена. Например, в ПМР спектре ДМФА при комнатной температуре имеются резонансный сигнал одного протона при $8,06\text{ м. д.}$ и два отдельных сигнала трех протонов при $2,78$ и $2,95\text{ м. д.}$, соответствующие двум неэквивалентным метильным группам. В спектре же

системы ДМФА·Br₂, вместо этих сигналов, наблюдается сигнал при 3,33 м. д., соответствующий шести протонам, а сигнал альдегидного протона смещен в область 7,58 м. д.

Результаты спектральных исследований говорят в пользу того, что в условиях низкотемпературного галогенирования олефинов в растворителях амидного типа имеет место образование комплексов растворитель—галоген, которые, по всей вероятности, имеют структуру иммониевых солей и участвуют в реакции. На примере галогенирования стирола схему реакции можно представить таким образом:



В подтверждение участия таких комплексов в реакциях галогенирования олефинов нами было осуществлено взаимодействие комплексов ДМФА·Cl₂, ДМФА·Br₂ и ДМФА·Cl₂ со стиролом в температурном интервале—30÷0° (табл.). Для сравнения полученных результатов приведены также результаты хлорирования и бромирования стирола свободным галогеном в среде ДМФА и ДМАА, соответственно.

Таблица
Результаты галогенирования стирола в среде амидов
с последующим гидролизом иммониевой соли

№ п.п.	Температура, °С	Галогенирующий агент	Растворитель	Выход продуктов гидролиза сопряженного галогенирования, %
1	—5 ÷ 0	ДМФА·Br ₂	ДМФА	42
2*	"	Br ₂	"	36,3
3	"	ДМФА·Cl ₂	"	78,7
4*	"	Cl ₂	"	71,2
5	—30	ДМФА·Cl ₂	"	81
6	—30	Cl ₂	"	73,1
7	—25 ÷ —20	ДМФА·Cl ₂	ДМАА	71,6
8	"	Cl ₂	"	66,6

* Данные взяты из [1].

Как видно из данных таблицы, при взаимодействии стирола с комплексами ДМФА и ДМАА с хлором и ДМФА с бромом выходы продуктов сопряженного присоединения выше, чем в случае галогенирования свободным галогеном, что указывает на участие комплексов в реакции.

Обратимость акта комплексообразования описана нами на примере системы ДМФА·Br₂ в работе [9]. Можно было ожидать, что снижение температуры процесса из-за смещения равновесия в сторону образования комплекса приведет к повышению выхода иммониевых солей. Изложенное согласуется с экспериментальными данными, приведенными в таблице и описанными в работах [2, 5].

Таким образом, при галогенировании олефинов в апротонных биполярных растворителях амидного типа одним из первичных актов является взаимодействие галогена и растворителя с образованием соответствующих комплексов, способных далее реагировать с олефинами.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций, оценку чистоты исходных и конечных продуктов проводили методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором—катарометром, газ-носитель—гелий, колонка 2,5 м×3 мм с насадкой 4% Аписезона I и 4% Карбовакса 20М на Целите 545.

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле в виде пасты и в растворе хлористого метилена, УФ спектры—на спектрометре «Specord», ПМР спектры—на спектрометре «TESLA BS 497» (100 МГц) и «VARIAN T-60», внутренний стандарт ГМДС и ТМС, соответственно.

Все реагенты перед употреблением перегоняли и тщательно сушили согласно [7].

а) *Получение комплекса ДМФА с бромом.* В раствор 0,25 моля свежеперегнанного и высушенного над цеолитом марки 4А амида и 40 мл хлороформа прикапывали эквимолярное количество брома при температуре—10÷—8°. Полученный продукт промывали эфиром. Отделяли оранжево-красные кристаллы, которые сушили в вакуум-эксикаторе. Выход 85%.

б) *Взаимодействие комплекса ДМФА·Br₂ со стиролом.* В реакционную колбу, снабженную капельной воронкой, термометром и мешалкой, помещали 10,4 г (0,1 моля) стирола, растворенного в 7,3 г (0,1 моля) ДМФА, и охлаждали до—5÷0°. При этой температуре в раствор прикапывали 16 г (0,1 моля) комплекса в 21,9 г (0,3 моля) ДМФА. Перемешивали при 0° еще 30 мин. Добавляли 200—250 мл эфира, выпавший осадок иммониевой соли отделяли фильтрованием и снова промывали эфиром. Продукт гидролизывали 40—50 мл воды, охлажденной до 5÷10°. Полученный масляный слой отделяли и сушили над CaCl₂. Фракционированием выделили 9,6 г (42%) 2-бром-1-формокси-1-фенилэтана с т. кип. 127°/7 мм рт. ст. n_D²⁰ 1,5220 [1].

в) *Взаимодействие комплекса ДМФА·Cl₂ со стиролом.* В раствор 10,4 г (0,1 моля) стирола и 14,6 г (0,2 моля) ДМФА при—30° с помощью капельной воронки с рубашкой, охлаждаемой сухим льдом, в

течение 25—30 мин прикапывали эквимолярное количество (0,1 моля) комплекса ДМФА с хлором, приготовленного согласно [5] без выделения его эфиром. Смесь перемешивали 30 мин и обрабатывали согласно п. «б». Фракционированием выделили 14,9 г (81%) 2-хлор-1-формокси-1-фенилэтана с т. кип. 96—97°/4 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5325 [1].

Аналогично осуществляли взаимодействие комплекса ДМАА·Cl₂ со стиролом. При этом выделили 17,7 г (71,6%) 2-хлор-1-ацетокси-1-фенилэтана с т. кип. 126—127°/7 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5220. ПМР спектр, м. д.: 2,1 (CH₃); 3,7—3,8 (CH₂Cl); 5,9 (CH); 7,4 (C₆H₅). Найдено %: С 56,08; Н 6,5; Cl 18,5. Вычислено %: С 56,2; Н 6,1; Cl 18,05.

Хлорирование стирола в среде ДМФА или ДМАА свободным хлором и идентификацию продуктов осуществляли по [1].

ԱՄԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ՑԱԾՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս. Գ. ՄԻՐՋԱԽԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԿՐԻԱՆ
Ս. Ա. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլֆորմամիդ-քլոր, դիմեթիլֆորմամիդ-բրոմ և դիմեթիլացետամիդ-քլոր կոմպլեքսների փոխազդեցությունը ստիրոլի հետ: Բերված են կոմպլեքսների որոշ սպեկտրալ բնութագրերը: Նշված է, որ օլեֆինների ամիդային լուծիչներում ցածրջերմաստիճանային հալազենացման մեխանիզմում անհրաժեշտ է հաշվի առնել ամիդային լուծիչ-հալոգեն կոմպլեքսի առաջացման փաստը և նրա փոխազդեցությունը օլեֆինի հետ:

ON LOW-TEMPERATURE HALOGENATION OF OLEFINS IN AMIDE SOLVENTS

V. A. PETROSSIAN, S. G. MIRZAKHANIAN, G. G. MKRIAN,
S. A. AROUSTAMIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The interaction of the complexes dimethylformamide-chlorine, dimethylformamide-bromine and dimethylacetamide-chlorine with styrene has been studied. Some spectral characteristics of these complexes are given. It has been shown that in the mechanism of low-temperature halogenation reaction of olefins in amide solvents of complexoformation and of halogen and their interaction with the olefine has to be taken into account.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. De Roocker A., Radzitzky P. — Bull. Soc. Chim. Belge, 1970, v. 79, p. 531, US Pat. № 3714215, 1973.
2. Акопян С. Գ. — Исследование в области жидкофазного хлорирования 1,3-диеновых углеводородов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1981 г.
3. Авт. свид. 566835 (1977), СССР/Петросян В. А., Лакриц Л. М., Кроян С. А., Горбулева Е. А., Джулакян Р. Л. — Бюлл. изобр. 1977, № 35.
4. Авт. свид. 765332 (1980), СССР/Петросян В. А., Мартиросян М. А., Овсепян Ж. А., Гезалян М. А. — Бюлл. изобр. 1980, № 35.

5. Акопян С. К., Петросян В. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 1, с. 28.
6. Авт. свид. 852860 (1981), СССР /Петросян В. А., Акопян Г. В., Чобанян Р. М. — Бюлл. изобр. 1981, № 29.
7. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
8. Робертс Дж. Касерио М. — Основы органической химии. М., Мир, 1978. т. 2, с. 71.
9. Петросян В. А., Саркисян Э. С., Горбулева Е. А., Абрамян Л. А., Акопян Г. В. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 527.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 125—128 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.846

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА. III.

Э. Г. ШАМАМЯН, С. М. АТАШЯН и М. Г. ВОСКАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 10 VII 1987

Количественное определение элементов в органических соединениях обычно проводится весовым способом после пиролитического разложения навески в замкнутой системе на специальной [1—4] или микроаналитической установках с внешним нагревом в токе кислорода [5, 6].

В работах [7, 8] предложено помещать элемент нагревания внутри трубки для сжигания и для определения С и Н навеску вещества быстро сжигать в реакторе горизонтального или вертикального типа, сделанном из «молибденового» стекла или стекла «пирекс» [8].

Последний метод имеет ряд недостатков: вследствие нахождения элемента нагревания внутри реактора часто происходит растрескивание стекла при перегорании хромоникелевой спирали, трудно обеспечивается герметичность шлифованных стеклянных кранов, требуется большая осторожность при размещении навески внутри спирали, приходится работать с защитным стеклом.

В настоящей работе описывается усовершенствованный прибор для определения С и Н окислительной деструкцией вещества путем быстрого его сжигания в закрытой системе. Прибор состоит из двух частей: металлического мембранного переключателя (5) для распределения потоков газа с четырьмя герметичными кранами (1—4) и реакционной камеры (7), изготовленной из кварцевой пробирки (рис.).

Мембранный переключатель такой конструкции был использован ранее [2, 9, 10] для подключения системы разложения к хроматографу. Используемые в нем резиновые клапаны, обеспечивая герметичность, являются источником ошибки и нуждаются в частой замене.