

152. *Bohlmann F., Zdero C.* — Chem. Ber., 1968, Bd 101, № 9, p. 7243.
153. *Vig O. P., Handa V. K., Vig A. K., Sharma S. D.* — Indian J. Chem., 1975, v. 13, № 3, p. 225.
154. *Williams D. R., White F. H.* — Tetrah. Lett., 1985, v. 26, № 21, p. 2529.
155. *Guthrie A. E., Semple J. E., Joulle M. M.* — J. Org. Chem., 1962, v. 47, № 12, p. 2269.
156. *Stork G., Raucher S.* — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, № 6, p. 1583.
157. *Jones J. H., Birking J. B., Cragoe E. J., Jr.* — Prostaglandis, 1979, v. 17, № 2, p. 223; PЖХ, 1979, 22E134.
158. *Adams D. R., Barnes A. F., Cassidy F., Thompson M.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1984, Pt 1, № 9, p. 2061.
159. *Burke S. D., Saunders J. O., Oplinger J. A., Murtlashaw W. C.* — Tetrah. Lett., 1985, v. 26, № 9, p. 1131.
160. *Tetsuji K., Toshio S., Etsuko S., Masahiro N., Katsuo U.* — J. Chem. Commun., 1982, № 2, p. 123.
161. *Jung M. E., Halweg K. M.* — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 29, p. 2735.
162. *Bulman-Page P. C., Ley S. V.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1984, Pt 1, № 8, p. 1847.
163. Pat. 2843838 (1980), ФРГ; *Baumann M., Hoffmann W.* — PЖХ, 1981, 9P5377П.
164. *Mori K., Otsuka T., Oda M.* — Tetrah., 1984, v. 40, № 15, p. 2929.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 313—317 (1989 г.)

УДК 547.898+547.31

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ.

II. СИНТЕЗ 12,17-ДИАЛКИЛ-1,4,7,10-ТЕТРАОКСА-14-ХЛОР-14-ЦИКЛООКТАДЕЦЕН-11,18-ДИОНОВ, 12,17-ДИАЛКИЛ-1,4,7,10-ТЕТРАОКСА-14,15-ДИХЛОР-14-ЦИКЛООКТАДЕЦЕН-11,18-ДИОНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ

А. А. АХНАЗАРЯН, М. Г. АРЗУМАНЯН и З. А. АКОПЯН

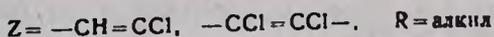
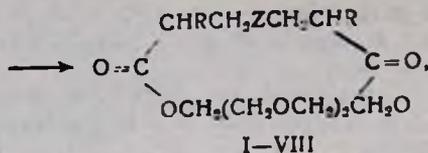
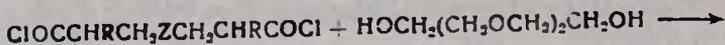
Ереванский государственный университет

Поступило 12 I 1987

Взаимодействием дихлорангидридов 2,7-диалкил-4-хлор-4-октен- и 2,7-диалкил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовой кислот с триэтиленгликолем получены макроциклические сложные эфиры—12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-хлор-14-циклооктадецен- и 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14,15-дихлор-14-циклооктадецен-11,18-дионы. Получены комплексы вышеуказанных макроциклов с солями Cu_2Cl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl .

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

В продолжение работ по синтезу макроциклических сложных эфиров [1] нами получены 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-хлор-14-циклооктадецен- и 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14,15-дихлор-14-циклооктадецен-11,18-дионы. Синтез осуществлен взаимодействием ранее полученных дихлорангидридов 2,7-диалкил-4-хлор-4-октен- и 2,7-диалкил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовых кислот [2] с триэтиленгликолем в среде абсолютного бензола в условиях высокого разбавления. Выходы целевых продуктов 83—91%.



Строение полученных соединений доказано данными ИК, ЯМР и масс-спектров. Получены также комплексы синтезированных макроциклов с солями Cu_2Cl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl , образование которых доказано рентгенофазовым анализом и данными УФ спектроскопии. Расшифровка дифрактограмм не показывает наличия фаз Cu_2Cl_2 , CoCl_2 , KCl , что подтверждает образование соответствующих комплексов. Значения межплоскостных расстояний d и интенсивностей J комплексов приведены в табл. 2. По данным УФ спектров, комплексообразование приводит к смещению или исчезновению максимума или же появлению второго максимума.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в виде жидкой пленки на спектрофотометре UR-20, спектры ЯМР—на спектрометре «Tesla BS 497» с рабочей частотой 100 МГц (внутренний стандарт—ГМДС), масс-спектры—на MX-1320 с использованием прямого ввода образца в ионный источник. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системе бензол—ацетон, 3:1. Проявитель—пары йода. Съемка дифрактограмм проведена на дифрактометре ДРОН-3 с использованием медного неотфильтрованного излучения. Точность измерения углов $\pm 0,02^\circ$. УФ спектры сняты на спектрофотометре «SPECORD M 40».

12,17-Диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-хлор/или 14,15-дихлор/14-циклооктадецен-11,18-дионы (I—VIII). К 500 мл кипящего бензола при перемешивании в течение 4 ч одновременно добавляют раствор 0,01 моля дихлорангидрида 2,7-диалкил-4-хлор-4-октен- или 2,7-диалкил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовой кислоты в 250 мл абс. бензола и смесь 1,5 г (0,01 моля) триэтиленгликоля, 0,79 г (0,01 моля) пиридина в 250 мл абс. бензола. Реакционную смесь нагревают 6 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. ИК спектр соединения V, ν , см^{-1} : 1720 (C=O), 1200 (COC); M^+ 376. ПМР спектр (в CCl_4), δ , н. м. : 1,12 т (6H, 2CH_2), 1,68 н. м. (4H, 2CH_2), 2,88—3,10 н. м. (6H, $2\text{CH}-\text{CH}_2$), 4,00 у. с. (8H, 4CH_2), 4,50 м (4H, 2CH_2). Выходы и физико-химические константы соединений I—VIII приведены в табл. 1.

Получение комплексов. Смесь 0,01 моля макроциклического сложного эфира в 10 мл метанола и 0,01 моля неорганической соли в 10 мл метанола нагревают 8 ч, переносят в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане. Оставшуюся массу охлаждают и выдерживают некоторое время; остаток частично кристаллизуется. Кристаллы отделяют и промывают эфиром. В УФ спектре комплекса соединения V с CoCl_2

Таблица 1

Макроциклические сложные эфиры I-VIII

№	R	Z	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %			R _f
							C	H	Cl		C	H	Cl	
I	CH ₃	CCl=CCl	87	190-193/1	1,2175	1,4880	50,67	6,35	18,87	C ₁₆ H ₂₁ O ₆ Cl ₂	50,13	6,26	18,53	0,47
II	C ₂ H ₅	CCl=CCl	89	195-200/2	1,1908	1,4880	52,66	6,87	17,83	C ₁₈ H ₂₅ O ₆ Cl ₂	52,55	6,81	17,27	0,51
III	C ₃ H ₇	CCl=CCl	83	197-199/1	1,1738	1,4935	55,23	7,79	16,56	C ₂₀ H ₃₇ O ₆ Cl ₂	54,67	7,29	16,17	0,53
IV	C ₄ H ₉	CCl=CCl	87	200-205/1	1,1543	1,4945	56,87	7,88	15,97	C ₂₂ H ₃₆ O ₆ Cl ₂	56,53	7,71	15,20	0,51
V	C ₅ H ₅	CH=CCl	91	205-208/2	1,1406	1,4830	57,89	7,75	10,01	C ₁₈ H ₂₀ O ₆ Cl	57,37	7,70	9,43	0,56
VI	C ₅ H ₇	CH=CCl	89	215-220/2	1,1238	1,4835	59,00	8,00	9,12	C ₂₀ H ₃₃ O ₆ Cl	59,33	8,16	8,77	0,49
VII	C ₆ H ₉	CH=CCl	85	230-235/2	1,0892	1,4820	61,71	8,87	8,15	C ₂₂ H ₃₇ O ₆ Cl	61,04	8,55	8,21	0,57
VIII	C ₇ H ₁₁	CH=CCl	83	220-225/1	1,0711	1,4805	62,73	9,31	8,02	C ₂₄ H ₄₁ O ₆ Cl	62,54	8,90	7,71	0,53

Таблица 2

II · Cu ₂ Cl ₂		IV · KCl		V · CoCl ₂	
<i>d.</i> Å	<i>J</i>	<i>d.</i> Å	<i>J</i>	<i>d.</i> Å	<i>J</i>
4,04	77	4,21	2	3,87	23
3,74	3	3,82	10	3,49	100
3,70	3	3,63	22	3,15	5
3,41	6	3,28	100	3,00	3
3,34	13	2,58	10	2,86	32
3,09	39	2,33	50	2,47	3
2,91	13	2,11	4	2,33	27
2,86	3	1,985	3	2,21	33
2,81	3	1,903	5	2,08	6
2,73	24	1,648	6	2,07	7
2,64	100	1,608	3	1,993	12
2,58	14	1,490	2	1,937	4
2,53	11	1,473	13	1,870	35
2,44	1			1,749	18
2,36	5			1,646	22
2,24	3				
2,21	25				
2,09	8				
2,05	6				
2,02	22				
1,998	17				
1,852	10				
1,834	4				
1,814	4				
1,771	14				
1,728	4				
1,684	6				
1,656	6				
1,637	5				
1,603	27				
1,580	2				
1,455	7				
1,366	8				
1,349	4				

имеются характерные максимумы при 222 и 242 нм (причем последний пик у комплекса выражен значительно ярче) и отсутствует поглощение при 210 нм, характерное для CoCl₂. В случае соединения IV образование комплекса с KCl приводит к исчезновению максимума полосы поглощения, характерного для лиганда при 227,5 нм, полосы поглощения, характерной для KCl при 208,5 нм, и появлению трех новых максимумов при 248, 256 и 260 нм. В спектре комплекса, полученного из лиганда II и Cu₂Cl₂, происходят смещение максимума, характерного для

лиганда, от 226 нм до 222 нм и исчезновение максимума при 208 нм, характерного для Cu_2Cl_2 .

ՄԱԿՐՈՑԻԿԼԻԿ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

II. 12,17-ԴԻԱԼԿԻԼ-1,4,7,10-ՏԵՏՐԱՕՔՍԱ-14-ՔԼՈՐ-14-ՑԻԿԼՈՎՍԱԴԵՑԵՆ-11,18-ԴԻՕՆԵՐԻ,
12,17-ԴԻԱԼԿԻԼ-1,4,7,10-ՏԵՏՐԱՕՔՍԱ-14,15-ԴԻԲԼՈՐ-14-ՑԻԿԼՈՎՍԱԴԵՑԵՆ-11,18-ԴԻՕՆԵՐԻ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Հ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ Ե Ջ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

2,7-Դիալկիլ-4-քլոր-4-օկտեն- և 2,7-դիալկիլ-4,5-դիքլոր-4-օկտեն-1,8-դիօվալին թթուների դիքլորանհիդրիդների փոխազդեցությունը տրիէթիլեն-գլիկոլի հետ ստացված են 12, 17-դիալկիլ-1, 4, 7, 10-տետրաօքսա-14-քլոր-14-ցիկլոօկտադեցեն-11,18-դիօն և 12,17-դիալկիլ-1,4,7,10-տետրաօքսա-14, 15-դիքլոր-14-ցիկլոօկտադեցեն-11,18-դիօն մակրոցիկլիկ էսթերները: Ստացված են վերը նշված ցիկլերի կոմպլեքսները Cu_2Cl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl հետ:

MACROCYCLIC ESTERS

II. SYNTHESIS OF 12,17-DIALKYL-1,4,7,10-TETRAOXA-14-CHLORO-14-CYCLO-OCTADECENE-11,18-DIONES, 12,17-DIALKYL-1,4,7,10-TETRAOXA-14,15-DICHLORO-14-CYCLOOCTADECENE-11,18-DIONES AND THEIR COMPLEXES

A. H. HAKHNAZARIAN, M. H. ARZUMANIAN and Z. A. HAKOPIAN

Macrocyclic esters 12,17-dialkyl-1,4,7,10-tetraoxa-14-chloro-14-cyclo-octadecene-11,18-diones and 12,17-dialkyl-1,4,7,10-tetraoxa-14,15-dichloro-14-cyclooctadecene-11,18-diones have been obtained by interaction of dichloroanhydrides of 2,7-dialkyl-4-chloro-4-octene- and 2,7-dialkyl-4,5-dichloro-4-octene-1,8-dicarboxylic acids with triethyleneglicol. The complexes of the synthesised macrocycles with some salts: Cu_2Cl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ахназарян А. А., Арзуманян М. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 268.
2. Хачатрян Л. А., Ахназарян А. А., Манукян М. А., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 1, с. 35.