

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектр—на «Varian T-60» в трифторуксусной кислоте с внутренним стандартом ТМС. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II степени активности, проявитель — пары йода).

2-Винил-4-метилфуро[3,2-с]хинолины (VIII—XIV). К раствору 0,01 моля соответствующего дигидрофуорохинолина I—VII в 30 мл ДМФА прибавляют 0,02 моля триэтиламина и кипятят 2 ч. Затем ДМФА отгоняют под низким давлением, остаток растворяют в воде (50 мл), подщелачивают раствор и выделившийся маслянистый слой экстрагируют хлороформом. После удаления хлороформа продукт остается в виде масла (табл.). Соединение VIII: спектр ПМР (CF₃COOH), δ, м. д.: 2,4 с (3H, CH₃); 5,25 д (2H, CH₂); 6,60 т (H, CH=CH₂); 7,00 с (H, CH); 7,60—8,40 м (AH, аром.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1645, 990, 910 (C=C). Гидрохлориды получены в эфирном растворе хлористого водорода.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л., Ионов Н. Д., Шайдров В. В.— Хим.-фарм. ж., 1983, т. 17, № 9, с. 1072.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 336—338 (1989 г.)

УДК 547.542.1+547.581.2

ОБ ОТЛИЧИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ ГИДРАЗОНОВ
4-ХЛОР- И 4(3)-НИТРОАЦЕТОФЕНОНОВ

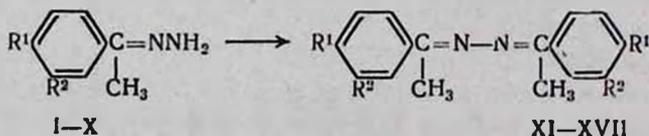
М. А. ИРАДЯН и А. А. ОВАГИМЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1986

При нагревании гидразоны способны симметризоваться в азины [1]. В случае гидразонов арилалкил- и диарилкетоннов это превращение катализируется кислотами [2].

В настоящей работе исследована симметризация гидразонов ацетофенонов в азины при кипячении в абсолютном этаноле и показано, что степень превращения зависит от природы заместителя в бензольном кольце.



- I. R¹=Cl, R²=H; II, R¹=NO₂, R²=H; III. R¹=H, R²=NO₂; IV, XI. R¹=Br, R²=H;
V, XII. R¹=CH₃O, R²=H; VI, XIII. R¹=C₃H₇O, R²=H;
VII, XIV. R¹=CH₃CONH, R²=H; VIII, XV, R¹=CH₃O, R²=Cl;
IX, XVI. R¹=CH₃O, R²=Br; X, XVII. R¹=CH₃O, R²=NO₂.

Гидразоны 4-бром- и 4-алкоксиацетофенонов IV—VI превращаются в азины XI—XIII с 8—11% выходами. Азины 4-ацетиламино- и 4-метокси-3-хлор(бром, нитро)ацетофенонов XIV—XVII получают из соответствующих гидразонов VII—X с 20—26% выходами. Увеличение продолжительности нагревания в два раза (14—15 ч) не приводит к повышению выхода азина. Выход азина при кипячении гидразонов V, VI в 96% этаноле составляет 18—20%.

Гидразоны 4-хлор-, 4- и 3-нитроацетофенонов I—III при кипячении в абсолютном и 96% этаноле остаются без изменения.

Диспропорционирование гидразонов 4-алкокси-, 4-ацетиламино-, 4-метокси-3-хлор(бром, нитро)ацетофенонов в азины происходит при температуре плавления. Для гидразонов 4-хлор(бром)- и 4(3)-нитроацетофенонов симметризация в азины происходит при температуре на 40—50° выше температуры плавления гидразона. Превращение гидразона в азин в этих условиях не происходит полностью. Так, в масс-спектре расплавленного образца V присутствуют пики ионов с m/z 164 и 296, соответствующие молекулярным массам гидразона V и азина XII.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Specord-75-IR» в вазелиновом масле, масс-спектры — на спектрометре MX-1303 с прямым вводом вещества в ионный источник. Температура плавления соединений определена на приборе «Бюэтиус». ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей эфир-гексан, 2:1, для VII, XIV — в системе *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5.

Таблица

Гидразоны и азины замещенных ацетофенонов

Соединение	R ¹	R ²	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
					С	Н	N	С	Н	N	
VI	C ₃ H ₇ O	H	90	74—76	68,95	8,10	14,80	68,72	8,39	14,57	0,52
VII	CH ₃ CONH	H	89	108—110	62,91	6,73	22,10	62,80	6,85	21,97	0,78
VIII	CH ₃ O	Cl	80	74—76	54,65	5,83	14,34	54,42	5,58	14,10	0,51
IX	CH ₃ O	Br	83	69—70	44,77	4,70	11,80	44,47	4,56	11,52	0,53
X	CH ₃ O	NO ₂	90	96—98	51,70	5,00	19,83	51,67	5,30	20,09	0,40
XI	Br	H	11	164—165	49,00	3,78	6,91	48,76	3,58	7,11	0,85
XII	CH ₃ O	H	11	199—201	72,81	6,79	9,23	72,95	6,80	9,45	0,60
XIII	C ₃ H ₇ O	H	8	167—169	75,10	7,90	7,73	74,97	8,01	7,95	0,45
XIV	CH ₃ CONH	H	26	309—311	68,70	6,52	16,24	68,55	6,33	15,99	0,76
XV	CH ₃ O	Cl	22	181—183	59,40	5,17	7,95	59,19	4,97	7,67	0,46
XVI	CH ₃ O	Br	21	191—192	47,84	3,80	6,30	47,60	3,99	6,17	0,48
XVII	CH ₃ O	NO ₂	24	244—246	55,70	4,80	14,73	55,96	4,69	14,50	—

Гидразоны I—X. Смесь 0,01 моля соответствующего ацетофенона, 1 г (0,02 моля) гидрата гидразина и 20 мл метанола кипятят 2—3 ч. За-

тем часть растворителя отгоняют в вакууме водоструйного насоса, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из абс. этанола (табл.).

Гидразоны I—V описаны в [3]. Приведены: №; выход, %; т. пл., °С: I, 78, 49—50; II, 80, 147—149; III, 70, 77—78; IV, 76, 77—79; V, 82; 116—117.

ИК спектр VIII, ν , см^{-1} : 3350, 3220 (NH_2), 1630 ($\text{C}=\text{N}$), 3080, 1595, 1585 (плечо) ($\text{CH}=\text{CH}$). ИК спектр IX, ν , см^{-1} : 3350, 3230 (NH_2), 1625 ($\text{C}=\text{N}$), 3070, 1595, 1590 (плечо) ($\text{CH}=\text{CH}$). Масс-спектр V, m/z , %: 164 (100) M^+ , 149 (57), 134 (30), 133 (44), 119 (13), 108 (14), 92 (20), 77 (79).

Азины XI—XVII. Смесь 0,01 моля гидразона и 25 мл абс. этанола кипятят 6—7 ч, выпавший осадок отфильтровывают. Азины XI, XIII, XV, XVI выпадают в осадок из раствора при стоянии (табл.).

ИК спектр XV, ν , см^{-1} : 3080, 1595 (плечо), 1590 ($\text{CH}=\text{CH}$), 1550 ($\text{C}=\text{N}$). ИК спектр XVI, ν , см^{-1} : 3080, 1600 ($\text{CH}=\text{CH}$), 1560 ($\text{C}=\text{N}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Curtius Th., Franzen H. — Ber., 1902, v. 35, № 3, p. 3234.
2. Szman H. H., Mc Ginnis C. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 7, p. 2890.
3. Newkome G. R., Fishel D. L. — J. Org. Chem., 1966, v. 31, № 3, p. 677.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 338—340 (1989 г.)

УДК 547.781.4+543.51

ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

XXII. О ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ N'-4-[бис(2-ХЛОРЕТИЛ)АМИНО]БЕНЗИЛИДЕНГИДРАЗИДОВ 4-НИТРОИМИДАЗОЛ-1-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В АЗИН 4-[бис(2-ХЛОРЕТИЛ)АМИНО]БЕНЗАЛЬДЕГИДА

М. А. ИРАДЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и Н. С. ИРАДЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Маджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VII 1986

Симметризация в азины является одним из наиболее распространенных превращений гидразонов [1].

В представленной работе показано, что N'-4-[бис(2-хлорэтил)амино]бензилиденгидразиды 4-нитроимидазол-1-уксусной кислоты (I и II) [2] при температуре плавления (213—215°) перегруппировываются в азин 4-[бис(2-хлорэтил)амино]бензальдегида (III). В пользу этого свидетельствует тот факт, что расплавленные образцы бензилиденгидразидов I и II при повторном нагревании плавятся в интервале 156—162°, что близко к температуре плавления азина III. Из расплавов II выделено вещество, которое по своим характеристикам соответствует азину III, полученному по методу [3].