

2. Вартанян Р. С., Гюльбудагян А. Л., Ханамиян А. Х., Карапетян А. А., Стручков Ю. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 9, с. 563.
3. Гевальд К. — ХГС, 1976. № 10, с. 1299.
4. Gewald K. — Z. Chem., 1962. Bd. 2. № 10. s. 5.
5. Gewald K., Böttcher H., Schlinke E. — Ber.; 1966, Bd. 99, № 1, s. 9.
6. Mayer R., Gewald K. — Angew. Chem., 1967, Bd. 79, № 1, S. 298.
7. Шведов В. И., Гринев А. Н. — ЖОрХ, 1965, т. 1, с. 2228.
8. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G. — J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1987, p. 51.
9. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 332—336 (1990 г.)

УДК 547.814.1

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХРОМАНА

IX. НЕКОТОРЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ 1-БРОМИЗОХРОМАНА

А. Г. САМОДУРОВА и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 3 IV 1989

Исследованы реакции бромирования изохромана при действии ультразвука и превращения 1-бромизохромана в различные функциональные производные—1-циан-изохроман, 1-аминометилизохроман, изохроман-1-уксусную кислоту.

Библ. ссылки 10.

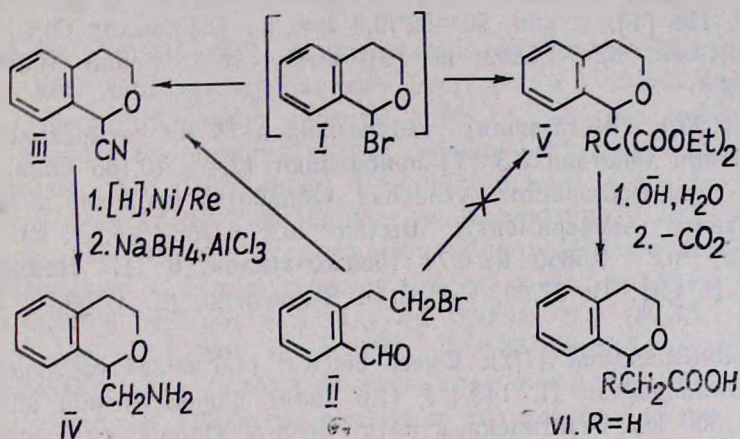
В синтезе производных 1-замещенных изохроманов часто ключевым продуктом является 1-бромизохроман, на основе которого получают разнообразные функциональные производные, используемые в качестве синтонов для биологически активных соединений [1, 2]. 1-Бромизохроман (I), получаемый бромированием изохромана при ультрафиолетовом облучении, используют, как правило, в сыром виде, т. к. он при нагревании изомеризуется, что впервые было обнаружено при попытке повысить выход [3]. Оказалось, что 1-бромизохроман, как α -галогидэфир [4], при нагревании изомеризуется с образованием о- β -бромэтилбензальдегида [5], который получен также при действии на соединение I 48% бромистоводородной кислотой [6].

Настоящая работа посвящена исследованиям других доступных методов бромирования изохромана и его превращениям в различные функциональные производные. В частности, исследована возможность бромирования изохромана под действием ультразвука (УЗ) с учетом ранней работы по эффективности УЗ в реакции присоединения [7] и известное действие УЗ на молекулу брома [8].

В результате проведенных экспериментов установлено, что бромирование изохромана успешно протекает при действии УЗ, продукт же реакции в вакууме при температуре 100—145° изомеризуется в соединение II с высоким выходом. Строение полученного бромальде-

гида II подтверждается данными ПМР спектра, где имеются сигналы при 3,5 м. д. (с, 4Н, 2-СН₂), 7,0—7,8 м. д. (м, 4Н, аром.), 10,15 м. д. (с, 1Н, СНО), а также наличием полосы поглощения карбонильной группы, сопряженной с фенильной при 1685 см⁻¹ в ИК спектре.

Взаимодействием соединения II с цианистой медью (одновалентной) получен с 90% выходом 1-цианизохроман (III), который ранее, хоть и с более низким выходом, был выделен при взаимодействии сырого 1-бромизохромена с цианистой медью или с цианидом двухвалентной ртути [1, 9], что, по-видимому, позволило в работе [10] приписать продукту перегонки бромирования изохромена структуру I вместо структуры II.



Нитрил III ранее был использован для получения изохромен-1-метиламина (IV) восстановлением алюмогидридом лития [10], что сопряжено с известными трудностями при получении его в больших количествах. В настоящей работе показано, что амин IV с хорошим выходом получается как при каталитическом восстановлении нитрила III, так и при восстановлении смесью боргидрида натрия и треххлористого алюминия.

По-разному ведут себя соединения I и II в конденсации с малоновым эфиром. 1-Бромизохромен (I) превращается в диэтиловый эфир 1-изохроманалкилмалоновой кислоты (V). При этом в качестве конденсирующего агента использован этилат натрия в бензоле или мелкодисперсный натрий в смеси бензол-диоксан (1:6). Последний метод оказался более эффективным. Та же реакция диэтилового эфира малоновой кислоты с о-β-бромэтилбензальдегидом (II) не привела к желаемому результату. Гидролизом малоната V (R=H) и последующим декарбоксилированием нами получена 1-изохромануксусная кислота (VI), синтез которой в литературе [1] описан более сложным путем.

Экспериментальная часть

В качестве УЗ был использован аппарат УЗТ-101Ф, режим работы нормальный, частота колебаний 0,88 МГц, интенсивность

1,0 Вт/см². ИК спектры сняты на спектрофотометре «Uk-20», спектры ПМР—на «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц в четыреххлористом углероде; внутренний эталон—тетраметилсилан, ТСХ проведена на силуфоле «UV-254», проявитель—пары йода.

о-β-Бромэтилбензальдегид (II). а) К 40,2 г (0,3 моля) изохромана в 150 мл четыреххлористого углерода при перемешивании и облучении ртутной лампой прибавляют 24,8 г (0,31 моля) брома в 50 мл четыреххлористого углерода. Оставляют отстояться в течение получаса, декантируют, а затем отгоняют растворитель. Остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию при 139—142°/3 мм. Выход 54,7 г (85,7%), n_D^{20} 1,5858. R_f 0,74 (бензол-ацетон, 6:1). Найдено, %: С 50,65; Н 4,30; Вг 37,72. C_9H_9BrO . Вычислено, %: С 50,70; Н 4,25; Вг 37,54. По [1], т. кип. 90—92°/0,3 мм; по [3], выход 69%, т. кип. 82—83°/0,1 мм, n_D^{20} 1,5862; по [6], выход 78%, т. кип. 100°/0,7 мм, n_D^{20} 1,5872.

б) К 20,1 г (0,15 моля) изохромана в 75 мл четыреххлористого углерода при действии УЗ [7] прибавляют 12,4 г (0,155 моля) брома в 50 мл четыреххлористого углерода. Обработку проводят аналогично предыдущему эксперименту. Выход 26,2 г (82,1%), т. кип. 139—142°/3 мм, n_D^{20} 1,5860 R_f 0,74 (бензол-ацетон, 6:1). Найдено, %: С 50,61; Н 4,31; Вг 37,80. C_9H_9BrO . Вычислено, %: С 50,70; Н 4,25; Вг 37,54.

1-Цианизохроман (III). Смесь 263,8 г (1,3 моля) свежеперегнанного бромальдегида II, 143,4 г (1,6 моля) одновалентной цианистой меди и 1500 мл мезитилена кипятят 6—8 ч. Обработку проводят по [10]. Выход 180,5 г (91,6%), т. кип. 125—127°/2 мм, n_D^{20} 1,5430, т. пл. 44—45°. По [1], т. кип. 93—95°/0,4 мм; по [9], выход 37%, т. кип. 156—158°/12 мм, n_D^{20} 1,5431, т. пл. 44°.

Изохроман-1-метиламин (IV). 1. Смесь 23,9 г (0,15 моля) нитрила III, 5,3 г пикеля Ренея и 300 мл метанола, насыщенного аммиаком, загружают в автоклав. Реакцию проводят в течение 10—12 ч, поддерживая температуру 80—90° и давление 100 атм. Отфильтровывают, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 18,7 г (76,1%), т. кип. 110—112°/0,2 мм, n_D^{20} 1,5591; по [10], выход 78%, т. кип. 126—128°/4 мм.

2. К 8,0 г (0,05 моля) нитрила III, растворенного в 50 мл ТГФ, присыпают 7,6 г (0,2 моля) боргидрида натрия, затем прибавляют по каплям 9,3 г (0,07 моля) треххлористого алюминия, растворенного в 100 мл ТГФ, при температуре не выше 30°. Перемешивают 3—4 ч при комнатной температуре, затем кипятят 5—7 ч. По охлаждении реакционной смеси ледяной водой прибавляют раствор, состоящий из 49 мл конц. соляной кислоты и 50 г льда. Перемешивают при комнатной температуре 2 ч, отфильтровывают, осадок промывают водой. Из фильтрата отгоняют тетрагидрофуран, а оставшийся водный раствор подщелачивают едким натром и экстрагируют эфиром. Сушат, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 5,6 г (71,6%), т. кип. 110—112°/0,2 мм, n_D^{20} 1,5591.

Диэтиловый эфир 1-изохроманмалоновой кислоты (V , $R=H$). а) К алкоголяту натрия, полученному из 0,7 г (0,03 г-ат) натрия и 50 мл абс. этилового спирта, прибавляют 8 г (0,05 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты. Кипятят 5—10 мин. Отгоняют спирт, затем прибавляют 6,4 г (0,03 моля) 1-бромизохромана (I) [5] в 100 мл абс. бензола. Смесь кипятят 7—10 ч, охлаждают, прибавляют воду и экстрагируют эфиром. Сушат сернокислым магнием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Выход 6,7 г (77,5%), т. кип. 165—167°/1 мм, n_D^{20} 1,5288, d_4^{20} 1,1916. R_f 0,37 (бензол-ацетон, 4:1). Найдено, %: С 66,08; Н 6,93, $C_{16}H_{20}O_5$. Вычислено, %: С 65,74; Н 6,89. ИК спектр (тонкий слой) ν , cm^{-1} : 1080, 1115 (C—O—C—цикл), 1240 (C—O—C—сл. эф.), 1590, 1610 (C=C—аром.), 1760 (C=O).

б) К 0,8 г (0,035 г-ат) мелкодисперсного металлического натрия в 250 мл абс. диоксана прибавляют раствор 5,6 г (0,035 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты в 50 мл абс. диоксана. Нагревают до полного растворения натрия, реакционную смесь охлаждают и прибавляют 7,5 г (0,035 моля) 1-бромизохромана (I) в 50 мл бензола. Смесь кипятят 12 ч, охлаждают, прибавляют воду, отделяют органический слой, водный экстрагируют эфиром. Органические растворы объединяют и сушат сернокислым магнием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Выход 7,0 г (80,3%), т. кип. 165—167°/1 мм, n_D^{20} 1,5289; d_4^{20} 1,1916. R_f 0,37 (бензол-ацетон, 4:1).

Диэтиловый эфир 1-изохроминпропилмалоновой кислоты (V , $R=C_3H_7$) получают из 1-бромизохромана и диэтилового эфира пропилмалоновой кислоты аналогично синтезу вышеописанного соединения Y , $R=H$ с 16,5% выходом, т. кип. 172—173°/3 мм, R_f 0,44 (бензол-ацетон, 4:1). Найдено, %: С 67,83; Н 7,85, $C_{19}H_{26}O_5$. Вычислено, %: С 68,24; Н 7,24. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1760 (C=O).

1-Изохроминуксусная кислота (VI). К 23,2 г (0,08 моля) диэфира Y ($R=H$) прибавляют 17,9 г (0,32 моля) гидроксида калия, растворенного в 38 мл смеси воды и этилового спирта (1:1). Кипятят 12 ч, отгоняют спирт, прибавляют 50 мл воды и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1) до pH 2—3. Выделившийся маслянистый слой экстрагируют эфиром, отгоняют растворитель, а остаток декарбоксилируют сначала при 90—100° и давлении 38—40 мм, затем повышая температуру до 170°. Выход 10,8 г (71,2%), т. пл. 70—71°, т. кип. 157—158°/1 мм. По [1], т. пл. 69—71°, т. кип. 155—157/0,4 мм.

ԻԶՈՔՐՈՄԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

IX. ՄԻ ՔԱՆԻ ՄԵԹԵԶՆԵՐ 1-ԲՐՈՄԻԶՈՔՐՈՄԱՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Գ. ՍԱՄՈՒՌՆՈՎԱ և Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են իզոքրոմանի բրոմացման 1-բրոմիզոքրոմանի փոխարկումները համապատասխան 1-ցիալիզոքրոմանին, 1-ամինոմեթիլիզոքրոմանին և իզոքրոման-1-թացախաթթվին:

ISOCHROMAN DERIVATIVES

IX. SOME SYNTHESIS ON THE BASIS OF 1-BROMOISOCHROMAN

A. G. SAMODUROVA and E. A. MARKARIAN

The reaction of bromination of isochroman under the action of ultra-sound, as well as the transformations of 1-bromoisochroman into the corresponding 1-cyanoisochroman, 1-aminomethylisochroman and isochroman-1-acetic acid have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3438995 (1969), США/Faust J. A., Sahyun M. — С. А., 1969, 71, p. 13126m.
2. Самодурова А. Г., Цатинян А. С., Герасимян Д. А., Апоян Н. А., Подольская Л. П., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 391.
3. Rieche A., Schmitz E. — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 1254
4. Поконова Ю. В. — Галондэфиры. Л., Химия, 1966, с. 340.
5. Sintenis F. — Lieb. Ann., 1872, Bd. 161, S. 330.
6. Schmitz E. — Chem. Ber., 1958, Bd. 91, S. 1133.
7. Маркарян Э. А., Айрапетян Г. К., Маркарян Р. Э. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 12, с. 761.
8. Маргулис М. А. — ЖФХ, 1969, 43, № 8, с. 1935.
9. Bohme H., Priesner R., Unterhalt B. — Arch. Pharm., 1966, Bd. 299, № 11, S. 931.
10. Мнджоян А. Л., Бадалян В. Е., Садатиеров А. Н., Самодурова А. Г. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 6, с. 486.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 336—341 (1990 г.)

УДК 678.02:66.095.24+541.64

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИМЕНЕНИИ ВОДО- И МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ИНИЦИАТОРОВ

Дж. Д. ГРИГОРЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, **С. М. АИРЯН**, Э. Ж. ЭМЯН,
И. С. БОШНЯКОВ и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Поступило 20 I 1988

Изучена эмульсионная полимеризация стирола и хлоропрена с использованием в качестве инициаторов персульфата калия и динитрила азоизомасляной кислоты. Установлено, что при совместном применении этих инициаторов процесс полимеризации протекает быстрее, чем когда каждый из них берется в отдельности. При этом можно регулировать среднюю молекулярную массу полимера и улучшить его физико-механические свойства.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 3.

При эмульсионной полимеризации (ЭП) мономеров в качестве инициаторов часто применяются водорастворимый персульфат калия (ПК) или маслорастворимый динитрил азоизомасляной кислоты