

1. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Ревазова Л. В., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 316
2. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, с. 913.
3. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 39, № 12, с. 979.
4. Геолецын А. Н., Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 9, с. 592.
5. Казарян А. Ц., Геолецын А. Н., Нонезян Н. Г., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с.

Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 170—173 (1991 г.)

УДК 547.415

СИНТЕЗ 1-ДИАЛКИЛАМИНО-3-ХЛОР-5-АЛКИЛОКСИ-2-ПЕНТЕНОВ

А. В. БАБАХАНИЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

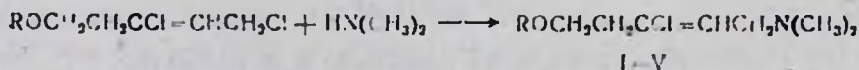
Поступило 25 X 1990

Взаимодействием 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентенов со вторичными аминами синтезированы соответствующие аминоэфир, содержащие гидрофобный радикал. Показана возможность синтеза указанных аминоэфиров исходя из соответствующего спирта, параформа, хлористого цинка, хлоропрена и вторичного амина без выделения и очистки промежуточно образующихся продуктов.

Табл. 2, библиографических ссылок 11.

1,3-Дихлор-5-алкилокси-2-пентены, содержащие аллильный атом хлора, легко вступают в реакции нуклеофильного замещения [1—6], в частности, при их взаимодействии со вторичными аминами получают соответствующие третичные аминоэфиры. Ранее нами был предложен удобный способ синтеза 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентенов (алкил $C_6—C_{10}$) [7], представляющих практический интерес для получения поверхностно-активных четвертичных аммониевых соединений, обладающих бактерицидными и ингибиторными свойствами [8, 9].

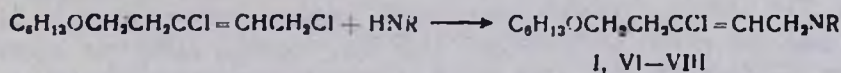
С целью получения аминоэфиров, содержащих гидрофобный радикал, взаимодействием 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентенов с диметиламином синтезированы соответствующие 1-диметиламино-3-хлор-5-алкилокси-2-пентены (I—V) (табл. 1).



R = I. C_6H_{13} . II. C_7H_{15} . III. C_8H_{17} . IV. C_9H_{19} . V. $C_{10}H_{21}$.

На примере 1,3-дихлор-5-гексилокси-2-пентена нами предлагается упрощенный метод синтеза третичных аминоэфиров. Взаимодействием 1,3-дихлор-5-гексилокси-2-пентена со вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами общепринятым методом (способ А)

синтезированы с выходами 58—78% соответствующие третичные аминоэфиры I, VI—VIII (табл. 2):

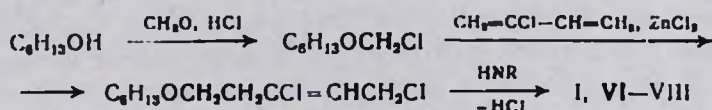


R = I. $(CH_3)_2$, VI. $(C_2H_5)_2$, VII. $(CH_3)_5$, VIII. $(CH_3)_4O$.

Таблица 1

ROCH ₂ CH ₂ CCl=CHCH ₂ N(CH ₃) ₂									
Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/1,5 мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	Cl	N	Cl
II	C ₇ H ₁₅	57	103—104	1,4539	0,9279	5,11	13,71	5,35	13,54
III	C ₈ H ₁₇	56	116—117	1,4530	0,9267	4,98	12,86	5,08	12,85
IV	C ₉ H ₁₉	57	123—124	1,4521	0,9236	4,74	11,92	4,83	12,23
V	C ₁₀ H ₂₁	55	135—137	1,4510	0,9181	4,60	11,65	4,61	11,67

Нами установлена возможность синтеза аминоэфиров I, VI—VIII исходя из гексилового спирта, параформа, хлористого цинка, хлоропрена и соответствующего амина без выделения и очистки промежуточно образующихся продуктов (α-хлорметилгексилового эфира, 1,3-дихлор-5-гексилокси-2-пентена).



Выходы аминоэфиров, полученных указанным методом (способ Б), составляют 50—66% (в расчете на хлоропрен). Структуры полученных соединений подтверждены данными ИК и ПМР спектров, чистота контролировалась ГЖХ.

Таблица 2

C ₆ H ₁₃ OCH ₂ CH ₂ CCl=CHCH ₂ NR										
Соединение	R	Выход, %		Т. кип., °C/1 мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
		A	Б				N	Cl	N	Cl
I	(CH ₃) ₂	58	50	95—96	1,4548	0,9381	5,66	14,24	5,65	14,31
VI	(C ₂ H ₅) ₂	72	63	104—105	1,4541	0,9356	5,20	12,96	5,08	12,85
VII	(CH ₃) ₅	78	66	137—138	1,4770	0,9710	5,11	12,52	4,87	12,32
VIII	(CH ₃) ₄ O	76	65	135—138	1,4751	1,0116	5,15	12,14	4,83	12,23

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографах «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности, колонка—силиконовое масло на целите

545, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, $l = 3$ м и «ЛХМ-72» с колонкой, заполненной хроматоном-N (0,160—0,200 мм), пропитанным 10% SE-30, газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, $l = 2$ м. ИК спектры сняты на приборе «UR-20», спектры ПМР—на спектрометре «TESLA BS 497» (100 МГц), внутренний стандарт ГМДС, растворитель СДCl₃.

1-Диалкиламино-3-хлор-5-гексилокси-2-пентены (I—VIII). Способ А. К 0,1 моля 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентена при охлаждении ледяной водой прибавляли порциями 0,2 моля соответствующего вторичного амина (диметиламин использовали в виде 33% водного раствора). После достижения комнатной температуры реакционную смесь перемешивали 6—8 ч, затем подкислили разбавленной соляной кислотой. Солянокислый слой промыли эфиром и подщелочением выделили амин, который экстрагировали эфиром. Эфирный слой высушили сернокислым магнием и после отгонки растворителя остаток перегнали в вакууме. Выходы и константы синтезированных аминоксифиров I—VIII приведены в табл. 1, 2.

Способ Б. К α -хлорметилгексильному эфиру, полученному из 12,2 г (0,12 моля) гексильного спирта и 3,6 г (0,12 моля) параформа, после отделения от кислого водного слоя и высушивания с помощью хлористого кальция без его предварительной очистки и перегонки прибавили 0,3 г сухого хлористого цинка и при перемешивании прикапывали 8,9 г (0,1 моля) стабилизированного гидрохиноном 2-хлор-1,3-бутадиена, поддерживая температуру реакционной смеси 33—35°. Смесь нагревали 2 ч. при той же температуре. При охлаждении ледяной водой к содержимому колбы при перемешивании прибавили по каплям 0,3 моля соответствующего вторичного амина (диметиламин использовали в виде 33% водного раствора). После обработки вышеописанным методом (способ А) с выходами 50—66% (в расчете на хлоропрен) получили соответствующие аминоксифиры I, VI—VIII. ИК спектр (I), ν , см⁻¹: 1660 (C=C), 1120 (C—O—C). Спектр ПМР, δ , м. д.: 5,7 т (1H, =CH), 3,5 м (4H, CH₂OCH₂), 3,1 д (2H, CH₂N), 2,6 т (2H, CH₂Cl), 2,2 с (6H, N(CH₃)₂), 1,4 м (8H, 4CH₂), 1,0 т (3H, CH₃).

1-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈ-3-ՔԼՈՐ-5-ԱԼԿԻԼՕՔՍԻ-2-ՊԵՆՏԵՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա. Վ. ԲԱՐԱԽԱՆՅԱՆ և Վ. Հ. ԲԱՐԱՅԱՆ

1,3-Դիքլոր-5-ալկիլօքսի-2-պենտենների և երկրորդային ամինների փոխազդեցությամբ սինթեզվել են հիդրոֆոր շղթա պարունակող համապատասխան ամինոեթերներ: Ցույց է տրված նշված ամինոեթերների սինթեզի հնարավորությունը՝ ելնելով համապատասխան սպիրտից, պարաֆորմից, ցինկի քլորիդից, քլորոպրենից և երկրորդային ամինից առանց գոյացող միջանկյալ արգասիքների անջատման և մաքրման:

SYNTHESIS OF 1-DIALKYLAMINO-3-CHLORO-5-ALKYLOXI-2-PENTENES

A. V. BABAKHANYAN and V. H. BABYAN

The aminoesters containing hydrophobic group have been synthesized by the reaction of 1,3-dichloro-5-alkyloxy-2-penten-2-ols with secondary amines. The possibility of preparation of the aminoethers starting from chloroprene, zinc chloride, paraformaldehyde and the corresponding alcohol without any need for separation and purification of the intermediate products has been shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вартанян С. А., Тосунян А. О. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1957, т. 10, № 3, с. 195.
2. Вовси Б. А., Петров А. А. — ЖОХ, 1958, т. 28, № 6, с. 1426.
3. Вартанян С. А., Тосунян А. О. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1958, т. 11, № 3, с. 177.
4. Вартанян С. А., Геворкян Ш. А., Дангян Ф. В. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1962, т. 15, № 1, с. 63.
5. Вартанян С. А., Тосунян А. О. — Усп. хим., 1965, т. 34, № 4, с. 618.
6. Тосунян А. О. — Исследования в области простых аминоэфиров алифатического, алициклического, ароматического и гетероциклического рядов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. Ереван, 1978.
7. Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С., Бабаян В. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 271.
8. Бабаханян А. В., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Ж. exper. и клин. мед. АН АрмССР, 1988, т. 28, № 1, с. 96.
9. Оганесян Г. П., Гимоян К. Г., Тагмазян К. Ц. — Межвуз. сб. науч. трудов, химия и хим. технология, Ереван, 1987, в. 4, с. 31.
10. Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н. — ЖПХ, 1943, т. 16, № 1—2, с. 36.
11. Комков И. П., Панкратов В. А. — ЖПХ, 1966, т. 39, № 8, с. 1858.

Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 173—177 (1991 г.)

УДК 547.415

СИНТЕЗ 1,3-ДИАЛЛИЛ-, 1,3-ДИ(2-МЕТИЛ-2-ПРОПЕНИЛ)-5-(2-ГИДРОКСИ-3, ДИАЛКИЛАМИНОПРОПИЛ)ИЗОЦИАНУРАТОВ

М. А. ЧАКРЯН, А. В. БАБАХАНЫАН и М. Л. ЕРИЦЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 2 XI 1990

Действием вторичных алифатических и гетероциклических аминов на 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)-5-глицидилизоцианураты (продукты взаимодействия 1,3-дизамещенных изоциануратов с эпихлоргидрином) синтезированы соответствующие 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)-5-(2-гидрокси-3-диалкиламинопропил)изоцианураты. Показана возможность синтеза целевых продуктов взаимодействия 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)изоциануратов с 1-N-диалкил-2,3-эпоксипропанами.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.