

THE MODIFIED METHOD OF SYNTHESIS OF TERMINAL DIACETYLENES FROM 1,4-ACETYLENIC GLYCOLS

S. G. KONKOVA, A. Kh. KHACHATRIAN, A. A. SAFARIAN,
M. A. JRAGHIATSPANIAN and Sh. H. BADANIAN

The three-stage method of preparation of terminal alkyldia etylenes (alkylmethyl, ethyl-, *n*-propyl-, iso-propyl-) on the basis of propargyl alcohol under the conditions of interface catalysis (being used on the stage of elimination) is offered.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Armitage J. B., Jones E. R. H., Whitting M. C.* — *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 44.
2. *Jones E. R. H., Whitting M. C., Armitage J. B., Cook C. L., Entwistle N.* — *Nature*, 1951, v. 168, p. 900.
3. *И. М. Ростомян, А. Г. Израелян, Э. Л. Саркисян, Г. А. Чухаджян* — *Арм. хим. ж.*, 1983, т. 36, № 6, с. 408.
4. *К. А. Кургиян*, *Арм. хим. ж.*, 1985, № 4, с. 228.
5. *Ш. О. Баданян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, С. К. Вардапетян* — *Арм. хим. ж.*, 1980, № 6, 33, с. 478.
6. *Cook C. L., Jones E. R. H., Whitting M. C.* — *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2883.
7. *Gouge M.* — *Ann. Chim.*, 1951, № 6, p. 648.
8. *Шостаковский М. Ф., Богданова А. В.* — *Химия диацетиленов*, М., Наука, 1971, с. 353.

Армянский химический журнал, т. 44, № 5, стр. 310—316 (1991 г.)

УДК 547.898+547.31

СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ АЗОТА

М. Г. АРЗУМАНЯН, Э. А. АКОПЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

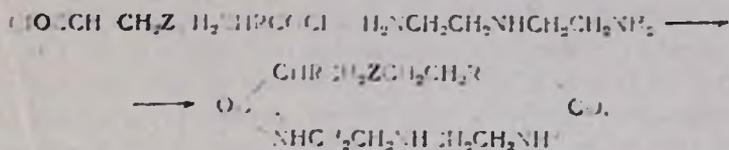
Поступило 12 XI 1990

Взаимодействием дихлорангидридов 2,7-диалкил-4,5-дизам. (или незам.)-4-октен-1,8-диовых кислот и диэтилентриамина получены макроциклические диамиды—9,14-диалкил-1,4,7-триаза-11,12-дизам.(или незам.)-11-циклопентадецен-8,15-дионы. Изучены их комплексообразующие свойства с KCl, Mg(NO₃)₂, KJ, LiCl, CdJ₂, CuCl₂, Cu₂Cl₂, Cu(NO₃)₂, CoCl₂, FeCl₃, Cd(NO₃)₂, а также нитратами галлия, самария, неодима и празеодима.

Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

В продолжение исследований в области синтеза макроциклических систем, содержащих гетероатомы и неопределенную связь [1—3], нами получены новые циклические системы, содержащие атомы азота амидного и аминного строения, и изучена их способность к комплексообразованию. В литературе имеются данные, согласно которым, амидные атомы азота также принимают участие в комплексообразовании при взаимодействии с ионами металлов [4, 5].

Для синтеза 15-членных азотсодержащих циклов нами применялись дихлорангидриды ранее синтезированных [6] 2,7-диалкил-4,5-дизам. (или незам.)-4-октен-1,8-диовых кислот и диэтилентриамин, причем конденсация проводилась в присутствии избытка диэтилентриамина в абсолютном бензоле при большом разбавлении.



где Z = —CH—C— —CH—CO—, —CO—CO. R: алкил

Полученные азотсодержащие макроциклы—твердые вещества с определенными точками плавления. Их строение подтверждено данными ИК, ПМР, масс-спектрами (в некоторых случаях получить масс-спектры не удалось из-за разложения соединений). Изучена комплексообразующая способность полученных соединений с различными солями и в разных мольных соотношениях. Обнаружено, что в зависимости от соотношения лиганда и соли образуются комплексы различного состава. Так, при соотношении L—Cu(NO₃)₂ 1:1 образуется комплекс, в котором два лиганда связываются одной молекулой Cu(NO₃)₂, где L—9,14-дипропил-1,4,7-триаза-11-хлор-11-циклопентадецен-8,15-дион. При увеличении количества соли до соотношения L—Cu(NO₃)₂ 1:2 образуется комплекс, в котором соотношение L—соль равно 1:1. Показано также, что комплексообразование имеет место с хлоридами K, Li, Cu(II), Co(II), иодидом Cd, а также нитратами Cu, Ga, Nd, Pr, Sm. Полученные комплексы являются порошкообразными веществами с определенными точками плавления.

Образование комплексов подтверждено рентгенофазовым анализом и УФ спектроскопией. Сравнение дифрактограмм исходных лигандов и солей с дифрактограммами соответствующих комплексов показывает, что в последних отсутствуют фазы, соответствующие исходным соединениям; это и подтверждает образование комплексов. Значения межплоскостных расстояний d и интенсивностей J некоторых комплексов приведены в табл. 2. Надо отметить, что некоторые комплексы имеют не кристаллическую, а аморфную форму, как, например, комплексы 9,14-дибутил-1,4,7-триаза- и 9,14-диэтил-1,4,7-триаза-11-хлор-11-циклопентадецен-8,15-дионов с нитратами галлия, самария, неодима и празеодима.

В УФ спектре комплекса 9,14-диэтил-1,4,7-триаза-11-циклопентадецен-8,15-диона с хлористым кобальтом обнаружен хорошо выраженный максимум при 257 и менее интенсивный при 220 мμ, которые отсутствуют в спектре исходного лиганда, а в спектре CoCl₂ имеется небольшой максимум в области 210 мμ. В спектре комплекса 9,14-диэтил-1,4,7-триаза-11-хлор-11-циклопентадецен-8,15-диона с нитратом меди имеется максимум в области 420 мμ, отсутствующий в спектре исходного лиганда, у которого максимум в области 320 мμ. В спектре комплекса 9,14-дипропил-1,4,7-триаза-11-хлор-11-циклопента-

тадецен-8,15-диона с хлористым калием происходит сильное изменение максимума исходного лиганда при 227,5 нм максимума при 208,5 нм, характерного для хлорида калия, и появление трех новых максимумов при 252, 258 и 264 нм. Однако этот же лиганд с иодистым калием не образует комплекса, что подтверждает влияние аниона на комплексообразование. В комплексе того же лиганда с хлористым литием максимум появляется при 259 нм. В УФ спектрах комплексов соединений III и IV с нитратами галлия, неодима, празеодима и самария смещения максимума незначительны, однако сравнение УФ спектров макроцикла, соли, механической смеси макроцикла и соли и комплексов показывает, что при той же концентрации они резко отличаются по своей оптической плотности, что подтверждает образование комплексов.

В литературе имеются противоречивые данные относительно комплексообразующей способности циклических амидов. В частности, о роли карбонильной группы в образовании и устойчивости комплекса. Так, Бушман [7], изучая калориметрическими и потенциометрическими методами комплексообразование азакраун-эфиров с рядом ионов одно- и двухвалентных металлов в метаноле и ацетонитриле, приходит к выводу, что наличие карбонильной группы уменьшает донорную способность макроциклических атомов азота за счет увеличения жесткости системы и тем самым вызывает ухудшение комплексообразующей способности по сравнению с подобными системами, не содержащими карбонильную группу. Согласно данным других авторов [8], в случае ациклических длинноцепочечных диамидов, содержащих также кислородные мостики, в комплексообразовании с ионами двухвалентных металлов наряду с атомами азота принимают участие и атомы кислорода карбонильных групп.

Анализ ИК спектров полученных нами макроциклов и их комплексов показывает, что область 1640 см^{-1} , характерная для амидного карбонила, остается без изменений, в то время как поглощение в области $3400\text{—}3200\text{ см}^{-1}$, соответствующее аминогруппе, исчезает. Это говорит об участии аминного азота в комплексообразовании.

Биологические испытания синтезированных макроциклических диамидов показали, что 9,14-диэтил-1,4,7-триаза-11-хлор-11-пирролен-тадецен-8,15-дион проявляет слабую активность в отношении вируса везикулярного стоматита.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20» в виде жидкой пленки, 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 проводилась на пластинках «Silufol UV-254» в системе хлороформ—этанол, 5:1. Проявитель—пары йода. УФ спектры сняты на спектрофотометре «Specord M 40». Съемка дифрактограмм проведена на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием медного нестфильтрованного излучения. Точность измерения углов $\pm 0,02^\circ$.

№ соедине- ние	R	Z	Выход, %	Т. пл., °C	C
I	C_2H_5	$CH=CH$	83	82—81	64,70
II	C_3H_7	$CH=CH$	81	68—70	65,51
III	C_2H_5	$CH=CCl$	83	58—60	57,98
IV	C_3H_7	$CH=CCl$	79	52—54	60,88
V	C_4H_9	$CH=CCl$	78	66—68	61,97
VI	CH_3	$CCl=CCl$	75	68—70	50,07
VII	C_3H_7	$CCl=CCl$	73	74—76	51,64

Таблица 1

Макроциклические диамиды I—VII

Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %				R _f
H	N	Cl		C	H	N	Cl	
10,06	13,80	—	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ N ₃	65,08	9,83	14,23	—	0,44
10,18	12,73	—	C ₁₅ H ₂₃ O ₂ N ₃	66,87	10,21	13,00	—	0,47
8,97	12,00	11,05	C ₁₆ H ₂₃ O ₂ N ₃ Cl	58,27	8,50	12,75	10,77	0,53
9,33	12,03	10,11	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ N ₃ Cl	60,42	8,95	11,75	9,93	0,47
9,74	11,00	9,43	C ₂₀ H ₃₆ O ₂ N ₃ Cl	62,29	9,34	10,89	9,20	0,65
7,00	12,87	20,89	C ₁₇ H ₂₃ O ₂ N ₃ Cl ₂	50,00	6,85	12,50	21,13	0,51
8,01	11,03	17,87	C ₁₈ H ₂₃ O ₂ N ₃ Cl ₂	55,10	7,91	10,71	18,11	0,57

Получение 9,14-диалкил-1,4,7-триаза-11,12-дизамещ. (или незамещ.)-11-циклопентадецен-8,15-дионов (I—VII). К 700 мл кипящего абс. бензола в течение 4—5 ч одновременно прикапывают раствор 0,02 моля дихлорангидрида 2,7-диалкил-4,5-дизамещ. (или незамещ.)-4-октен-1,8-диовой кислоты в 250 мл абс. бензола и 3,1 г (0,03 моля) диэтилентриамина. Реакционную смесь нагревают 6 ч, охлаждают, фильтруют, частично отгоняют бензол, остаток промывают раствором соды, сушат и остатки бензола выпаривают на водяной бане. Оставшуюся массу несколько раз перетирают в эфире, декантируя эфирный слой до получения порошка. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1680—1640 (амидн. C=O), 3400—3200 (NH). При проведении реакции при комнатной температуре, а также при нагревании до 50° выходы целевых продуктов достигают 45—48%. Физико-химические данные циклических диамидов приведены в табл. 1.

Получение комплексов. К 50 мл метанольного раствора 1,5 г (0,005 моля) 9,14-диэтил-1,4,7-триаза-11-циклопентадецен-8,15-диола прибавлен раствор 0,98 г (0,005 моля) Cu_2Cl_2 в 50 мл метанола. Смесь нагревают 2 ч на водяной бане. Образовавшийся осадок отфильтровывают и высушивают (т. пл. 188—190°). Таким же образом получают комплексы с другими солями, данные о которых приведены в табл. 2.

Табл. ц. 2

I-Cu(NO ₃) ₂		I-Cu ₂ Cl ₂		I-CuCl ₂		V-Cd ²⁺		III-Cu(NO ₃) ₂	
d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J
6,90	56	5,07	31	5,97	31	6,17	50	5,98	51
3,86	21	4,0	55	4,67	52	3,24	100	5,44	20
3,41	100	3,87	21	3,87	21	2,86	30	3,47	31
2,79	10	3,6	51	3,63	43	2,51	20	2,74	16
2,637	47	3,562	46	3,562	41			2,679	13
2,462	12	3,260	13	3,366	17			2,462	101
2,127	35	2,967	16	2,912	19			2,265	20
1,8173	26	2,8312	18	2,5467	100			2,1465	25
1,578	24	2,637	14	2,3382	14			1,508	20
1,374	16	2,543	100	2,151	12				
		2,338	18	1,933	14				
		1,956	9						
		1,774	11						

ԱԶՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԱԿՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Մ. Հ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Զ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ա. Հ. ՀԱՆՆԱԶԱՐՅԱՆ և
Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

2,7-Դիալկիլ-4,5-դիտեղակալված (կամ շտեղակալված)-4-օկտեն-1,8-դի-
կարբոնաթթուների դիբլորանհիդրիդների և դիէթիլենտրիամինի փոխազդե-
ցությունը ստացված են մակրոցիկլիկ դիամիդներ՝ 9,14-դիալկիլ-1,4,7-տրիա-
զա-11,12-դիտեղակալված (կամ շտեղակալված)-11-ցիկլոպենտադեցեն-8,15-
-դիօններ, Ուսումնասիրված են նրանց կոմպլեքսազոլյացնող հատկություն-
ները KCl , $Mg(NO_3)_2$, KJ , $LiCl$, CdJ_2 , $CuCl_2$, Cu_2Cl_2 , $Cu(NO_3)_2$, $CoCl_2$,
 $FeCl_3$, $Cd(NO_3)_2$, $Ga(NO_3)_3$, $Nd(NO_3)_3$, $Pr(NO_3)_3$, $Sm(NO_3)_3$ աղերի հետ:

SYNTHESIS OF MACROCYCLIC DIAMIDES

M. H. ARZUMANIAN, Z. A. HAKOPIAN, A. H. HAKHAZARIAN
and A. A. AVETISSIAN

Macrocyclic diamides: 9,14-dialkyl-1,4,7-triaza-11,12-disubstituted
(or non)-11-cyclopentadecene-8,15-diones have been obtained by inte-
raction of dichloroanhydrides of 2,7-dialkyl-4,5-disubstituted (or non)-4-
octene-1,8-dicarboxylic acids with diethylene-triamine. The complex
formation trends of the synthesized macrocycles with some salts: KCl ,
 $Mg(NO_3)_2$, KJ , $LiCl$, CdJ_2 , $CuCl_2$, Cu_2Cl_2 , $Cu(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $FeCl_3$,
 $Cd(NO_3)_2$, $Ga(NO_3)_3$, $Nd(NO_3)_3$, $Pr(NO_3)_3$, $Sm(NO_3)_3$ have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Առնազյան Ա. Ա., Արշումյան Մ. Գ., Առնազյան Զ. Ա. — Արմ. քիմ. ժ., 1989, տ. 42, № 5, ս. 313.
2. Միրաքյան Ս. Ա., Դավթյան Ն. Մ., Արաքելյան Զ. Մ., Շուխադյան Գ. Ա., Առնազյան Ա. Ա. — Արմ. քիմ. ժ., 1982, տ. 35, № 2, ս. 131.
3. Գեորգյան Ա. Ա., Արաքելյան Ա. Ս., Դվորյանիկով Ա. Մ., Առնազյան Ա. Ա., Արշումյան Մ. Գ. — Արմ. քիմ. ժ., 1984, տ. 37, № 2, ս. 104.
4. Buttafava Armanda, Fabbrizi Luigi, Perotti Angelo, Seghi Barbara — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, № 2J, p. 166
5. Пат. 55-83928 (1928), Япония/Кимура Эйити—РЖХ, 1983, 7Н192П.
6. Խաչատրյան Լ. Ա., Առնազյան Ա. Ա., Մանուկյան Մ. Ա., Դանցյան Մ. Թ. — ԶՕՐԽ, 1975, տ. 11, № 1, ս. 35.
7. Bushman H. G. — Inorg. Chim. Acta, 1956, v. 120, № 2, p. 125 (РЖХ, 1937, 5В139).
8. Marchelli R., Dradi E., Dossena A., Cashati G. — Tetrah., 1982, v. 39, № 14, p. 2061.