ISSN 0515-9628

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

Химический журнал Армении

Chemical Journal of Armenia

Основан в 1947 г.
Выходит 12 раз в год
на русском языке

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Ա. Թ. Բաբայան *(գլխ. խմբագիր)*, Շ. Հ. Բադանյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*,
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*,
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Ցեր-Դանիելյան *(պատ. քարտուղար)*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), *Ш. О. Баданян* (зам. глав. редактора),
С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян,
В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան–19, Բարեկամության, 24գ, հեռ. 56–08–31
Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

© Издательство АН Армянской ССР
Армянский химический журнал

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

էջ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Մխիթարյան Ա. Վ., Սամվելյան Ս. Խ. — *Ենամինոցիկլհեռաններ։ II. Երրորդային ամինոֆունկցիա պարունակող ենամինոցիկլհեռաննեների իզոմերները* . . 165

Մխիթարյան Ա. Վ., Մորոզով Վ. Ֆ., Հայրյան Շ. Ա. — *Ենամինոցիկլհեռաններ։ III. 3-Ամինո- և 3-դիմեթիլամինո-2-ացետիլ-2-ցիկլոհեքսենոններն կոնֆորմացիոն անալիզ* 171

Օրգանական քիմիա

Թորոսյան Գ. Հ., Գառավյան Ս. Լ., Թանմազյան Կ. Ծ., Բաբայան Ա. Թ. — *Հետազոտություններ ամիններն և ամոնիումային միացություններն բնագավառում։* CXVII. *Ներ- և միջմոլեկուլային զիևնային պինդել* 177

Թորոսյան Գ. Հ., Գառավյան Ս. Լ., Մկրտչյան Ռ. Ս., Թանմազյան Կ. Ծ., Բաբայան Ա. Թ. — *Հետազոտություններ ամիններն և ամոնիումային միացություններն բնագավառում։* CXLIV. *3-Քլոր-2-բուտանիլ խումբ հետ մեկտեղ ֆուրֆուրիլ կամ 2,4-պենտադիենիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի զիևնային պինդեզի տեսքի ներմոլեկուլային ցիկլացում* 182

Բաբայան Ա. Թ., Գյուլնազարյան Ա. Խ., Զուխաջյան Է. Հ., Սահակյան Տ. Ա. — *Հետազոտություններ ամիններն և ամոնիումային միացություններն բնագավառում։* CXLV. *Դիմեթիլամինոմեթիլնաֆթալոկինոնների ատաջացումը 2,2-բենզ(f)իզոինդոլինիումի ածանցյալների ջրա-հիմնային ճեղքման ժամանակ* 187

Բաղդասարյան Հ. Բ., Հայրյան Լ. Շ., Նահապետյան Թ. Հ., Ինճիկյան Մ. Հ. — *Օքսոնիերների փոխազդեցությունը բորանների հետ* 192

Բաղդասարյան Հ. Բ., Բաղդյան Կ. Ս., Ինճիկյան Մ. Հ. — *Մի քանի ֆունկցիոնալ տեղակալված ամիններն փոխազդեցությունը բորանների հետ* 203

Ոսկանյան Մ. Գ., Զոբաճյան Ծ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — *Չհագեցած միացություններն ռեակցիաներ։ L. Վինիլպրոպարգիլային սպեռմոնների վերբոկանդնիչ դեհալոգենման և օքսիդացուցիչ ամինոլիզի ռեակցիաները* 209

Մակարյան Գ. Մ., Սարգսյան Մ. Ս., Բաղանյան Շ. Հ. — *Չհագեցած միացություններն ռեակցիաներ։* LIX. *Ամիդենտ նուկլեոֆիլների ալկիլումը պրոպարգիլային հալոգենիդներով կալիումի կարբոնատի ներկայությամբ* 217

Մալխասյան Ա. Ց., Նազարյան Է. Մ., Ասատրյան Է. Մ., Միրաքյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — *Ացետամիդի և պ-տոլուոլսուլֆամիդի N-ալկիլումը բենզիլքլորիդով երկֆազ կատալիտիկ սիստեմում* 223

Ավետիսյան Ա. Ա., Կարագյոզ Ս. Խ., Դանոյան Մ. Տ. — *Հետազոտություններ չհագեցած լակտոնների բնագավառում։* XXXIX. *α-Ցիան-Δ$^{\alpha,\beta}$-բուտենոլիդների փոխազդեցությունը ամիններն հետ* 227

Բաբախանյան Ա. Վ., Մարտիրոսյան Կ. Հ., Տոդանյան Ս. Վ., Բաբայան Վ. Հ. — *3(2,3)-Քլոր(դիքլոր)-4-ացիլ-2-բուտենիլ խումբ պարունակող N-տեղակալված էքսոնոլամիններն սինթեզ* 232

Հարությունյան Լ. Ս., Երիքեկյան Մ. Ի., Մնացականյան Վ. Հ. — Astragalus aureus willd և Astragalus microcephalus willd *պոլյսոր ֆրակցիաների բաղադրությունը* 235

Գրիգորյան Ռ. Գ. — *Հինգաթմբեք վոնադիումի միացությունների օքսադրծմամբ կալվի կարված պոլիմերների սոսացում* 239

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Мхитарян А. В., Самвелян С. Х. — Енаминодикетоны. II. ИК спектры енаминодикетонов с третичной аминофункцией 165

Мхитарян А. В., Морозов В. Ф., Айрян Ш. А. — Енаминоликетоны. III. Конформационный анализ 3-амино- и 3-диметиламино-2-ацетилциклогексен-2-онов-1 171

Органическая химия

Торосян Г. О., Паравян С. Л., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXVII. Внутри- и межмолекулярный диеновый синтез 177

Торосян Г. О., Паравян С. Л., Мкртчян Р. С., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXLIV. Внутримолекулярная типа диенового синтеза циклизация солей аммония, содержащих 3-хлор-2-бутенильную группу наряду с фурфурильной или 2,4-пентадиенильной группой 182

Бабаян А. Т., Гюльназарян А. Х., Чухаджян Э. О., Саакян Т. А. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXLV. Образование диметиламинометилнафтальдегидов при водно-щелочном расщеплении производных 2,2-бенз(f)изоиндолиния 187

Багдасарян Г. Б., Айриян Л. Ш., Нагапетян Т. О., Инджикян М. Г. — Взаимодействие ортоэфиров с боранами 192

Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Инджикян М. Г. — Взаимодействие некоторых функционально замещенных аминосоединений с боранами 203

Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. L. О реакции восстановительной дегалодимеризации и окислительного аминолиза винилпропаргильных галогенидов 209

Макарян Г. М., Саргсян М. С., Баданян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. LIX. Алкилирование амбидентных нуклеофилов пропаргильными галогенидами в присутствии углекислого калия 217

Малхасян А. Ц., Назарян Э. М., Асатрян Э. М., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — N-Алкилирование ацетамида и *п*-толуолсульфамида хлористым бензилом в двухфазной каталитической системе 223

Аветисян А. А., Карагез С. Х., Дангян М. Т. — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XXXIX. Взаимодействие α-циано-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолидов с первичными аминами 227

Бабаханян А. В., Мартиросян К. А., Тоганян С. В., Бабаян В. О. — Синтез N-замещенных этаноламинов, содержащих 3(2,3)-хлор(дихлор)-4-арил-2-бутенильную группу 232

Арутюнян Л. С., Ерибекян М. И., Мнацаканян В. А. — О составе полярных фракций Astragalus aureus и Astragalus microcephalus 235

Григорян Р. Г. — Привитая полимеризиция кожи с использованием соединения пятивалентного ванадия 239

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Mkhitarian A. V., Samvelian S. Kh. — Enaminodiketones. II. IR Spectra of Enaminodiketones Bearing Tertiary Aminofunctional Groups 165
Mkhitarian A. V., Morozov V. F., Hairian Sh. A. — Enaminodiketones. III. Conformational Analysis of 3-Amino and 3-Dimethylamino 2-acetylcyclohexen-2-ones-1 171

Organic Chemistry

Torossian G. H., Paravian S. L., Tahmazian K. Ts., Babayan A. T. — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXVII. Inter- and Intramolecular Dien Synthesis 177
Torossian G. H., Paravian S. L., Mkrtchian R. S, Tahmazian K. Ts., Babayan A. T. — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXLIV. Dien Synthesis Type Intramolecular Cyclization of Ammonium Salts Containing a 3-Chloro-2-butenyl Group Together with Furfuryl or 2,4-Pentadienyl Groups 182
Babayan A. T., Gyulnazarian A. Ch., Chukhajian E. H., Sahakian T. A. — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXLV. Formation of Dimethylaminomethylnaphthaldehydes during the Aqueous-alkaline Cleavage of Benz(f)isoindolinium Derivatives . . . 187
Baghdassarian H. B., Hayrian L. Sh., Nahapetian Th. H., Injikian M. H. — Interaction of Orthoethers with Boranes 192
Baghdassarian H. B., Badalian K. S., Injikian M. H. — Interaction of Some Functionally Substituted Amines with Boranes 203
Voskanian M. G., Chobanian Zh. A., Badanian Sh. H. — Reactions of Unsaturated Compounds. L. Reductive Dehalodimerization and Oxidative Aminolysis of Vinyl Propargylic Halides 209
Makarian G. M., Sargsian M. S., Badanian Sh. H. — Reactions of Unsaturated Compounds. LIX. Alkylation of Ambient Nucleophiles by Propargylic Halides in the Presence of Potassium Carbonate 217
Malkhassian A. Ts., Nazarian E. M., Assatrian E. M., Mirakian S. M., Martirossian G. T. — N-Alkylation of Acetamide and *p*-Toluenesulphonamide with Benzyl Chloride in Two-phase Catalytic Systems 223
Avetissian A. A., Karagyoz S. Kh., Danghian M. T. — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. XXXIX. Interaction of α-Cyano-$\Delta^{\alpha,\beta}$-butenolides with Amines 227
Babakhanian A. V., Martirossian K. H., Toganian S. V., Babayan V. H. — Synthesis of N-Substituted Ethanolamines Containing 3(2,3)-Chloro(dichloro)-1-aryl-2-butenyl Groups 232
Haroutyunian L. S., Erlbeklan M. I., Mnatsakanian V. H. — The Composition of the Polar Fractions of Astragalus Aureus Willd and Astragalus Microcephalus Willd 238
Grigorian R. G. — Graft Polymerization of Leather Using Compounds of Pentavalent Vanadium 239

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.4+542.92

ЕНАМИНОДИКЕТОНЫ

II. ИК СПЕКТРЫ ЕНАМИНОДИКЕТОНОВ С ТРЕТИЧНОЙ АМИНОФУНКЦИЕЙ

А. В. МХИТАРЯН и С. Х. САМВЕЛЯН

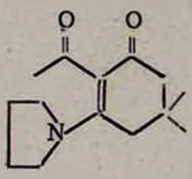
Ереванский государственный университет
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 VII 1978

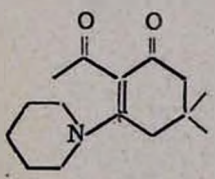
Методом ИК спектроскопии изучены структуры 3-N-пирролидил-(I), 3-N-пиперидил-(II) и 3-диметиламино-(III)-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-онов-1 в растворах и твердой фазе. Исследована температурная зависимость спектров этих соединений в интервале 20—60°. Показано, что соединения I и II в растворах и твердом состоянии существуют в *s-транс*-форме, тогда как соединение III переходит от *s-транс*-формы для твердой фазы к *s-цис*-форме в растворах.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 7.

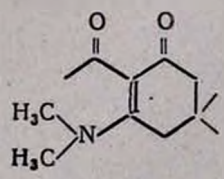
Ранее [1] при исследовании протонсодержащих енаминодикетонов было показано наличие прочной внутренней Н-связи в этих молекулах, что предполагает для них фиксированную *s-цис-форму*. В настоящей работе методом ИК спектроскопии изучены структуры 3-N-пирролидил-(1), 3-N-пиперидил-(II) и 3-диметиламино-(III)-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-онов-1 в растворах и твердой фазе.



I

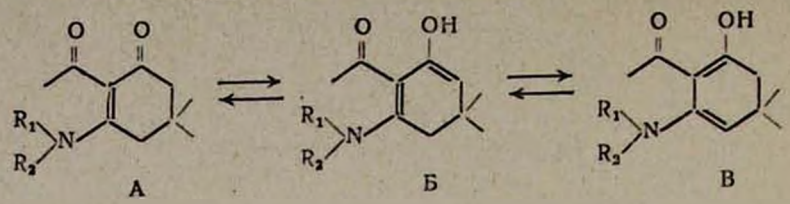


II



III

Для этих соединений можно было бы ожидать существование в растворах таутомерных форм (А-В). Однако ввиду отсутствия какого-либо поглощения в области валентных колебаний ОН групп последние две формы следует исключить из рассмотрения.



Для оставшейся формы А представляло интерес выяснить степень участия ацетильной группы в системе сопряжения, а также ее ориентацию относительно двойных связей.

Спектры твердой фазы соединений I—III в области валентных колебаний функциональных групп содержат две сильные полосы в интервале 1500—1516 и 1608—1612 $см^{-1}$. При переходе от твердого состояния к растворам (CCl_4 и $CHCl_3$) положение первой полосы меняется незначительно для соединений I и II, тогда как спектр III показывает ее смещение в коротковолновую область (табл.). Одновременно в растворах для соединения III наблюдается добавочное поглощение вблизи 1580 $см^{-1}$. Вторая полоса для всех молекул в растворе CCl_4 проявляется при 1628 $см^{-1}$. В хлороформном растворе эта же полоса для соединений I, II смещается до 1595 $см^{-1}$, а для III наблюдается при 1605 $см^{-1}$. Смещение и уширение высокочастотной полосы при смене растворителя предполагает ее отнесение к валентным колебаниям C=O групп.

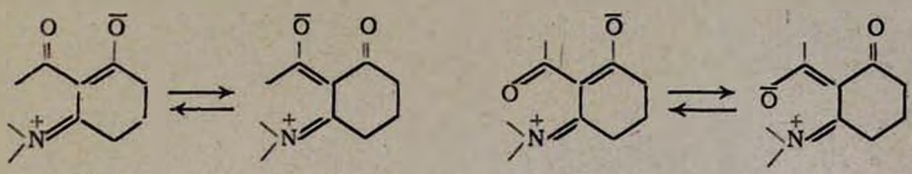
Таблица

Частоты ИК поглощения соединений (I—III), $см^{-1}$

Соединение	Состояние		
	раствор		твердая фаза (KBr)
	CCl_4	$CHCl_3$	
I	1628 1504	1595 1496	1611 1505
II	1628 1508	1593 1512	1612 1516
III	1628 1580 1528	1605 1578 1524	1908 1628 (пл) 1500

То обстоятельство, что в спектрах изучаемых молекул не обнаружено полос поглощений выше 1628 $см^{-1}$, указывает на включение ацетильной группы в систему сопряжения. Понижение частот валентных колебаний двойных связей (CO и C=C), по-видимому, обусловлено вкладом в основное состояние молекул резонансных структур IV—VII. Из сказанного становится понятным меньшее значение волнового числа низкочастотной полосы для енаминодикетонов по сравнению с β-амино-

винилкетонами циклогексенового ряда, для которых эта полоса располагается в области 1540—1580 $см^{-1}$ [2—4]. Такое смещение для енаминодикетонов с третичной аминофункцией обусловлено большей резонансной стабилизацией основного состояния этих соединений. Отсутствие полос ниже 1570 $см^{-1}$ и появление частоты C=O цикла вблизи 1650 $см^{-1}$ в спектрах протонсодержащих енаминодикетонов можно объяснить преимущественным вкладом резонансной структуры VII вследствие образования внутренней Н-связи в этих молекулах [1].



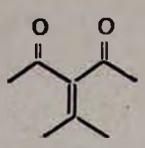
IV V VI VII

Мезомерное влияние атома азота приводит к сильному взаимодействию между валентными колебаниями C=O и C=C групп, и поэтому эти колебания следует рассматривать связанными. При этом в нормальное колебание, соответствующее высокочастотной полосе, вносит больший вклад C=O группа, а в низкочастотном колебании участвует главным образом C=C связь (реакция на растворитель).

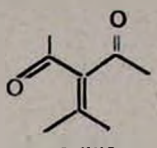
Спектры твердой фазы I—III почти идентичны как в области валентных, так и деформационных колебаний. Однако, как уже отмечалось, в растворах III в отличие от остальных соединений показывает добавочное поглощение вблизи 1580 $см^{-1}$ со смещением вверх низкочастотной полосы (рис. 1, 2). Соответствующие изменения имеются и в области деформационных колебаний. Так, например, I и II в растворах и твердом состоянии содержат довольно интенсивную полосу при 1352 $см^{-1}$, характерную для поглощения ацетильной группы [5]. Интенсивность этой же полосы для III при переходе от твердого состояния к растворам резко падает. Отметим, что в случае протонсодержащих енаминодикетонов с фиксированной *s-цис* конформацией полоса вблизи 1350 $см^{-1}$ также малоинтенсивна. Кроме того, поглощение при 1444$см^{-1}$, имеющееся в спектрах растворов и твердой фазы I и II, в случае III наблюдается лишь для твердого состояния. Указанные различия, очевидно, связаны с вращением ацетильной группы вокруг C—C связи.

Соединению III в растворах приписана *s-цис*-форма исходя из следующих соображений. Известно [6], что в случае *s-цис*-форм α,β-ненасыщенных кетонов карбонильная полоса смещается значительно меньше, чем для соответствующих соединений в *s-транс*-форме при переходе от растворов в CCl_4 к растворам в $CHCl_3$. Как следует из таблицы, для III при смене растворителя наблюдается меньший сдвиг высокочастотной полосы, чем для остальных соединений. С другой стороны, в спектрах ранее изученных нами протонсодержащих енаминодикетонов с фиксированной *s-цис* конформацией содержится полоса 1580 $см^{-1}$. Наконец, считая, что природа полос в области 1630—1500 $см^{-1}$ обуслов-

лена в основном колебаниями C=O и C=C групп, мы произвели модельный расчет числа и типов нормальных колебаний ендионового фрагмента в *s-цис-* и *s-транс*-формах с последующей качественной оценкой относительных интенсивностей этих колебаний. Основанием для проведения таких расчетов служит слабая зависимость валентных колебаний указанных групп от остальной части молекулы.



s-транс



s-цис

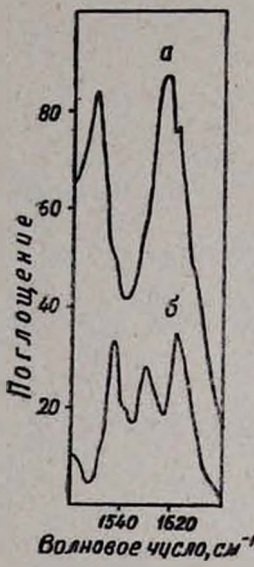


Рис. 1. ИК спектры III в области 1480—1700 $см^{-1}$: *а* — твердая фаза (KBr); *б* — раствор в CCl_4, $c=10^{-2}$ *моль/л*, $l=0{,}420$ *мм*.

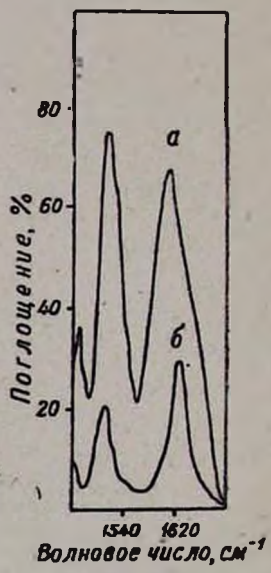
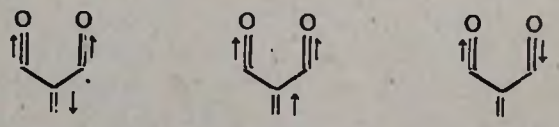


Рис. 2. ИК спектры II в области 1480—1700 $см^{-1}$: *а* — твердая фаза (KBr), *б* — раствор в CCl_4, $c=10^{-2}$ *моль/л*, $l=0{,}420$ *мм*.

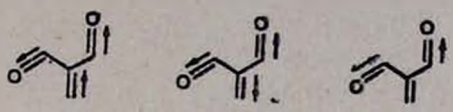
Псевдосимметрия ендионового фрагмента в *s-транс* конформации—C_{2v}, *s-цис* конформации—C_s. Расчет для *s-транс* фрагмента с учетом только валентных координат C=O и C=C групп показывает, что такой конформации соответствуют два нормальных колебания типа A_1 и одно B_2. В качестве двух независимых колебаний первого типа можно принять какие-либо линейные комбинации синфазных и антифазных колебаний групп C=O и C=C. Что же касается нормального колебания ти-



синфазн. A_1 антифазн. B_2

па B_2, то оно представляет собой антифазное колебание C=O групп. Легко заметить, что нормальные колебания типа A_1 меняют величину дипольного момента фрагмента, тогда как колебание типа B_2 оставляет этот момент неизменным. Таким образом, для соединений с *s-транс* конформацией интенсивность полосы, соответствующей колебанию типа B_2 ендионового фрагмента, будет значительно слабее полос нормальных колебаний, соответствующих типу A_1. Поэтому в области валентных колебаний двойных связей этих молекул должны проявляться лишь две сильные полосы.

Аналогичный расчет для *s-цис* фрагмента приводит к трем нормальным колебаниям типа A′, которые можно представить, например, в виде



В этом случае столь резкого различия в интенсивностях этих колебаний вряд ли следует ожидать, и поэтому в ИК спектрах молекул с *s-цис* конформацией могут проявляться все три полосы, обусловленные валентными колебаниями двойных связей.

Из вышеизложенного следует, что III в растворах существует в *s-цис*-форме, и, наоборот, для твердой фазы этого же соединения осуществляется *s-транс*-форма. На основании тех же соображений соединениям I и II в растворах и твердом состоянии приписана *s-транс*-форма. Отметим, что *s-транс*-форма для III более напряжена по сравнению с остальными соединениями, о чем свидетельствует расщепление карбонильной полосы в случае III (плечо 1628 $см^{-1}$, KBr), а также изменение конформации этого соединения в растворах.

Исследование спектров молекул I—III в интервале 20—60° (CCl_4) не выявило смещений в положениях максимумов полос поглощения. Однако с ростом температуры раствора наблюдается падение интенсивностей полос, что определяется, главным образом, изменением с температурой энергии межмолекулярных взаимодействий [7].

ՆՆԱՄԻՆՈԴԻԿԵՏՈՆՆԵՐ

II. ԵՐԲՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՈՖՈՒՆԿՑԻԱ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՆՆԱՄԻՆՈԴԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐ

Ա. Վ. ՄԱՀԹԱՐՅԱՆ և Ս. Խ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3-N-պիրոլիդիլ-(I), 3-N-պիպերիդիլ-(II) և 3-դիմեթիլամինո-(III)-ացետիլ-5,5-դիմեթիլ-2-ցիկլոհեքսենոնների ԻԿ սպեկտրները լուծույթներում և պինդ վիճակում։ Հետազոտված է նաև ԻԿ սպեկտրների ջերմաստիճանային կախումը 20—60° տիրույթում։ Ցույց է տրված, որ առա-

չին երկու միացուիյունները լուծույթում և պինդ վիճակում գտնվում են s-տրանս կոնֆորմացիայում, իսկ երրորդ s-տրանս ձևից պինդ վիճակում անցնում է s-ցիս ձևի՝ լուծույթներում։

ENAMINODIKETONES

II. IR SPECTRA OF ENAMINODIKETONES BEARING TERTIARY AMINOFUNCTIONAL GROUPS

A. V. MKHITARIAN and S. Kh. SAMVELIAN

The IR spectra of 3-N-pyrrolidyl (I), 3-N-piperidyl (II), and 3-dimethylamino (III)-2-acetyl-5,5-dimethylcyclohexene-2-ones-1 have been investigated in the solid state and in solutions. The temperature dependence of the spectra has been studied as well in an interval of 20—60°C. It has been shown that the first two compounds exist in the *s*-trans form in solutions, while compound III from the *s*-trans form in the solid state was transformed into the *s-cis* one in solution.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. В. Мхитарян, С. Х. Самвелян,* Арм. хим. ж., 31, 470 (1978).
2. *А. Я. Страков, М. Т. Страутзеле, И. А. Стракова, Э. Ю. Гудриниеце,* Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1967, 563.
3. *N. J. Leonard, J. A. Adamcik,* J. Am. Chem. Soc., 81, 595 (1959).
4. *J. Dabrowski, K. Kamienska-Trela,* Spectrochim. Acta, 22, 211 (1966).
5. *А. Г. Коул,* Установленне структуры органнческих соединений физическими и химическими методами, под ред. А. Вайсбергера, кн. 1, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 191.
6. *Л. Беллами,* Новые данные по ИК спектрам сложных молекул, Изд. «Мир», М., 1971, стр. 172.
7. *М. Г. Бахшиев,* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, Изд. «Наука», Л., 1972, стр. 108.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

УДК 541.636+542.91

ЕНАМИНОДИКЕТОНЫ

III. КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 3-АМИНО- И 3-ДИМЕТИЛАМИНО-2-АЦЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН-2-ОНОВ-1

А. В. МХИТАРЯН, В. Ф. МОРОЗОВ и Ш. А. АЙРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 X 1978

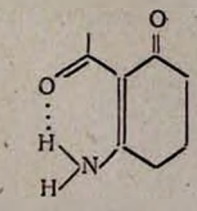
Методами теоретического конформационного анализа в попарно-аддитивном приближении проведен расчет структуры и конформационной подвижности 3-амино-(I) и 3-диметиламино-(II)-2-ацетилциклогексен-2-онов-1. Показано, что I может существовать в трех скошенных вблизи *s-цис*-формы конформациях, разделенных небольшими барьерами. В отличие от I соединение II в растворах существует в двух таких же конформациях. Переходы между ними происходят с преодолением барьера в 2 *ккал/моль*.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 13.

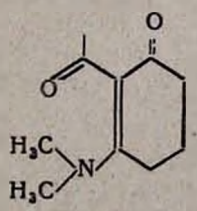
Геометрия основного состояния молекул является во многом определяющей в характере их физических и химических свойств. Так, например, с геометрией связаны теплоты образования, гидрирования, частоты колебательных спектров, электронные спектры, находящиеся в прямой зависимости от геометрии и т. д.

В работе [1] было показано, что при переходе от твердой фазы к растворам молекула 3-диметиламино-5,5-диметил-2-ацетилциклогексен-2-она-1 изменяет конформацию, причем в растворах этому соединению приписана *s-цис*-форма. Такая же конформация характерна для протонсодержащих енаминодикетонов, в которых имеет место внутренняя ассоциация [2].

Для подтверждения результатов экспериментальных данных, а также выяснения роли стерического фактора в реакционной способности енаминодикетонов проведен конформационный анализ соединений I и II.



I



II

Кроме того, конформационные расчеты представляют самостоятельный интерес, поскольку они дают материал по геометрии молекул енаминодикетонов, являющихся фрагментами многих полициклических структур.

Как известно, метод теоретического анализа, в основе которого лежит использование потенциалов атом-атом взаимодействий, может вполне надежно предсказать конформацию молекул и некоторые физико-химические свойства соответствующих соединений. Метод, использованный для расчета вышеприведенных молекул, описан в работах [3—5], согласно которому, энергия взаимодействия является суммой следующих компонент (в пренебрежении деформаций валентных углов и валентных связей).

I. Энергия взаимодействия валентно не связанных атомов:

$$U_{\text{нев.}} = \sum_{i>k} \left(-\frac{A_{ik}}{r_{ik}^6} + \frac{B_{ik}}{r_{ik}^{12}} \right)$$

где A_{ik} и B_{ik} — эмпирические постоянные для взаимодействия пары атомов i и k, находящихся на расстоянии r_{ik}. Координаты атомов кольца взяты из [6]. В нашем приближении конформация цикла принята жесткой, а энергии считались функцией двух углов: φ_1—вращение вокруг связи С—С и φ_2—вокруг связи С—N. Исходная конформация была выбрана следующим образом: нулю градусам угла φ_1 соответствует *s-транс* конформация, а угла φ_2—такое расположение заместителей, когда один из них находится в плоскости сопряженной системы, а другой —под этой плоскостью.

2. Энергия поворота вокруг связей. При повороте каких-либо групп атомов вокруг формально одинарных связей (в частности, поворот ацетильной группы вокруг связи С—С) потенциальная энергия увеличивается. Будем считать, что изменение энергии подчиняется закону

$$U_{\text{торс.}} = \frac{1}{2} \sum_i U_0^{(i)} (1 - \cos 2\varphi)$$

где φ — угол поворота вокруг простых связей, U_0 — эмпирические постоянные ($U_0 = 5{,}0$ *ккал/моль·рад*^{2} для связи С—С [7] и 3,0 для связи С—N).

Величина торсионного барьера для связи С—N вычислена нами из квантовохимических данных для 3-аминоциклогексен-2-она-1 [6]. Следует отметить, что варьирование торсионных барьеров для связи С—С в интервале 5—7 *ккал/моль* и для связи С—N в интервале 3—7 *ккал/моль*, как и следовало ожидать, почти не меняет положение локальных минимумов.

3. Энергия электростатических взаимодействий в монопольном приближении (заряды центрированы на атомах).

$$U_{\text{эл.}} = 332 \sum_{i>j} \sum \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}}$$

где q_i, q_j — заряды на атомах i и j (в нашем случае заряды в единицах e) [8], r_{ij} — расстояние между атомами i и j, ε — эффективная диэлектрическая проницаемость среды ($\varepsilon = 3$) [9].

4. Энергия водородной связи. Потенциал водородной связи взят в виде

$$U_{в.с.} = D[1 - \exp(-n\Delta r)]^2 - D$$

где D — энергия диссоциации водородной связи, $\Delta r = r - r_0$, r_0 — равновесное расстояние H···O, n — эмпирический параметр (r_0=1,8 Å. $D = 4$ *ккал/моль*, $n = 3$ Å^{-1}) [10].

При этом тотальная энергия взаимодействия записывается в виде

$$U_{тот.} = U_{нев.} + U_{торс.} + U_{эл.} + U_{в.с.}$$

Статистические веса конформаций определялись выражением [11]

$$Z_i = \frac{\sum_m e^{-\frac{U}{RT}}}{\sum e^{-\frac{U}{RT}}}$$

где m—область конформационной карты, ограниченной энергией в 5 *ккал/моль*

Результаты расчетов равновесных конформаций приведены на рис. 1 и 2 и в таблице. Тотальная энергия взаимодействия отсчитывалась от состояния минимума, а эквиэнергетические поверхности проводились через 0,5 *ккал/моль*.

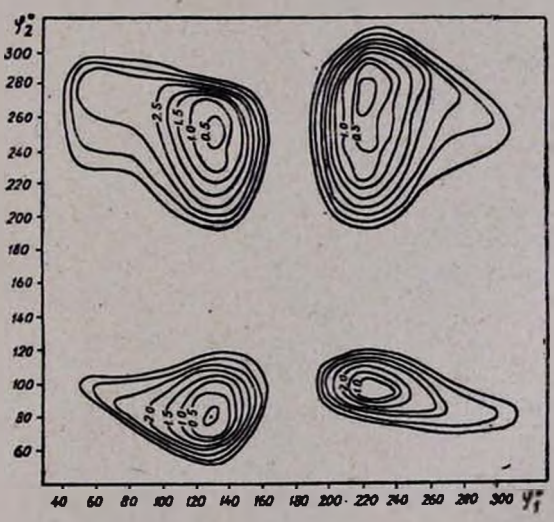


Рис. 1. Конформационная карта для соединения I.

Ориентацию ацетильной группы или одного из заместителей при азоте над плоскостью сопряженной системы обозначим знаком (+), а

под плоскостью — (—). Тогда для соединения I будем иметь четыре конформации: (+ +); (— +) (— —) и (+ —) (рис. 1). Конформация (— —) менее выгодна, т. к. энергия в минимуме составляет 1,5 *ккал/моль*, а ее статистический вес на порядок ниже остальных (табл.). Как следует из таблицы, конформация (— +) наиболее предпочтительна. Между (— +) и (+ +) возможны переходы с преодолением небольших барьеров в 2 *ккал/моль*, а переход (+ —) в (+ +) составляет 2,5 *ккал/моль*. Таким образом, в растворах возможно существование смеси трех скошенных *s-цис* конформеров, разделенных небольшими потенциальными барьерами

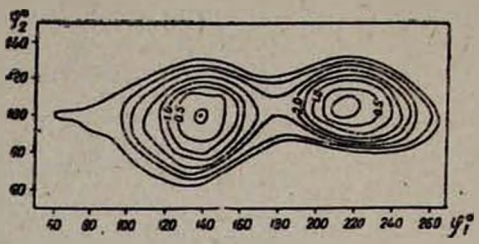


Рис. 2. Конформационная карта для соединения II.

Таблица

Конформационные характеристики соединения I

Конформации	φ_1 и φ_2 в минимумах, *град*	Стат. веса	Вероятности
+ +	145, 330	6,11	0,249
+ —	145, 200	3,13	0,128
— +	210, 350	14,35	0,586
— —	210, 205	0,88	0,036

Поскольку для экспериментальных исследований важна оценка степени сопряжения, нами был вычислен средний квадрат косинуса ориентации ацетильной группы. По определению

$$\langle \cos^2 \varphi_1 \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi_1 e^{-\frac{\Delta U(\varphi_1)}{RT}} d\varphi_1}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{\Delta U(\varphi_1)}{RT}} d\varphi_1}$$

где ΔU — тотальная энергия взаимодействия, отсчитываемая от минимума.

Из расчета следует, что $\langle \cos^2 \varphi_1 \rangle = 0{,}67$, чему соответствует средний угол ориентации $\varphi_1 = 34{,}76°$. Этот результат не является неожиданным и хорошо согласуется с тем предположением, что в большинстве внутримолекулярных Н—связей не осуществляется линейная конфигурация [12].

Конформационная карта для соединения II в отличие от I показывает два локальных минимума, что определяется массивностью метильных групп и отсутствием водородных связей (рис. 2). Для ориентации вращающихся групп будем пользоваться теми же обозначениями, что и для соединения I. Так как положение аминной группы фиксировано, то имеем две конформации (+) и (—). Положение их локальных минимумов соответствует углам 140, 100 и 215, 105°. Статистические веса этих конформаций составляют 6,2 и 6,8, а их вероятности 0,48 и 0,52, соответственно. Конформации (—) глубже, а (+) шире. Переходы между ними происходят с преодолением барьера в 2 *ккал/моль*. Из вида эквиэнергетической поверхности можно считать, что доступной является область от 120 до 240°. Значение среднего квадрата косинуса ориентации ацетильной группы равно 0,67, а средний угол ориентации $\varphi_1 = 30°$. Таким образом, соединение II, как и I, существует в растворах в скошенных вблизи *s-цис*-формы конформациях.

Как показали расчеты, электростатические взаимодействия не влияют на положение локальных минимумов.

Энергия сопряжения, определяемая выражением $\Delta E_{\text{сопр}} = k(\cos \varphi)^2$, медленно убывает при малых значениях межплоскостного угла ($\varphi \sim 30°$), а затем это уменьшение происходит очень резко [13]. В наших случаях, как показали расчеты, сохраняется условие эффективного сопряжения, что и является причиной низкой реакционной способности этих молекул. Полученные данные, строго говоря, справедливы для изолированной молекулы. Поскольку локальные минимумы в растворах могут быть несколько смещены, то реакционную способность этих соединений можно заметно повысить выбором соответствующего растворителя. С другой стороны, реакционную способность енаминодикетонов—весьма инертных соединений, можно повысить введением в молекулу аминогрупп с достаточно объемистыми заместителями, ингибирующими эффективное кросс-сопряжение.

ԵՆԱՄԻՆՈԴԻԿԵՏՈՆՆԵՐ

III. 3-ԱՄԻՆՈ- և 3-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ-2-ԱՑԵՏԻԼ-2-ՑԻԿԼՈՀԵՔՍԵՆՈՆՆԵՐԻ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ԱՆԱԼԻԶ

Ա. Վ. ՄԱՆԹԱՐՅԱՆ, Վ. Տ. ՄՈՐՈԶՈՎ և Շ. Ա. ՀԱՅՐՅԱՆ

Կատարված է 3-ամինո-(I) և 3-դիմեթիլամինո-(II)-2-ացետիլ-2-ցիկլոհեքսենոնների կառուցվածքների հաշվարկն ցույց է տրված, որ I կարող է գտնվել երեք s-ցիս ձևի մոտ շեղված կոնֆորմացիաներում, որոնք բաժան-

ված են ոչ մեծ բարիերներով, երկրորդ միացությունը լուծույթներում գտնվում է երկու նույնպիսի կոնֆորմացիաներում, որոնց միջև անցումները պահանջում են 2 կկալ/մոլ էներգիա։

ENAMINODIKETONES

III. CONFORMATIONAL ANALYSIS OF 3-AMINO- AND 3-DIMETHYLAMINO-2-ACETYLCYCLOHEXEN-2-ONES-1

A. V. MKHITARIAN, V. F. MOROZOV and Sh. A. HAIRIAN

Calculations of the stable structures and conformational flexibility of 3-amino-(I) and 3-dimethylamino-(II)-2-acetylcyclohexen-2-ones-1 have been carried out by methods of semi-empirical theoretical conformational analysis. Compound I was shown to exist in three conformations twisted about s-*cis*-form and separated by small barriers, while II existed in solutions in two such conformations only, the energy barrier between the latter conformations being 2 $kkal \cdot mol^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. В. Мхитарян, С. Х. Самвелян,* Арм. хим. ж., 32, (1979).
2. *А. В. Мхитарян, С. Х. Самвелян,* Арм. хим. ж., 31, 470 (1978).
3. *А. И. Китайгородский, В. Г. Дашевский,* ТЭХ, 3, 35 (1967).
4. *В. Г. Дашевский, Р. Л. Авоян, Л. А. Диденко, В. Н. Лисицин,* ЖОрХ, 4, 891 (1968).
5. *А. А. Луговской, В. Г. Дашевский,* ЖСХ, 13, 122 (1972).
6. *Kazutoshi Yamada, Shigeo Kohmoto, Michio Yamazaki, Hirotada Liad,* J. Fac Eng. Chiba Univ., 26, 125 (1974).
7. *F. A. Miller, W. G. Fateley, R. E. Witkowski,* Spectrochim. Acta, 23A, 891 (1967)
8. *А. В. Мхитарян,* Арм. хим. ж., 29, 475 (1976).
9. *R. A. Scott, H. A. Sheraga,* J. Chem. Phys., 44, 3054 (1966).
10. *J. L. Katz, B. Post,* Acta Cryst., 13, 624 (1960).
11. *П. Флори,* Статистическая механика цепных молекул, Изд. «Мир», М., 1971, стр. 71.
12. *Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан,* Водородная связь, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 148.
13. *Е. А. Брауде, Е. С. Уайт,* Успехи стереохимии, под. ред. *В. Клайна* и *П. Де ла Мера,* Гос. научно-техн. изд. хим. лит., М., 1961, стр. 331.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+547.12.554

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CXVII. ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ

Г. О. ТОРОСЯН, С. Л. ПАРАВЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 X 1978

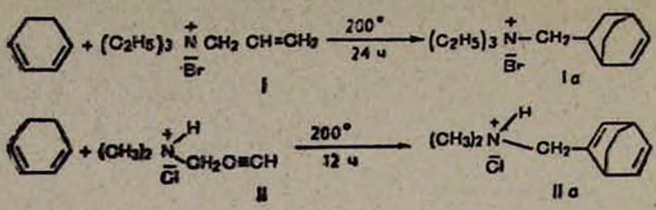
Исследована реакция межмолекулярной диеновой конденсации циклогексадиена с аминодиенофилами. В качестве диенового фрагмента в реакции внутримолекулярной циклизации применена циклогексадиенильная группа.

Табл. 4, библ. ссылок 8.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2,3-непредельной группой 2,4-алкадиенильную, подвергаются внутримолекулярной термической циклизации с образованием ди- и тетрагидроизоиндолиниевых солей [1, 2]. Настоящее сообщение посвящено результатам диеновой конденсации циклогексадиена с аммоний- и аминодиенофилами (I—III) и внутримолекулярной циклизации бромистых солей IV—V, содержащих наряду с 2,3-непредельной группой циклогексадиенильную группу.

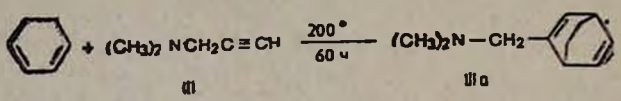
В диеновом синтезе 1,3-циклогексадиен впервые был использован Дильсом и Альдером [3]. Далее было установлено, что с этиленовыми диенофилами конденсация происходит в жестких условиях [4, 5], выходы невысокие, а с ацетиленовыми диенофилами реакция протекает в мягких условиях [6, 7].

Известно, что циклогексадиен вступает в реакцию «нормального» диенового синтеза. С этой точки зрения можно было ожидать циклизации циклогексадиена с солями аммония, содержащими 2,3-непредельную группу. И действительно, продолжительное нагревание циклогексадиена с бромистым триэтилаллиламмонием и гидрохлоридом диметилпропаргиламина при 200° приводит к продуктам циклизации.

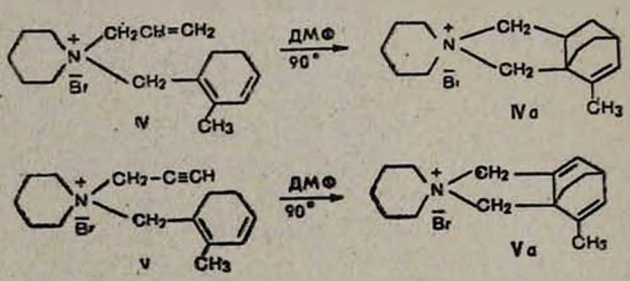


Индивидуальность продуктов циклизации подтверждена тонкослойным хроматографированием, состав и строение—элементным, ИК и УФ спектральными анализами.

В согласии с литературными данными [6] о сравнительной легкости циклизации циклогексадиена с ацетиленовыми диенофилами нам удалось получить продукт диеновой конденсации в результате продолжительного нагревания циклогексадиена с диметилпропаргиламином, в то время как с диметилаллиламином или аллилпиперидином не удалось.



Изучено также поведение циклогексадиенового фрагмента в реакциях внутримолекулярной циклизации. С этой целью синтезированы четвертичные аммониевые соли IV, V и подвергнуты циклизации. В обоих случаях в результате 60—75-часового нагревания диметилформамидного раствора этих солей образуется продукт циклизации: производное бицикло(2,2,2)октена и бицикло(2,2,2)октадиена, соответственно.



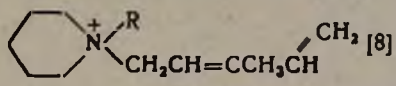
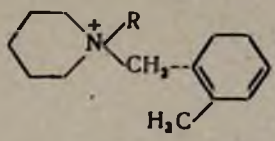
Строение продуктов циклизации подтверждено ИК и УФ спектрами, состав—элементным анализом. В УФ спектрах исходных солей имеется характерный максимум поглощения циклогексадиенильной группы при 225 *нм*, который отсутствует в продукте циклизации. Циклизация в этом случае протекает в мягких условиях, с количественными выходами.

Определены константы скоростей циклизации солей IV и V. Как видно из данных табл. 1, скорости циклизации этих солей намного ниже скоростей циклизации ранее изученных систем, содержащих 3-метил-2,4-пентадиенильную группу [8]. Вероятно, две метиленовые группы в циклогексадиенильном кольце затрудняют сближение реагирующих

фрагментов, что хорошо видно на молекулярных моделях "Courtauld Atomic Models".

Таблица 1

Константы скоростей циклизации четвертичных аммониевых солей IV, V

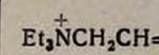
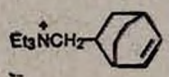
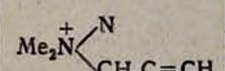
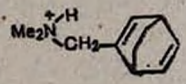
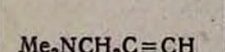
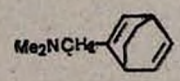
Четвертичные аммониевые соли	$K \cdot 10^{-2}$, $мин^{-1}$ при R=	
	аллил	пропаргил
 [8]	0,31	1,30
	0,058	0,19

Экспериментальная часть

УФ спектры веществ снимали на спектрофотометре «СФ-4А» при концентрации 10^{-4}М в воде. ИК спектры записывали на спектрофотометре «UR-10». Хроматографирование аммониевых солей проводили на силуфоле UV-254 с использованием системы бутиловый спирт: этиловый спирт : вода : уксусная кислота, 7 : 5 : 3 : 1. ГЖХ—на хроматографе «Хром-31» (колонка—апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 *мл/мин*, длина колонки 1 *м*, диаметр 6 *мм*).

Таблица

Продукты межмолекулярной циклизиции с циклогексадиеном

Соединение	Диенофил	R_f	Соединение	Аддукт	R_f	Выход, %	N, % найдено	N, % вычислено	ИК спектр, $см^{-1}$
I		0,60	Ia		0,76	90	4,81	4,64	1655, 3020
II		0,60	IIa		0,72	98	7,50	7,02	1635, 3020
III		0,60	IIIa		0,43	42,5	8,80	8,59	1630, 3025

Четвертичные аммониевые соли IV, V получены смешением эквимольных количеств 1-пиперидинометил-2-метил-1,3-циклогексадиена и бромистого аллила или пропаргила в эфир-ацетонитрильной среде. Выходы солей почти количественные. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Исходные четвертичные аммониевые соли

Соединение	Т. пл., °С	R_f	Найдено, %		Вычислено, %		УФ, *нм*	ИК спектр, $см^{-1}$		
			N	Br (Cl)	N	Br (Cl)		диен	$CH=CH_2$	$C\equiv CH$
IV	118—120	0,68	4,05	25,31	4,49	25,64	225	1605, 1645, 3065	910, 980, 3090	
V	—	0,60	5,21	13,64	5,27	13,37	225	1600, 1640, 3060		2135, 3280

Реакции циклизации. Диметилформамидный раствор соли IV, V нагревался на кипящей водяной бане в запаянной ампуле в течение 60—75 час. О конце реакции судили по ИК и УФ спектрам, а также по данным ТСХ. После удаления растворителя в вакууме остаток растворялся в абс. спирте и осаждался эфиром. Аналогично проведены реакции межмолекулярной диеновой конденсации (табл. 2, 4).

Таблица 4

Продукты циклизации

Соединение	Т. пл., °С	R_f	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, $см^{-1}$	
			N	Br (Cl)	N	Br (Cl)		
IVa	140—141	0,28	4,09	25,20	4,49	25,64	1640, 3020	
Va	—	0,31	5,13	12,85	5,27	13,37		1650, 3030

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXVII. ՆԵՐ- ԵՎ ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԴԻԵՆԱՅԻՆ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ս. Լ. ՊԱՌԱՎՅԱՆ, Կ. Ծ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հետազոտությունը նվիրված է ամինոդիենոֆիլների հետ ցիկլոհեքսադիենի միջմոլեկուլային կոնդենսման ռեակցիայի ուսումնասիրությանը։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXVII. INTER- AND INTRAMOLECULAR DIEN SYNTHESIS

G. H. TOROSSIAN, S. L. PARAVIAN, K. Ts. TAHMAZIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that aminodienophiles undergo intermolecular cyclization with cyclohexadiene. It has been established that quaternary ammonium salts containing a cyclohexadiene group undergo intramolecular cyclization.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян,* ЖОрХ, 9, 1156 (1973).
2. *К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян,* ЖОрХ, 10, 2082 (1974).
3. *O. Diels, K. Alder,* Ann., 460, 98 (1928).
4. *H. M. Walborsky, D. F. Lonerini,* J. Am. Chem. Soc., 76, 5396 (1954).
5. *J. Hine, J. A. Brawne, L. H. Zalkow, W. E. Cardner,* J. Am. Chem. Soc., 77, 594 (1955).
6. *А. А. Петров,* ЖОХ, 24, 2136, (1954).
7. *O. Diels, K. Alder,* Ann., 490, 236 (1955).
8. *Г. О. Торосян, К. Ц. Тагмазян, А Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 29, 350 (1976).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

УДК 542.61+547.12.554

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CXLIV. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ТИПА ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА ЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ АММОНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ 3-ХЛОР-2-БУТЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ НАРЯДУ С ФУРФУРИЛЬНОЙ ИЛИ 2,4-ПЕНТАДИЕНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Г. О. ТОРОСЯН, С. Л. ПАРАВЯН, Р. С. МКРТЧЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 XII 1978

Установлено, что соли диалкил(3-хлор-2-бутенил)фурфурил- или 2,4-пентадиенил-аммония подвергаются внутримолекулярной термической циклизации с образованием хлористого диалкилтетрагидро(5,7а-эпокси)-(4-хлор-4-метил)изоиндолиния, последующее дегидрохлорирование которых приводит к солям диалкилдигидро(5,7а-эпокси)-4-метилизоиндолиния.

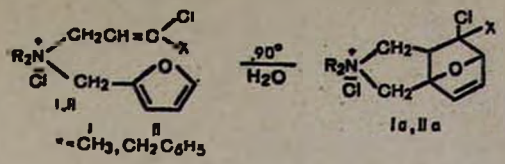
Табл. 2, библ. ссылок 5.

Ранее одним из авторов [1, 2] было показано, что при катализируемой основаниями внутримолекулярной циклизации солей диалкил(3-хлор-2-бутенил)(3-винилпропаргил)аммония 3-хлор-2-бутенильная группа вовлекается в циклизацию в качестве группы аллильного типа, после чего имеет место дегидрохлорирование полученного аддукта.

Настоящее сообщение посвящено изучению термической циклизации солей диалкил(3-хлор-2-бутенил)фурфурил- или 2,4-пентадиенил-аммония.

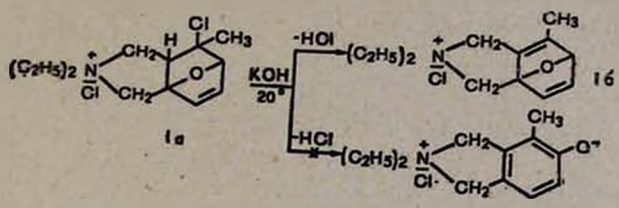
Известно, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с фурфурильной группой аллильную, подвергаются внутримолекулярной циклизации быстрее пропаргильных аналогов [3]. Исходя из этого можно было ожидать, что применение в названных солях в качестве потенциальной 2-бутинильной группы 3-хлор-2-бутенильной группы облегчит циклизацию. Дегидрохлорированием продукта циклизации можно будет получить соответствующие диалкилдигидро(5,7а-эпокси)изоиндолиниевые соли.

Было установлено, что внутримолекулярная циклизация солей диалкил(3-хлор-2-бутенил)фурфуриламмония приводит к образованию соли соответствующего диалкилтетрагидро(5,7а-эпокси)(4-хлор,4-метил)изоиндолиния.



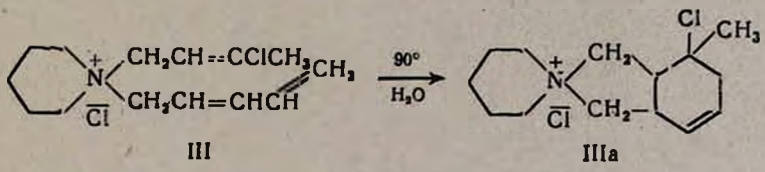
Индивидуальность продукта циклизации установлена ТСХ, состав—элементным анализом, строение—ИК и УФ спектрами.

Проведено дегидрохлорирование соли Ia.

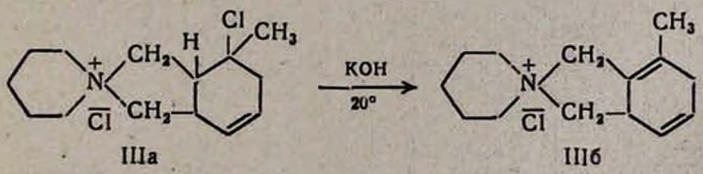


При дегидрохлорировании не наблюдалось раскрытия эпоксидного кольца, что говорит о сравнительной легкости процесса.

Среди четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с 2,3-непредельной группой 2,4-алкадиенильную [4], аллильные аналоги циклизуются труднее пропаргильных. В настоящей работе установлено аналогичное явление при циклизации солей диалкил(3-хлор-2-бутенил)-2,4-пентадиениламмония. Циклизованный продукт получается с количественным выходом лишь после 150-часового нагревания на кипящей водяной бане.



Изучение реакции велось по ТСХ, т. е. по определению индивидуальности продукта. Дегидрохлорированием соли IIIa получен хлористый 2-пентаметилен(4-метил)дигидроизоиндолиний [5].



Экспериментальная часть

УФ спектры веществ сняты на спектрофотометре СФ-4А при концентрации 10^{-4} М в воде. ИК спектры записывались на спектрофотометре UR-10. Хроматографирование аммониевых солей проводили на силу-

Таблица 1

Четвертичные аммониевые соли* I—III

Четвертичная аммониевая соль			Выход, %	R_f	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, $см^{-1}$		УФ спектр (макс.), *нм*
соединение	R_2	диен			N	Cl	N	Cl	диен	$CH_2C=C\diagup$	
I	$(C_3H_5)_2$		90	0,58	4,98 5,12	25,15	5,02	25,45	1510, 3130	1665, 3100	220
II	$(CH_3)_2$		90	0,65	4,67 4,71	21,92 21,80	4,29	21,78	1505, 3135	—	220
III	$(CH_2)_5$	$CH_2CH=CHCH=CH_2$	90	0,64	4,92	25,41	5,07	25,73	1600	1670, 3100	225

* Как исходные, так и циклизованные соли гигроскопичны, что не позволило определить т. пл.

фоле UV-254 с применением системы растворителей бутиловый спирт: этиловый спирт: вода: уксусная кислота, 10 : 7 : 1 : 4.

Четвертичные аммониевые соли I—III получены смешением эквимольных количеств диалкилфурфурил- или-2,4-пентадиениламина и 1,3-дихлор-2-бутена в эфир-ацетонитрильной среде. Выходы почти количественные. Данные приведены в табл. 1.

Циклизация. Водный раствор солей I—III нагревался на кипящей водяной бане 20 (I, II) и 150 час. (III). О конце реакции судили по ИК и УФ спектрам, а также по данным ТСХ. После удаления растворителя в вакууме остаток растворялся в абс. спирте и осаждался эфиром (табл. 2).

Таблица 2

Продукты циклизации солей I—III

Соединение	Выход, %	R_f	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, $см^{-1}$	УФ спектр, (макс.), *нм*
			N	Cl	N	Cl		
Ia	95	0,41	4,92	25,83	5,02	25,45	1655	—
IIa	95	0,52	4,03	22,00	4,29	21,78	1660	—
IIIa	95	0,51	5,18	26,12	5,07	25,73	1665, 3100	—

Дегидрохлорирование. Спиртовый раствор солей Ia—IIIa смешивался с рассчитанным количеством едкого кали и оставлялся при комнатной температуре. Выпавшая соль фильтровалась. Из спиртового раствора выделялся соответствующий диалкилдигидро(5,7a-эпокси)изоиндолиний, описанный в литературе [3, 5].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXLIV. 3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼ ԽՄԲԻ ՀԵՏ ՄԵԿՏԵՂ ՖՈՒՐՖՈՒՐԻԼ ԿԱՄ 2.4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԴԻԵՆԱՅԻՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ՏԻՊԻ ՆԵՐՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ս. Լ. ՊԱՌԱՎՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Կ. Ե. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է դիալկիլ (3-քլոր-2-բուտենիլ)ֆուրֆուրիլ կամ 2,5-պենտադիենիլ ամոնիոմային աղերի ներմոլեկուլային քիմիկ ցիկլացմանը։ Կատարվել է ցիկլացված պրոդուկտների դեհիդրոհալոգենացում։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXLIY. DIEN SYNTHESIS TYPE INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF AMMONIUM SALTS CONTAINING A 3-CHLORO-2-BUTENYL GROUP TOGETHER WITH FURFURYL OR 2,4-PENTADIENYL GROUPS

G. H. TOROSSIAN, S. L. PARAVIAN, R. S. MKRTCHIAN, K. Ts. TAHMAZIAN and A. T. BABAYAN

It has been established that ammonium salts containing a 3-chloro-2-butenyl group together with furfuryl or 2,4-pentadienyl groups undergo intramolecular thermic cyclization. It has been shown that the 3-chloro--2-butenyl group keeps itself as an allylic one. Dehydrohalogenation of the cyclized products has been realized.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян,* ЖОрХ, 7, 2253 (1971).
2. *А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухадяжн, Р. П. Бабаян,* ЖОрХ, 10, 1638 (1974).
3. *К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, А. Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 27, 957 (1974).
4. *Г. О. Торосян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 27, 752 (1974).
5. *А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. О Торосян,* Арм хим. ж., 27, 485 (1974).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

УДК 542.951.1+542.947+547.14+547.656+547.657+547.663+542.951.8

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CXLV. ОБРАЗОВАНИЕ ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛНАФТАЛЬДЕГИДОВ ПРИ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСЩЕПЛЕНИИ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2-БЕНЗ(f)ИЗОИНДОЛИНИЯ

А. Т. БАБАЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН и Т. А. СААКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

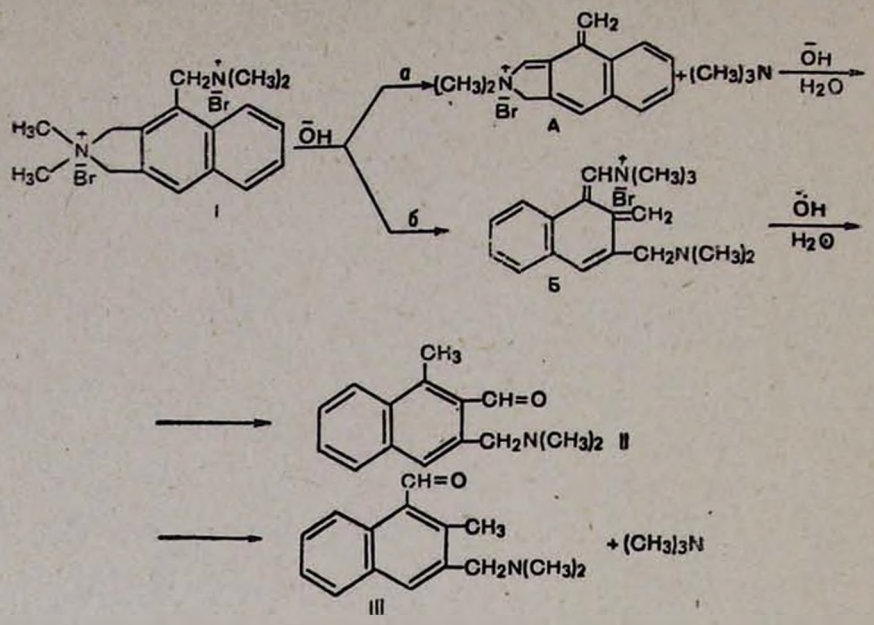
Поступило 25 I 1979

Установлено образование 1(2)-метил-3-диметиламинометил-2(1)-нафтальдегидов в результате водно-щелочного расщепления 2,2-диметил-4-диметиламинометилбенз(f)-изоиндолиния и его бромметилата.

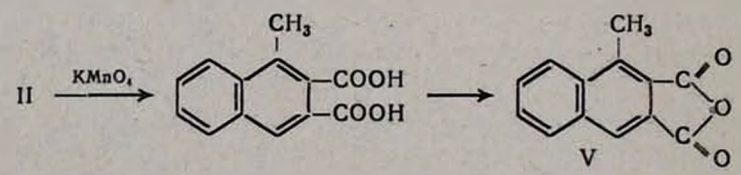
Получена неописанная в литературе 2-метил-1,3-нафталиндикарбоновая кислота. Библ. ссылок 5.

Аммониевые соли, содержащие 1,3-диеновую группировку, легко получаются как из 1,4-*бис*-триалкиламмоний-2-бутенов, так и из 1-триалкиламмоний-4-бром-2-бутенов [1]. При взаимодействии этих солей с электрофильными реагентами (HCl, HBr) получаются продукты 1,4-присоединения. Получить продукт 1,4-присоединения нуклеофильного реагента (R_2NH, H_2O) не удается. Под действием этих реагентов имеет место полимеризация 1,3-диенаммониевых солей [2].

Можно было ожидать положительных результатов в случае 1,3-диенаммониевых солей, в которых углеродные атомы 2,3-положения являются частью циклогексадиенового кольца. В качестве объекта исследования был избран бромистый 2,2-диметил-4-триметиламмонийметилбенз-(f)изоиндолиний (I). В первой стадии расщепления соли I промежуточно должна образоваться 1,3-диенаммониевая соль А или Б или их смесь. В результате дальнейшего 1,4-нуклеофильного присоединения элементов воды из соли А должен образоваться 1-метил-3-диметиламинометил-2-нафтальдегид (II), а из соли Б—изомерный ему 2-метил-3-диметиламинометил-1-нафтальдегид (III).

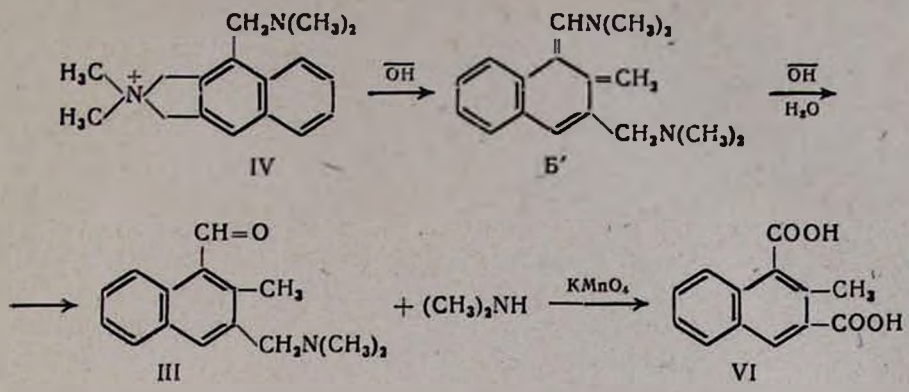


И действительно, продуктами щелочного расщепления соли I оказались триметиламин и аминоальдегид. Молекулярный вес последнего по титрации аминогруппы равен 225, а по альдегидной—230. Вычислено 227. По данным тонкослойной хроматографии, аминоальдегид является смесью с большим преобладанием одного изомера с R_f 0,71 (R^f второго изомера 0,3). В результате окисления этой смеси по [3] получена нафталиндикарбоновая кислота с т. пл. 185°. В ИК спектре имеются поглощения, характерные для ангидрида ортодикарбоновой кислоты, и незначительные поглощения, характерные для свободной кислоты. Таким образом, основным продуктом реакции водно-щелочного расщепления соли I является 1-метил-3-диметиламинометил-2-нафтальдегид (II).



1-Метил-2,3-нафталиндикарбоновая кислота и ее ангидрид описаны в литературе [4] с т. пл. 241°. Это побудило нас изучить и щелочное расщепление бромистого 2,2-диметил-4-диметиламинометилбенз(f)изоиндолиния (IV) в надежде получить более чистый продукт реакции. Действительно, при этом было получено индивидуальное вещество с R_f 0,3. Окисление последнего по [3] привело к неописанной в литературе 2-метил-1,3-нафталиндикарбоновой кислоте с т. пл. 170°. Смешанная проба с вышеописанной смесью плавится при 121—123°. Таким образом, щелочное расщепление соли (IV) происходит согласно нижеприведенной

схеме и приводит к образованию 2-метил-3-диметиламинометил-1-нафтальдегида (III).



Исходная соль I с т. пл. 245° получена бромметилированием аминоаммониевой соли IV, синтезированной по [5].

Экспериментальная часть

Тонкослойная хроматография проводилась на пластинках «Силуфол UV-254» в системе растворителей *н*-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота (10 : 5 : 3 : 1). ИК спектры снимались на приборе «UR-20».

Исходный бромистый 2,2-диметил-4-диметиламинометилбенз(f)изоиндолиний (IV) с т. пл. 165—167° получают из его бромгидрата, полученного согласно [5]. Выход 95%. Найдено %: N 8,46; $\overline{Br}$ 24, 02. $C_{17}H_{23}N_2Br$. Вычислено %: N 8,35; $\overline{Br}$ 23,88.

Бромистый 2,2-диметил-4-триметиламмонийметилбенз(f)изоиндолиний (I) ст.пл.243—245° получают бромметилированием соли (IV). Выход 82%. Найдено %: N 6,35; $\overline{Br}$ 36,83. $C_{18}H_{26}N_2Br_2$. Вычислено %: N 6,51; $\overline{Br}$ 37,20.

1. *Водно-щелочное расщепление бромистого 2,2-метил-4-триметиламмонийметилбенз(f)изоиндолиния (I).* К раствору 9 *г* (0,0204 моля) соли I в 10 *мл* воды добавляют 4-кратное мольное количество 25% водного раствора едкого кали. Расщепление проводят с отгонкой при 110—130°. Продолжительность 1,5—2 часа. Затем дистиллят и остаток реакционной колбы экстрагируют эфиром, экстракт сушат над сульфатом магния. Получают 3 *г* (66,7%) вязкого, медообразного вещества, являющегося смесью 1-метил-3-диметиламинометил-2-нафтальдегида (II) и 2-метил-3-диметиламинометил-1-нафтальдегида (III) с большим преобладанием первого изомера. Найдено %: C 79,41; H 7,30; N 6,34. $C_{15}H_{17}NO$. Вычислено %: C 79,29; H 7,48; N 6,16. R_f 0,71 (незначительная примесь с R_f 0,3). ИК спектр, *см*$^{-1}$: 760, 870, 1525, 1570, 1600, 1940, 3060 (ортоди-, пентазамещенное бензольное кольцо), 1690 (сопряженная кар-

бонильная группа). Т. пл. гидрохлорида 155°. Найдено %: N 5,60; Cl 13,26. $C_{15}H_{18}NOCl$. Вычислено %: N 5,31; Cl 13,47.

2. *Окисление смеси диметиламинометилнафтальдегидов (II) и (III), полученной расщеплением соли (I).* Окисление проводят согласно [3]. Из 1,5 *г* (0,0066 моля) смеси получают 0,52 *г* (33%) смеси 2-метил-1,3-нафталиндикарбоновой кислоты (V) и ангидрида 1-метил-2,3-нафталиндикарбоновой кислоты (VI) с т. пл. 185°. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 770, 865, 1525, 1575, 1600, 1940 (ортоди-, пентазамещенное бензольное кольцо), 1160, 1200, 1770, 1845 (ангидрид дикислоты) и следы поглощений, характерных для карбоксильной группы (1690, 3100—3300 *см*$^{-1}$). Найдено %: C 73,82; H 3,71. $C_{13}H_6O_3$. Вычислено %: C 73,58; H 3,77.

3. *Водно-щелочное расщепление бромистого 2,2-диметил-4-диметиламинометилбенз(f)изоиндолиния (IV).* Аналогично 1 из 1 *г* (0,0024 моля) соли (IV) получают 0,5 *г* (92,5%) 2-метил-3-диметиламинометил-1-нафтальдегида (III) в виде вязкой медообразной массы. Мол. вес (найдено) 214. $C_{15}H_{17}NO$. Мол. вес (вычислено) 227. Найдено %: C 79,40; H 7,12; N 6,30. Вычислено %: C 79,29; H 7,48; N 6,16. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 770, 870, 1525, 1575, 1600, 1940, 3060 (ортоди-, пентазамещенное бензольное кольцо), 1690 (сопряженная карбонильная группа). Т. пл. гидрохлорида 149—150°. Смешанная проба с гидрохлоридом из опыта 1 плавится при 108°.

4. *Окисление 2-метил-3-диметиламинометил-1-нафтальдегида (III).* Аналогично 2 из 1,5 *г* (0,0066 моля) III получено 0,4 *г* (30%) 2-метил-1,3-нафталиндикарбоновой кислоты (VI) с т. пл. 169—170°. Мол. вес (найдено) 238. $C_{13}H_{10}O_4$. Мол. вес (вычислено) 230. Найдено %: C 67,45; H 4,23. Вычислено %: C 67,82; H 4,34. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 760, 870, 1525, 1575, 1600, 1940 (ортоди-, пентазамещенное бензольное кольцо), 1690, 3100—3300 (карбоксильная группа).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXLV. ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՄԵԹԻԼՆԱՖԹԱԼԴԵՀԻԴՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ 2,2–ԲԵՆԶ(f)ԻԶՈԻՆԴՈԼԻՆԻՈՒՄԻ ԱԶԱՆՑՑԱՆՆԵՐԻ ՋՐԱ–ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Ե. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ, Է. Հ. ՋՈՒԽԱՋՅԱՆ և Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ապացուցված է, որ 2,2-դիմեթիլ-4-դիմեթիլամինոմեթիլբենզ(f)իզոինդոլինիումի և նրա բրոմմեթիլատի ջրա-հիմնային ճեղքման արդյունքում առաջանում է 1(2)-մեթիլ-3-դիմեթիլամինոմեթիլ-2(1)-նաֆթալդեհիդներ։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXLV. FORMATION OF DIMETHYLAMINOMETHYLNAPHTHALDEHYDES DURING THE AQUEOUS-ALKALINE CLEAVAGE OF BENZ(F)ISOINDOLINIUM DERIVATIVES

A. T. BABAYAN, A. Ch. GYULNAZARIAN, E. H. CHUKHAJIAN and T. A. SAHAKIAN

It has been shown that the aqueous-alkaline cleavage of 2,2-dimethyl-4-dimethylaminomethylbenz(f)isoindolinium bromide and 2,2-dimethyl-4-trimethylammoniummethylbenz(f)isoindolinium bromide leads to the formation of 1(2)-methyl-3-dimethylaminomethyl-2(1)-naphthaldehydes.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Дж. В. Григорян, Н. М. Давтян*, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
2. *А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабаян*, Арм. хим. ж., 30, 510 (1977).
3. *S. W. Kantor, Ch. R. Hauser*, J. Am. Chem. Soc., 73, 4122 (1951).
4. *А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, Т. Л. Разина, В. С. Восканян*, Арм. хим. ж., 27, 213 (1974).
5. *Keizo Kitahonoki, Jashihizo Takano*, Tetrahedron letters, 1597 (1963).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

УДК 546.271+547.28

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРТОЭФИРОВ С БОРАНАМИ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, Л. Ш. АЙРИЯН, Т. О. НАГАПЕТЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1978

Разработан способ получения симметричных и несимметричных формалей, заключающийся в восстановлении ортоэфиров тетраалкилдиборанами. Показано, что последние образуют с хлор(диалкил)боранами алкилхлориды и алкилформиаты.

Найдено, что взаимодействие 2-этокси-1,3-диоксолана с тетра-*н*-алкилдиборанами протекает с разрывом кольца у центрального углеродного атома.

С хлордиалкилборанами же реакция идет либо через распад у метиленовой группы того же комплекса с кислородным атомом цикла, либо через комплексообразование у этоксильной группы. На основании результатов взаимодействия с органоборанами 1,3-диоксолана предпочтение отдано последнему пути.

Табл. 2, библ. ссылок 11.

Недавно нами было показано, что алкилформали при 140° восстанавливаются тетра-*н*-бутилдибораном с образованием соответствующих алкокси(ди-*н*-бутил)боранов и метилалкиловых эфиров, правда, с небольшими выходами [1]. Образование метилалкиловых эфиров имеет место и при взаимодействии алкилхлорметиловых и алкил-α,α-дихлорметиловых эфиров с тетра-*н*-бутилдибораном, причем последний реагирует значительно легче первого [2, 3]. Различие в легкости восстановления названных эфиров было объяснено положительным мезомерным эффектом геминальных атомов хлора в алкил-α,α-дихлорметиловых эфирах.

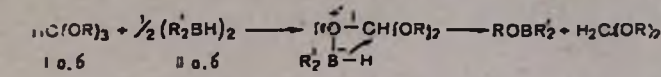
Исходя из сказанного можно было ожидать, что ортоэфиры также будут реагировать с боранами, причем легкость их восстановления превысит таковую у формалей.

С этой целью нами изучено поведение ортоэфиров Iа, б по отношению к тетраалкил- и хлордиалкилборанам.

И действительно, исследования показали, что ортомуравьиный эфир Iа уже при комнатной температуре с саморазогреванием реагирует с тетра-*н*-бутилдибораном (IIб). Выходы продукта восстановления—этилформаля и этокси(ди-*н*-бутил)борана—при применении половинного мольного количества IIб составляют 80 и 72%, соответственно. Картина не меняется при переходе к пропиловому эфиру ортомуравьиной кислоты (Iб) и тетра-*н*-алкилдиборанам IIа, б.

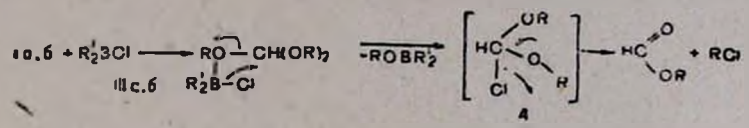
Образование перечисленных продуктов происходит по схеме, аналогичной схеме восстановления формалей [1], включающей образование

бор-кислородного комплекса и его распад по четырехчленному циклическому механизму.



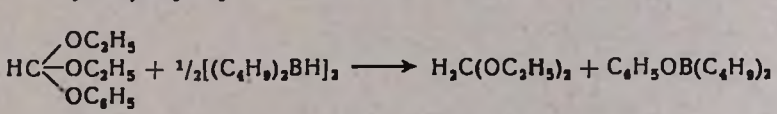
Ia. $R=C_2H_5$; Iб. $R=n\text{-}C_3H_7$ IIa, $R'=n\text{-}C_3H_7$; IIб. $R'=C_4H_9$.

Сходно протекает и реакция ортоэфиров Ia, б с хлордиалкилборанами IIIa, б. Образующиеся при этом наряду с алкокси(ди-*н*-алкил)боранами хлорформали А, как и следовало ожидать [4], в условиях опытов разлагаются на алкилгалогениды и соответствующие алкилформиаты.



IIIa. $R'=n\text{-}C_3H_7$; IIIб. $R'=n\text{-}C_4H_9$.

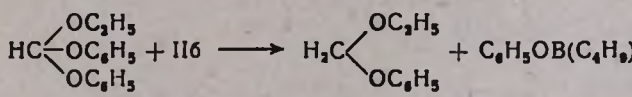
Нами изучены также реакции боранов с несимметричными ортоэфирами IV и V. Реакция тетра-*н*-бутилдиборана с фенилдиэтиловым эфиром ортомуравьиной кислоты (IV) привела к диэтилформалю и фенокси(ди-*н*-бутил)борану с почти количественными выходами.



IV IIб

Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции за счет координации бора с кислородом феноксигруппы, обусловленной, по-видимому, более легким разрывом $C\text{-}\overset{+}{O}$ связи в феноксониевом ионе по сравнению с этоксониевым.

При переходе к дифенилэтиловому эфиру ортомуравьиной кислоты (V) имело место образование фенилэтилформаля и фенокси(ди-*н*-бутил)-борана.

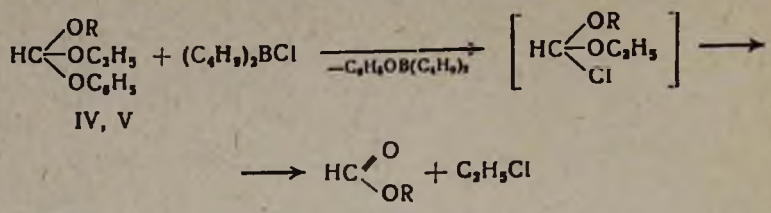


V

Высокие выходы и легкость протекания позволяют рекомендовать реакцию ортоэфиров с тетра-*н*-алкилдиборанами в качестве удобного препаративного способа получения симметричных и несимметричных формалей.

В соответствии со сказанным о реакции несимметричных ортоэфиров IV и V с тетра-*н*-алкилдиборанами их взаимодействие с хлор(ди-*н*-бу-

тил)бораном привело к фенокси(ди-*н*-бутил)борану, хлористому этилу и этиловому или фениловому эфирам муравьиной кислоты, соответственно.



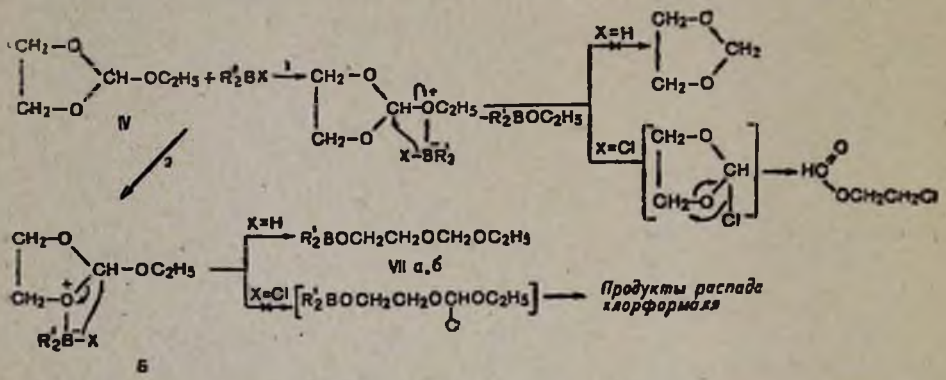
IV, V

IV. $R=C_2H_5$; V. C_6H_5

Результаты взаимодействия ортоэфиров с боранами приведены в табл. 1, 2.

Неожиданные данные были получены нами при изучении реакций 2-этокси-1,3-диоксолана (VI) с боранами.

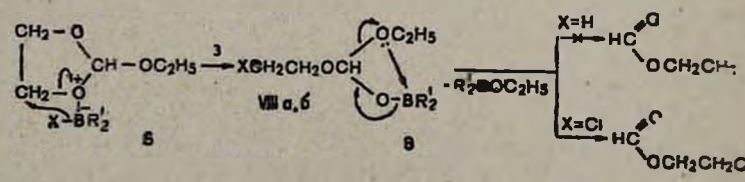
Нетрудно заметить, что у ортоэфира VI, как и в случае несимметричных ортоэфиров, имеются два центра атаки бораном и, следовательно, два пути протекания реакции (1 и 2).



VIIa. $R'=C_3H_7$; VIIб $R'=C_4H_9$.

Путь 1 включает в себя комплексообразование за счет кислородного атома этоксильной группы, путь 2—за счет одного из кислородных атомов цикла.

Для комплекса Б вследствие напряженности цикла нам казался возможным еще один тип расщепления (путь 3)—у углеродного атома метиленовой группы с элиминированием этокси(диалкил)борана и образованием эфира муравьиной кислоты.



Как было установлено, при взаимодействии эфира VI с тетра-*н*-бутилдибораном образуется высококипящее вещество, соответствующее,

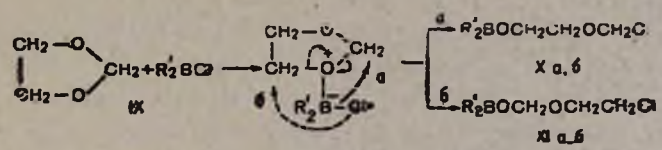
по данным элементного анализа и молекулярного веса (определенного криоскопически), продукту VII или VIII. В результате обработки этого соединения спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина получен 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида. В спектре ПМР имеется двупротонный сигнал в области 4,6 м. д., относящийся к протонам метиленовой ($O\text{-}CH_2\text{-}O$) группы. Полученные данные свидетельствуют о том, что реакция протекает по пути 2 с образованием соединения VII.

Аналогично реагирует ортоэфир VI и с тетра-*н*-пропилдибораном.

Сходных результатов можно было ожидать при переходе к хлор(ди-*н*-алкил)боранам. Однако взаимодействие VI с хлор(ди-*н*-алкил)боранами(IIIа, б) неожиданно привело к этокси(ди-*н*-алкил)боранам и β-хлорэтилформиату.

Образование последних могло иметь место либо в результате комплексообразования по кислородному атому этоксильной группы (путь 1), либо через распад у метиленовой группы комплекса Б (путь 3*).

Для выбора между этими путями нами было изучено взаимодействие 1,3-диоксолана (IX) с хлор(ди-*н*-бутил)бораном. В диоксолане IX имеется лишь одна возможность комплексообразования и два теоретически возможных пути распада комплекса, аналогичных приведенным для 2-этокси-1,3-диоксолана путям 2 и 3.



Xа. $R'=C_3H_7$; Xб. $R'=C_4H_9$

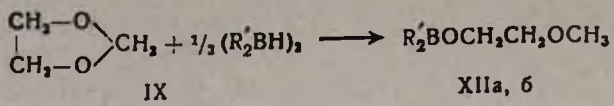
Реакция 1,3-диоксолана с хлор(ди-*н*-пропил)- и (ди-*н*-бутил)боранами привела к образованию соединений Xа, б, строение которых установлено на основании получения из них 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида, образования эквимольного количества соляной кислоты при метанолизе и данных ПМР спектров, в которых наблюдается сигнал в области 5,45 м. д., относящийся к протонам метиленовой ($O\text{-}CH_2\text{-}Cl$) группы.

Полученные данные однозначно указывают на то, что образующийся при взаимодействии 1,3-диоксолана с хлордиалкилборанами бор-кислородный комплекс распадается у углеродного атома метиленовой (путь *а*), а не этиленовой группы (путь *б*).

С разрывом той же связи происходит и реакция 1,3-диоксолана (IX) с тетраалкилдиборанами, приводя к образованию β-(метокси)этоксидиалкилборанов (XII а, б), т. е. IX в отличие от VI реагирует с тетраалкилдиборанами и хлордиалкилборанами однотипно.

---

* Изображенный в схеме распад получающегося по пути 3 бороксиформаля (В) на хлоралкилформиат и алкоксиборан аналогичен предложенному Михайловым с сотр. [5] для алкилиденовых соединений.



IX XIIа, б

Строение XII установлено на основании данных ПМР спектров и встречным синтезом.

Отсутствие в продуктах взаимодействия 1,3-диоксолана с органоборанами соединений, могущих образоваться в результате распада у углеродного атома этиленовой группы (путь *б*), позволяет исключить аналогичный путь и для комплекса хлордиалкилборана с 2-этокси-1,3-диоксоланом (путь 3).

Таким образом, остается предположить, что последний реагирует с хлордиалкилборанами через комплексообразование у этоксильной группы (путь 1).

Экспериментальная часть

Строение и чистота полученных формалей, алкилхлоридов и эфиров муравьиной кислоты подтверждены ГЖХ (сравнением с известными образцами), а алкоксидиалкилборанов—сравнением физических констант с литературными.

1. *Взаимодействие этилового эфира ортомуравьиной кислоты с тетра-н-бутилдибораном.* К 5,1 *г* (0,02 моля) тетра-*н*-бутилдиборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, в течение 10 мин. при комнатной температуре прикапано 6,0 *г* (0,04 моля) этилового эфира ортомуравьиной кислоты. Уже при прибавлении первых порций ортоэфира наблюдается сильное саморазогревание смеси (91°). После достижения комнатной температуры (20 мин.) перегонкой реакционной смеси в вакууме, в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого смесью CO_2-ацетон, получено 5,0 *г* (72,6%) этокси(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 67—70°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4120 [6].

Обратно получен 1 *г* (16,6%) исходного этилового эфира ортомуравьиной кислоты.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника выделено 3,4 *г* (80,5%) диэтилформаля с т. кип. 80—81°/650 *мм*, n_D^{20} 1,3715 [7].

Остальные опыты по взаимодействию ациклических ортоэфиров и тетра-*н*-алкилдибораном, кроме взаимодействия V и IIб, проведены аналогично этому. Результаты приведены в табл. 1.

2. *Взаимодействие дифенилэтилортоформиата (V) с тетра-н-бутилдибораном (IIб).* К 3,8 *г* (0,015 моля) тетра-*н*-бутилдиборана при комнатной температуре в течение 10 мин. прибавлено 7,3 *г* (0,03 моля) дифенилэтилортоформиата. Температура поднялась до 45°. После достижения комнатной температуры метанолизом смеси найдено 55% активного водорода, количество которого снижается до 49% после 3-часового нагревания при 50°. Перегонкой реакционной смеси получено 3,2 *г* (49%) фенокси(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 118—119°/7 *мм*,

Таблица 1

Взаимодействие $[(Алк)_2BH]_2$ с $ROCH(H)OR'$ (OR″)

R	R′	R″	$ROCH_2OR'$						$(Алк)_2BOR''$					Вернувшийся $ROCH(H)OR'$ (OR″), %
			R	R′	т. кип., °C/*мм*	n_D^{20}	выход, %	литерат.	алк.	R″	т. кип., °C/*мм*	n_D^{20}	выход, %	
C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	80—81/650	1,3715	80,5	7	C_4H_9	C_2H_5	60—70/10	1,4120	72,6	16,6
C_3H_7	C_3H_7	C_3H_7	C_3H_7	C_3H_7	130—131/650	1,3945	77,3 80,3	8 8	C_3H_7	C_3H_7 C_3H_7	80—83/10 60—62/15	1,4155 1,4080	74,5 81,6	20,0 14,3
C_2H_5	C_2H_5	C_6H_5	C_2H_5	C_2H_5	80—81/650	1,3720	92,9	7	C_4H_9	C_6H_5	118—119/7	1,4740	86,4	—
C_2H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5	C_6H_5	82—84/10	1,4765	48,8 59,3*						49,0 55,6	47,6 33,0

* Реакционная смесь нагревалась при 70° в течение 5 час.

n_D^{20} 1,4740 [6] и 3,9 *г* смеси, перегнавшейся при 49—56°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4560 и состоящей из фенилэтилформаля и тетра-*н*-бутилдиборана. Метанолизом этой смеси с последующей перегонкой получено 2,2 *г* (48,8%) фенилэтилформаля с т. кип. 82—84°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4765 и 2,2 *г* (47%) метокси(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 63—66°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4160.

Обратно получено 3 *г* (47,6%) исходного ортоформиата.

3. *Взаимодействие хлор(ди-н-бутил)борана с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты.* К 5,0 *г* (0,0337 моля) ортоэфира, находящегося в колбе с обратным холодильником, капельной воронкой и термометром в течение 30 мин., прибавлено 5,4 *г* (0,0337 моля) хлор(ди-*н*-бутил)борана так, чтобы температура смеси не превышала 35°. После достижения комнатной температуры реакционная смесь перегнана в вакууме в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого смесью CO_2-ацетон. Получено 4,8 *г* (83,6%) этокси(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 67—70°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4140.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 1,8 *г* (83,3%) хлористого этила и 2,2 *г* (88,1%) этилформиата с т. кип. 48—50°/650 *мм*, n_D^{20} 1,3605.

Остальные опыты по взаимодействию ациклических ортоэфиров и хлордиалкилборанов проведены аналогично этому. Результаты приведены в табл. 2.

Отдельным опытом показано, что изменение порядка смешения реагентов и повышение температуры не оказывают заметного влияния на выход продуктов.

4. *Взаимодействие 2-этокси-1,3-диоксолана с тетраалкилдиборанами.* К 5,4 *г* (0,0215 моля) тетра-*н*-бутилдиборана в условиях 2 прибавлено 5,1 *г* (0,043 моля) 2-этокси-1,3-диоксолана. Перегонкой получено 5,7 *г* (54,2%) этил-β-(ди-*н*-бутил)бороксиэтилформаля (VIIб) с т. кип. 97—100°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4250. Найдено %: C 63,92; H 11,75; B 4,26. $C_{13}H_{29}BO_3$. Вычислено %: C 63,93; H 11,88; B 4,50. Найдено М криоск. 242, вычислено М 244. ЯМР, δ, м. д.: 0,45—1,45 (21 H) м; 3,35—4,15 (6 H) м; 4,6 (2 H) с. (Спектр снят на приборе «Perkin-Elmer R-12» с внутренним стандартом, ГМДС).

Взаимодействием этого соединения со спиртово-сернокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина получен 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида с т. пл. 156—157°, не дававший депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Обратно получено 1,9 *г* (37,2%) исходного 2-этокси-1,3-диоксолана.

Аналогично из 3 *г* (0,0155 моля) тетра-*н*-пропилдиборана и 3,6 *г* (0,031 моля) 2-этокси-1,3-диоксолана получено 3,3 *г* (49%) этил-β-(ди-*н*-пропил)бороксиэтилформаля с т. кип. 87—90°/3,5 *мм*, n_D^{20} 1,4180. Найдено %: C 61,0; H 11,50; B 4,85. $C_{11}H_{25}BO_3$. Вычислено %: C 61,11; H 11,57; B 5,09. Найдено М криоск. 214, вычислено М 216. Со спиртово-сернокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина образуется 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида с т. пл. 156—157°, не дававший депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Таблица 2

Взаимодействие $(Алк)_3BCl$ с $ROCH(OR'')OR'$

R	R′	R″	HCOOR′					RCl		$(Алк)_3BOR''$		
			R′	т. кип., °C/*мм*	n_D^{20}	выход, %	литерат.	R	выход, %	Алк	R″	выход, %
C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	49—50/650	1,3605	88,1	8	C_2H_5	83,3	C_4H_9	C_2H_5	83,6
C_3H_7	C_3H_7	C_3H_7	C_3H_7	75—77/650	1,3780	83,3	9	C_3H_7	86,6		C_3H_7	86,6
						90,0		C_3H_7	91,2	C_3H_7	C_3H_7	89,5
C_2H_5	C_2H_5	C_6H_5	C_2H_5	48—50/650	1,3605	87,3	8	C_2H_5	81,7		C_6H_5	81,8
C_2H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	85—87/30	1,4900	70,6	10	C_2H_5	73,0	C_4H_9	C_6H_5	71,5*
C_2H_5	CH_2CH_2		$ClCH_2CH_2$	123—124/650	1,4225	91,0	11	—	—		C_2H_5	91,1
C_3H_5						94,0		—	—	C_3H_7	C_3H_5	90,1

* Обратно выделено 27% исходного ортоэфира.

Обратно получено 1,7 *г* (47%) 2-этокси-1,3-диоксолана.

5. *Взаимодействие 2-этокси-1,3-диоксолана с хлордиалкилборанами.* В условиях взаимодействия ациклических эфиров с хлордиалкилборанами из 7,1 *г* (0,06 моля) 2-этокси-1,3-диоксолана и 9,6 *г* (0,06 моля) хлор(ди-*н*-бутил)борана получено 9,3 *г* (91,1%) этокси(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 84—85°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4140 и 5,5 *г* (91%) β-хлорэтилового эфира муравьиной кислоты с т. кип. 44—46°/20 *мм* (123—134°/650 *мм*), n_D^{20} 1,4225.

Взаимодействие 2-этокси-1,3-диоксолана с хлор(ди-*н*-пропил)бораном протекает аналогично. Результаты приведены в табл. 2.

6. *Взаимодействие 1,3-диоксолана с тетра-н-бутилдибораном.* При комнатной температуре 1,3-диоксолан образует слабый комплекс с тетра-*н*-бутилдибораном. В ИК спектре смеси имеется поглощение в области 2360 $см^{-1}$, указывающее на наличие Bsp^3—H. Подключением смеси к вакууму (10 *мм* рт. ст.) удается удалить почти весь 1,3-диоксолан (96%). Определением активного водорода метанолизом остатка найдено 97% тетра-*н*-бутилдиборана.

Разложение 1,3-диоксолана (IX) тетра-*н*-бутилдибораном наблюдается при 90°. После 15-часового нагревания 2,7 *г* (0,0373 моля) IX и 4,7 *г* (0,0186 моля) тетра-*н*-бутилдиборана с обратным холодильником реакционная смесь подключена к вакууму в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого смесью CO_2-ацетон. Слабым нагреванием реакционной смеси (40—45°) из нее удалено 2,1 *г* (77,7%) исходного 1,3-диоксолана.

Метанолизом остатка получено 609 *мл* (0,0272 моля, 73%) водорода. Перегонкой выделено 3,8 *г* (67,5%) метокси(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 63—66°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4140 и 1,4 *г* (20,7%) β-метоксиэтокси(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 106—108°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4220. Найдено %: C 65,89; H 12,44; B 5,47. $C_{11}H_{25}BO_2$. Вычислено %: C 66,0; H 12,50; B 5,50. ЯМР, δ, м. д. :0,45—1,45(18H)м; 3,35—4,15(4H)м; 3,25(3H)с.

7. *Взаимодействие 1,3-диоксолана с тетра-н-пропилдибораном.* Аналогично из 2,9 *г* (0,015 моля) тетра-*н*-пропилдиборана и 2,1 *г* (0,028 моля) 1,3-диоксолана после метанолиза смеси выделено 72% водорода. Перегонкой получено 2,9 *г* (68%) метокси(ди-*н*-пропил)борана с т. кип. 42—44°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4030 и 0,9 *г* (17,4%) β-метоксиэтокси(ди-*н*-пропил)борана с т. кип. 81—83°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4115.

Обратно выделено 1,6 *г* (76,2%) исходного 1,3-диоксолана.

8. *Взаимодействие 1,3-диоксолана с хлор(ди-н-бутил)бораном.* К 5,1 *г* (0,0318 моля) хлор(ди-*н*-бутил)борана, находящегося в колбе с обратным холодильником, соединенным с змеевиковым приемником, охлажденным смесью CO_2-ацетон, прикапано при температуре реакционной смеси 30—35° 2,4 *г* (0,0324 моля) 1,3-диоксолана. Через полчаса после прибавления всего количества диоксолана перегонкой получено 5,6 *г* (74,8%) β-хлорметоксиэтокси(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 92—93°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4380. Найдено %: C 56,52; H 10,24; B 4,27; Cl 14,78.

$C_{11}H_{24}BClO_2$. Вычислено %: C 56,29; H 10,23; B 4,69; Cl 15,15. ЯМР, δ, м. д.: 0,45—1,45(18H)м; 3,35—4,15(4H)м; 5,45(2H)с.

Взаимодействием с сернокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина получен 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида с т. пл. 156—157°, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Метанолизом 0,4844 *г* (0,002 моля) Хб в колбе, соединенной со склянкой Тищенко с титрованным раствором КОН, титрованием образовавшейся в реакционной смеси соляной кислоты и обратным титрованием основания в склянке Тищенко, в сумме найдено 0,0019 моля (95%) кислоты.

Получено обратно 0,5 *г* (20,8%) исходного диоксолана и 0,9 *г* (17,6%) хлор(ди-*н*-бутил)борана.

9. *Взаимодействие 1,3-диоксолана с хлор(ди-н-пропил)бораном.* Аналогично из 3,6 *г* (0,0272 моля) хлор(ди-*н*-пропил)борана и 2 *г* (0,0272 моля) 1,3-диоксолана получено 4,3 (74,9%) β-хлорметоксиэтокси(ди-*н*-пропил)борана с т. кип. 104—106°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4300.

Обратно получено 0,4 *г* (20%) 1,3-диоксолана и 0,6 *г* (16,9%) хлор(ди-*н*-пропил)борана.

10. *Синтез β-метоксиэтокси(ди-н-бутил)борана.* К 2,2 *г* (0,0087 моля) тетра-*н*-бутилдиборана при комнатной температуре прибавлено в течение 10 мин. 1,8 *г* (0,0236 моля) метилцеллозольва (метилового эфира этиленгликоля). С самого начала наблюдается саморазогревание смеси. После 20-минутного стояния реакционной смеси перегонкой получено 3 *г* (86,2%) β-метоксиэтокси(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 106—108°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4220. Найдено %: C 65,9; H 12,5; B 5,3. $C_{11}H_{25}BO_2$. Вычислено %: C 66,0; H 12,5; B 5,5.

ՕՐՏՈԷԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՈՐԱՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Ռ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Լ. Շ. ՀԱՅՐՅԱՆ, Թ. Հ. ՆԱՀԱՊԵՏՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Մշակված է սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ ֆորմալների ստացման հարմար եղանակ՝ օրտոէթերները տետրաալկիլդիբորաններով վերականգնելով։

Ցույց է տրված, որ օրտոէթերները քլոր(դիալկիլ)բորանների հետ փոխազդելիս ալկօքսի(դիալկիլ)բորանների հետ մեկտեղ առաջանում են նաև ալկիլքլորիդներ և մրջնաթթվի էսթերներ։ Հաստատված է, որ 2-էթօքսի-1,3-դիօքսոլանի փոխազդեցությունը տետրաալկիլդիբորանների հետ ընթանում է միջանկյալ բոր-թթվածնային կոմպլեքսի առաջացումով։ Ենթադրվում է, որ քլորդիալկիլբորանների հետ օրտոէթերների ռեակցիան ընթանում է կամ այդ նույն, կամ էլ մեկ այլ բոր-թթվածնային կոմպլեքսի առաջացմամբ՝ ի հաշիվ էթօքսի խմբի թթվածնի ատոմի։ Ելնելով բորօրգանական միացությունների և 1,3-դիօքսոլանի փոխազդեցության արդյունքներից, նախապատվությունը տրվել է երկրորդ ուղղությանը։

INTERACTION OF ORTHOETHERS WITH BORANES

H. B. BAGHDASSARIAN, L. Sh. HAYRIAN, Th. H. NAHAPETIAN and M. H. INJIKIAN

A synthetic method for the preparation of symmetrical and asymmetrical formals has been worked out by the reduction of orthoethers with tetraalkyl diboranes. It has been shown that when orthoethers interact with chloro(dialkyl) boranes alkyl chlorides and alkyl formates are formed together with alkoxy(dialkyl)boranes.

It has been also found that the interaction of 2-ethoxy-1, 3-dioxolanes with tetra-*n*-alkyl diboranes proceeds through an intermediate boron-oxygen complex formation at the expense of the ring oxygen atom with a cleavage ocurring at the O-central carbon atom bond.

In the case of chlorodialkyl boranes the reaction may proceed either through the same boron-oxygen complex formation but with the O—CH_3 bond cleavage, or by an other intermediate complex formation at the expense of the ethoxy group oxygen atom.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 30, 399 (1977).
2. *Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж. 30 246 (1977).
3. *Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 30. 661 (1977).
4. *Ю. В. Поконова,* Галоидэфиры, Изд. «Химия»», М.—Л., 1966, стр. 110.
5. *Л. С. Васильев, М. М. Вартанян, Б. М. Михайлов,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2308.
6. *Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов,* ДАН СССР, 126, 575 (1959).
7. *A. J. Vogel,* J. Chem. Soc., 1948, 622.
8. *J. Timmermans, H. Roland,* J. Chim. Phys., 29, 556 (1932).
9. *A. J. Vogel,* J. Chem. Soc., 1948, 633.
10. *F. Adickes, W. Brunnert, O. Lücker,* J. pr. Chem., 130, 174 (1931).
11. *M. H. Palomaa, T. D. Herna,* Chem. Ber., 66, 309 (1933).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

УДК

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ С БОРАНАМИ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, К. С. БАДАЛЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 V 1978

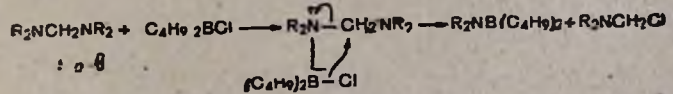
Установлено, что восстановление α-аминоэфиров и α-аминосульфидов три-*н*-бутилбораном и тетра-*н*-бутилдибораном протекает по связям C-O и C-S, соответственно, приводя к образованию диалкилметиламина и алкокси- или алкилтиодиалкилборана.

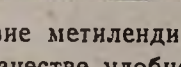
Разработан удобный способ получения диалкиламино(ди-*н*-бутил)боранов взаимодействием аминалей с хлор(ди-*н*-бутил)бораном.

Табл. 1, библ. ссылок 8.

Ранее нами было найдено, что тетраалкилметилендиамины (Iа-в) при 130° взаимодействуют с три-*н*-бутилбораном, а при комнатной температуре—с тетра-*н*-бутилдибораном с образованием диалкиламино-(ди-*н*-бутил)боранов и диалкилметиламинов. Были предложены схемы реакций, включающие в себя комплексообразование [1].

В настоящей работе установлено, что еще легче реагируют метилендиамины с хлор(ди-*н*-бутил)бораном, являющимся, как известно, более сильным комплексообразователем, чем вышеназванные бораны. При прибавлении первых же капель эфирного раствора хлор(ди-*н*-бутил)борана к эфирному раствору метилендиамина наблюдается сильное саморазогревание и выпадение осадка диалкилхлорметиламина. При перегонке реакционной смеси после фильтрования выделяются диалкиламино(ди-*н*-бутил)бораны с хорошими выходами. Реакция протекает, по всей вероятности, как и в случае тетра-*н*-бутилдиборана [1] через четырехчленный циклический перенос в промежуточном бор-азотном комплексе.



Iа. R_2=  ; Iб. $(CH_3)_2$; Iв. $(C_2H_5)_2$.

Взаимодействие метилендиаминов с хлор(ди-*н*-бутил)бораном может служить в качестве удобного препаративного способа получения диалкиламинодиалкилборанов [2].

В продолжение приведенных исследований нам казалось интересным изучить поведение по отношению к боранам α-аминоэфиров (IIа-в), в которых имеются два центра координации—атомы кислорода и азота.

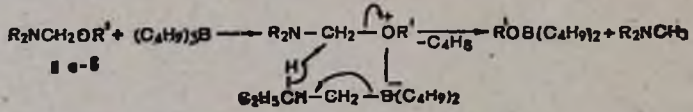
Можно было ожидать, что большая электроотрицательность кислорода и смещение неподеленной электронной пары азота к центральному углеродному атому с ослаблением С-О связи приведут к облегчению координации атома бора с кислородом и расщеплению α-аминоэфиров по связи С-О. К тому же результату должна была привести большая легкость распада оксониевого соединения по сравнению с аммониевым при прочих равных условиях.

$$R_2NCH_2OR'$$

IIа-в

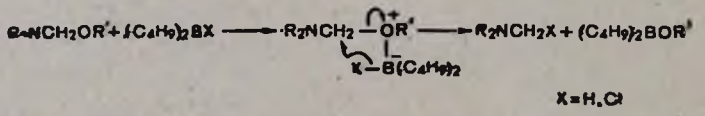
IIа. $R_2=(C_2H_5)_2$, $R'=CH_3$; IIб. $R_2=(C_2H_5)_2$. $R'=C_2H_5$; IIв. $R_2=(CH_2)_5$, $R'=C_2H_5$

Исследования показали, что реакция три-*н*-бутилборана с диалкиламинометилалкиловым эфиром протекает при 130° несколько легче, чем с аминалями, приводя к образованию алкокси(ди-*н*-бутил)боранов, диалкилметиламина и бутена-1. Полученные данные свидетельствуют о комплексообразовании за счет кислородного атома с дальнейшим протеканием реакции с шестичленным циклическим переносом, как и в случае аминалей [1].



Замена три-*н*-бутилборана на тетра-*н*-бутилдиборан приводит к сильному облегчению реакции. При взаимодействии диэтил(метоксиметил)амина (IIа) с тетра-*н*-бутилдибораном при комнатной температуре были получены диэтилметиламин и метокси(ди-*н*-бутил)боран с высокими выходами.

Так же легко протекает реакция диэтил(этоксиметил)амина (IIб) с хлордибутилбораном, приводя к диэтил(хлорметил)амину и этокси(ди-*н*-бутил)борану.



Аналогичные результаты были получены и при взаимодействии N-этоксиметилпиперидина (IIв) с вышеуказанными боранами. Ни в одном случае нам не удалось обнаружить и следов продуктов, могущих образоваться в результате распада аминоэфиров по C-N связи.

Нами исследовано также поведение по отношению к боранам тиоаналогов II—α-аминосульфидов III.

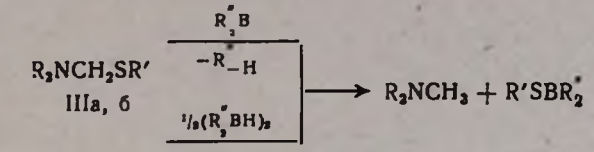
$$R_2NCH_2SC_4H_9$$

IIIа, б

IIIа. $R=C_2H_5$; IIIб. $R=C_4H_9$

Можно было ожидать, что в этом случае из-за небольшого различия в электроотрицательностях азота и серы и из-за большей склонности азота к комплексообразованию получатся либо смеси амино- и тиобораноов, либо чистые аминобораны. Если же решающей стадией является разрыв связи С-элемент (N или S), основными продуктами реакции должны были явиться тиобораны вследствие большей легкости разрыва С-S связи.

Взаимодействие диэтил- и дибутиламинометилбутилсульфидов с три-*н*-алкилбораном при 130° и с тетра-*н*-алкилдибораном при комнатной температуре приводит к исключительному образованию бутилмеркаптодиалкилборанов и соответствующих диалкилметиламинов. Продуктов распада бор-азотных комплексов не обнаружено.



IIIа. $R=C_2H_5$, $R'=C_4H_9$; IIIб. $R=R'=C_4H_9$; $R''=C_3H_7$, C_4H_9

Полученные данные свидетельствуют, по-видимому, в пользу решающей роли второй стадии—стадии распада комплекса.

Взаимодействие α-аминоэфиров и α-аминосульфидов с тетра-*н*-бутилдибораном может служить в качестве удобного способа их селективного восстановления.

Экспериментальная часть

Взаимодействие дипиперидинометана с хлор(ди-н-бутил)бораном. К раствору 4,4 *г* (0,0274 моля) хлор(ди-*н*-бутил)борана в 30 *мл* сухого эфира в течение 15—20 мин. прикапывалось 4,9 *г* (0,0269 моля) дипиперидинометана. При прибавлении первых же капель наблюдается саморазогревание, сопровождающееся образованием осадка N-хлорметилпиперидина. После 1-дневного стояния реакционной смеси осадок отфильтровывался, несколько раз промывался сухим эфиром и сушился. Выход 3,1 *г* (86,2%). Найдено %: C 53,95; H 9,25; N 10,21; Cl 25,54. $C_6H_{12}NCl$. Вычислено %: C 53,92; H 8,98; N 10,48; Cl 26,59. Из фильтрата и эфирных вытяжек перегонкой получено 4,6 *г* (81,7%) пиперидино(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 79—80°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4585 [1]. Титрованием кислотой найден Мв 210,5, вычислен Мв 209.

Остальные опыты этой серии, а также взаимодействие диэтилэтоксиметиламина с хлор(ди-*н*-бутил)бораном проведены аналогично. Результаты приведены в таблице.

Взаимодействие диэтилэтоксиметиламина с тетра-н-бутилдибораном. К 0,0297 моля тетра-*н*-бутилдиборана, находящегося в колбе, снабженной капельной воронкой и обратным холодильником, маленькими порциями, поддерживая температуру реакционной смеси 25—30°, прибавле-

но 8,1 *г* (0,0619 моля) диэтилэтоксиметиламина. После 2-дневного стояния при комнатной температуре перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до—70° змеевикового приемника получено 6,1 *г* (60,9%) этокси(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 70—75°/10,5 *мм*, n_D^{20} 1,4155 [5] и 1,2 *г* ширококипящей, близко не изученной фракции, перегоняющейся при 85—120°/10,5 *мм*. Эта фракция кислотой не титруется.

Таблица

Взаимодействие аминов R_2NCH_2Y с боранами R'_2BZ

R_2	Y	R′, Z	R_2NCH_2Z			R'_2BY			Литература
			выход, %	т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	выход, %	т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	
$(CH_2)_5$	$N(CH_2)_5$	C_4H_9, Cl	86,2	—	—	81,7	79—80/2	1,4585	1
$(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$		92,6	—	—	82,3	82—85/12	1,4345	3
$(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$		83,4	—	—	75,0	62—64/2,5	1,4357	4
$(C_2H_5)_2$	OC_2H_5		73,0	—	—	77,0	72—78/11,5	1,4175	5
$(C_2H_5)_2$	OCH_3	C_4H_9, H	71,0	60—62/650	1,3905	58,1	60—65/10,5	1,4155	6
$(C_2H_5)_2$	OC_2H_5		77,0	60—63/650	1,3899	60,9	70—75/10,5	1,4155	
$(CH_2)_5$	OC_2H_5		78,6	99—101/650	1,4325	60,0	72—77/11,5	1,4170	
$(C_2H_5)_2$	SC_4H_9		74,0	59—63/650	1,3905	77,0	118—123/11	1,4540	7
$(C_4H_9)_2$	SC_4H_9	C_3H_7, H	75,9	60—63/21	1,4165	67,0	101—106/12,5	1,4545	8
$(C_2H_5)_2$	OCH_3	C_4H_9, C_4H_9	36,0*	60—62/650	1,3905	51,0	60—65/10,5	1,4155	
$(C_2H_5)_2$	OC_2H_5		48,0*	61—63/650	1,3895	58,2	72—78/11,5	1,4170	
$(C_2H_5)_2$	SC_4H_9		57,1*	59—63/650	1,3905	63,0	118—123/11	1,4540	
$(C_4H_9)_2$	SC_4H_9	C_3H_7, C_3H_7	75,9*	61—63/21	1,4155	52,6	98—105/11,5	1,4540	

* Z=H.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 4,0 *г* (77%) диэтилметиламина с т. кип. 60—63°/650 *мм*, n_D^{20} 1,3899. Пикрат, т. пл. 183—184°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом известного образца. Титрованием кислотой найден Мв 88,3, вычислен Мв 87.

Взаимодействие дибутил(бутилмеркаптометил)амина с тетра-н-пропилдибораном. К 0,0218 моля тетра-*н*-пропилдиборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, маленькими порциями прибавлено 10,6 *г* (0,0459 моля) дибутил(бутилмеркаптометил)амина. Наблюдается сильное саморазогревание (70—75°). После 2-дневного стояния при комнатной температуре перегонкой реакционной смеси получено 5,5 *г* (67,3%) бутилмеркапто(ди-*н*-пропил)борана с т. кип. 101—106°/12,5 *мм*, n_D^{20} 1,4545 [8]. Найдено %: C 64,42; H 12,63; B 5,70. $C_{10}H_{23}BS$. Вычислено %: C 64,51; H 12,36; B 5,91. Получена также высококипящая фракция, которая ближе не изучена.

Для разделения исходного тетра-*н*-пропилдиборана и образовавшегося дибутилметиламина 6,2 *г* смеси, перегнавшейся при 53—55°/12,5 *мм*, подвергнуто бутанолизу. К 6,2 *г* смеси, находящейся в колбе с обратным холодильником, присоединенным к газометру, прибавлено 10 *мл* бутанола. Смесь нагревалась при 130° в течение 3 час. Выделилось 196,4 *мл* (0,0088 моля, 20%, считая на исходный Pr_2BH) водорода. Перегонкой реакционной смеси получено 3,0 *г* (45,9%) дибутилметиламина с т.кип.60—63°/21 *мм*, n_D^{20} 1,4165. Найдено %: C 75,04; H 11,66; N 9,0. $C_9H_{21}N$. Вычислено %: C 74,82; H 14,61; N 9,8. Титрованием кислотой найден Мв 143,4, вычислен Мв 143. В смеси бутанол-дибутилметиламин титрованием найдено еще 1,8 *г* (0,0131 моля, 30%) последнего. Общий выход амина 75,9%. Получено также 0,9 *г* (0,0076 моля, 17,4%, считая на исходный Pr_2BH) бутокси(ди-*н*-пропил)борана с т. кип. 92—98°/21 *мм*, n_D^{20} 1,4125.

Аналогично проведено и взаимодействие диэтил(бутилмеркаптометил)амина с тетра-*н*-бутилдибораном, с той лишь разницей, что в этом случае продукты реакции могут быть разделены обычной перегонкой. Результаты приведены в таблице.

Взаимодействие диэтил(бутилмеркаптометил)амина с три-н-бутилбораном. Смесь 5,1 *г* (0,028 моля) три-*н*-бутилборана и 4,9 *г* (0,028 моля) диэтил(бутилмеркаптометил)амина нагревалась 20 час. при 130°с обратным холодильником, присоединенным к охлаждаемому до—70° змеевиковому приемнику. Наблюдается некоторое осмоление реакционной смеси. Собравшееся в змеевиковом приемнике вещество пропущено в газометр. Получено 432 *мл* (0,0192 моля, 68,2%) бутена-1.

Перегонкой реакционной смеси в присутствии змеевикового приемника получено 3,8 *г* (63%) бутилмеркапто(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 118—123°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4540 [7], перегонкой содержимого змеевика—1,4 *г* (57,1%) диэтилметиламина с т. кип. 60—63°/650 *мм*, n_D^{20} 1,3905.

Выделено также 2,4 *г* смеси исходных соединений, перегнавшейся при 100—115°/11 *мм*.

Остальные опыты с триалкилборанами проведены аналогично (табл.)

ՄԻ ՔԱՆԻ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՈՐԱՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ α-ամինոեթերները և α-ամինոսուլֆիդները տրի-ն-բուտիլբորանով կամ տետրա-ն-բուտիլդիբորանով վերականգնելիս տեղի ունի նրանց C—O և C—S կապերի խզում, որը հանգեցնում է դիալկիլմեթիլամինի և ալկօքսի- կամ ալկիլթիոդիալկիլբորանների առաջացմանն։

Մշակվել է դիալկիլամին(տրի-ն-բուտիլ)բորանների ստացման հարմար եղանակ։

INTERACTION OF SOME FUNCTIONALLY SUBSTITUTED AMINES WITH BORANES

H. B. BAGHDASSARIAN, K. S. BADALIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that during the reduction of α-aminoethers and α-aminosulphides with *tri-n*-butyl borane ot tetra-*n*-butyl diborane a break of C—O and C—S bonds occurs which leads to the formation of dialkylmethylamine and alkoxy or alkylthiodialkyl boranes.

A convenient method of preparation of dialkylamino(di-*n*-butyl)boranes has been proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 29, 179 (1976).
2. *Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян,* Авт. свид. № 618379; Бюлл. изобр. № 29, 74 (1978).
3. *J. Ruff,* J. Org. Chem., 27, 1020 (1962).
4. *Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов,* ДАН СССР, 136, 356 (1961).
5. *W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees,* J. Chem. Soc., 1964, 740.
6. *Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 1756; *Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев,* ДАН СССР, 136, 828 (1961).
7. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов,* Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 172.
8. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, В. А. Вавер,* ДАН СССР, 126, 575 (1959).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

УДК 547.32+547.315.4

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

L. О РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ДЕГАЛОДИМЕРИЗАЦИИ И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АМИНОЛИЗА ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

М. Г. ВОСКАНЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 IX 1978

При взаимодействии винилпропаргильных галогенидов с аминами в присутствии солей меди имеет место реакция восстановительной дегалодимеризации и окислительного аминолиза.

Табл. 3, библ. ссылок 16.

При изучении реакции винилпропаргильных галогенидов с первичными и вторичными аминами в присутствии ноль- или одновалентной меди нами было обнаружено, что наряду с замещением наблюдается дегалодимеризация; при этом высокий выход продуктов димеризации непредельных углеводородов (III—V) обеспечивается в аполярных растворителях при соотношении галоген: амин: катализатор, 1 : 2,5 : 1, в то время как выход непредельных аминов VI возрастает в полярных как протонных, так и апротоных растворителях и не за зависит от количества катализатора [1—7]. На основании этих данных, а также информации, полученной методом ЭПР спектроскопии, предполагалось, что реакция димеризации протекает по радикальному, а конкурирующая реакция замещения—по ионному механизму [8]. Было известно также, что при замещении галогена в винилпропаргильных галогенидах аминами в отсутствие растворителя единственными продуктами реакции являются непредельные амины кумуленового строения [9—10].

Представлялось интересным выяснить химизм образования аминосоединений и непредельных углеводородов. Наши исследования показали, что при проведении реакции винилацетиленовых галогенидов с аминами в апротонных растворителях, как и следовало ожидать, также получаются кумуленовые амины, однако их выходы сильно зависят от среды, они стремятся к минимуму при понижении ее полярности (табл. 1).

При введении в реакционную смесь двухвалентной меди выход кумуленовых аминов также понижается. Этот эффект объясняется тем, что двухвалентная медь, являясь хорошим *n*-акцептором [11], образует с аминами инактивный комплекс для исследуемой реакции и тем самым снимает нуклеофил из сферы реакции. При проведении же реакции в

полярных апротонных растворителях (в частности, в ацетонитриле) в присутствии одновалентной меди были получены димеры углеводородной части исходных хлоридов и непредельных аминов в соотношении 5 : 4. Здесь важно другое обстоятельство, заключающееся в том, что непредельные амины имеют винилацетиленовый скелет углеродной цепи. Этот результат указывает на то, что имеет место реакция с переносом лиганда, особенностью которой является то, что она проходит без перегруппировки [12]. Однако при этом остается непонятным вопрос повышения выходов непредельных аминов при переходе от неполярных растворителей к полярным (табл. 2), т. к. подобные реакции не должны быть чувствительны к изменениям растворителя [12, 13], поскольку в реакциях с переносом лиганда в переходном состоянии заряженные частицы не возникают [12—14]. В отличие от предыдущего случая в присутствии добавок солей двухвалентной меди наблюдается повышение выходов винилацетиленовых аминов, в то время как выходы продуктов дегалодимеризации резко падают. Отметим, что при увеличении мольной доли двухвалентной меди (до 0,02 моля) выходы непредельных аминов достигают максимума, в то время как выходы продуктов реакции дегалодимеризации сводятся к минимуму (табл. 2). Эти результаты показывают, что переходное состояние по своему характеру весьма близко к карбониевым ионам, что объясняется, по-видимому, тем, что двухвалентная медь окисляет промежуточно образующиеся радикалы до карбкатионов [12, 15, 16], причем отсутствие продуктов аномального замещения—кумуленовых аминов, свидетельствует о внутрисферном окислении. Исходя из вышеизложенного можно предположить, что как продукты дегалодимеризации—смесь непредельных углеводородов (III—V), так и винилацетиленовые амины (VI) являются результатом превращения промежуточно образующихся радикалов по следующей схеме:

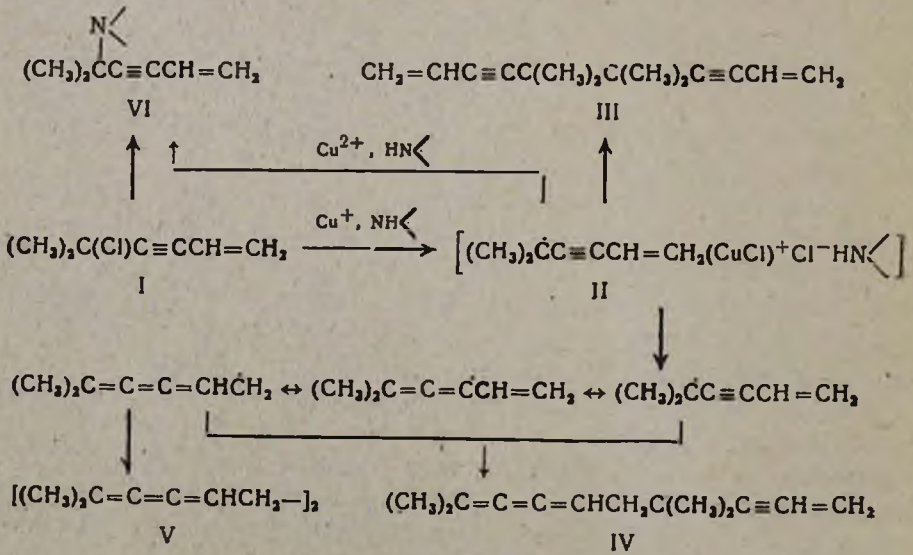


Таблица 1

Зависимость выходов непредельных углеводородов и аминов от Cu^{2+} (соотношение пиперидин : диметилвинилэтинилхлорметан, 0,125 : 0,05)

Кол-во катализатора, *моли*		Растворитель	Общий выход углеводорода, %	Выход амина, %	Строение амина
Cu_2Cl_2	$CuCl_2$				
—	—	—	—	50,9	кумуленовое
—	—	нитрометан	—	48,2	"
—	0,02	нитрометан	—	23,0	"
—	—	эфир	—	13,0	"
—	0,002	эфир	—	6,0	"
—	0,5	эфир	—	—	—
0,1	—	эфир	63,44	5,5	винилацетиленовое

Таблица 2

Зависимость выходов непредельных углеводородов и аминов от растворителя в присутствии Cu^{2+}

Кол-во исходных веществ, *моли*		Кол-во катализатора, *г-моли*		Растворитель	Общий выход углеводорода, %	Выход амина, %
пиперидин**	диметилвинилэтинилхлорметан	Cu_2Cl_2	$CuCl_2$			
0,25	0,1	0,1	—	ацетонитрил	50,0	40,0
0,25	0,1	0,1	0,01	"	17,2	59,3
0,125	0,05	0,05	0,02	"	6,5	84,1
0,125*	0,05	0,05	0,02	"	5,7	87,3
0,25	0,1	0,1	—	эфир	78,9	4,2
0,25	0,1	0,1	0,02	"	35,6	—
0,25	0,1	0,1	0,05	"	25,6	—
0,45	0,05	0,05	0,05	"	72,8	5,4

* Использован винилэтинилхлорметан.

** Пиперидин можно успешно заменить другими аминами [1—3].

При применении неполярных растворителей в качестве среды наблюдается иная картина. Так, в присутствии двухвалентной меди при определенных условиях наблюдается уменьшение выходов непредельных углеводородов (III—V) вследствие расхода части амина на образование комплекса с двухвалентной медью. При большом избытке амина в эфире двухвалентная медь не оказывает влияния на ход реакции (табл. 2). Таким образом, если в аполярных растворителях выходы продуктов рекомбинации непредельного радикала преобладают над выходами продуктов замещения в полярных растворителях наблюдается обратная картина ввиду большей стабилизации образующихся карбка-

тионов. При введении в реакционную среду восстановителя—солянокислого гидроксиламина—подавляется реакция замещения в результате восстановления образующейся в ходе процесса двухвалентной меди до одновалентной. Причем выход непредельных аминов (VI) при этом падает от 60,0 до 13,2%, в то время как выходы димеров (III—V) пропорционально возрастают от 19,4 до 60,4% (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость выходов непредельных углеводородов и аминов от природы применяемого катализатора (соотношение пиперидин : диметилвинилэтинилхлорметан, 0,25 : 0,1)

Кол-во катализатора, *моли*			Растворитель	Общий выход, III—V, %	Выход амина, VI, %
$NH_2OH \cdot HCl$	Cu_2Cl_2	$CuCl_2$			
—	0,008	—	эфир	5,4	—
0,015	0,008	—	эфир	79,0	—
0,015*	0,008	—	эфир	69,6	—
0,03	—	0,011	эфир	51,0	—
0,015	0,008	—	нитромет.	60,4	13,2
—	0,008	—	нитромет.	19,4	60,0

* Использован метилэтилвинилэтинилхлорметан.

На основании полученных данных появилась возможность использовать каталитическое количество одновалентной меди вместо эквимольного и, с другой стороны, успешно применять в качестве катализатора реакции взамен однохлористой меди соли двухвалентной меди.

Обобщая вышеприведенные данные, можно предположить следующие элементарные стадии реакции восстановительной дегалодимеризации и окислительного аминолиза:

1. $CuCl + nHNR_1R_2 \longrightarrow [Cu(HNR_1R_2)_n]^+Cl^-$

2. $[Cu(HNR_1R_2)_n]^+Cl^- + RX \longrightarrow [\dot{R}Cu(HNR_1R_2)_{n-1}\dot{H}N^+R_1R_2]^+Cl^-X^-$

3. $[\dot{R}Cu(HNR_1R_2)_{n-1}\dot{H}N^+R_1R_2]^+Cl^-X^- \xrightarrow[\text{эфир}]{-H^+} RNR_1R_2 + Cu(HNR_1R_2)Cl + X^-$

4. $[\dot{R}Cu(HNR_1R_2)_{n-1}\dot{H}N^+R_1R_2]^+Cl^-X^- \longrightarrow \dot{R} + [Cu(HNR_1R_2)_n]^{2+}Cl^-X^-$

5. а) $\dot{R} + \dot{R} \longrightarrow R-R$; б) $\dot{R} \xrightarrow{\text{изом-я}} \dot{R}'$; в) $\dot{R} + \dot{R}' \longrightarrow R-R'$

г) $\dot{R}' + \dot{R}' \longrightarrow R'-R'$

6. $\dot{R} + [Cu(HNR_1R_2)_n]^{2+}Cl^-X^- \xrightarrow{\text{полар. раст-и}} R^+ + [Cu(HNR_1R_2)_n]^+Cl^- + X^-$

7. $R^+ + HNR_1R_2 \longrightarrow RNR_1R_2 + H^+$

8. $4[Cu(HNR_1R_2)_n]^{2+}Cl^-X^- \xrightarrow[-N_2O,\ -H_2O,\ -2HCl]{2NH_2OH\cdot HCl}$

$\longrightarrow 4[Cu(HNR_1R_2)_n]^+Cl^- + 4H^+ + 4X^-$

9. $H^+ + X^- + -N< \longrightarrow \left[HN<\right]^+X^-$

$\dot{R} = R^2R^3\dot{C}C{\equiv}CCR'{=}CR^5H$ R^2, R^3, R^4, R^5, R_1 и R_2=H, алкил

$\dot{R}' = R^2R^3C{=}C{=}C{=}CH\dot{C}R^5H$ $R_1 + R_2 = (-CH_2-)_5$, X=Cl, Br

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ-8 МД модель 1, колонка стальная 2 *м*×3 *мм*, насадка—5% SE-30 на хроматоне N—AW—DMCS (0,20—0,25 *мм*), газ-носитель—гелий (60 *мл/мин*). Спектры ПМР получены на приборе «Perkin-Elmer R-12 B» с рабочей частотой 60 *Мгц*. Химические сдвиги приведены в м. д. (шкала δ) относительно внешнего эталона ГМДС, константа спин-спинового взаимодействия J—в *Гц*. Масс-спектры сняты на приборе М-1303 с прямым вводом образца при энергии ионизирующих электронов 30 *эв* и температуре напуска 18°.

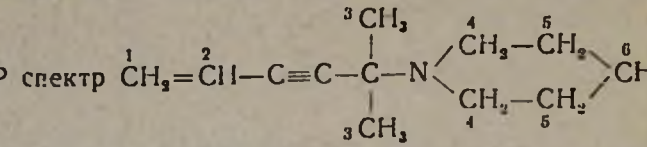
Взаимодействие диметилвинилэтинилхлорметана с пиперидином в присутствии хлорной меди. К смеси 100 *мл* растворителя, пиперидина и хлорной меди (табл. 1) прикапывают диметилвинилэтинилхлорметан при 20—22°. Смесь перемешивают 72 часа, подкисляют разбавленной соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Перегонкой экстракта выделяют непрореагировавший исходный хлорид. Солянокислый раствор нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром и перегоняют*. Получают N,N-пентаметилен(5-метил-2,3,4-гексатриен)амин, т. кип. 95—96°/2,0 *мм*, n_D^{20} 1,5380 [9,10]. Количества исходных веществ и выходы продуктов приведены в табл. 1.

Дегалодимеризация в присутствии хлористой и хлорной меди. 1. Диметилвинилэтинилхлорметана. Смесь 80—100 *мл* растворителя, хлористой меди и пиперидина охлаждают до—15° и при перемешивании прикапывают диметилвинилэтинилхлорметан. Реакционную смесь выдерживают в течение 30 мин., затем добавляют хлорную медь. Перемешивание продолжают при—15° 6 час. и при 20—22° 65 час. Реакционную смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой, экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и после отгонки эфира перегоняют в вакууме. Выделяют две фракции: 1. 5,5,6,6-тетраметил-1,9-декадиен-3,7-диин (III), т. кип. 65—66°/2 *мм*, d_4^{20} 0,8418, n_D^{20} 1,5080 [2,3]. Масс-спектр, *m/e* (%): 186(M^+,22), 171(55), 156(33), 141(22), 93(100), 88(44). ПМР спектр (CCl_4), δ, м. д.: 1,38(12H, с, $4CH_3$), 5,1—6,0(6H, м, $2CH_2{=}CH$).

* Во всех опытах были обратно выделены непрореагировавшие исходные реагенты, а также наблюдалось незначительное осмоление.

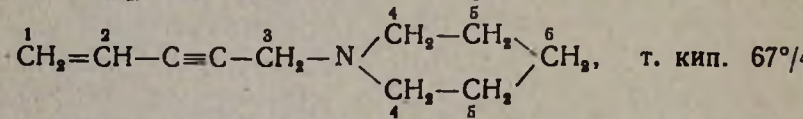
2. Смесь (по ГЖХ 1 : 3) 2,11-диметил-2,3,4,8,9,10-додекагексаен (V) и 2,7,7-триметил-2,3,4,10-ундекатетраен-8-ин (IV), т. кип. смеси 86—88°/2 *мм*, n_D^{20} 0,8649, d_4^{20} 1,5260 [2, 3].

Водный раствор органических оснований нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и после отгонки эфира перегоняют в вакууме. Получают N,N-пентаметилен(1,1-диметил-3-винилпропаргил)амин (VI), т. кип. 71°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5045 [2, 3]. ПМР спектр



δ, м. д.: 5,1—6,0 [3H, м, $1H_2$, 2H, $J_{1,2}$ (*транс*) 17,3, $J_{1,2}$ (*цис*) 10,3 *Гц*], 1,2 (6H, с, $3,3CH_3$), 2,4 (4H, уш. т. $4,4CH_2$), 1,2—1,7 (6H, м, $5,5CH_2$, $6CH_2$, $J_{4,5}$ 6,0 *Гц*). Количества исходных веществ, катализаторов и выходы продуктов реакции приведены в табл. 2.

2. Винилэтинилхлорметана. Аналогично из 5 *г* (0,05 моля), винилэтинилхлорметана, 10,7 *г* (0,125 моля) пиперидина, 5 *г* (0,05 моля) Cu_2Cl_2 и 2,7 *г* (0,02 моля) $CuCl_2$ в 80 *мл* ацетонитрила получают 0,2 *г* (5,7%) 1,9-декадиен-3,7-диина, т. кип. 62°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5140, d_4^{20} 0,8705. Спектр ПМР (в CCl_4), δ, м. д.: 2,22 (4H, м, $2CH_2$), 5,2—6,1 (6H, м, $2CH=CH_2$). Из аминного экстракта выделяют 6,5 *г* (87,5%)



т. кип. 67°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5020. ПМР спектр (в $CDCl_3$), δ, м. д.: 5,2—6,0 [3H, м, $1H_2$, 2H, $J_{1,2}$ (*транс*) 17,3, $J_{1,2}$ (*цис*) 10,3 *Гц*], 3,3 (2H, д, $3H_2$, $J_{1,3}$, 2,0 *Гц*), 2,4 (4H, уш. т. $4,4CH_2$), 1,1—1,8 (6H, м, $5,5CH_2$, $6CH_2$, $J_{4,5}$ 6,0 *Гц*).

Дегалодимеризация диметилвинилэтинилхлорметана в присутствии хлористой меди и восстановителя—гидрохлорида гидроксиламина. По вышеописанному. а. Из 21,3 *г* (0,025 моля) пиперидина, 0,8 *г* (0,008 моля) Cu_2Cl_2, 12,85 *г* (0,1 моля) диметилвинилэтинилхлорметана и 1,05 *г* (0,015 моля) $NH_2OH \cdot HCl$ в 80 *мл* нитрометана получают 5,6 *г* (60,4%) смеси III, IV и V, а также 2,4 *г* (13,2%) VI. б. Аналогично в 100 *мл* эфира в присутствии 0,015 моля $NH_2OH \cdot HCl$ получают 7,4 *г* (79,5%) смеси III, IV и V. в. Из 10,7 *г* (0,125 моля) пиперидина, 1,5 *г* (0,011 моля) $CuCl_2$, 1,05 *г* (0,015 моля) $NH_2OH \cdot HCl$ и 6,45 *г* (0,05 моля) диметилвинилэтинилхлорметана в 100 *мл* эфира получают 2,4 *г* (51,6%) смеси III, IV и V.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Լ. ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԻՉ ԴԵՀԱԼՈԴԻՄԵՐՄԱՆ ԵՎ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՑԻՉ ԱՄԻՆՈԼԻԶԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Յուց է տրված, որ վինիլպրոպարգիլային հալոգենիդների և ամինների փոխազդեցության ժամանակ, երբ այն իրականացվում է պղնձի աղերի ներկայությամբ, տեղի է ունենում վերականգնիչ դեհալոդիմերիզացիա և օքսիդացնող ամինոլիզի ռեակցիա։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNS

L. REDUCTIVE DEHALODIMERIZATION AND OXIDATIVE AMINOLYSIS OF VINYL PROPARGYLIC HALIDES

M. G. VOSKANIAN, J. A. CHOBANIAN and Sh. H. BADANIAN

Both reductive dehalodimerization and oxidative aminolysis took place during the interaction of vinyl propargyl halides with amines in the presence of copper salts.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 26, 159 (1973).
2. *Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян,* Арм. хим. ж., 27, 852 (1974).
3. *М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 27, 939 (1974); *Ж. А. Чобанян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян,* Авт. свид. 422725 (1972), Бюлл. изобр. № 13 (1974); *М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян,* Авт. свид. 413133 (1972), Бюлл. изобр. № 4 (1974).
4. *Ш. О. Баданян, Ж. А. Чобанян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян,* Арм. хим. ж., 28, 467 (1975).
5. *М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбандян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 29, 156 (1976).
6. *М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбандян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 29, 430 (1976).
7. *М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. П. Хримян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 29, 685 (1976).
8. *Ж. А. Чобанян, М. Г. Восканян, К. Н. Асланян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 29, 162 (1976).
9. *S. A. Vartanian, Sh. H. Badanian,* UPAC Abstracts of Congress, Lecturs and Seintific Papers, London, 1963, 226 (1963); Angev. Chem., 75, 1034 (1963); *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964).
10. *Ш. О. Баданян, Л. А. Акопян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян,* Арм. хим. ж., 23, 1097 (1970).
11. *N. Schrauzer,* Chem. Ber., 94, 1891 (1961); *G. N. Schrauzer, S. Eichler,* Chem. Ber., 95, 260 (1962).

12. *J. K. Kochi*, Science 1967, 155, 415; *J. K. Kochi*, J. Org. Chem., 30, 3265 (1965).
13. *J. K. Kochi*, J. Am. Chem. Soc., 84, 774, 2785 (1962); *J. K. Kochi, H. E. Mains*, J. Org. Chem., 30, 1862 (1965).
14. *J. K. Kochi, D. M. Mog*, J. Am. Chem. Soc., 87, 522 (1965).
15. *J. K. Kochi, J. D. Bacha*, J. Org. Chem., 33, 83, 2746 (1968).
16. *J. K. Kochi, A. Bemis*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4038 (1968). *J. K. Kochi, A. Bemis, C. L. Jenkis*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4616 (1968).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

УДК 547.323+547.384+546.74

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LIX. АЛКИЛИРОВАНИЕ АМБИДЕНТНЫХ НУКЛЕОФИЛОВ ПРОПАРГИЛЬНЫМИ ГАЛОГЕНИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕКИСЛОГО КАЛИЯ

Г. М. МАҚАРЯН, М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

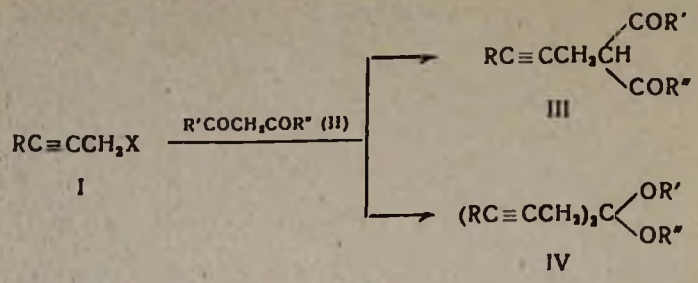
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 XI 1978

Безводный углекислый калий является хорошим конденсирующим средством для С-алкилирования β-дикарбонильных соединений пропаргильными галогенидами.
Табл. 1, библ. ссылок 7.

Ацетиленовые кетоны, в особенности кислоты и их производные, широко используются в медицинской практике в качестве антимикотиков [1]. Однако известные методы синтеза ацетиленовых кетонов зачастую основаны на реакциях окисления соответствующих спиртов [2, 3] или синтез их осуществляется другими более сложными путями [3]. Ацетиленовые кислоты же обычно получают либо взаимодействием β-дикарбонильных соединений с этинилгалогенидами, либо отщеплением галогенов или галогенводородов от соответствующих галогенсодержащих кислот [3]. Перечисленные способы получения обладают рядом недостатков: недоступность исходных соединений, необходимость активных и селективных катализаторов окисления, применение металлического натрия или калия и т. д. В связи с этим изыскание более приемлемых методов синтеза ацетиленовых кетонов и кислот является весьма важной и актуальной проблемой.

Цель настоящего исследования—нахождение заместителя металлического натрия в реакции алкилирования β-дикарбонильных соединений пропаргильными галогенидами. Установлено, что ацетилацетон, ацетоуксусный и малоновый эфиры алкинилируются пропаргильными галогенидами в присутствии безводного поташа. Полученные данные показывают, что в основном происходит С-моноалкинилирование дикарбонильного соединения. Иногда реакция сопровождается диалкинилированием.

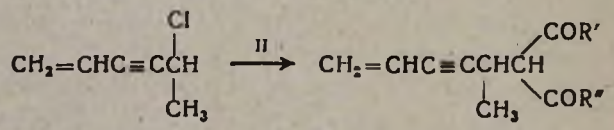


$R=H,\ CH_3,\ CH_2=CH,\ CH_2=C(CH_3);\ R'=CH_3,\ OC_2H_5;$

$R''=CH_3,\ OC_2H_5;\ X=Cl,\ Br$

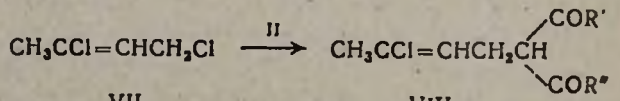
Изучение влияния среды на ход реакции показало (табл.), что в полярном растворителе (ДМФА) независимо от природы заместителя в γ-положении пропаргильного галогенида и β-дикарбонильного соединения выходы непредельных кетонов и производных кислот III составляют 20—30%. При переходе к менее полярным или аполярным растворителям (тетрагидрофуран, диоксан, циклогексан) выходы возрастают, причем лучшие выходы получаются в тетрагидрофуране. Интересно, что при применении аполярных растворителей проявляется влияние γ-заместителей в пропаргильных галогенидах на реакцию алкинилирования. Увеличение их электронодонорности приводит к повышению выходов продуктов.

Аналогично протекает алкинилирование β-дикарбонильных соединений вторичными пропаргильными галогенидами. В случае же третичного хлорида в применяемых условиях происходит в основном отщепление галогенводорода.



$R'=R''=CH_3$

Ацетилацетон и ацетоуксусный эфир в вышеописанных условиях алкилируются также 1,3-дихлор-2-бутеном и в результате дают продукты моноалкилирования—β-дикетон и β-кетоэфир соответственно.



$R'=CH_3,\ OC_2H_5;\ R''=CH_3$

Строение всех синтезированных соединений установлено на основании спектров ПМР и подтверждено данными ИК спектров, а также идентификацией с известными образцами [4, 5, 7,]. Так, например, в ИК спектрах III ($R'=R''=CH_3$) имеются поглощения, характерные для

двузамещенной тройной связи (2230—2235 $см^{-1}$) и карбонильной группы (1710 $см^{-1}$), в ИК спектрах III ($R'=CH_3$, $R''=OC_2H_5$)—для двузамещенной тройной связи (2230—2245 $см^{-1}$), карбонильных групп кето- и сложноэфирной (1710—1720, 1740—1750 $см^{-1}$), а в ИК спектрах III ($R'=R''=OC_2H_5$), кроме поглощения в области 2238—2240 $см^{-1}$, соответствующего двузамещенной тройной связи, имеются поглощения в области 1740—1760 $см^{-1}$ (сложноэфирные группы). В ПМР спектре III ($R'=R''=OC_2H_5$, $R=CH_2=CH$) обнаружены сигналы, δ, м. д.:1,2 (3H, CH_3), 2,82 (2H, CH_2), 3,43 (1H, CH), 4,2 (2H, CH_2) и 5,5 (3H, $CH_2=CH$).

Исходными соединениями послужили синтезированные ранее [6] галогениды пропаргильного типа.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, набивной колонкой 2000×3 *мм* с хроматоном NAW и 5% SE-30, скорость газа-носителя (гелий) 50—60 *мл/мин* при 170—200°. ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-10», ПМР спектры—на «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *МГц* в растворе CCl_4, внутренний стандарт—ТМС.

Общее описание взаимодействия пропаргильных галогенидов с β-дикарбонильными соединениями в присутствии углекислого калия. К смеси 0,04 моля β-дикарбонильного соединения и 0,04 моля безводного поташа в 20—25 *мл* тетрагидрофурана прикапывалось 0,04 моля пропаргилгалогенида. Смесь перемешивалась при 55—60° 30—35 час., после чего отделялся жидкий слой, осадок промывался эфиром. Экстракт высушивался над сульфатом магния. После отгонки растворителя продукт III перегонялся в вакууме. Некоторые физико-химические константы монозамещенных продуктов приведены в таблице.

бис(Пропаргил)ацетилацетон (*IV*, R=H, $R'=R''=CH_3$). Из 7,5 *г* (0,1 моля) I (R=H), 10,0 *г* (0,1 моля) II ($R'=R''=CH_3$) и 13,8 *г* (0,1 моля) поташа в 25 *мл* ДМФА выделено 1,2 *г* (13,6%) IV (R=H, $R'=R''=CH_3$), т. пл. 69° [5].

бис(Метилпропаргил)ацетилацетон (*IV*, $R=CH_3$, $R'=R''=CH_3$). Из 5,3 *г* (0,04 моля) I ($R=CH_3$), 6,0 *г* (0,04 моля) II ($R'=R''=CH_3$) и 5,5 *г* (0,04 моля) поташа в 20 *мл* ТГФ выделено 1,0 *г* (25,0%) IV ($R=R'=R''=CH_3$), т. кип. 110—112°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4900, d_4^{20} 1,0749. Найдено %: C 76,20; H 7,54. $C_{13}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 76,47; H 7,14.

бис(Винилпропаргил)ацетилацетон (*IV*, $R=CH_2=CH$, $R'=R''=CH_3$). Из 5,8 *г* (0,04 моля) I ($R=CH_2=CH$), 4,0 *г* (0,04 моля) II ($R'=R''=CH_3$) и 5,5 *г* (0,04 моля) поташа в 25 *мл* ТГФ выделено 1,3 *г* (28,5%) IV ($R=CH_2=CH$, $R'=R''=CH_3$), т. кип. 120—121°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5238, d_4^{20} 1,0313. Найдено %: C 78,64; H 7,09. $C_{15}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 78,95; H 7,02.

бис(Изопропенилпропаргил)ацетоуксусный эфир (*IV*, $R=CH_2=C(CH_3)$, $R'=CH_3$, $R''=OC_2H_5$). Из 6,5 *г* (0,04 моля) I ($R=CH_2=$

Таблица

Ацетиленовые дикетоны и кетоэфиры $RC{\equiv}CCH_2CHCOR'$ (COR″)

R	R′	R″	Выход, % в ТГФ	Выход, % в ДМФА	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	ИКС, $см^{-1}$	ПМР (δ, м. д., *J*, *Гц*)
H	CH_3	CH_3	—	18,1	69—71/2	1,4735	1715, 1735, 2125, 3300	3,79 (1H, т, *J* 7), 2,65 (2H, м, *J*5), 2,2 (6H, с)
CH_3	CH_3	CH_3	50,0	22,6	90—91/2	1,4792	1710, 1740, 2245	4,15 (2H, к, *J* 7,5), 3,47 (1H, т, *J* 8), 2,67 (2H, м, *J* 7), 2,13 (3H, с), 1,50 (3H, т, *J* 3), 1,20 (3H, т, *J* 7,5)
$CH_2{=}CH$	CH_3	CH_3	60,0	28,9	90—96/1	1,5038	1710, 2230, 1610, 3110	5,5 (3H, м), 4,2 (2H, к, *J* 8), 3,5 (1H, т, *J* 7), 2,2 (6H, с)
$CH_2{=}CH$	CH_3	CH_3	47,3*	50,3**				
$CH_2{=}C(CH_3)$	CH_3	CH_3	52,0	32,3	108—112/2	1,4943	1720, 2235, 1620, 3100	5,23 (2H, уш. с.), 3,83 (1H, т, *J* 8,5), 2,80 (2H, д, *J* 8,5), 2,24 (6H, с), 1,88 (3H, т, *J* 1)
$CH_2{=}CH$	CH_3	OC_2H_5	72,2	34,8	98—103/2	1,4790	1710, 1740, 2230, 1610, 3110	5,5 (3H, м), 4,2 (2H, к, *J* 7), 3,3 (1H, т, *J* 7), 2,75 (2H, д, *J* 7), 2,24 (3H, с), 1,88 (3H, т, *J* 1)
$CH_2{=}C(CH_3)$	CH_3	OC_2H_5	57,7	25,0	102—104/1	1,4778	1720, 1740, 2230, 1620, 3110	5,09 (2H, уш. с.), 4,15 (2H, к, *J* 7), 3,55 (1H, т, *J* 7), 2,67 (2H, д, *J* 7), 2,18 (3H, с), 1,75 (3H, т, *J* 1,5), 1,22 (3H, т, *J* 6)
$CH_2{=}CH$	OC_2H_5	OC_2H_5	31,3	22,3	99—101/1	1,4672***	1615, 1740, 1760, 2240, 3120	5,5 (3H, сл. м), 4,2 (2H, к, *J* 8), 3,43 (1H, т, *J* 8), 2,82 (2H, т, *J* 8), 1,2 (3H, т, *J* 8)
$CH_2{=}C(CH_3)$	OC_2H_5	OC_2H_5	43,5	26,6	120—125/2	1,4680****	1620, 1750, 2240, 3115	5,14 (2H, уш. с.), 4,18 (2H, к, *J* 8), 3,4 (1H, т, *J* 8), 2,80 (2H, т, *J* 8), 1,77 (3H, т, *J* 8), 1,20 (3H, т, *J* 8)

* Реакция проводилась в циклогексане. ** Реакция проводилась в 1,4-диоксане. *** 1,0528. Найдено %: C 64,80; H 6,96. Вычислено %: C 64,28; H 7,14. **** 1,0590. Найдено %: C 65,90; H 7,58. Вычислено %: C 65,54; H 7,56.

$=C(CH_3)$, 5,2 г (0,04 моля) II ($R'=CH_3$, $R''=OC_2H_5$) и 5,5 г (0,04 моля) поташа в 22 *мл* ДМФА выделено 1,6 г (28,0%) IV ($R=CH_2=C(CH_3)$, $R'=CH_3$, $R''=OC_2H_5$), т. кип. 135—138°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4965, d_4^{20} 0,9832. Найдено %: C 75,57; H 7,47. $C_{16}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 75,52; H 7,69.

4-Метил-3-ацетил-7-октен-5-ин-2-он (VI, $R'=R''=CH_3$). Из 5,7 г (0,05 моля) метилвинилэтинилхлорметана (V), 5,0 г (0,05 моля) II ($R'=R''=CH_3$) и 6,9 г (0,05 моля) поташа в 25 *мл* ДМФА нагреванием при 60—70° в течение 35 час. получено 2,0 г (22,6%) VI ($R'=R''=CH_3$), т. кип. 90—91°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4975, d_4^{20} 1,0121. Найдено %: C 70,62; H 7,58. $C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 70,79; H 7,86.

3-Ацетил-6-хлор-5-гептен-2-он (VIII, $R'=R''=CH_3$). Из 6,3 г (0,05 моля) VII и 5,0 г (0,05 моля) II ($R'=R''=CH_3$) и 6,9 г (0,05 моля) поташа в 20 *мл* ДМФА нагреванием при 60—70° в течение 35 час. выделено 4,3 г (45,7%) VIII ($R'=R''=CH_3$), т. кип. 89—90°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4908, d_4^{20} 1,1023 [7].

3-Карбэтокси-6-хлор-5-гептен-2-он (VIII, $R'=CH_3$, $R''=OC_2H_5$). Из 6,3 г (0,05 моля) VII, 6,5 г (0,05 моля) II ($R'=CH_3$, $R''=OC_2H_5$) и 6,9 г (0,05 моля) поташа в 20 *мл* ТГФ нагреванием при 50—60° в течение 48 час. выделено 5,5 г (50,5%) VIII ($R'=CH_3$, $R''=OC_2H_5$), т. кип. 99—103°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4630, d_4^{20} 1,0821 [7].

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LIX. ԱՄԲԻԴԵՆՏ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐՈՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ անջուր կալիումի կարբոնատը հանդիսանում է լավ կոնդենսացնող միջոց β-դիկարբոնիլային միացությունները պրոպարգիլային հալոգենիդներով C-ալկիլման համար։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LIX. ALKYLATION OF AMBIENT NUCLEOPHILES BY PROPARGYLIC HALIDES IN THE PRESENCE OF POTASSIUM CARBONATE

G. M. MAKARIAN, M. S. SARGSIAN and Sh. H. BADANIAN

Anhydrous potassium carbonate has been found to be an appropriate condensing agent for C-alkylation of β-dicarbonyl compounds by propargylic halides.

ЛИТЕРАТУРА

1. *О. Г. Яшина, Л. И. Верещагин,* Усп. хим., 47, 557 (1978).
2. *С. П. Коршунов, Л. И. Верещагин,* Усп. хим., 35, 2255 (1966).
3. *Р. И. Каткевич, Л. И. Верещагин,* Усп. хим., 38, 1964 (1969).
4. *Г. М. Макарян, М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 31, 241 (1978).
5. *K. E. Schulte, J. Reich, A. Mock,* Arch. Pharm., 295, 627 (1962); [C. A., 58, 1426 (1963)].
6. *L. Brandsma,* "Preparative acetylenic chemistry", Elsevier publishing company, 1971, 158.
7. *А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Н. П. Гамбарян,* ЖОХ, 24, 1887 (1954).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXXII, № 3, 1979

УДК 547.298.1+547.269.352.1+547.222

N-АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТАМИДА И *п*-ТОЛУОЛСУЛЬФАМИДА ХЛОРИСТЫМ БЕНЗИЛОМ В ДВУХФАЗНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. НАЗАРЯН, Э. М. АСАТРЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 I 1979

Изучено N-алкилирование ацетамида и *п*-толуолсульфамида хлористым бензилом в двухфазной каталитической системе. Показано, что получаются продукты моно- и диалкилирования. Исследовано влияние соотношения реагентов, количества катализатора, температуры и продолжительности взаимодействия, растворителя, добавки краун-эфира на выходы продуктов реакции.

Табл. 1, библ. ссылок 6.

Алкилирование органических CH- и NH-кислот в двухфазной каталитической системе в последнее время широко применяется в органическом синтезе благодаря простоте эксперимента, селективности и высоким выходам целевых продуктов [1].

Недавно было показано, что в условиях двухфазного катализа удается осуществить отрыв протона от «кислой» N-H связи ацетанилида и провести его N-алкилирование галоидными алкилами с высокими выходами [2]. Исходя из этого представляло определенный интерес проверить возможность распространения этой реакции на аналоги ацетанилида, в которых связь N-H не активирована фенильной группой—незамещенные и N-алкилзамещенные амиды карбоновых и сульфокислот.

В настоящей работе изучено алкилирование ацетамида и *п*-толуолсульфамида хлористым бензилом в присутствии 50% водного раствора NaOH и каталитических количеств хлористого триэтилбензиламмония (ХТЭБА).

Из данных таблицы видно, что без добавок ХТЭБА алкилирование ацетамида хлористым бензилом при 25 и 60° не происходит. Использование 4 мол. % ХТЭБА при 25° приводит к образованию продуктов моно- и диалкилирования с преобладанием последнего, причем выход продуктов реакции существенно зависит от продолжительности взаимодействия (16% за 1 час и 69% за 9 час). При повышении температуры взаимодействия до 60° суммарный выход продуктов алкилирования увеличивается в 2 раза (4 мол. % ХТЭБА, 3 часа), однако при этом уменьшается селективность алкилирования и соотношение моно- и диалкилированных продуктов приблизительно одинаково. Дальнейшее повышение температуры (до 80°) приводит к уменьшению суммарного выхода про-

дуктов из-за увеличения доли побочных процессов, в частности образования дибензилового эфира [3].

Интересно отметить, что увеличение количества ХТЭБА (от 1 до 8 мол. %) приводит к возрастанию суммарного выхода продуктов (от 41 до 66%), однако это происходит исключительно за счет увеличения выхода диалкилированного продукта. Наблюдаемое уменьшение селективности алкилирования, связанное с увеличением концентрации катализатора, можно объяснить повышением концентрации существующих одновременно в системе карбанионов [4].

Применение бензола в качестве растворителя увеличивает долю моноалкилированного продукта, однако уменьшает суммарный выход продуктов. Замена бензола апротонным диполярным растворителем—диметилсульфоксидом (ДМСО), практически не приводит к изменениям в выходах продуктов реакции. Использование добавки (5 мол.% по ацетамиду) краун-эфира—1,7,10,13,16,19-гексаокса-4-тиадифуро-2,1,5-a, u; 2,1,5-f,g] циклогенейкоза-9,20-диона [5], увеличивает суммарный выход продуктов реакции в 1,5 раза. Максимальный суммарный выход продуктов реакции достигается при применении 2-кратного избытка хлористого бензила: в этом случае выход моноалкилированного продукта составляет 82%, а суммарный выход—93%.

На основании данных [6] мы проверили возможность замены едкого натра более слабым основанием—Na_2CO_3, однако выделить продукты алкилирования при этом не удалось. Не дала результата также попытка получить диалкилированный продукт взаимодействием моноалкилированного продукта и хлористого бензила в условиях двухфазного катализа при 25 и 60°. Этот результат, по-видимому, можно объяснить одновременным образованием ди-N-аниона ацетамида и последующим алкилированием хлористым бензилом до диалкилированного продукта. В случае же моноалкилированного продукта уменьшается кислотность N-H связи, из-за чего затрудняется образование карбаниона в молекуле N-бензилацетамида.

При переходе к *п*-толуолсульфамиду алкилирование происходит быстрее и практически завершается за час (табл.). В этом случае селективность реакции выше и в основном получается моноалкилированный продукт. Диалкилированный продукт с выходом 87% удалось получить при применении 2-кратного избытка хлористого бензила.

Проверена также возможность распространения двухфазного каталитического метода на α-С-алкилирование ацетата натрия и уксусного ангидрида эквимольным количеством хлористого бензила при 60°. Однако в обоих случаях с 30% выходом выделен лишь дибензиловый эфир [3].

Экспериментальная часть

Смесь 0,03 моля амида, 0,03—0,06 моля хлористого бензила, 10 *мл* 50% водного раствора едкого натра (10 *мл* растворителя) и 1—8 мол. %

ХТЭБА перемешивали при 25—80° в течение 1—9 час. (табл.). Реакционную смесь нейтрализовали 10% раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром, растворитель выпаривали. Выходы продуктов алкилирования ацетамида определяли по данным ГЖХ, а *п*-толуолсульфамида—перегонкой в вакууме.

Таблица

Алкилирование ацетамида и *п*-толуолсульфамида хлористым бензилом

Амид	Соотношение амида и хлористого бензила, *моли*	Добавка растворителя	Количество ХТЭБА в мол. % по амиду	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, *часы*	Выход продуктов, %		
						суммарный	моноалкилированный	диалкилированный
CH_3CONH_2	1:1	—	4	25	3	—	—	—
					1	16	4	12
					3	30	10	20
					6	49	17	32
					9	69	24	45
		—	—	60	3	—	—	—
		—	1		3	41	31	10
		—	2		3	51	32	19
		—	4		3	60	31	29
		—	8		3	66	32	34
		бензол	4		3	33	26	7
		бензол*	4		3	49	33	16
		ДМСО	4		1	41	27	14
		ДМСО	4		3	50	34	16
		ДМСО	4		6	63	42	21
	1:2	—	4	60	3	85	75	10
					6	93	82	11
	1:1	—	4	80	3	57	42	15
	1:1	—		25	1	20	20	—
		бензол	4		1	17	17	—
		бензол			6	31	31	—
$CH_3C_6H_4SO_2NH_2$	1:1	—	—	60	1	—	—	—
		—	1		1	59	59	—
		—	4		1	61	61	—
		—	4		6	63	54	9
		бензол	4		1	63	63	—
		ДМСО	4		1	66	66	—
	1:2	—	4	60	1	92	5	87

* Опыт с краун-эфиром.

ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50 *мл/мин*), размеры колонок 2000×3 *мм*, температура 200—250°, неподвижная фаза—10% апиезон *L* на хромосорбе *W*.

ԱՑԵՏԱՄԻԴԻ ԵՎ պ-ՏՈԼՈՒՈԼՍՈՒԼՖԱՄԻԴԻ N-ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԲԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴՈՎ ԵՐԿՖԱԶ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ

Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Է. Մ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ,
Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ացետամիդի և պ-տոլուոլսուլֆամիդի N-ալկիլումը բենզիլքլորիդով երկֆազ կատալիտիկ սիստեմում։ Ցույց է տրված, որ ստացվում են մոնո- և դիալկիլված արգասիքներ։ Քննարկված է ռեագենտների հարաբերության, փոխազդեցության ջերմաստիճանի և տևողության, լուծիչի, կրաուն-եթերի հավելույթի ազդեցությունը ռեակցիայի արգասիքների ելքերի վրա։

N-ALKYLATION OF ACETAMIDE AND *p*-TOLUENESULPHONAMIDE WITH BENZYL CHLORIDE IN TWO-PHASE CATALYTIC SYSTEMS

A. Ts. MALKHASSIAN, E. N. NAZARIAN, E. M. ASSATRIAN,
S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The N-alkylation of acetamide and *p*-toluenesulphonamide with benzyl chloride in a two-phase catalytic system has been studied. It has been shown that mono and dialkylation products are formed.

The influence of reactant ratio, amount of catalyst, temperature and reaction, time, solvent, as well as additions of crown ether on the yields of the reaction products has been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Макоша*, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
2. *R. Brehme*, Synthesis, 1976, 113.
3. *G. L. Isele, A. Lüttringhaus*, Synthesis, 1971, 266.
4. *M. Makosza*, Tetrah., 24, 175 (1968).
5. *Т. Р. Акопян, Е. Г. Пароникян, Ж. Л. Джанджулян, А. Ц. Малхасян*, Арм. хим. ж., 32, 324 (1979).
6. *C. Bernard, J. Sylvestre*, Bull. Soc. chim. Fr., 1977, 925.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

УДК. 541.124+547.745.07

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXIX. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α-ЦИАНО-$\Delta^{\alpha,\beta}$-БУТЕНОЛИДОВ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, С. Х. КАРАГЕЗ и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 V 1977

Изучено взаимодействие α-циано-β,γ,γ-триметил- и α-циано-β-метил-γ,γ-пентаметилен-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолидов с первичными аминами. Установлено, что в зависимости от условий реакции нуклеофильная атака амина происходит на лактонное кольцо и цианогруппу с образованием N-замещенных амидов 4-окси-2-пентеновых кислот (I) и замещенных $\Delta^{\alpha,\beta}$-кротонлактамов (II).

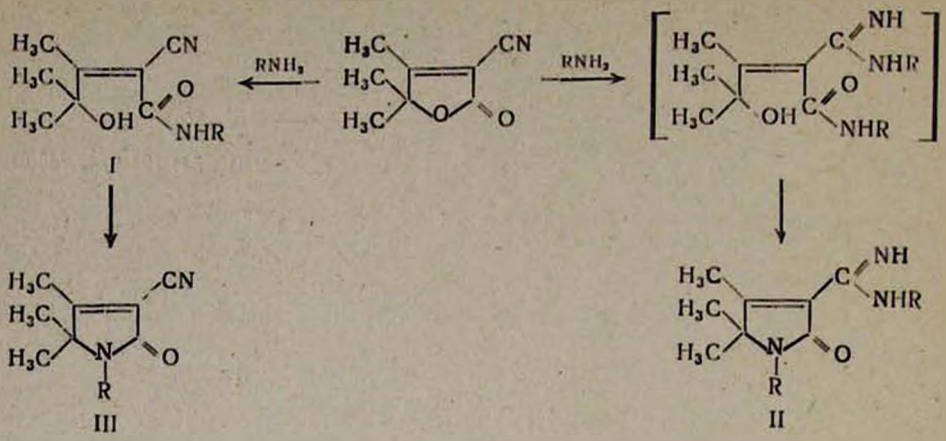
Табл. 2, библ. ссылок 3.

Ранее было показано, что при взаимодействии α-ацетил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолидов с первичными аминами нуклеофильная атака направляется исключительно на кетогруппу ацетила с образованием иминопроизводных [1]. Известно также, что при взаимодействии α,β-дибром-γ-(α′-карбэтоксиацетонил)-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида с аминами в эфире происходит замещение брома с образованием α-бром-β-амино-γ-(α′-карбэтоксиацетонил)-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолидов. Под действием 2-кратного количества первичного амина при комнатной температуре $\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолиды превращаются в соответствующие $\Delta^{\alpha,\beta}$-кротонлактамы [2].

В настоящей работе приводятся результаты исследования взаимодействия α-циано-β,γ,γ-триметил- и α-циано-β-метил-γ,γ-пентаметилен-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолидов с аминами. Оказалось, что в зависимости от условий реакции могут образоваться продукты I—III.

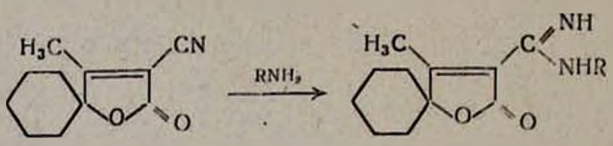
При комнатной температуре в течение 1—3 дней получается I. Увеличение мольного соотношения амина, продолжительности реакции (до 15 дней), а также ее осуществление при температуре кипения растворителя приводят к образованию наряду с I и II.

Образование III наблюдается только при проведении реакции в более жестких условиях при 25-часовом кипячении. Реакция протекает через промежуточное образование I, что было доказано отдельным экспериментом. При нагревании I в растворе абс. ксилола в течение 8—10 час. в присутствии каталитического количества *п*-толуолсульфокислоты получаются III с выходом 90%.



R=а. $CH_2C_6H_5$; б. $CH_3(CH_2)_5$; в. $CH_3(CH_2)_{11}$; г. $CH_3(CH_2)_3$

Взаимодействие α-циано-β-метил-γ,γ-пентаметилен-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида с аминами идет только за счет нитрильной группы с сохранением лактонного кольца независимо от соотношения лактон: амин, температуры и продолжительности реакции. Полученные данные согласуются с литературными [3].



В ИК спектрах полученных соединений имеются характерные частоты поглощения всех функциональных групп. Наличие свободной гидроксильной группы I доказано также получением бензоата.

Экспериментальная часть

Взаимодействие α-циано-β,γ,γ-триметил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида с аминами. Смесь 0,01 моля α-циано-β,γ,γ-триметил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида, 0,1—0,5 моля амина и 20—30 *мл* абс. диоксана (или бензола) оставляют при комнатной температуре в течение 1—15 дней или кипятят 6—25 час. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают и выделяют продукты реакции I—III.

Условия реакции и физико-химические константы продуктов I—III приведены в табл. 1 и 2.

Получение α-циано-β,γ,γ-триметил-N-замещенных-$\Delta^{\alpha,\beta}$-кротонлактамов. Смесь 0,01 моля N-замещенного амида 4-окси-2-пентеновой кислоты (I), 15 *мл* абс. ксилола и 0,1 *г* *п*-толуолсульфокислоты кипятят 10 час. После удаления растворителя остаток перекристаллизовывают и получают кротонлактамы (III а-в) с выходом 85—90%.

Таблица 1

Данные о взаимодействии α-циано-β,γ,γ-триметил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида с аминами

Амин	Растворитель	Условия реакции: соотношение компонентов	Условия реакции: время, часы	Условия реакции: т. пл., °С	Выход продуктов, % I	Выход продуктов, % II	Выход продуктов, % III
$NH_2CH_2C_6H_5$	диоксан	1:2	24	20—25	15,5	0,5	—
»	»	1:2	72	20—25	34,8	1,0	—
»	»	1:2	260	20—25	18,0	17,7	—
»	»	1:2	6	90—95	15,8	23,0	—
»	»	1:5	6	90—95	17,5	46,1	—
»	»	1:5	25	90—95	—	50,4	5,2
»	бензол	1:2	260	20—25	6,0	23,0	—
»	»	1:5	25	75—80	—	60,5	2,6
$NH_2C_6H_{13}$	диоксан	1:2	72	20—25	17,0	1,0	—
$NH_2C_6H_{13}$	»	1:2	25	90—95	—	16,0	34,1
$NH_2C_{12}H_{25}$	»	1:2	72	20—25	30,0	1,0	—
$NH_2C_4H_9$	»	1:2	25	90—95	—	16,1	24,2

Таблица 2

Физико-химические константы продуктов α-циано-β,γ,γ-триметил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолидов с аминами

Соединение	R	Т. пл., °С	Т. кип., °С/1,5 *мм*	n_D^{20}	Найдено, % C	Найдено, % H	Найдено, % N	Вычислено, % C	Вычислено, % H	Вычислено, % N
Iа	$CH_2C_6H_5$	116—117 (из четыреххлористого углерода)	—	—	69,89	6,58	10,50	69,77	6,90	10,80
Iб	C_6H_{13}	133 (из гексана)	—	—	65,80	9,50	10,50	65,50	9,30	10,85
Iв	$C_{12}H_{25}$	83—84 (из гексана)	—	—	71,76	10,90	8,12	71,42	10,71	8,33
IIа	$CH_2C_6H_5$	—	235—237	1,5829	76,42	7,29	12,67	76,36	7,23	12,30
IIб	C_4H_{13}	—	160—162	1,4901	71,20	11,20	12,90	71,64	11,04	12,53
IIг	C_4H_9	—	149—150	1,4985	68,70	10,10	15,10	68,81	10,39	15,05
IIIа	$CH_2C_6H_5$	159—160 (из ксилола)	—	—	74,60	6,80	12,10	75,00	6,60	11,66
IIIб	C_6H_{13}	—	152—154	1,4882	71,56	9,90	12,20	71,79	9,40	11,96
IIIв	$C_{12}H_{25}$	169—170 (из ксилола)	—	—	75,80	10,50	8,50	75,47	10,60	8,80
IIIг	C_4H_9	—	129—130	1,4919	69,70	9,10	12,96	69,90	8,73	13,58

Взаимодействие α-циано-β-метил-γ,γ-пентаметилен-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида с бензиламином. Смесь 2 *г* (0,01 моля) α-циано-β-метил-γ,γ-пентаметилен-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида (IV), 2 *г* (0,02 моля) бензиламина и 30 *мл* абс. диок-

сана кипятят 6 час. После удаления растворителя остаток перекристаллизовывают и получают 1,5 *г* (50%) N-бензиламидина β-метил-γ,γ-пентаметилен-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида V с т. пл. 90—91° (из ксилола). Найдено %: C 71,90; H 7,60; N 10,12. $C_{18}H_{22}O_2N_2$. Вычислено %: C 72,49; H 7,38; N 9,39.

Получение бензоата N-додециламида 4-окси-2-пентеновой кислоты. Смесь 0,2 *г* N-додециламида 4-окси-2-пентеновой кислоты, 2 *мл* сухого пиридина и 1 *мл* хлористого бензоила нагревают 5—10 мин. на водяной бане, затем обрабатывают 5% раствором соды, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя получают 0,18 *г* (70%) бензоата N-додециламида 4-окси-2-пентеновой кислоты с т. пл. 138—139° (из гексана). Найдено %: C 73,55; H 8,90; N 5,70. $C_{27}H_{40}O_3N_2$. Вычислено %: C 73,63; H 9,09; N 6,30.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXIX. α-ՑԻԱՆ-$\Delta^{\alpha,\beta}$-ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ս. Խ. ԿԱՐԱԳՅՈԶ և Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ուսումնասիրված է α-ցիան-β,γ,γ-տրիալկիլ-$\Delta^{\alpha,\beta}$-բուտենոլիդների փոխազդեցությունը ամինների հետ, ելանյութերի տարբեր հարաբերության ինչպես սենյակային ջերմաստիճանում, այնպես էլ տաքացման պայմաններում։ Ցույց է տրված, որ կախված ռեակցիայի պայմաններից ամինների նուկլեոֆիլ հարձակումը ընթանում է ցիան խմբի և լակտոնային օղակի վրա, առաջացնելով տեղակալված $\Delta^{\alpha,\beta}$-կրոտոնլակտամներ և 4-օքսի-2-պենտանային թթուների N-տեղակալված ամիդներ։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

XXXIX. INTERACTION OF α-CYANO-$\Delta^{\alpha,\beta}$-BUTENOLIDES WITH AMINES

A. A. AVETISSIAN, S. Kh. KARAGYOZ and M. T. DANGHIAN

The reaction between α-cyano-β,γ,γ-trialkyl-$\Delta^{\alpha,\beta}$-butenolides and amines has been investigated with different ratios of the components and under normal and high temperatures. It has been shown that under the reaction conditions the nucleophile attack of the amines proceeds on the cyano group and the lactone ring resulting in the formation of substituted $\Delta^{\alpha,\beta}$-crotonolactames and N-substituted 4-hydroxy-2-pentenoic acid amides.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян,* Арм. хим. ж., 26, 659 (1973).
2. *И. К. Калнин, Э. Ю. Гуриниеце,* ХГС, 7, 867 (1972).
3. *J. Paris, M. Payard, J. Couquelet,* C. r., 281, 555 (1975).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

УДК 547.322.

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНОЛАМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ 3(2,3)-ХЛОР(ДИХЛОР)-4-АРИЛ-2-БУТЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

А. В. БАБАХАНЯН, К. А. МАРТИРОСЯН,
С. В. ТОГАНЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт
им. Х. Абовяна, Ереван

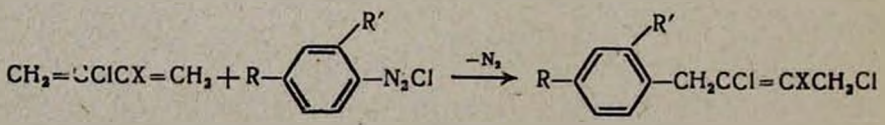
Поступило 7 III 1979

Взаимодействием продуктов хлорарилирования 2-хлор- и 2,3-дихлор-1,3-бутадиенов с моноэтаноламином получены с хорошими выходами соответствующие 4-арил-3-хлор- и 4-арил-2,3-дихлор-2-бутенил-β-оксиэтиламины.
Табл. 1, библ. ссылок 6.

Ранее было показано, что взаимодействием продуктов галогенарилирования хлорсодержащих диенов с алифатическими и гетероциклическими вторичными аминами получаются соответствующие третичные амины [1, 2], некоторые из которых являются хорошими стимуляторами роста растений [3]. Известно, что аминоспирты, в частности β-оксиалкиламины, способны интенсифицировать в живом организме взаимосвязанные физиологические, биохимические и физико-химические процессы. Установлено также, что моноэтаноламин и его производные стимулируют скорость прорастания семян ячменя и роста растений [4].

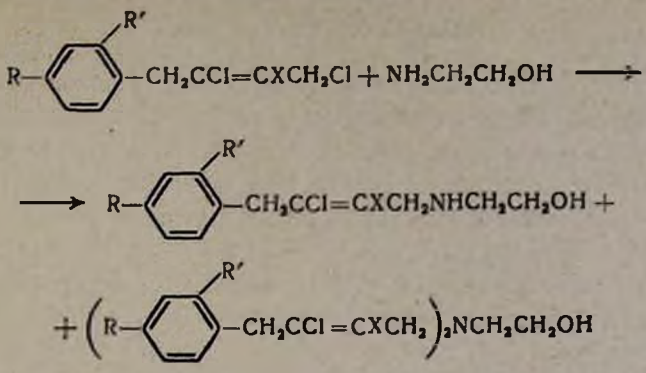
В свете этих данных интересно было ввести в молекулу моноэтаноламина арилхлоркротильную группу с целью изучения биологической активности полученных соединений. В настоящей работе описывается способ получения 4-арил-3-хлор- и 4-арил-2,3-дихлор-2-бутенил-β-оксиэтиламинов.

В качестве исходных веществ были использованы продукты хлорарилирования 2-хлор- и 2,3-дихлор-1,3-бутадиенов, полученных согласно [1, 5].



X=H, Cl; R=H, CH_3, CH_3O, Br; R′=H, Cl, Br.

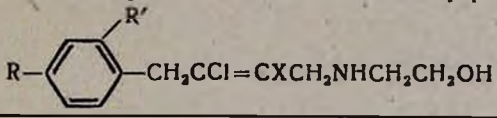
При взаимодействии полученных 1-арил-2,4-дихлор- и 1-арил-2,3,4-трихлор-2-бутенов с моноэтаноламином можно было ожидать образование продуктов моно- и дизамещения.



Согласно [6], при взаимодействии 1,3-дихлор-2-бутена с моноэтаноламином образуются продукты моно- и дизамещения, причем их выходы находятся в зависимости от мольного соотношения исходных веществ. Аналогичные результаты наблюдаются и при взаимодействии 1-арил-2,4-дихлор- и 1-арил-2,3,4-трихлор-2-бутенов с моноэтаноламином. При соотношении исходных компонентов 1 : 8 нам удалось преимущественно получить продукты монозамещения, константы которых приведены в таблице. Структуры полученных соединений подтверждены ИК и ПМР спектрами.

Таблица

Константы полученных соединений общей формулы



Соединение	R	R′	X	Выход, %	Т. пл., °С (т. кип., °С/1 *мм*)	Найдено, %		Вычислено, %		Т. пл. гидрохлорида, °С
						N	Cl (Cl+Br)	N	Cl (Cl+Br)	
I	H	H	H	67	68—69	6,31	16,07	6,21	15,74	115—116
II	CH_3	H	H	56	78—80	5,92	14,85	5,85	14,82	129—130
III	CH_3O	H	H	87	68—69	5,56	14,00	5,48	13,89	122—123
IV	Br	H	H	61	92—93	4,58	(40,75)	4,60	(37,93)	122—123
V	H	Br	H	50	(175—178)*	4,67	(39,85)	4,60	(37,93)	—*
VI	H	Cl	H	43	(168—170)*	5,33	27,40	5,38	27,31	—*
VII	H	H	Cl	77	49—50	5,36	27,27	5,38	27,31	116—117
VIII	CH_3	H	Cl	57	69—70	5,10	25,45	5,11	25,91	143—144
IX	CH_3O	H	Cl	89	89—92	4,95	24,46	4,83	24,48	131—132
X	Br	H	Cl	62	74—75	4,37	(44,70)	4,13	(44,53)	150—151
XI	H	Br	Cl	51	61—62	4,19	(44,70)	4,13	(44,53)	128—129
XII	H	Cl	Cl	49	64—65	4,89	36,40	4,75	36,16	123—124

* Очень вязкое вещество.

Экспериментальная часть

В четырехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, поместили 0,8 моля моноэтаноламина. При перемешивании по каплям добавляли 0,1 моля 1-фенил-2,4-дихлор-2-бутена. При этом наблюдалось повышение температуры реакционной смеси до 58°. Через день реакционную смесь разбавили водой и экстрагировали эфиром. Экстракт промыли водой, подкислили соляной кислотой и амин выделили добавлением щелочи. Выделившийся кристаллический продукт—4-фенил-3-хлор-2-бутенил-β-оксиэтиламин, отфильтровали, промыли несколько раз водой и высушили. Аналогично были получены остальные 4-арил-3-хлор- и 4-арил-2,3-дихлор-2-бутенил-β-оксиэтиламины (табл.). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1610 (C=C), 3030, 1880, 1830, 1670 (C_6H_5), 3280 (NH), 3335—3580 (OH). ПМР спектр, δ, м. д.: 2,6—2,9 (CH_2), 3,6 (NH), 3,8 (OH), 5,6 (—CCl=CH—), 7,1 (C_6H_5).

3(2,3)-ՔԼՈՐ(ԴԻՔԼՈՐ)-4-ԱՐԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Կ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ս. Վ. ՏՈՂԱՆՅԱՆ և Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

2-Քլոր- և 2,3-դիքլոր-1,3-բուտադիեններին քլորարիլացման արգասիքների փոխազդմամբ մոնոէթանոլամինի հետ ստացվել են համապատասխան 4-արիլ-3-քլոր- և 4-արիլ-2,3-դիքլոր-2-բուտենիլ-β-օքսիէթիլամիններ։

SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED ETHANOLAMINES CONTAINING 3(2,3)-CHLORO(DICHLORO)-4-ARYL-2-BUTENYL GROUPS

A. V. BABAKHANIAN, K. A. MARTIROSSIAN, S. V. TOGANIAN and V. H. BABAYAN

The corresponding 4-aryl-3-chloro- and 4-aryl-2,3-dichloro-2-butenyl-β-oxyethylamines have been obtained in good yields by the interaction of the chloroarylated products of 2-chloro- and 2,3-dichloro-1,3-butadienes with monoethanolamine.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян,* ЖОрХ, 5, 317 (1969).
2. *С. В. Тоганян, В. О. Бабаян,* Арм. хим. ж., 27, 221 (1974).
3. *Г. В. Барсегян, Л. Г. Казарян,* Биол. ж., Армении, 25, 86 (1972).
4. *С. П. Паликян, Е. Н. Макарова, А. А. Татевосян,* Биол. ж. Армении, 29, 3 (1976).
5. *А. В. Домбровский, Н. И. Ганущак,* Укр. хим. ж., 24, 217 (1958).
6. *А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Вартанян, М. Г. Инджикян,* ЖОХ, 30, 2263 (1960).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

УДК 547.91547.965

О СОСТАВЕ ПОЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ ASTRAGALUS AUREUS И ASTRAGALUS MICROCEPHALUS

Л. С. АРУТЮНЯН, М. И. ЕРИБЕКЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

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

Поступило 18 I 1979

Изучен состав полярных фракций двух видов астрагала — A. aureus Willd и A. microcephalus Willd. Из первого вида выделен и идентифицирован монометиловый эфир гексагидроциклогексана—d-пиннитол, а из второго—неизвестный тритерпеновый гликозид и аминокислоты: аспарагин, серин, аланин, пролин, валин, фенилаланин.
Библ. ссылок 5.

Известно использование некоторых видов астрагалов в народной и официальной медицине [1]. В связи с этим нами предпринято изучение химического состава двух ранее не изученных астрагалов—A. aureus и A. microcephalus. Предварительный качественный фотохимический анализ показал наличие в этих видах сапонинов, флавоноидов, дубильных веществ, жиров и сахаров.

Из метанольного экстракта надземной части A. aureus выделили оптически активное вещество I состава $C_7H_{14}O_6$, легко растворимое в воде и не растворимое в малополярных растворителях. В ИК спектре имеется широкая полоса поглощения в области 3200—3500 $см^{-1}$, соответствующая ассоциированной гидроксильной группе, и отсутствует поглощение в области карбонила и кратных связей.

В ЯМР спектре, снятом в D_2O, обнаружена одиннадцатипротонная группа сигналов в области от 3,4 до 4,0 м. д. с четко выраженным синглетом при 3,4 м. д., характерным для протонов одной метоксильной группы.

В масс-спектре I наблюдается серия пиков с m/e 194 (M^+), 176 ($M-H_2O$); 162 ($M-CH_3OH$); 158 ($M-2H_2O$); 144 ($M-CH_3OH$; H_2O); 126 ($M-CH_3OH$; $2H_2O$), соответствующих последовательному выбросу молекул воды и метанола от молекулярного иона. Выброс метанола подтверждает наличие метоксильной группы в исследуемом веществе.

При ацетилировании I уксусным ангидридом в пиридине получили пентаацетат II, в ЯМР спектре которого обнаруживается пять трехпротонных синглетов в области 2,0—2,2 м. д., характерных для пяти ацетильных групп.

О вторично-спиртовом характере гидроксилов I говорит пятипротонная мультиплетная группа сигналов в спектре II в области от 4,9 до 5,2 м. д., обнаруживаемая для I в области от 3,75 до 3,95 м. д.

Образование пентаацетильного производного подтверждается также данными масс-спектрометрического распада II. Выброс молекулярным ионом (M^+ 404) и первичными фрагментами кетена (*m/e* 362, M-CH_2=C=O; 182, M-3CH_3COOH—CH_2=C=O; 140, M-3CH_3COOH—2CH_2=C=O) и уксусной кислоты (*m/e* 244, M-CH_3COOH; 284, M-2CH_3COOH; 224 M-3CH_3COOH) типичен для пентаацетатов полиолов [2, 3].

Вышеприведенные данные позволили предположить идентичность вещества I с монометиловым эфиром гексагидроциклогексана—d-пинитолом, что было подтверждено совпадением их физико-химических характеристик [4].

Из метанольного экстракта A. microcephalus обработкой растворителями и хроматографией на колонке получили гликозидную и аминокислотную фракции. Многократной хроматографией на колонке гликозидной фракции выделили кристаллический гликозид III, относящийся, по данным УФ спектра его сернокислого раствора, к ряду тритерпеновых сапонинов. Сернокислый гидролиз III дает ксилозу и агликон IV. Последний, по данным ИК спектра, содержит карбонильную группу. Вследствие недостаточности количества III подробнее он не изучался.

Состав аминокислотной фракции исследовался тонкослойной и бумажной хроматографией. Установили, что эта фракция содержит аспарагин, серин, аланин, пролин, валин, фенилаланин.

Экспериментальная часть

Для тонкослойной хроматографии применяли силикагель марки КСК с 5% гипса; пятна выявляли 50% раствором H_2SO_4 с последующим нагреванием, 3% раствором нингидрина и раствором анилинфталата. Для хроматографии применяли системы растворителей: 1) этилацетат—этанол—вода, 10 : 2 : 1; 2) бутанол—метанол—вода, 10 : 2 : 1; 3) бензол—метанол, (4 : 1); 4) бутанол—пиридин—вода, 6 : 4 : 3; 5) бутанол—уксусная кислота—вода, 4 : 1 : 5; 6) бутанол—уксусная кислота—вода, 40 : 15 : : 5; 7) пропанол—вода, 7 : 3. ГЖХ проводили на приборе «Хром-4» на колонке с 2% силиконом Е-301 на силанизированном Chromaton N-AW-GMDS при 250°, газ-носитель—гелий.

Выделение d-пинитола. 15 *кг* сухой надземной части A. aureus, собранной в районе Бюракана Армянской ССР в фазу цветения, исчерпывающе экстрагировали метанолом. Экстракт упарили до 1 *кг*, тщательно промыли ацетоном и абс. этанолом. Из сгущенного этанольного раствора при стоянии выпало 4,05 *г* (0,026% от веса сухого сырья) белых кристаллов с т. пл. 188,5° (из этанола), $(\alpha)_D^{25}$ +71 (с 1,4 H_2O). Найдено %: С 42,4; Н 6,9. $C_7H_{14}O_6$. Вычислено %: С 43,3; Н 7,2.

Для α-пинитола—$C_7H_{14}O_6$, по [4] т. пл. 186°, $(\alpha)_D^{25}$ +65 (с 2,4 H_2O).

Получение пентаацетата II. Смесь 50 *мг* I, 2 *мл* пиридина и 5 *мл* уксусного ангидрида оставили стоять на ночь. Раствор упарили при пониженном давлении досуха, остаток разбавили водой, экстрагировали хлороформом. Хлороформный экстракт промыли 5% раствором Na_2CO_3, затем водой и сушили над прокаленным Na_2SO_4. Хлороформ отогнали, остаток перекристаллизовали из эфира. Получили 43 *мг* пентаацетата с т. пл. 98°, $(\alpha)_D^{25}$ +11°,4 (с 1,77 C_2H_5OH). Найдено %: С 50,7; Н 6,2. $C_{17}H_{24}O_{11}$. Вычислено %: С 50,5; Н 5,9. По литературным данным [4], пентаацетат пинитола имеет т. пл. 98°, $(\alpha)_D^{25}$ +8,7 (с 1,96 C_2H_5OH).

Выделение гликозида III. Измельченное воздушно-сухое растение (2,1 *кг*) A. microcephalus, собранное в районе Ехегнадзора Армянской ССР в фазу цветения, исчерпывающе экстрагировали метанолом. Экстракт упарили до объема 200 *мл*, разбавили 2-кратным количеством воды и последовательно экстрагировали эфиром, хлороформом, этилацетатом и бутанолом. Из бутанольной вытяжки (52 *г*) многократным хроматографированием на колонке с силикагелем выделили 82 *мг* вещества с т. пл. 262° (из CH_3OH), $(\alpha)_D^{20}$ +28°,3 (с 0,2 CH_3OH); R_f 0,31 (система 1 и 2), λ_{max} H_2SO_4 310 *нм*. Масс-спектр: M^+ 474, 457, 438, 423, 421, 407, 405, 396, 395, 381, 311.

Гидролиз гликозида III. 40 *мг* гликозида и 80 *мл* 5% раствора H_2SO_4 нагревали в запаянной ампуле 8 час. После гидролиза содержимое экстрагировали хлороформом, упарили, остаток на ТСХ проявился в виде смеси трех веществ с R_f 0,49; 0,75 и 0,83 (система 3). Колоночной хроматографией на силикагеле элюированием системой 3 получили 13,4 *мг* агликона IV в виде масла. R_f 0,49 (система 3), $(\alpha)_D^{20}$ +10° (с 0,2 CH_3OH). ИК спектр, $см^{-1}$: 1730. Масс-спектр: M^+456, 441, 423, 405, 397, 329, 311, 293.

Фильтрат сгустили, нейтрализовали насыщенным раствором $BaCO_3$, отфильтровали, упарили. При хроматографировании части остатка на бумаге в системе 4 со свидетелями получили одно пятно, соответствующее по R_f (0,43) ксилозе. Остальную часть остатка силилировали по методу [5], идентифицировали на газовом хроматографе со свидетелем—силильным производным ксилозы.

Выделение аминокислотной фракции. При дальнейшем промывании колонок метанолом после выделения гликозида III получили сумму аминокислот. Методом двухмерной БХ в системах 5 и 6, а также ТСХ на силикагеле в системе 7 со свидетелями идентифицировали аспарагин R_f 0,14 (система 5 и 6); 0,62 (система 7); серин R_f 0,2 (5 и 6), 0,68 (7); аланин Rf 0,34 (5 и 6); 0,71 (7); пролин 0,39 (5 и 6), 0,67 (7); валин 0,50 (5 и 6); 0,64 (7); фенилаланин 0,58 (5 и 6), 0,73 (7).

ASTRAGALUS AUREUS WILLD ԵՎ ASTRAGALUS MICROCEPHALUS WILLD ՊՈԼՅԱՐ ՖՐԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ. Ի. ԵՐԻԲԵԿՅԱՆ և Վ. Հ. ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլյար ֆրակցիաների բաղադրությունը։ Առաջինից անջատված և իդենտիֆիկացված է հեքսահիդրոցիկլոհեքսանի մոնոմեթիլ եթեր՝ d-պինիտոլ, իսկ երկրորդից՝ անհայտ տրիտերպենային գլիկոզիդ, ասպարագին, սերին, ալանին, պրոլին, վալին և ֆենիլալանին ամինոթթուներ։

THE COMPOSITION OF THE POLAR FRACTIONS OF ASTRAGALUS AUREUS WILLD AND ASTRAGALUS MICROCEPHALUS WILLD

L. S. HAROUTYUNIAN, M. I. ERIBEKIAN and V. H. MNATSAKANIAN

The composition of the polar fractions of the two species Astragalus aureus Willd and Astragalus microcephalus Willd has been investigated. The monomethyl ether of hexahydrocyclohexane (d-pinitol) has been isolated and identified from the first species, and an unknown triterpenic glycoside, as well as the amino acids asparagine, serine, alanine, proline, valine, and phenyl alanine from the second one.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Д. Турова,* Лекарственные растения СССР и их применение, Изд. «Медицина», М., 1974, стр. 181.
2. *Л. С. Головкина, О. С. Чижов, Н. С. Вульфсон,* Изв. АН АН СССР, 11, 1915 (1966).
3. *D. C. Yongh, K. Biemann,* J. Chem. Soc., 35, 2289 (1963).
4. *D. C. Pease, M. Y. Reider, R. C. Elderfild,* J. Org. Chem., 5, 198 (1940).
5. *А. Я. Хорлин,* Методы исследования углеводов. Изд. «Мир», М., 1975, стр. 10.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 3, 1979

УДК 678.029.5 : 675

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОЖИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЯ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ

Р. Г. ГРИГОРЯН

Научно-производственное объединение ММП Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 X 1978

Разработан метод синтеза привитых полимеров кожи на окислительно-восстановительной системе, в которой аминные группы, содержащиеся в составе кожи, играют роль восстановителя, а окислителем служит соединение пятивалентного ванадия.

Исследовано влияние различных факторов на скорость привитой полимеризации и состав привитого полимера кожи с полиакрилонитрилом и поливинилацетатом.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 2.

Одним из основных методов модификации свойств кожи является получение привитых сополимеров [1]. В используемых окислительно-восстановительных системах восстановителем являются соли Cr^{3+}, а окислителями—H_2O_2 или кислород воздуха.

Для получения привитых полимеров, исключая образование гомополимера по реакции радикальной полимеризации, необходимо осуществление инициирования полимеризации мономера только макрорадикалами полимера, а обрыва цепи—взаимодействием растущего макрорадикала с ионами окислителя. Следовательно, обрыв растущей привитой цепи должен проходить без образования низкомолекулярного радикала, способного инициировать гомополимеризацию мономера. Это требование осуществимо при наличии в системе соединения пятивалентного ванадия и восстановителя системы—аминных групп, содержащихся в коже (в конце макромолекулы коллагена).

Для проведения привитой полимеризации были использованы полуфабрикат кожи после хромовой обработки и мономеры—свежеперегнанные акрилонитрил (АН) и винилацетат (ВА).

Для приготовления раствора ванадиевой кислоты сначала наливают необходимое количество концентрированной фосфорной или серной кислоты, затем воду (в соотношении 1 : 2) и ванадиевую кислоту. Состав смешивается с подогревом до полного растворения ванадиевой кислоты.

С целью повторного использования оставшегося состава после реакции привитой полимеризации следует в полимеризационную емкость вводить $KMnO_4$ в количестве, эквивалентном расходу HVO_3, затем добавить необходимое количество мономера и новой порции кожи.

Для исследования условий синтеза привитых полимеров кожи с использованием ванадиевой кислоты изучали влияние времени на образование привитых полиакрилонитрила (ПАН) и поливинилацетата (ПВА).

Как видно из приведенных данных (рис.1), скорость реакции привитой полимеризации с течением времени уменьшается, что объясняется уменьшением концентрации окислителя.

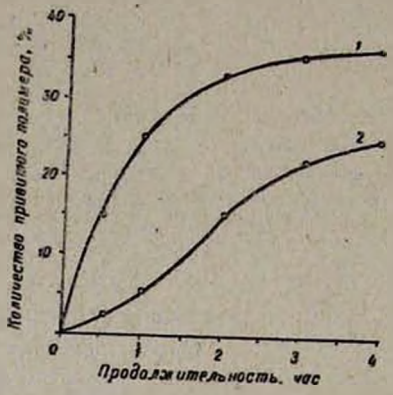


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на количество привитого полимера: 1 — ПАН, 2—ПВА. $[HVO_3]=0{,}005$, $[H_3PO_4]=0{,}4$, [АН]=1,9 *моль/л*; температура 40°.

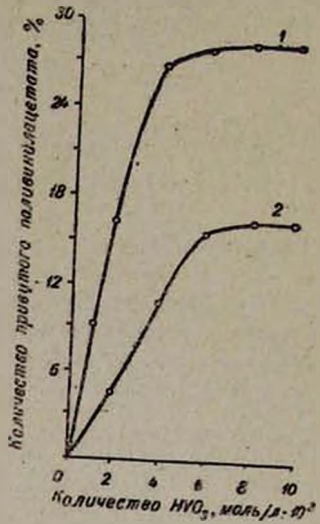


Рис. 2. Влияние количества HVO_3 на образование привитого полимера; 1 — ПАН, 2 — ПВА. $[HVO_3]=0{,}005$, [ВА]=1,16, [АН]=1,9 *моль/л*; модуль = 50; продолжительность 2 часа; температура 40°.

При изучении влияния концентрации ванадиевой кислоты на образование привитого ПАН выяснилось, что при прочих равных условиях при избытке окислителя количество привитого ПАН не увеличивается (рис. 2).

По-видимому, этот факт объясняется тем, что при увеличении концентрации окислителя одновременно увеличивается количество активных центров. Однако при избытке кислоты увеличения привитых ПАН и ПВА не наблюдается, т. к. в единицу времени увеличивается как количество активных центров в макромолекуле, так и скорость обрыва цепи взаимодействием растущей макромолекулы с ионами окислителя.

Как известно, полуфабрикатная кожа набухает с дальнейшим разложением под действием щелочи или кислоты. Поэтому исследовали влияние водного раствора H_2SO_4 на степень набухания кожи в зависимости от продолжительности и температуры (табл.).

В равных условиях первоначальная скорость прививки ПАН при использовании H_2SO_4 значительно больше, чем H_3PO_4.

По-видимому, это связано с разностью потенциала окислительно-восстановительной пары V^{5+}/V^{4+}, который возрастает с увеличением концентрации водородных ионов [2].

Таблица

Кинетика набухания полуфабрикатной кожи в растворе H_2SO_4

Концентрация H_2SO_4 0,4 *моль/л*	Продолжительность, *мин*						Температура, °С
	15	30	45	60	90	120	
Степень набухания, %	227	250	270	290	320	340	20
	230	260	280	285	283	280	30
	230	245	240	235	230	220	40

Данные о влиянии температуры на скорость привитой полимеризации представлены на рис. 3, из которого следует, что достаточное количество привитого ПАН образуется при 40—60°. Дальнейшее увеличение температуры приводит к незначительному увеличению привитого полимера.

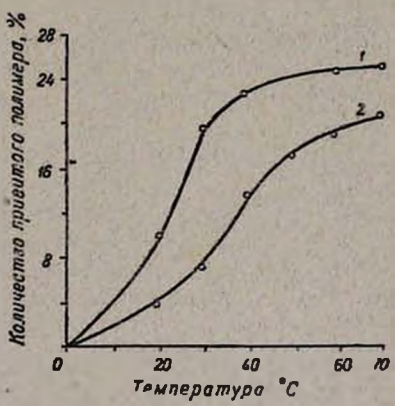


Рис. 3. Влияние температуры на образование привитого полимера: 1 — ПАН, 3 — ПВА. $[HVO_3] = 0{,}005$, $[H_2SO_4] = 0{,}4$, $[AH] = 1{,}9$, $[BA] = 1{,}16$ *моль/л*; модуль = 50; продолжительность 2 часа.

Исследования показали, что во всех случаях привитой полимеризации скорость прививки АН значительно больше, чем ВА, что объясняется высокой скоростью привитой полимеризации АН по сравнению с ВА.

ՀԻՆԳԱՐԺԵՔ ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ ԿԱՇՎԻ ԿԱՐՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Ռ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Մշակված է կաշվի կարված պոլիմերների ստացման եղանակ, օգտագործելով օքսիդա-վերականգնման սիստեմ, որտեղ ամին խմբերը, որոնք գտնվում են կաշվի բաղադրության մեջ, կատարում են վերականգնիչի դեր, իսկ օքսիդիչ՝ հինգարժեք վանադիումի միացությունները։

Հետազոտված է տարբեր պայմանների ազդեցությունը պոլիակրիլոնիտրիլի և պոլիվինիլացետատի ստացման արագության և նրանց բաղադրության վրա։

GRAFT POLYMERIZATION OF LEATHER USING COMPOUNDS OF PENTAVALENT VANADIUM

R. G. GRIGORIAN

A method of preparation or graft polymers of leather has been developed using a redox system where the amine groups present in the leather composition act as reducing agents, while as oxidants serve various compounds of pentavalent vanadium. The influence of various factors on the polymerization rate and on the structure of the leather graft polymer containing polyacrylonitrile and polyvinylacetate has been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. Г. Григорян, А. А. Степанян,* Арм. хим. ж., 28, 576 (1975).
2. *В. С. Сырокомский, Ю. В. Клименко,* Ванадиометрия, Металлургиздат, 1960, стр. 6.