

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
выходит 12 раз в год на русском языке

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Պ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կոբյան, Հ. Ա. Մամուկչյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ.
խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),
А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Ֆիզիկական բիմիա

Ղազարյան Ա. Գ., Բաղդասարյան Ռ. Ա., Հակոբյան Գ. Գ. Փոշիկյան Ա. Խ. — Տրի- մեթիլցեալամոնիումի բրոմիդ + H ₂ O ամֆիֆիլ սխառնմի մի ջանի հատ- կությունները ուսումնասիրությունը	627
Գասպարյան Լ. Ա., Մանուկյան Թ. Կ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Քլորոպրենի ֆոտոքիմիական փոխարկումը զազային ֆազում	631

Օրգանական բիմիա

Զալինյան Ս. Ա., Խաչատրյան Ռ. Հ., ԻճԵիկյան Մ. Հ. — Խլ-Չհագեցած հալոգենիդ- ները փոխադրեցությունը հեքսամեթիլտրիամիդոֆոսֆիտի հետ	636
Ատոմյան Ա. Վ., Զուխաջյան Է. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — Ալիլային կամ պրոպար- գիլային տիպի խմբերի հետ մեկտեղ 3-արիլպրոպարգիլ խումբ պարու- նակող ամոնիումային աղբյուր հիմքի ազդեցությունից զոյացած ամո- նիումային իլիզինների կայունացման ուղիները	639
Ասատրյան Է. Մ., Գրիգորյան Գ. Ս., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — 3,4-Դիբրո-1-բուաենի և 1,4-դիբրո-3-բուաենի խառնուրդի բնորոշական դինիդրոբրացումը 2-բրո-1,3-բուադիենի միջֆազային կատալիզի պայմաններում	644
Պողոսյան Ա. Ս., Աբրահամյան Տ. Դ., Լուլուկյան Ռ. Կ., Թորգոմյան Ա. Մ., Գողո- վիկով Ն. Ն., ԻճԵիկյան Մ. Հ. — Խլ-Չհագեցած թիոլոֆոսֆատների սինթեզը Բալայան Ռ. Ս., Հակոբյան Մ. Գ., Կալտրիկյան Ա. Ա., Մարգարյան Է. Ա. — Արիլ- ալիլամիդների ածանցյալները, XIX. Մի ջանի 3-(2-օքսի-3-մեթօքսիֆե- նիլ)-3-ֆենիլ-N-(արիլալիլ)պրոպիլամիդների սինթեզը և նրանց կեն- սարանական ակտիվությունը	653
Խրիմյան Ա. Պ., Մակարյան Գ. Մ., Բաղանյան Շ. Հ. — Չհագեցած միացություն- ների սեպտաներ, CX. Մի ջանի ենինային շ-հետոնների և դինների հապի կապի ուղիղսինթեզի ֆիզրատացիան	657
Բարխուդարյան Մ. Ռ., Բալասանյան Ն. Գ., Թադևոսյան Կ. Ա., Գրիգորյան Ռ. Թ., Վարդանյան Ռ. Մ., Մարգարյան Է. Ա. — 1-(4-Օքսիմինոբրոման)-3-դիալ- կիլամինոպրոպանների սինթեզը, նրանց մասս-սպեկտրները և ազդեցու- թյունը կատեխոլամինների նյարդային յուրացման վրա	664
Ազաջանյան Յ. Ն., Հարությունյան Գ. Լ., Մինասյան Հ. Գ., Մովսիսյան Ռ. Հ. — Պոլիէդրիկ միացությունների սինթեզ և փոխարկումներ, VII. Ազադա- մանտանների օդակի բացումը թթուների խառն անհիդրիզներով	669
Գրիգորյան Ս. Գ., Կոբրյանսկի Վ. Մ., Արզումանյան Ա. Մ., Մատնիշյան Հ. Ա. — Վինիլացետիլենի կատիոնային պոլիմերացումը	672

Կարճ հաղորդումներ

Դյուլբուդադյուն Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ. — 4-Օքսիլինոլինի մի ջանի 3-ալիլ- լային ածանցյալների փոխադրեցությունը բրոմի հետ	676
Աղաջանյան Յ. Ն., Մովսիսյան Ռ. Հ. — Հեքսահիդրոպրիմիդինի ածանցյալների ստացման եղանակ	678

ԳԾՑԻՀԻ-ՈՒՄ զեպոնացված հազվածքների ռեֆերատներ

Հարությունյան Վ. Հ. — Բենզոյի հիդրման պրոցեսի կինետիկայի ուսումնասի- րությունը Rh (0,48%)—0,2% Pt/Al ₂ O ₃ կատալիզատորի վրա	681
--	-----

Физическая химия

<i>Казарян С. Г., Багдасарян Р. А., Акопян Г. Г., Почикин А. Х.</i> — Исследование некоторых свойств амфифильной системы бромистый триметилцетиламмоний + H_2O	627
<i>Гаспарян Л. А., Манукян Т. К., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Фотохимическое превращение хлоропрена в газовой фазе	631

Органическая химия

<i>Залинян С. А., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие β, γ -непредельных галогенидов с гексаметилазотриамидофосфитом	636
<i>Атомян А. В., Чухаджян Э. О., Бабаян А. Т.</i> — Пути стабилизации аммониевых илидов, образующихся из аммониевых солей, содержащих наряду с аллильного или пропаргильного типа группой 3-арилпропаргильную группу, под действием щелочи	639
<i>Асатрян Э. М., Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Избирательное дегидрохлорирование смеси 3,4-дихлор-1-бутена и 1,4-дихлор-2-бутена в 2-хлор-1,3-бутадиен в условиях межфазного катализа	644
<i>Погосян А. С., Абрамян Т. Д., Лулукян Р. К., Торгомян А. М., Годовиков Н. Н., Инджикян М. Г.</i> — Синтез β, γ -непредельных тиолофосфатов	647
<i>Балаян Р. С., Акопян М. Г., Калтрикян А. А., Маркарян Э. А.</i> — Производные арилалкиламиннов. XIX. Некоторые 3-(2-гидрокси-3-метоксифенил)-3-фенил-N-(арилалкил)пропиламинны и их биологическая активность	653
<i>Хримян А. П., Макарян Г. М., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. СХ. Региоселективная гидратация тройной связи некоторых ениновых γ -кетонров и диенинов	657
<i>Бархударян М. Р., Баласанян Н. Г., Татевосян К. А., Григорян Р. Т., Вартанян Р. М., Маркарян Э. А.</i> — Синтез 1-(4-оксининохроман)-3-диалкиламинопропанов, действующих на нейрональный захват катехоламинов, и их масс-спектры	664
<i>Агаджанян Ц. Е., Арутюнян Г. Л., Минасян Г. Г., Мовсесян Р. А.</i> — Синтез и превращения полиэдрических соединений. VII. Раскрытие кольца азаадамантанов смешанными ангидридами кислот	669
<i>Григорян С. Г., Кобрянский В. М., Арзуманян А. М., Матнишян А. А.</i> — Катионная полимеризация винилацетилена	672

Краткие сообщения

<i>Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л.</i> — Взаимодействие брома с некоторыми 3-аллильными производными 4-оксихинолина	676
<i>Агаджанян Ц. Е., Мовсесян Р. А.</i> — Способ получения производных гексагидропиримидина	678

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Арутюнян В. А.</i> — Кинетика гидрирования бензола на $Rh(0,48\%) - 0,2\% Pt/Al_2O_3$ катализаторе	681
---	-----

CONTENTS

Physical Chemistry

<i>Gazarlan S. G., Bagdassarian R. A., Akopjan G. G., Pochkian A. Kh.</i> — An Investigation of Some Properties of Trimethylcetylammmonium Bromide Amphiphil Systems	627
<i>Gasparian L. A., Manukian T. K., Mulkhassian A. Ts., Martirosian G. T.</i> — Photochemical Conversion of Chloroprene in the Gas Phase	631

Organic Chemistry

<i>Zalnlan S. A., Khachatrian R. A., Injiklan M. G.</i> — The Interaction of β,γ -Unsaturated Halides with Hexamethyltriamidophosphite	636
<i>Atomian A. V., Chokhajlan E. O., Babayan A. T.</i> — Ways of Stabilization of Ammonium Ilydes Formed under the Action of Alkalides on Ammonium Salts Containing 3-Arylpropargyl Groups Together with Those of Allyl and Propargyl	639
<i>Assatirian E. M., Grigorjan G. S., Mulkhassian A. Ts., Martirosian G. T.</i> — A Selective Dehydrochlorination of 3,4-Dichloro-1-butene and 1,4-Dichloro-2-butene Mixtures to 2-Chloro-1,3-butadiene under Interphase Catalytic Conditions	644
<i>Pogossian A. S., Abramian T. D., Lulukian R. K., Torgomian A. M., Godovolkov N. N., Indjiklan M. G.</i> — Synthesis of β,γ -Unsaturated Thiolophosphates	647
<i>Balayan R. S., Akopjan M. G., Kaltriklan A. A., Markarian E. A.</i> — Derivatives of Arylalkylamines. XX. Synthesis of Some 3-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-phenyl-N-(arylalkyl)propylamines and their Biological Activity	653
<i>Khrimian A. P., Makarian G. M., Badanian Sh. O.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CX. The Regioselective Hydration of the Triple Bond of Some Enynic γ -Ketones and Dienes	657
<i>Barkhudarian M. R., Balassian N. G., Tatevosian K. A., Grigorjan R. T., Vartanian R. M., Markarian E. A.</i> — Synthesis of 1-(4-Oximinochroman)-3-dialkylaminopropanes, their Mass Spectra and Action on the Neuronal Uptake of Catecholamines	664
<i>Agajanian Ts. Ye., Arutyunian G. L., Minassian G. G., Movsessian R. A.</i> — Synthesis and Transformations of Polyhedral Compounds. VII. Ring Opening of Azaadamantanes by Means of Mixed Anhydrides	669
<i>Grigorjan S. G., Kobrinský V. M., Arzumanian A. M., Matnishtian A. A.</i> — Cationic Polymerization of Vinylacetylene	672

Short Communications

<i>Gyulbudaglan L. V., Alexanian I. L.</i> — The Interaction Between Some 3-Allyl Derivatives of 4-Hydroxyquinoline and Bromine	676
<i>Agajanian Ts. Ye., Movsessian R. A.</i> — A Method for the Preparation of Hexahydropyrimidine Derivatives	678

Annotations of Papers Deposited at the AUISTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)

<i>Arutyunian V. A.</i> — Kinetics of Hydrogenation of Benzol on Rh (0,48%)—0,2% Pt (Al ₂ O ₃) Catalyst	681
--	-----

Академику АН Армянской ССР
М. Г. МАНВЕЛЯНУ—70 ЛЕТ



Многоуважаемый МАНВЕЛ ГАРЕГИНОВИЧ!

Президиум и Отделение химических наук Академии наук Армянской ССР, редакция «Армянского химического журнала» и вся химическая общественность республики сердечно поздравляют Вас с 70-летием со дня рождения и 45-летием научной деятельности.

С Вашим именем связано создание теории и технологии гидротермальной переработки щелочных алюмосиликатных пород. Это позволило разработать оригинальный безотходный способ переработки нефелиновых, синнеритовых и псевдолейцитовых пород на глинозем, удобрения и силикатные продукты высокой чистоты, на базе которых впервые были получены промышленные образцы армянского хрусталя, шихты для специальных стекол, а на базе диоксида кремния—оптические и кварцевые стекла.

Ряд работ, начатых под Вашим руководством, успешно внедрены и внедряются в народное хозяйство.

Неоценимы Ваши заслуги и в создании научно-исследовательской и опытно-промышленной базы и кадров в области неорганической химии и технологии.

От всей души желаем Вам крепкого здоровья и творческих дерзаний.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ АМФИФИЛЬНОЙ СИСТЕМЫ БРОМИСТЫЙ ТРИМЕТИЛЦЕТИЛАММОНИЙ + H_2O

С. Г. КАЗАРЯН, Р. А. БАГДАСАРЯН, Г. Г. АКОПЯН
и А. Х. ПОЧИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 14 IX 1982

Изопиестическим и кинетическим методами исследованы стабильность амфифильной системы бромистый триметилцетиламмоний + вода, процессы установления равновесного состояния и влияние электролитов.

Показано, что существует определенное время выдержки раствора, в течение которого система приходит к равновесию. Процесс достижения устойчивого состояния ускоряется при термостатировании.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Одним из поверхностно-активных веществ, широко используемых в мицеллярном катализе [1], является бромистый триметилцетиламмоний (БТЦА). Обладая хорошей растворимостью в воде, устойчивостью к воздействию щелочей при 324К, БТЦА может быть применен и в реакциях, протекающих под действием щелочей [1]. Известно, однако, что результаты, полученные в подобных средах, плохо воспроизводятся, что, скорее всего, обусловлено сложностью строения системы и невозможностью обеспечения идентичных условий [2]. Кроме того, мицеллярная система очень медленно приходит к стационарному состоянию [2, 3].

Нами были исследованы влияние «созревания» растворов амфифильной системы БТЦА + H_2O на их эффективные молекулярные веса и скорость процессов установления равновесного состояния изопиестическим и кинетическим методами.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

БТЦА был получен взаимодействием бромистого цетила с триметиламином в абс. эфире. Полученный продукт сначала перекристаллизовывался из этанола, затем из воды. БТЦА при комнатной температуре практически не растворяется в воде, а при 318К растворяется неограниченно. Такая резкая температурная зависимость растворимости БТЦА в воде позволяет повторять циклы растворения и кристаллизации до получения прозрачных водных растворов и выделить БТЦА в чистом виде.

КОН марки «х. ч.» использовался в виде 24% водного раствора, приготовленного на бидистилляте, фильтровался через шоттовский фильтр № 4. Концентрация раствора определялась титрованием кислотой по фенолфталеину. Более разбавленные растворы готовились разбавлением бидистиллятом. Эффективные молекулярные веса (МВ) определялись на приборе измерения молекулярного веса фирмы «Hitachi» модель 115. В качестве стандарта использовался бидистиллят воды.

Кинетические исследования проводились на спектрофотометре «Gillford-250» на длине волны 230 нм в одной и той же кварцевой кювете, термостатируемой при 308 К.

Бромистый 1,5-бис(триметиламмоний)-2-пентин-2 был получен по методике [4].

Эффективные константы ($K_{\text{эф}}$) щелочного расщепления дичет-вертичной аммониевой соли определялись как тангенс угла наклона прямой в координатах $[-\lg(D_{\infty} - D_t), t]$, где D_{∞} и D_t — оптические плотности раствора в конце реакции и в момент t соответственно (рис. 1).

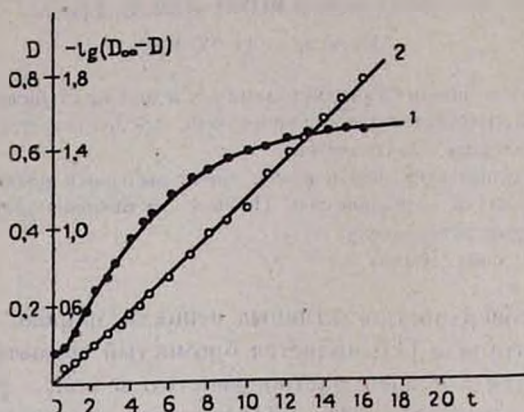


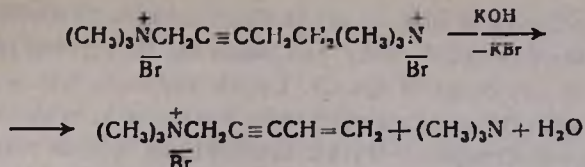
Рис. 1. Кинетическая кривая и ее логарифмическая анаморфоза реакции расщепления бромистого 1,5-бис(триметиламмоний)-2-пентина в 0,1% KOH, 0,35% БТЦА при 308 К. 1 — D , t ; 2 — $-\lg(D_{\infty} - D_t)$, t .

Образцы выдерживались в термостатируемом шкафу при 308 К и в комнатных условиях.

Изоопнестическим методом измерялись эффективные молекулярные веса БТЦА в водных растворах в диапазоне концентраций от 3 до 18 г/кг. Полученные данные позволяют считать, что этот метод оказался очень удачным для наблюдения за процессом «созревания» растворов. Воспроизводимые результаты получались только после 7-дневного термостатирования при 308 К. Для устойчивых, «созревших» растворов зависимость эффективного МВ БТЦА от его концентрации в воде приведена на рис. 2. Как видим, МВ линейно растут с концентрацией БТЦА от 3 до 9,5 г/кг, с 9,5 до 11,5 г/кг практически остаются постоянными, а далее, до 16 г/кг продолжают линейно расти. Дальнейшее расширение области концентрации ограничено возможностями прибора. Такая зависимость МВ от концентрации БТЦА дает возможность предположить, что существуют концентрации, при которых происходит укрупнение мицеллярных ассоциатов.

За процессами, протекающими в амфифильной системе до установления равновесия, можно следить и кинетическим методом.

В качестве модельной выбрана реакция щелочного расщепления бромистого 1,5-бис(триметиламмоний)-2-пентина [5].



Выбор этой реакции обусловлен тем, что она протекает с измеримой скоростью в разбавленных растворах щелочей.

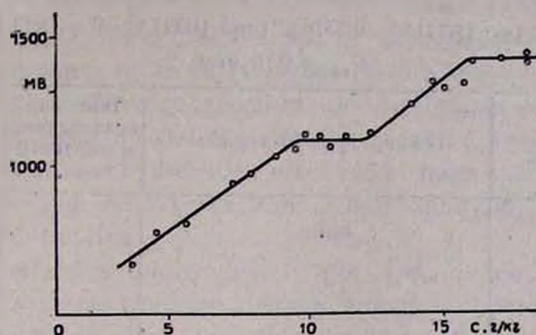


Рис. 2. Зависимость эффективного молекулярного веса БТЦА от его концентрации в воде при $T=308\text{ K}$. Приведенные значения МВ соответствуют созревшим растворам БТЦА (постоянные значения $K_{\text{эфф}}$).

Оказалось, что для свежих образцов концентрация БТЦА практически не влияет на скорость расщепления. Однако с течением времени благодаря изменениям, происходящим в растворе, скорость модельной реакции постепенно уменьшается и процесс практически полностью ингибируется.

В табл. 1 приведены средние времена выдержки растворов, необходимые для достижения постоянного $K_{\text{эфф}}$ модельной реакции. Изменения, происходящие с раствором при хранении, могли быть связаны с поглощением углекислого газа из атмосферы и образованием карбоната. Поэтому скорость расщепления дичетвертичной аммониевой соли измерялась и в растворах карбоната калия [5].

Таблица 1

Среднее время созревания растворов БТЦА в воде
и при наличии КОН

Способ хранения образца	Время созревания
При комнатной температуре	2—3 месяца
Термостатирование при 308 K	7—10 дней
В присутствии магнитного поля	10 ч

Показано, что наблюдаемое ингибирование не связано с поглощением атмосферного CO_2 .

Скорость достижения устойчивого состояния зависит от условий хранения образца. Например, при термостатировании «созревание» происходит намного быстрее.

Наши исследования показали, что при хранении одного и того же образца в магнитном поле 500Э наблюдается более быстрое достижение устойчивого состояния (табл. 2). Таким образом, для получения воспроизводимых результатов и повышения точности эксперимента при работе с водными растворами БТЦА необходимо использовать образцы, достигшие устойчивого состояния (т. е. «созревшие»).

Таблица 2

Зависимость $K_{эфф}$ от времени и условий выдержки растворов.
 $[KOH]=0,1\%$; $[БТЦА]=0,3516\%$ (при $[БТЦА]=0$ и $[KOH]=0,1\%$
 $K_{эфф}=0,15 \text{ мин}^{-1}$)

Время выдержки	Температура выдержки	Внешнее воздействие магнитного поля, ч	$K_{эфф}, \text{мин}^{-1}$ а)
5 суток	комн.		0,11
7 суток	"		0,106
26 суток	"		0,10
30 суток	"		0,094
2 месяца	"		0,08
3 ч	термостатирование при 308K	6)	0,075
3 ч	"	10	0,075
7,5 месяца	комн.	43	0,08
3 ч	термостатирование при 308K	19	0,093
10 суток	"		0,08
13 суток	"		0,08
30 суток	"		0,074
1,5 месяца	"		0,08

а) Все значения $K_{эфф}$ определяли при $T=308K$.

б) В магнитном поле образцы выдерживались при комнатной температуре. $T=293K$, после выдержки в термостате -- 3 ч.

ՏՐԻՄԵԹԻԼԵՆՏԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ԲՐՈՄԻԴ + H₂O ԱՄՖԻՖԻԼ ՍԻՍՏԵՄԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Ա. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ա. Խ. ՓՈԶԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիմեթիլցետիլամոնիումի բրոմիդի (ՏՅԱՐ) ազդեցությունը մոդելային ռեակցիայի՝ րիս-բրոմ(տրիմեթիլամոնիում)պենտին-2-ի հիմնային ճեղքման արդյունավոր արագության վրա:

Զույգ է տրված, որ թարմ պատրաստված ՏՅԱՐ+KOH շրային լուծույթները գործնականորեն չեն ազդում մոդելային ռեակցիայի $K_{էֆ}$ վրա: Նրանց դանդաղեցնող հատկությունը կախված է ժամանակից: Արդյունավոր մոլեկուլային մասսաների (ՄՄ) և $K_{էֆ}$ չափումները ցույց են տալիս, որ ժամանակից կախված ամֆիֆիլ սիստեմը ենթարկվում է փոփոխությունների: $K_{էֆ}$ վերարտադրելի արդյունքներ ստացվում են որոշակի ժամանակից հետո, երբ լուծույթները (ՏՅԱՐ+H₂O) «հասունանում» են: Իզոպրիստիկ և կինետիկ մեթոդներով ցույց է տրված, որ թերմոստատացումն արագացնում

է ամֆիֆիլ սիստեմի «Հասունացումը» և ստացվում են վերարտադրելի արդյունավոր մոլեկուլային մասսաներ և ռեակցիայի արդյունավոր արագություններ:

AN INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES OF TRIMETHYLCEYLAMMONIUM BROMIDE AMPHIPHIL SYSTEM

S. G. GAZARIAN, R. A. BAGDASSARIAN, G. G. AKOPIAN
and A. Kh. POCHIKIAN

Kinetic methods have been used to investigate the effect of trimethylacetylammmonium bromide (CTABr) on the effective rates ($K_{eff.}$) of the model alkaline-cleavage reaction of *bis*-bromo(triethylammmonium) pentyne-2. It has been proved that freshly prepared aqueous solutions of CTABr and potassium hydroxide practically have no effect upon the effective rates of the model reaction. Their delaying action has been shown to depend on time.

$K_{eff.}$ and effective molecular weight ($M_{eff.}$) measurements show that amphiphil systems undergo certain changes depending upon time. Reproducible results of $M_{eff.}$ are possible only after a certain period of "maturing" of the solution ($CTABr + H_2O$).

Isopiestic and kinetic methods have shown that this "maturing" is promoted by thermostating and that reproducible effective molecular weights and effective rates thus obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Фендлер, Дж. Фендлер, Методы и достижения в физикоорганической химии, ИЛ, М., 1973, стр. 222.
2. S. K. Chan, U. Hurmann, W. Ostner, M. Kahlweit, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 396 (1977).
3. E. A. G. Antonsson, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 82, 981 (1978).
4. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОХ, 27, 604 (1957).
5. А. Х. Почикян, Канд. дисс., М., 1970.

Армянский химический журнал, т. 36, № 10 стр. 631—635 (1983 г.)

УДК 535.338.43 : 661,723.852.113 : 2063

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ХЛОРОПРЕНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУКЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 10 XI 1982

Исследован ряд закономерностей процесса фотолиза хлоропрена в газовой фазе. Показано, что при облучении ультрафиолетовым светом хлоропрен превращается в винилацетилен, ацетилен и углекислый газ.

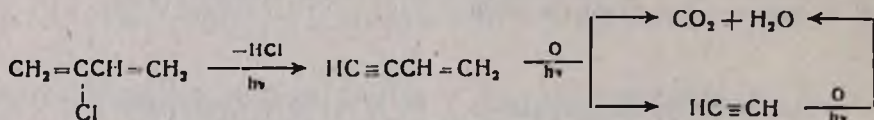
Рис. 2, табл. 4, библиограф. ссылок 5.

В связи с загрязнением атмосферы промышленными выбросами практическое значение приобретают исследования фотохимических процессов, протекающих под влиянием солнечной радиации.

Известно, что хлорорганические соединения, в частности алкилгалогениды, могут фотохимически расщепляться с образованием атома галогена [1—3]. В то же время фотохимическое превращение хлоропрена практически не изучено. Так, имеется указание [4], что облучение солнечным светом смеси хлоропрена с NO в лавсановой камере приводит к уменьшению его концентрации на 59% за 1,5 ч. Однако непонятен смысл введения NO в смесь хлоропрена с воздухом, т. к. NO контактирует с кислородом воздуха и немедленно превращается в NO₂ независимо от облучения. О продуктах же фотохимической реакции хлоропрена авторы [4] ничего не сообщают.

Исходя из вышесказанного представлялось интересным исследование фотохимического поведения многотоннажного продукта—хлоропрена—в условиях облучения в области длин волн выше 200 нм для разложения и обезвреживания его выбросов в атмосферу. С этой целью проведено исследование фотохимического превращения хлоропрена в пробирке из оптического кварца при облучении ртутно-кварцевой лампой ДРТ-220. Одновременно были поставлены контрольные опыты с применением фильтра УФС-5 и с облучением солнечным светом. Облучению подвергались смеси хлоропрена с воздухом или азотом различных концентраций.

Опыты показали, что независимо от присутствия кислорода вначале происходит отщепление хлористого водорода от молекулы хлоропрена с образованием винилацетилен, затем последний превращается в ацетилен. По-видимому, в данном случае имеем дело с фотолизом, а не с окислительным разложением с участием кислорода. В присутствии же последнего, в условиях эксперимента, процесс протекает до частичного образования CO₂:



Изменение температуры реакции от комнатной до 80° практически не влияет на процесс фотолиза хлоропрена в соответствии с основными представлениями фотохимии [1].

Изменение времени реакции приводит к изменению соотношения исходного, промежуточного и конечного продуктов. Как видно из рис. 1 и табл. 1, при изменении времени облучения в 8 раз концентрации винилацетилен и ацетилен проходят через максимум (кр. 2 и 3), в то время как концентрации HCl, CO₂ и H₂O стремятся к постоянной конечной величине (кр. 4—6).

При изменении расстояния до источника облучения в 4 раза скорость фотолиза хлоропрена изменяется по s-образной кривой (табл. 2, рис. 2, кр. 1):

Как видно из табл. 3 и кр. 2 рис. 2, при повышении исходной концентрации хлоропрена от 0,25 до 6,56% относительная скорость фотолиза хлоропрена понижается вдвое (при постоянном времени облучения).

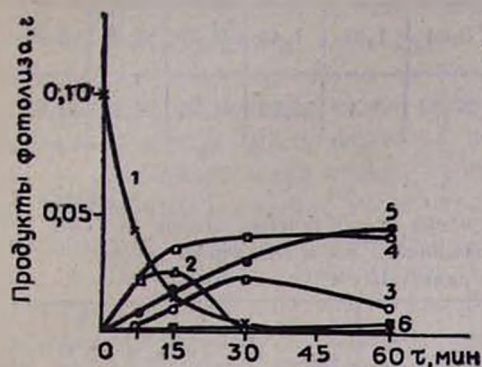


Рис. 1. Зависимость фотолиза хлоропрена в воздухе от времени облучения. Лампа ДРТ-220, расстояние 10 см. 1 — хлоропрен, 2 — винилацетилен, 3 — ацетилен, 4 — хлористый водород, 5 — диоксид углерода, 6 — вода.

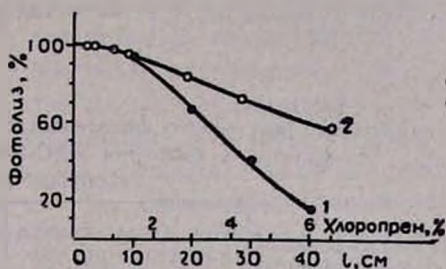


Рис. 2. Зависимость степени фотолиза хлоропрена (%) от расстояния до источника облучения (1) и исходной концентрации хлоропрена (2). Лампа ДРТ-220, время облучения 30 мин.

Применение фильтра УФС-5 (толщиной 5 мм), отсекающего 80% УФ света с $\lambda=248$ нм и 45% УФ света с $\lambda=265$ нм и пропускающего в основном в области 280—390 нм [5], резко замедляет процесс фотолиза, одновременно понижая в 4—6 раз отношение образующегося ацетилена к винилацетилену (табл. 4).

Таблица 1

Зависимость фотолиза хлоропрена в воздухе от времени облучения.
Расстояние до лампы 10 см

Соединение	Время облучения, мин				
	0	7,5	15	30	60
количество продуктов, г					
Исходный хлоропрен	0,0996	—	—	—	—
Винилацетилен	—	0,0225	0,0258	0,00147	0,000737
Ацетилен	—	0,00191	0,00915	0,0236	0,0103
Диоксид углерода	—	0,0083	0,0143	0,0294	0,0433
Хлористый водород	—	0,0235	0,0355	0,0400	0,0403
Вода	—	0,000691	0,00119	0,00245	0,00361
Остаточный хлоропрен	—	0,0427	0,0136	0,00271	0,00135

Таблица 2

Зависимость фотолиза хлоропрена в воздухе от расстояния до источника облучения. Время облучения 30 мин

Расстояние до источника облучения, см	10	20	30	40
Степень фотолиза хлоропрена, %	94,5	67,0	41,5	15,0

Таблица 3

Зависимость фотолиза хлоропрена от исходной концентрации хлоропрена в газовой фазе. Время облучения 30 мин

Исходная концентрация хлоропрена, об. %	0,25	0,40	0,84	1,31	1,43	2,72	4,20	6,50
Степень фотолиза, об. %	100	100	97,38	95,42	95,02	84,56	72,98	57,62

Таблица 4

Сравнение результатов фотолиза хлоропрена при облучении лампой ДРТ-220 без фильтра, с фильтром УФС-5 толщиной 5 мм и солнечным светом. Расстояние до лампы 10 см

Исходное количество хлоропрена, г	Степень фотолиза хлоропрена, %	К-во образующихся продуктов по хлоропрену, вес. %		Отношение $C_4H_4 : C_2H_2$	Время облучения, мин	Примечание
		винил-ацетилен	ацетилен			
0,095	23,18	4,84	0,042	116	7,5	Без фильтра
0,095	53,85	10,85	0,12	90	30	Без фильтра
0,095	0,15	0,11	0,00017	647	7,5	С фильтром
0,095	0,74	0,55	0,0010	550	30	С фильтром
0,095	1,96	1,48	0,0031	447	90	С фильтром
0,20	0,000	—	—	—	90	Облучение солнечным светом
0,20	следы	следы	—	—	120	То же
0,095	0,0018	0,00039	следы	—	120	То же в присутствии диоксида азота

Облучение солнечным светом в течение 90 мин показало отсутствие фотолиза хлоропрена, что согласуется с выводами авторов [4]. Однако после 120 мин облучения обнаруживаются следы винилацетилена, образующегося, по-видимому, за счет слабого излучения в области выше 265 и ниже 300 нм. Так как NO в атмосфере воздуха немедленно превращается в NO₂ (а при наличии влаги может превратиться в кислоту), то контрольному облучению солнечным светом подвергали хлоропрен не в смеси с NO, а с NO₂. Облучение солнечным светом в течение 120 мин показало, что процесс фотолиза хлоропрена ускоряется около двух раз, оставаясь все же медленным. При этом обнаружены винилацетилен, следы ацетилена и три следовых пика неидентифицированных веществ, кипящих ниже 50°.

Таким образом, выбрасываемый в атмосферу хлоропрен может частично или полностью подвергнуться фотолизу с образованием винилацетилена и ацетилена или разложиться до неорганических соединений.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в статических условиях. Источник облучения —ртутно-кварцевая лампа ДРТ-220 (ПРК-4) мощностью 220 Вт.

В опытах с изменением времени облучения или концентрации исходного хлоропрена расстояние до лампы равнялось 10 см.

Облучение солнечным светом проводилось летом, в полдень, на высоте 20 м под прямыми лучами солнца.

Приготовленная газовая смесь хлоропрен-воздух (хлоропрен-азот) вводилась в предварительно вакуумированную пробирку из оптического кварца с диаметром 25 мм и объемом 52 мл, снабженную вакуумным краном. Газовая смесь вводилась под избыточным давлением 590 мм рт. ст. для обеспечения отбора проб с помощью медицинского шприца со стеклянным поршнем. Анализ продуктов реакции проводился на хроматографах ЛХМ-72 с пламенно-ионизационным детектором (органика) и ЛХМ-8МД с катарометром (диоксид углерода). Величина анализируемой пробы соответственно 0,5 и 1 мл. Органические продукты определялись при 80° на колонке длиной 2 м, заполненной цветохромом-1К зернением 0,2--0,315 мм, пропитанным 4% ПЭГ-20М и 4% апиезо-на-Л (газ-носитель—азот). Двуокись углерода определялась при 60° на колонке длиной 2 м, заполненной полисорбам-1 зернением 0,2--0,315 мм (газ-носитель—гелий). В обоих случаях скорость газа-носителя 2 л/ч.

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՖՈՏՈՔԵՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ԳԱԶԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ

Լ. Ա. ԴԱՍԳԱՐՅԱՆ, Թ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Հետազոտվել են գազային ֆազում քլորոպրենի ֆոտոլիզի մի շարք օրինաչափությունները, Յույց է տրված, որ քլորոպրենն ուլտրամանուշակագույն լույսով ճառագայթելիս վեր է ածվում վինիլացետիլենի, ացետիլենի և ածխաթթու գազի:

PHOTOCHEMICAL CONVERSION OF CHLOROPRENE IN THE GAS PHASE

L. A. GASPARIAN, T. K. MANUKIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

A number of regularities in the photolysis of chloroprene in the gas phase have been studied. It has been shown that UV irradiation of chloroprene leads to its conversion into vinylacetylene, acetylene and carbon dioxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Введение в фотохимию органических соединений, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 167, 194.
2. С. Батчер, Р. Чарлсон, Введение в химию атмосферы, Изд. «Мир», М., 1977, стр. 173.
3. Пат. США № 4045316, 1975; РЖХ 10Н23П, 1978.
4. Ж. П. Меликян, М. И. Никогосян, А. О. Авоян, А. Г. Хшрян, Ж. А. Салонджян, Итоги научн. конф. Арм. НИИ гигиены и проф. заболеваний, вып. 2, Ереван, 1977, стр. 69.
5. ГОСТ СССР 9411—66.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+661.185.233+547.313.27

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ
С ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИДОФОСФИТОМ

С. А. ЗАЛИНЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

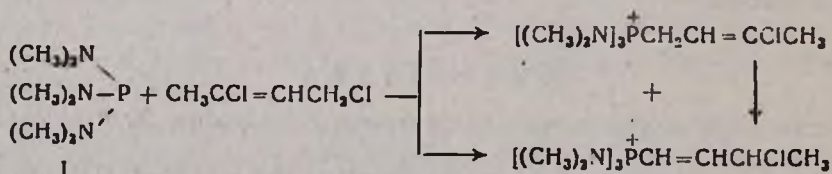
Поступило 22 XI 1982

Взаимодействием гексаметильтриамидофосфита с β,γ -непредельными галогенидами синтезирован ряд непредельных фосфониевых солей. Осуществлен щелочной гидролиз соли с аллильной группой, приведший к образованию гидрата окиси бис(диметиламино)аллилфосфиния и диметиламина.

Библ. ссылки 5.

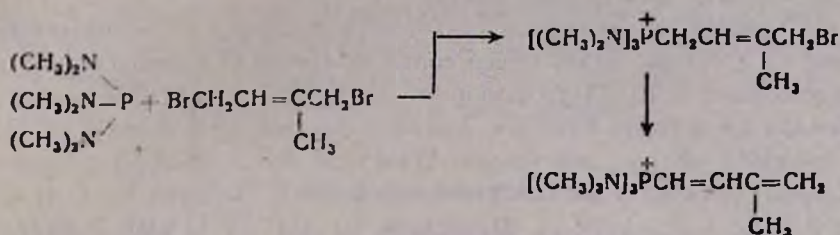
Ранее нами было изучено взаимодействие β,γ -непредельных галогенидов с трифенил- и трибутилфосфинами [1—3]. В продолжение этих исследований в настоящей работе установлено, что гексаметильтриамидофосфит гладко реагирует с бромистым аллилом и 1-хлор-3-метил-2-бутеном с образованием солей с β,γ -непредельной группой. Известно, что бромистый трифенилаллилфосфоний при нагревании в диметилформамиде при 180° переходит почти полностью в изомер с α,β -двойной связью [4]. Оказалось, что в аналогичных условиях гексаметильтриамидоаллилфосфониевая соль без изменений возвращается обратно, что объясняется, по всей вероятности, положительным мезомерным эффектом диметиламиногрупп, уменьшающим положительный заряд на фосфоре, и тем самым, затрудняющим первую стадию прототропной изомеризации—стадию нлидообразования.

Ранее нами было установлено, что трибутилфосфин, в отличие от трифенилфосфина, с 1,3-дихлор-2-бутеном образует смесь четвертичных фосфониевых солей с α,β - и β,γ -непредельными группами. Сходная картина наблюдалась и при взаимодействии 1,3-дихлор-2-бутена с гексаметильтриамидофосфитом. Полученную смесь солей нагреванием с гексаметильтриамидофосфитом (I) удалось перевести в чистое соединение с α,β -непредельной группой.



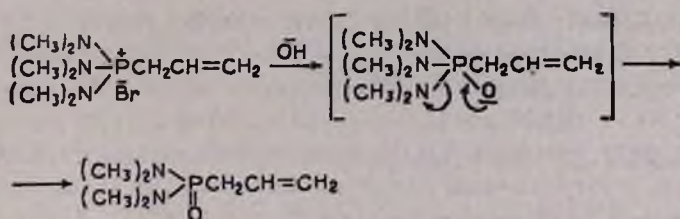
Частичная прототропная изомеризация наблюдалась и при переходе к бромистому пропаргилу, взаимодействие которого с гексаметильтриамидофосфитом привело к смеси солей с α,β - и β,γ -ацетиленовыми группировками.

Интересные результаты были получены в случае 1,4-дибром-2-метил-2-бутена. Образовавшаяся при его реагировании с гексаметилтриамидофосфитом монофосфониевая соль в условиях реакции частично подверглась дегидробромированию, переходя в соответствующую соль с сопряженной диеновой группировкой.



Как известно, трифенил- и трибутилфосфины с названным дибромидом в аналогичных условиях образуют продукт замещения без дегидробромирования [5]. Такое различие в поведении указанных фосфинов связано, по-видимому, с большей основностью гексаметилтриамидофосфита.

Гексаметилтриамидоаллилфосфониевая соль была подвергнута щелочному гидролизу. В результате были выделены диметиламин и гидрат бис (диметиламино) аллилфосфиноксида, идентифицированный с помощью ИКС и масс-спектрометрически.



Экспериментальная часть

Все опыты проводились в атмосфере азота с использованием абсолютизированных растворителей. ИК спектры записывались на опектрофотометре ИК-14 в интервале 700—3200 см^{-1} в виде метиленхлористых растворов или тонких пленок.

Взаимодействие аллилбромида с гексаметилтриамидофосфитом (I). К раствору 1,6 г (0,05 моля) аллилбромида в 50 мл эфира прикапали 8,3 г (0,05 моля) I. На следующий день образующийся осадок отделили, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 10,3 г (70,7%) соли. Найдено %: Br 28,01. $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_3\text{PBr}$. Вычислено %: Br 28,17. ИК спектр, ν , см^{-1} : 960, 1640 (β , γ -дв. связь),

Взаимодействие γ , γ -диметиаллилхлорида с I. Смесь 1 г (0,01 моля) 1-хлор-3-метил-2-бутена в 30 мл бензола и 1,6 г (0,01 моля) I нагревали 20 ч. Осадок отделили, тщательно промыли эфиром, высушили. Получили 1,1 г (41,4%) соли. Найдено %: C 49,86; H 10,21. $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{PBr}$. Вычислено %: C 49,35; H 10,09. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 (β , γ -дв. связь).

Взаимодействие 1,3-дихлор-2-бутена с I. К раствору 1,9 г (0,015 моля) свежеперегнанного 1,3-дихлор-2-бутена в 20 мл эфира прикапали 1,6 г (0,01 моля) I. На следующий день отделили осадок, промыли, высушили. Получили 3,2 г (73,3%) смеси солей. Найдено %: С 41,70; Н 8,65. $C_{10}H_{17}N_3PCl$. Вычислено %: С 41,52; Н 8,05. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1630 (α, β -дв. связь), 1660 (β, γ -дв. связь).

Изомеризация хлористого три(диметиламино)-3-хлор-2-бутенилфосфония. 0,7 г (0,0055 моля) смеси солей, полученной в предыдущем опыте, растворили в 20 мл хлороформа, добавили 0,9 г (0,0055 моля) I и нагревали на водяной бане 6 ч. Удалили растворитель в вакууме. Остаток промыли эфиром, высушили. Получили 0,6 г (85,7%) хлористого три(диметиламино)-3-хлор-1-бутенилфосфония. Найдено %: С 41,85; Н 8,53; Р 10,22. $C_{10}H_{21}N_3PCl_2$. Вычислено %: С 41,52; Н 8,05; Р 10,72. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1630 (α, β -дв. связь).

Взаимодействие пропаргилбромидов с I. К раствору 1,2 г (0,01 моля) пропаргилбромидов в 20 мл эфира прикапали 1,6 г (0,01 моля) I. Через 24 ч осадок отделили, промыли, высушили в вакууме. Получили 1,7 г (60,3%) смеси солей. Найдено %: Вг 29,19. $C_9H_{21}N_3PBr$. Вычислено %: Вг 28,37. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 2120 (монозамещенн. ац.), 2220 (дизам. ац.).

Взаимодействие 1,4-дибром-2-метил-2-бутена с I. К раствору 2,3 г (0,01 моля) 1,4-дибром-2-метил-2-бутена в 20 мл эфира прикапали 1,6 г (0,01 моля) I. Раствор оставили на ночь. Осадок отделили, промыли, высушили. Получили 2,7 г (69%) смеси солей. Найдено %: Р 7,54. $C_{11}H_{26}N_3PBr_2$. Вычислено %: Р 7,93. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1670, 1595, 1635.

Щелочной гидролиз бромистого три(диметиламино)аллилфосфония. К раствору 10,3 г (0,036 моля) соли в 30 мл бензола при 50° прикапали 0,036 моля 25% раствора NaOH. Выделяющийся амин собирали в сосуде Тищенко с титрованным раствором кислоты. После окончания реакции бензольный слой слили, остаток экстрагировали бензолом. Бензольный раствор высушили над $MgSO_4$, перегнали. Получили 4,3 г (62,4%) гидрата бис(диметиламино)аллилфосфиноксида с т. кип. 130—131°/2 мм. Найдено %: С 43,65; Н 10,79; N 13,67. $C_7H_{19}N_2PO_2$. Вычислено %: С 43,29; Н 10,33; N 14,43. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1645, 960. Масс-спектр, M/e 194, 176 ($-H_2O$). Титрованием содержимого сосуда Тищенко и отогнанного бензола получено 0,026 моля (74%) амина с т. пл. пикрата 162—163°, не дававшего депрессии т. пл. в смеси с пикратом диметил-амина.

Յ,Դ-ԶԷԱԳԵՑԱՆ ԶԱՎՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԵՔՍԱՄԵԹԻԼ-ՏՐԻԱՄԻՆՈՅՈՍՖԻՏԻ ՀԵՑ

Ս. Ա. ԶԱՐԻՅԱՆ, Ռ. Հ. ԿԱԶԱՏԻՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հեքսամեթիլտրիամինոֆոսֆիտի և Յ,Դ-չհագեցած հալոգենիդների փոխազդեցությամբ սինթեզվել են մի քանի չհագեցած ֆոսֆոնիոամային աղեր, իրականացվել է ալիլային խմբով աղի հիմնային հիդրոլիզը, որի արդյունքում ստացվել են բիս(դիմեթիլամինո)ալիլֆոսֆինօքսիդի հիդրատը և դիմեթիլամին:

THE INTERACTION OF β,γ -UNSATURATED HALIDES WITH HEXAMETHYLTRIAMIDOPHOSPHITE

S. A. ZALINIAN, R. A. KHACHATRIAN and M. G. INJIKIAN

A number of unsaturated phosphonium salts has been synthesized by the interaction of hexamethyltrialmidophosphite with β,γ -unsaturated halides. The alkaline hydrolysis of the salt with an allylic group has been realized, as a result of which *bis*(dimethylamino)allylphosphine oxide hydrate and dimethylamine have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. И. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 1031 (1973).
2. М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 27, 593 (1974).
3. Р. А. Хачатрян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 682 (1974).
4. J. J. Brophy, K. I. Freeman, M. J. Cellagher, J. Chem. Soc., 1968, 2760.
5. Р. К. Лулукян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 563 (1981).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 639—643 (1983 г.)

УДК 542.947 : 547.233.547.526 : 547.38

ПУТИ СТАБИЛИЗАЦИИ АММОНИЕВЫХ ИЛИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАРЯДУ С ГРУППОЙ АЛЛИЛЬНОГО ИЛИ ПРОПАРГИЛЬНОГО ТИПА 3-АРИЛ- ПРОПАРГИЛЬНУЮ ГРУППУ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧИ

А. В. АТОМЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 X 1982

Для доказательства промежуточного алленообразования в реакциях циклизации и перегруппировки-расщепления аммониевых солей, содержащих наряду с аллильного или пропаргильного типа группой 3-алкилпропаргильную, изучены превращения бромистых метилметаллиды (3-фенилпропаргил)- (I), диметилды (3-фенилпропаргил)- (II) и диметилметаллил(3-фенилпропаргил)аммония (III) под действием щелочи. Показано, что соль I в присутствии 0,2 экв водной щелочи при нагревании (90—92°) в течение 5 ч подвергается циклизации (58%) и перегруппировке-расщеплению (28%), что говорит в пользу алленообразования в молекуле соли.

Показано также, что в отсутствие воды при растирании солей II и III с порошком КОН в присутствии незначительного количества метанола образуются лишь продукты стивенсовской перегруппировки (85 и 70%, соответственно).

Библ. ссылок 7.

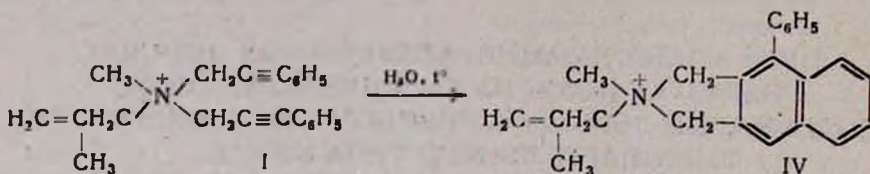
Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с пропаргильной или аллильного типа группой 3-алкилпропаргильную группу, под действием щелочи в зависимости от строения исходной соли и от условий реакции подвергаются стивенсовской перегруппировке, циклизации или перегруппировке-расщепле-

нию [1—4]. Первой стадией этих реакций является иллидообразование. В первом случае иллид непосредственно стабилизируется образованием продуктов стивенсовской перегруппировки. В случае следующих двух реакций предполагается вторая промежуточная стадия перехода иллида в соединение с алленовой группировкой [2, 3]. Поскольку промежуточно образующиеся соединения с алленовой группировкой не выделены, мы сочли необходимым доказать их образование химическим путем.

В настоящей работе с этой целью были изучены превращения солей метилметаллилди (3-фенилпропаргил)- (I), диметилди (3-фенилпропаргил)- (II) и диметилметаллил (3-фенилпропаргил) аммония (III).

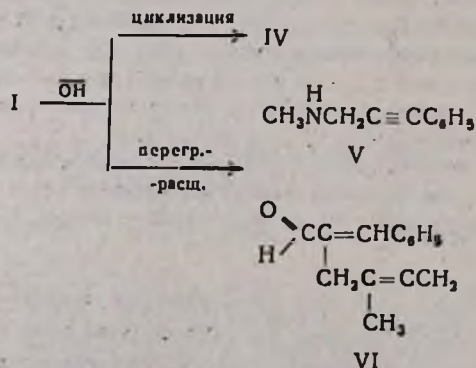
Ранее было показано [3], что диалкилметаллил (3-фенилпропаргил)-аммониевые соли в присутствии каталитических количеств щелочи подвергаются в основном перегруппировке-расщеплению, продукты циклизации не были обнаружены, а перегруппировка-расщепление имела место даже при комнатной температуре при продолжительном стоянии. Известно также, что диалкилди (3-фенилпропаргил) аммониевые соли циклизуются даже в отсутствие основания при 90—92° [5].

Интересно было изучить поведение соли I, содержащей одновременно металлилльную и две 3-фенилпропаргильные группы. Показано, что при нагревании водного раствора соли I в отсутствие щелочи образуется продукт циклизации за счет двух 3-фенилпропаргильных групп.



Однако циклизация протекает незначительно, отделить продукт циклизации от исходной соли нам не удалось, его наличие в смеси доказано данными ИК спектров.

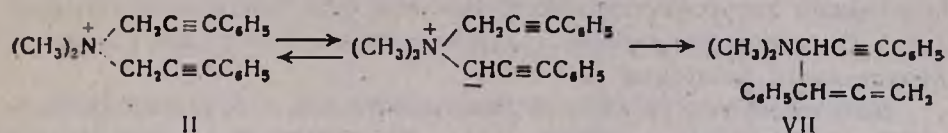
При взаимодействии же соли I с 0,2 г-экв водной щелочи при нагревании (90—92°) в течение 5 ч образуются продукты циклизации (IV) и перегруппировки-расщепления (V, VI) с 58 и 28% выходом, соответственно.



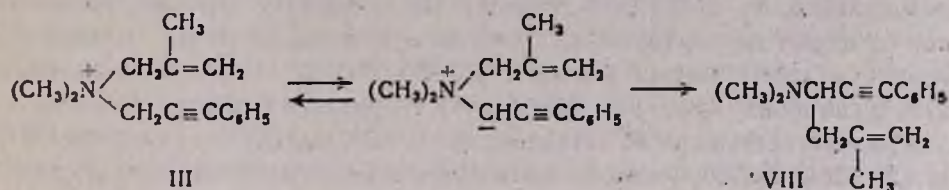
Образование продуктов IV—VI представляется через промежуточное алленообразование в 3-фенилпропаргильной группе соли I.

Ранее спектрофотометрическим методом была изучена кинетика циклизации аммониевых солей, содержащих пропаргильную и 3-фенилпропаргильную группы, а также солей с двумя 3-фенилпропаргильными группами в широком интервале концентраций водных растворов КОН [6, 7]. Полученные кинетические результаты позволили выбрать в качестве лимитирующей для циклизации стадию взаимодействия илида с молекулой воды, приводящую к образованию алленовой группировки. Циклообразование считали быстрой стадией.

Если эти представления верны, то в случае солей, для которых возможны как циклизация, так и перегруппировка Стивенса, в отсутствие воды илид может стабилизироваться, образуя продукты перегруппировки Стивенса. И, действительно, при растирании соли II с порошкообразным КОН в присутствии незначительного количества абсолютного метанола был получен амин VII с выходом 85%, а продукт циклизации не обнаружен.



Соль же III, которая в присутствии водной щелочи подвергается перегруппировке-расщеплению, при растирании с порошкообразным едким кали в присутствии незначительного количества метанола образует амин VIII с выходом 70%.



Тот факт, что порошок едкого кали предотвращает циклизацию соли II и перегруппировку-расщепление соли III, приводя лишь к стивенсовской перегруппировке, говорит, во-первых, об образовании илида в молекуле аммониевой соли, во-вторых, о необходимости наличия воды в реакционной смеси для алленообразования, а также о том, что алленообразование предшествует циклообразованию и перегруппировке-расщеплению.

Экспериментальная часть

Получение хлористого метилметаллилди(3-фенилпропаргил)аммония (I). К ацетонитрильному раствору 1,5 г (0,0058 моля) метилди(3-фенилпропаргил)амин прибавили 1,2 г (0,0116 моля) хлористого металла. После отгонки растворителя под низким давлением соль промыли абс. эфиром. Получено 1,9 г (95%) гигроскопичной соли. Найдено %: Cl 9,87. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ClN}$. Вычислено %: Cl 10,15. По данным ИК спектра, соединение содержит монозамещенное ароматическое кольцо (710, 770, 1500, 1580, 1595, 3080 см^{-1}), монозамещенную двойную (1640 см^{-1}) и двузамещенную тройную связи (2240 см^{-1}).

Взаимодействие хлористого метилметаллилди(3-фенилпропаргил)аммония (I) с каталитическим количеством едкого кали в водном растворе. К раствору 1,8 г (0,0053 моля) соли I в 2 мл воды добавили 0,5 мл 2 н раствора КОН (0,001 моля), смесь нагревали при 90—92° 5 ч. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, титрованием в эфирном экстракте обнаружили 0,00043 г (8,1%) амина. После подкисления водного раствора хлористоводородной кислотой отогнали воду досуха под низким давлением. Из остатка абс. этанолом экстрагировали органическую соль. Из спиртового раствора эфирным осаждением выделили 1,1 г (58%) хлористого 1-метил-1-металлил-3а,4-фенилдигидробенз(I) изонидолития с т. пл. 132°. Найдено %: Cl 10,35. $C_{23}H_{24}ClN$. Вычислено %: Cl 10,15. По данным ИК спектров, соединение содержит ароматическое (1510, 1590, 3170 $см^{-1}$), орто-замещенное бензольное кольцо (770 $см^{-1}$); монозамещенную двойную связь (1640 $см^{-1}$). УФ спектр, λ_{max} , мм: 235, 295. Эфирный экстракт подкислили хлористоводородной кислотой. Подщелачиванием хлористоводородного слоя получили следы аминного продукта. В качестве неаминного продукта получили 0,28 г (28%) α -металлилкоричного альдегида [3].

Взаимодействие бромистого диметилди(3-фенилпропаргил)аммония (II) с порошкообразным едким кали. 0,7 г (0,0019 моля) соли II тщательно растерли с 0,33 г (0,006 моля) КОН и добавили 2 мл абс. метанола. Через час реакционную смесь экстрагировали абс. эфиром. После отгонки эфира получили 0,44 г (85%) вязкого N,N-диметил-2-фенил-1-(2'-фенилэтинил)-2,3-бутадиениламина. По данным ТСХ, вещество индивидуально, R_f 0,46 (Al_2O_3 , бензол). По данным ИК спектров, соединение содержит двузамещенную ацетиленовую связь (2190 $см^{-1}$), монозамещенное ароматическое кольцо (700, 750, 350 $см^{-1}$), концевую алленовую группировку (850, 900, 2150 $см^{-1}$), гидрохлорид плавится при 98—100°, размягчается при 55°. Найдено %: N 4,53. $C_{20}H_{21}NCl$. Вычислено %: N 4,50. Обычной обработкой из реакционного остатка органическую соль не выделяли.

Взаимодействие хлористого диметилметаллил(3-фенилпропаргил)аммония (III) с порошкообразным едким кали. Опыт аналогичен предыдущему. Из 1 г (0,004 моля) соли III получено 0,6 г (70%) диметил-1-металлил(3-фенилпропаргил)амин. Пикрат плавится при 120°, не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [3].

ԱՐԻԱՅԻՆ ԿԱՄ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՏԻՊԻ ԽՄԲԵՐԻ ՀԵՏ ՄԵԿՏԵԼ
3-ԱՐԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՆԱԿԱՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐՈՒՄ ՀԻՄՔԻ ԱՁԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԻՑ ԳՈՅԱՑԱՍ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԻԼԻԿՆԵՐԻ ԿԱՅՈՒՆԱՅՄԱՆ ՈՒՂԻՆԵՐԸ

Ա. Վ. ԱՅՈՄՅԱՆ, Է. Հ. ԶՈՒԱՋՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Յիկլացման և վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիաներում ալիլային կամ պրոպարգիլային խմբերի հետ մեկտեղ 3-արիլպրոպարգիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերում միջանկյալ ալենազոյացումն ապացուցելու համար ուսումնասիրված են մեթիլմեթալիլդի(3-ֆենիլպրոպարգիլ) (I),

դիմեթիլդի (3-ֆենիլպրոպարգիլ)- (II) և դիմեթիլմեթալիլ (3-ֆենիլպրոպարգիլ)- (III) ամոնիումային աղերի փոխակերպումները հիմքի ազդեցության տակ:

Ցույց է տրված, որ I աղը 0,2 գ-էկվ ջրային հիմքի ներկայությամբ, 90—92°-ում տաքացնելիս ենթարկվում է ցիկլացման (58%) և վերախմբավորման-ճեղքման (28%), որը խոսում է ալենազոյացման օգտին:

Ցույց է տրված նաև, որ II և III աղերը անշուր պայմաններում, մեթա-նոլի շնչին քանակություներին ներկայությամբ կծու կալիումի փոշու հետ տրորելիս առաջացնում են միայն ստիվենսյան վերախմբավորման արգասիք-ներ (85 և 70% համապատասխանարար):

WAYS OF STABILIZATION OF AMMONIUM ILYDES FORMED UNDER THE ACTION OF ALKALIES ON AMMONIUM SALTS CONTAINING 3-ARYLPROPARGYL GROUPS TOGETHER WITH THOSE OF ALLYL AND PROPARGYL

A. V. ATOMIAN, E.-O. CHOUKHAJIAN and A. T. BABAYAN

The conversions of methylmethallyldi(3-phenylpropargyl) (I), dimethyldi(3-phenylpropargyl) (II) and dimethylmethallyl(3-phenylpropargyl) (III) ammonium bromides under the action of alkalies have been studied to prove an intermediate allene-formation in cyclization and rearrangement-cleavage reactions of ammonium salts containing 3-aryl-propargyl groups together with those of allyl and propargyl. It has been shown that the ammonium salts of I undergoes cyclization (58%) and rearrangement-cleavage (28%) when heated 5 hours at 90—92°C in the presence of 0.2 gr. equiv. aqueous alkali. This fact is in favour of allene-formation. It has been also shown that the salts of II and III form exclusively Stevens rearrangement products (85- and 70%, respectfully) when triturated with powder potassium hydroxide in the presence of minute-amounts of methanol under non-aqueous conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Э. С. Ананян, Э. О. Чухаджян, Арм. хим. ж., 22, 894, (1969).
2. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабалян, Эл. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 23, 419 (1970).
3. Э. О. Чухаджян, Г. Л. Гамбурян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 11, 325 (1975).
4. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тазмазян, Э. С. Ананян, ЖОрХ, 2, 1984 (1966).
5. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, ЖОрХ, 9, 467 (1973).
6. А. В. Атомян, Н. П. Чуркина, А. Т. Бабалян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Изв. АН СССР, 3, 525 (1981).
7. А. В. Атомян, Н. П. Чуркина, А. Т. Бабалян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Арм. хим. ж., 34, 389 (1981).

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ СМЕСИ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА и 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 2-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕН В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 VIII 1982

Варьированием соотношения реагентов, количества катализатора, концентрации основного агента, температуры и продолжительности реакции найдены оптимальные условия избирательного дегидрохлорирования смеси 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) и 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 2-хлор-1,3-бутадиене (хлоропрене) в условиях межфазного переноса.

Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Производство хлоропрена из бутадиена включает в себя стадии хлорирования бутадиена с получением смеси 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2, каталитической изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 и водно-щелочного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1. Процесс осложняется обратной изомеризацией дихлорбутенов в условиях реакции. В результате наряду с хлоропреном образуется 1-хлор-1,3-бутадиен (α -хлоропрен). Это, в свою очередь, заставляет эксплуатировать громоздкую систему ректификации и очистки хлоропрена.

Исходя из вышеуказанного, представляло несомненный практический интерес изучение возможности исключительного или преимущественного получения хлоропрена дегидрохлорированием смеси 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 [1, 2].

Установлено, что в условиях реакции дегидрохлорирования смеси дихлорбутенов (5—50°, 20—45% NaOH, 0,25—2 вес. % по сумме дихлорбутенов катанола) гидролиз исходных дихлорбутенов [3] незначителен (выход соответствующих гликолей не превышает 2%) и, кроме того, не наблюдаются другие побочные реакции. В соответствии с этим выходы продуктов реакции— β - и α -хлоропренов на израсходованные 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2, соответственно, во всех случаях близки к количественным. Учитывая это обстоятельство, нам казалось целесообразным в табл. 1 ограничиться значениями конверсий исходных дихлорбутенов и содержания α -хлоропрена в целевом хлоропрене.

Данные табл. 1 показывают, что при проведении реакции в среде 45% водного раствора едкого натра при 50° в отсутствие катализатора дегидрохлорирование эквимольной смеси дихлорбутенов практически не имеет места. При применении катанола дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1, в отличие от 1,4-ДХБ-2, происходит гладко (конверсия 3,4-ДХБ-1 достигает 97,2%). Найдено, что уменьшение количества катализатора приводит к уменьшению содержания α -хлоропрена в хлоропре-

не, однако при этом снижается конверсия 3,4-ДХБ-1. Увеличение продолжительности дегидрохлорирования приводит к повышению конверсии как 3,4-ДХБ-1, так и 1,4-ДХБ-2, однако при этом конверсия 1,4-ДХБ-2 увеличивается в большей степени, что несколько повышает содержание α -хлоропрена в хлоропрене.

Таблица 1

Дегидрохлорирование смеси 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 водным раствором едкого натра (эквимольные соотношения 3,4-ДХБ-1, 1,4-ДХБ-2 и NaOH) в присутствии катанола

Концентрация NaOH, %	К-во катализатора по дихлорбутенам, вес. %	Температура реакции, °C	Конверсия 3,4-ДХБ-1			Конверсия 1,4-ДХБ-2			Содержание α -хлоропрена в хлоропрене, %		
			10 мин	30 мин	60 мин	10 мин	30 мин	60 мин	10 мин	30 мин	60 мин
45	—	50	—	0,3	2,6	—	—	—	—	—	—
45	1	50	92,5	95,1	97,2	1,8	2,1	2,3	1,9	2,2	2,3
45	0,5	50	84,8	89,2	92,9	1,2	1,8	1,9	1,4	1,0	2,0
45*	0,25	50	66,8	73,5	76,0	0,6	0,8	1,0	0,9	1,1	1,3
45	0,5	50	97,2	99,8	99,8	3,7	6,8	13,3	3,8	6,9	13,3
40	0,5	50	83,8	88,4	91,3	1,3	1,7	1,9	1,5	1,9	2,0
30	0,5	50	74,1	80,0	82,9	1,3	1,5	1,7	1,7	1,8	2,0
20	0,5	50	71,8	77,4	79,6	1,2	1,5	1,6	1,6	1,9	2,0
45	0,5	40	80,8	87,3	90,1	1,1	1,2	1,5	1,5	1,4	1,6
45	0,5	30	75,9	81,7	87,6	0,7	1,1	1,2	0,9	1,3	1,4
45	2	20	73,9	83,8	95,0	0,8	1,4	1,6	1,1	1,6	1,7
45	1	20	60,4	81,4	90,6	0,6	1,1	1,4	1,0	1,3	1,5
45	0,5	20	52,7	74,2	85,2	0,2	0,6	0,8	0,4	0,8	0,9
45	2	10	70,9	83,3	91,2	0,7	0,9	1,1	1,0	1,1	1,2
45	1	10	25,0	58,0	72,0	0,1	0,3	0,5	0,4	0,5	0,7
45	0,5	10	13,1	27,3	49,9	—	0,1	0,3	—	0,4	0,6
45	2	5	21,8	54,5	74,1	0,2	0,5	0,7	0,9	1,0	1,0
45	1	5	17,4	40,8	67,9	—	0,2	0,4	—	0,5	0,6
45	0,5	5	5,6	21,5	39,3	—	0,1	0,2	—	0,4	0,5

* Использовали 2-кратный молярный избыток едкого натра.

Как и следовало ожидать, использование 2-кратного молярного избытка едкого натра приводит к уменьшению избирательности дегидрохлорирования. Установлено также, что уменьшение концентрации едкого натра до 20% не меняет содержания α -хлоропрена в хлоропрене. В проведенной серии опытов наименьшие значения содержания α -хлоропрена были получены при относительно низких температурах (20—5°). С целью повышения конверсии 3,4-ДХБ-1 в этом интервале температур количество катализатора увеличено до 2 вес. %.

В табл. 2, в которой приведены результаты дегидрохлорирования при варьировании соотношения дихлорбутенов, показано, что увеличение молярного отношения 1,4-ДХБ-2 к 3,4-ДХБ-1 приводит к повышению содержания α -хлоропрена в хлоропрене.

Таблица 2

Варьирование соотношения дихлорбутенов при дегидрохлорировании смеси
3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 (45% NaOH, 0,5 вес. % катанола, 50°)

Молярное соотношение 3,4-ДХБ-1: 1,4-ДХБ-2: NaOH	Конверсия 3,4-ДХБ-1, %			Конверсия 1,4-ДХБ-2, %			Содержание α -хлоро- прена в хлоропрене, %		
	10 мин	30 мин	60 мин	10 мин	30 мин	60 мин	10 мин	30 мин	60 мин
7:3:7	81,7	89,1	92,1	1,4	1,6	1,7	0,7	0,8	0,8
6:4:6	80,5	88,0	91,3	1,2	1,3	1,5	1,0	1,0	1,1
5:5:5	80,8	87,3	90,1	1,1	1,2	1,5	1,3	1,4	1,6
4:6:4	78,4	87,5	90,3	0,9	1,1	1,3	1,7	1,8	2,1
3:7:3	78,8	87,9	91,5	0,8	1,0	1,2	2,3	2,6	3,0

Экспериментальная часть

3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2—продукты производства хлоропрена из бутадиена НПО «Наирит»—перегоняли в вакууме при 44—46°/40 мм и 68—69°/40 мм, соответственно, чистота $\geq 99\%$. Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров 1,4-ДХБ-2 составляет 1:4, соответственно. Едкий натр (ос. ч.) использовали товарный продукт. Катанол получали по стандартной методике в виде 40—50% водного раствора.

Дегидрохлорирование смеси 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 осуществляли в трехтубуной круглодонной колбе с рубашкой. В рубашку подавали воду для поддержания заданной температуры реакции.

Реакционная колба снабжена мешалкой, термометром и обратным холодильником.

Смесь 12,5 г (0,1 моля) 3,4-ДХБ-1, 12,5 г (0,1 моля) 1,4-ДХБ-2, 0,1—0,2 моля 20—45% раствора едкого натра и 0,25—2,0 вес. % по дихлорбутенам катализатора интенсивно перемешивали при 5—50° 10—60 мин. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры органическую часть отделили, сушили над CaCl_2 , взвешивали и подвергали ГЖХ с целью определения конверсии 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2, выходов хлоропрена, α -хлоропрена и продуктов гидролиза. ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, неподвижная фаза—НПС на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, скорость 30 мл/мин. Размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 140°.

3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ ԵՎ 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ
ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ 2-ՔԼՈՐ-1,3-
ԲՈՒՏԱԴԻՆԻ ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Է. Մ. ԱՍԱՐՅԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԴՐՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԿԱՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բացառապես կամ գերազանցապես 2-քլոր-1,3-բուտադիենի ստացման հնարավորությունը միջֆազային կատալիզատորի առկայությամբ 3,4-դիքլոր-1-բուտենի և 1,4-դիքլոր-2-բուտենի խառնուրդի ջրահիմնային դեզիդրոքլորացմամբ:

Բաղադրամասերի, հիմնային ազնեւոր կոնցենտրացիայի, շերմաստիճանի և ռեակցիայի տեղութիւնի փոփոխմամբ զտնված են ռեակցիայի օպտիմալ պայմանները:

A SELECTIVE DEHYDROCHLORINATION OF 3,4-DICHLORO-1-BUTENE AND 1,4-DICHLORO-2-BUTENE MIXTURES TO 2-CHLORO-1,3-BUTADIENE UNDER INTERPHASE CATALYTIC CONDITIONS

E. M. ASSATRIAN, G. S. GRIGORIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSSIAN

The possibility of 2-chloro-1,3-butadiene(chloroprene) formation exclusively or predominantly by aqueousalkaline dehydrochlorination of 3,4-dichloro-1-butene and 1,4-dichloro-2-butene mixtures in the presence of interphase transfer catalysts, such as C_{10} — C_{18} -alkylbenzylidethanolammonium chloride (catanol) has been investigated. Optimal reaction conditions has been found by altering the reagent ratios, the amount of the catalyst, the basic agent concentration, as well as the reaction time and temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 3697609 (1968), РЖХ 1973, 22Н27П.
2. Яп. пат. 19812 (1967), РЖХ 1968, 14Н31П.
3. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 647—652 (1983)

УДК 546.185+547.379

СИНТЕЗ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОЛОФОСФАТОВ

А. С. ПОГОСЯН, Т. Д. АБРАМЯН, Р. К. ЛУЛУКЯН, А. М. ТОРГОМЯН,
Н. Н. ГОДОВИКОВ и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван.

Поступило 22 XI 1982

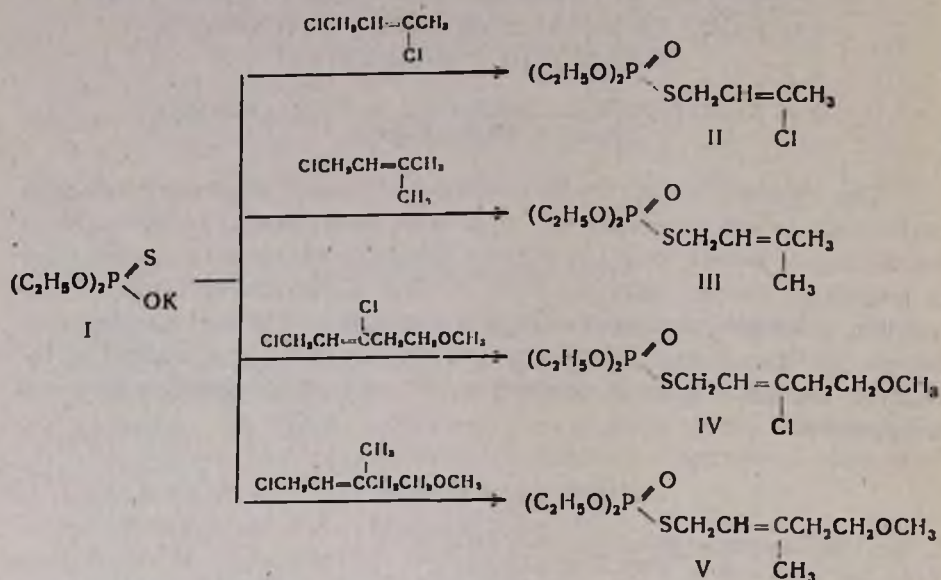
Осуществлен синтез ряда β,γ -непредельных тиоло- и дитиолофосфатов, в том числе содержащих фосфониевые и фосфонатные группировки.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

В предыдущих сообщениях нами был описан синтез третичных фосфинов, четвертичных фосфониевых солей и фосфонатов с непредельными группами [1].

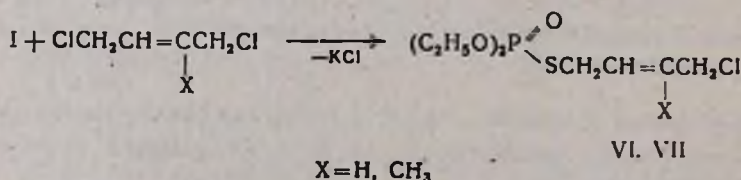
Известно, что производные тиофосфорной кислоты широко применяются в сельском хозяйстве в качестве средств борьбы с вредителями растений.

С целью поиска новых фосфорорганических пестицидов в настоящей работе синтезирован ряд тиолофосфатов с β,γ -непредельными группами. Взаимодействием эквимольных количеств диэтилтиофосфата калия с соответствующими непредельными галогенидами получены тиолофосфаты с 3-хлор-2-, 3-метил-2-, 5-метокси-3-хлор-2-, 5-метокси-3-метил-2-бутенильной группами с хорошими выходами.



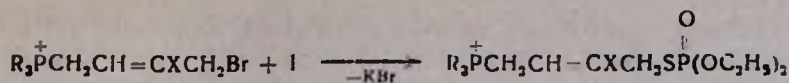
С целью перехода к различно построенным функционально замещенным β,γ -непредельным тиолофосфатам во взаимодействие с диэтилтиофосфатом калия были введены, с одной стороны, 1,4-дибром-, 1,4-дибром-2-хлор- и 1,4-дибром-2-метил-2-бутены, с другой — четвертичные фосфониевые соли и фосфонаты с δ -атомом брома в β,γ -непредельной группе.

Однако в первом случае при эквимольном соотношении реагентов или избытке галогенида продукты при попытке перегонки полностью осмолелись. Значительно лучшие результаты были получены при переходе к 1,4-дихлоридам 1,3-диенов. Взаимодействие 5-кратного избытка 1,4-дихлор-2-бутена с диэтилтиофосфатом калия (ДЭТФК) в спиртовом растворе привело к образованию соответствующего δ -хлортиолофосфата с выходом 50%. Аналогичные результаты были получены при переходе к 1,4-дихлор-2-метил-2-бутену.



Проведенные исследования показали, что диэтилтиофосфат калия гладко реагирует и с ранее синтезированными нами [2] трифенил- и трибутилфосфониевыми солями с δ -атомом брома в 3-метил- и 3-хлор-2-

бутенильной группе в спиртовом растворе с образованием соответствующих соединений с почти количественными выходами.

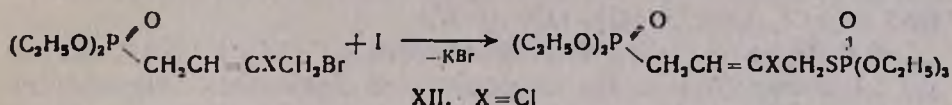


VIII. $R=C_4H_9$, $X=Cl$; IX. $R=C_6H_5$, $X=Cl$;

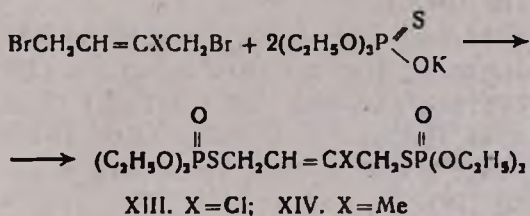
X. $R=C_4H_9$, $X=CH_3$; XI. $R=C_6H_5$, $X=CH_3$.

В ИК спектрах имеются поглощения при 1650 см, характерные для β,γ -непредельной группы фосфониевого комплекса. Полученные данные свидетельствуют о том, что реакция не сопровождается прототропной изомеризацией.

Аналогично были получены сходно построенные фосфонаты.



Осуществлены также реакции диэтилтиофосфата калия с половинным молярным количеством 1,4-дибромидов изопрена и хлоропрена в спиртовом растворе. В результате получены соответствующие дитиолофосфаты с высокими выходами.



Строение соединений II—VII доказано с помощью ИК и ПМР спектров, остальных синтезированных соединений—с помощью ИК спектров.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin-Elmer-R12B» с рабочей частотой 60 МГц.

О,О-Диэтилтиофосфат калия получен по описанному методу [3].

О,О-Диэтил-S-(3-хлор-2-бутенил)тиофосфат (II). К раствору 8,3 г (0,4 моля) I в 60 мл абс. спирта по каплям прибавляли 5 г (0,4 моля) 1,3-дихлор-2-бутена. Смесь перемешивали 5 ч. Затем осадок отфильтровывали, отгоняли спирт, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 5 г (48,4%) IV с т. кип. 125—127/1 мм, n_D^{20} 1,4868. Найдено %: С 37,41; Н 6,20; Р 12,53. $C_{18}H_{16}PO_3ClS$. Вычислено %: С 37,14; Н 6,19; Р 11,99. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1175 (POC).

О,О-Диэтил-S-(3-метил-2-бутенил)тиофосфат (III). Получен аналогично предыдущему. Из 8,3 г (0,04 моля) I и 4,2 г (0,04 моля) 1-хлор-3-метил-2-бутена получено 4,8 г (50,4%) с т. кип. 107—108°/1 мм, n_D^{20}

1,4795. Найдено %: С 45,40; Н 8,55; Р 12,35. $C_9H_{19}PO_3S$. Вычислено %: С 45,37; Н 7,98; Р 13,02. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1665 (C=C), 1265 (P=O), 1175 (POC).

O,O-Диэтил-*S*-(3-хлор-5-метокси-2-пентенил)тиофосфат (IV). Получен аналогично. Из 8,3 г (0,04 моля) I и 6,8 г (0,04 моля) 1,3-дихлор-5-метоксип-2-пентена получено 6,9 г (57,8%) IV с т. кип. 147—148°/1 мм, n_D^{20} 1,4882. Найдено %: С 39,72; Н 6,99; Р 9,72. $C_{10}H_{20}PO_4ClS$. Вычислено %: С 39,67; Н 6,61; Р 10,25. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC).

O,O-Диэтил-*S*-(3-метил-5-метокси-2-пентенил)тиофосфат (V). Получен аналогично предыдущему. Из 8,3 г (0,04 моля) I и 6,0 г (0,04 моля) 1-хлор-5-метокси-3-метил-2-пентена получено 5,2 г (46,1%) V с т. кип. 122—123°/1 мм, n_D^{20} 1,4843. Найдено %: С 47,16; Н 8,47; Р 10,30. $C_{11}H_{23}PSO_4$. Вычислено %: С 46,81; Н 8,16; Р 10,99. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC).

O,O-Диэтил-*S*-(4-хлор-2-бутенил)тиофосфат (VI). К 25,0 г (0,2 моля) 1,4-дихлор-2-бутена при перемешивании прибавляли спиртовой раствор 8,0 г (0,038 моля) I. Смесь перемешивали при нагревании 2 дня. Выпавший осадок отфильтровывали, из фильтрата удаляли спирт, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 4,9 г (49,8%) VI с т. кип. 144—145°/1 мм, n_D^{20} 1,4926. Найдено %: С 36,84; Н 6,32; Р 12,6. $C_8H_{16}PO_3ClS$. Вычислено %: С 37,13; Н 6,1; Р 11,9. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1645 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC).

O,O-Диэтил-*S*-(4-хлор-3-метил-2-бутенил)тиофосфат (VII). Получен аналогично предыдущему. Из 4,2 г (0,02 моля) I и 13,9 г (0,1 моля) 1,4-дихлор-3-метил-2-бутена получено 2,8 г (51,3%) VII с т. кип. 149—150°/1 мм, n_D^{20} 1,4986. Найдено %: С 38,70; Н 6,01; Р 10,84. $C_9H_{18}PSO_3Cl$. Вычислено %: С 38,6; Н 6,60; Р 11,37. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC).

Бромистый трибутил(4-тио-*O,O*-диэтилфосфоно-3-хлор-2-бутенил)-фосфоний (VIII). Смесь 2 г (0,0044 моля) бромистого трибутил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфония и 0,91 г (0,0044 моля) I в 25 мл абс. спирта перемешивали при комнатной температуре 3 дня. Выпавший бромистый калий отфильтровывали, фильтрат перегоняли. После удаления спирта остаток растворяли в хлороформе и осаждали в эфире. После сушки в вакууме до постоянного веса получили 2 г (34,1%) VIII. Найдено %: С 45,19; Н 8,41; Р 11,33; \overline{Br} 14,82. $C_{20}H_{42}P_2SO_3BrCl$. Вычислено %: С 44,88; Н 7,78; Р 11,49; \overline{Br} 14,82. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1170 (POC), 1265 (P=O), 1660 (β , γ -дв. связь). R_f 0,76 (гексан:ацетон, 1:1).

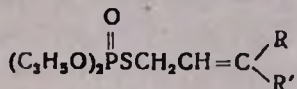
Бромистый трибутил(4-тио-*O,O*-диэтилфосфоно-3-метил-2-бутенил)-фосфоний (IX). Смесь 3,7 г (0,007 моля) бромистого трифенил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфония и 1,5 г (0,007 моля) I в 40 мл абс. спирта перемешивали при комнатной температуре 10 ч, затем нагревали при 50° 3 ч. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 4 г (95,2%) IX. Найдено %: С 52,29; Н 5,24; Р 10,56; \overline{Br} 14,21. $C_{28}H_{30}P_2SO_3BrCl$. Вычислено %: С 52,04; Н 5,00; Р 10,34; \overline{Br} 13,34.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1170 (РОС), 1260 ($\text{P}=\text{O}$), 1650 (β,γ -дв. связь). R_f 0,69 (гексан : ацетон, 1 : 1).

Бромистый трибутил(4-тио-О,О-диэтилфосфоно-3-метил-2-бутенил)-фосфоний (X). 1,6 г (0,0037 моля) бромистого трибутил-3-метил-2-бутенилфосфония и 0,77 г (0,0037 моля) I в 30 мл абс. спирта перемешивали при комнатной температуре 3 дня. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 1,2 г (75%) X. Найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 16,31. $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{P}_2\text{SO}_3\text{Br}$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 15,71. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1170 (РОС), 1265 ($\text{P}=\text{O}$), 1660 (β,γ -дв. связь). R_f 0,69 (гексан : ацетон, 1 : 1).

Таблица

Параметры спектров ПМР β,γ -непредельных тиолофосфатов (II—VII) в CCl_4 (ν , м.д.)



Соединение	PSCCH_2	$=\text{CH}$	R	R'
II	3,44 д. д. (2H, $J_1=7,3$ Гц, $J_2=13,3$ Гц)	5,7 т. квд. (1H, $J_1=7,3$ Гц, $J_2=1$ Гц)	Cl	2,04 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$)
III	3,39 д. д. (2H, $J_1=7,3$ Гц, $J_2=13,3$ Гц)	5,3 т. ср. (1H, $J_1=7,3$ Гц, $J_2=1$ Гц)	Cl	1,62 с [6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$]
IV	3,2—3,7 м (4H, SCH_2 и OCH_2)	5,75 т. квд. (1H, $J=7,3$ Гц)	1,64 ш (3H, $=\text{CCH}_3$)	2,43 с (2H, OCH_2CH_2 , $J=6,5$ Гц), 3,14 с (3H, OCH_3)
V	3,1—3,6 м (4H, SCH_2 и OCH_2)	5,35 т. квд. (1H, $J_1=7,2$ Гц, $J_2=1$ Гц)		2,27 т (2H, OCH_2CH_2 , $J=7,1$ Гц), 3,2 с (3H, OCH_3)
VI	3,5 д. д. (2H, $J_1=7,0$ Гц, $J_2=13,3$ Гц)	5,6—6,0 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$)	1,72 ш (3H, $=\text{CCH}_3$)	4,18 д (2H, CH_2Cl , $J=6,8$ Гц)
VII	3,43 д. д. (2H, $J_1=7,5$ Гц, $J_2=14,0$ Гц)	5,67 т (1H, $J=7,5$ Гц)		4,0 с (2H, CH_2Cl)

Сигналы протонов этоксильной группы в соединениях II—VII проявляются при 1,22 т (6H, CH_3 , $J=7,0$ Гц), 4,04 д. квд (4H, CH_2 , $J_1=7,0$ Гц и $J_2=9,5$ Гц).

Бромистый трифенил(4-тио-О,О-диэтилфосфоно-3-метил-1-бутенил)-фосфоний (XI). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 2,4 г (0,005 моля) бромистого трифенил-3-метил-4-бром-1-бутенилфосфония и 1 г (0,005 моля) I в 30 мл абс. спирта получили 2,2 г (76,0%) XI. Найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 13,79. $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{P}_2\text{SO}_3\text{Br}$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 13,81. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1170 (РОС), 1260 ($\text{P}=\text{O}$), 1615 (α,β -дв. связь). R_f 0,57 (гексан : ацетон, 1 : 1).

1-Тио-О,О-диэтилфосфоно-4-О,О-диэтилфосфоно-2-хлор-2-бутен. (XII). Смесь 3 г (0,01 моля) О,О-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната и

2 г (0,01 моля) I в 35 мл абс. спирта перемешивали при комнатной температуре 3 дня. Выпавший бромистый калий отфильтровывали, фильтрат перегоняли. После удаления спирта остаток в перегонной колбе экстрагировали эфиром, эфирный экстракт перегоняли. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме (1 мм) при 80° до постоянного веса. Получили 3,3 г (86,0%) XII. Найдено %: С 36,59; Н 7,31; Р 14,50; S 8,63. $C_{13}H_{23}P_2SO_6Cl$. Вычислено %: С 36,50; Н 6,34; Р 15,72; S 8,11. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1651 ($C=C$), 1170 (РОС), 1265 ($P=O$).

1,4-Ди(тио О,О-диэтилфосфоно)-2-хлор-2-бутен (XIII). Смесь 24,2 г (0,02 моля) I и 2,5 г (0,01 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена в 15 мл абс. спирта нагревали с обратным холодильником 15 ч. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 3 г (77,0%) XIII. Найдено %: С 33,70; Н 6,08; Р 14,89. $C_{12}H_{25}P_2O_6S_2Cl$. Вычислено %: С 33,76; Н 5,91; Р 14,53. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 ($C=C$), 1170 (РОС), 1265 ($P=O$).

1,4-Ди(тио О,О-диэтилфосфоно)-2-метил-2-бутен (XIV). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 9,1 г (0,044 моля) I и 5 г (0,022 моля) 1,4-дибром-2-метил-2-бутена в 30 мл абс. спирта получили 5,8 г (65,1%) XIV. Найдено %: С 38,40; Н 7,00; Р 15,56. $C_{13}H_{25}P_2O_6S_2$. Вычислено %: С 38,42; Н 6,89; Р 15,27. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 ($C=C$), 1165 (РОС), 1260 ($P=O$).

ՅԴ-ԱՆԿԵՑԱԾ ԹԻՈԼՖՈՍՖԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ս. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Տ. Դ. ԱՐԲԱՄՅԱՆ, Ի. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Ա. Մ. ԶՈՐԳՈՄՅԱՆ,
Ն. Ն. ԳՈԴՈՎԻԿՈՎ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Իրականացված է կալիումի դիէթիլթիոֆոսֆատի փոխադրեցությունը ալիլալին հալոգեն պարունակող միացությունների հետ՝ ծուլց է տրված, որ կախված հալոգենիդի բնույթից և հալոգենիդի ու կալիումի դիէթիլթիոֆոսֆատի հարաբերությունից ստացվում են ՅԴ-չհագեցած թիոլո- և դիթիոլո-ֆոսֆատներ, այդ թվում նաև ֆոսֆոնիումային և ֆոսֆոնատային խմբեր պարունակող թիոլոֆոսֆատներ:

SYNTHESIS OF β,γ -UNSATURATED THIOLOPHOSPHATES

A. S. POGOSSIAN, T. D. ABRAMIAN, R. K. LULUKIAN, A. M. TORGOMIAN,
N. N. GODOVIKOV and M. G. INJIKIAN

The synthesis of certain β,γ -unsaturated thiolophosphates, dithiolophosphates, as well as of thiolophosphates with phosphonium and phosphonate groups has been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 334 (1981); Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, А. М. Торгомлян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 889 (1981).
2. Р. К. Лулукян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 346, 363 (1981); Р. К. Лулукян, М. Ж. Овакимян, Г. А. Паносян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 474 (1981).
3. В. Г. Песин, А. М. Халецкий, ЖОХ, 31, 2508 (1961).

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XIX НЕКОТОРЫЕ 3-(2-ГИДРОКСИ-3-МЕТОКСИФЕНИЛ)-3-ФЕНИЛ-N-(АРИЛАЛКИЛ)ПРОПИЛАМИНЫ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Р. С. БАЛАЯН, М. Г. АКОПЯН, А. А. КАЛТРИКЯН и Э. А. МАРКАРЯН

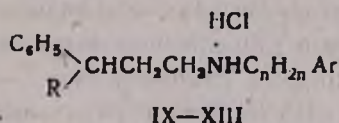
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миндзояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 VIII 1982

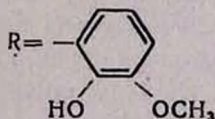
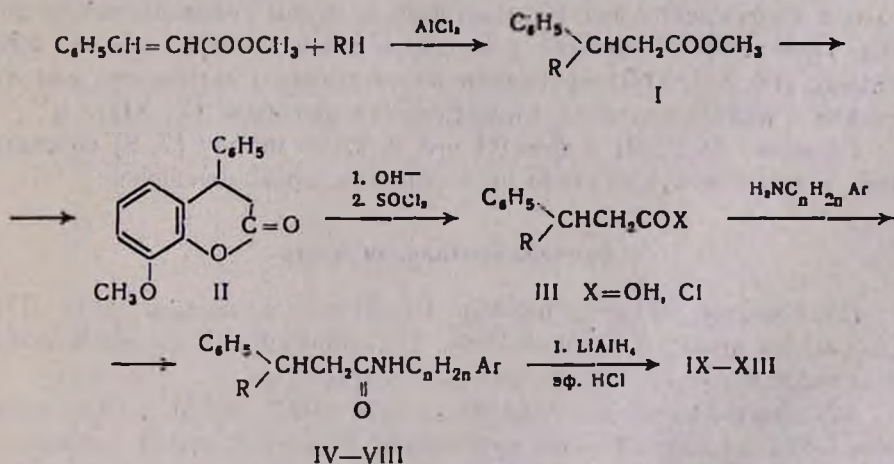
Конденсацией хлорагидрида 3-(2-гидрокси-3-метоксифенил)-3-фенилпропионовой кислоты с ариалалкиламинами получены амиды, восстановленные до вторичных аминов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

В продолжение исследований в ряду оксидиариалалкиламинов [1—4] предпринят синтез соединений IX—XIII, содержащих гидроксильную и метоксильную группы в о-положении друг к другу, ибо подобные структуры с каждой из этих групп в отдельности проявляли высокую биологическую активность [1, 2].



Синтез аминов IX—XIII осуществлен по следующей схеме:



Взаимодействием эфира коричной кислоты с гваяколом в присутствии треххлористого алюминия получен 3,4-дигидро-8-метокси-4-фенилкума-

рин (II). В ИК спектре продукта, помимо поглощения лактонного карбонила в области 1745 см^{-1} , обнаружено широкое поглощение в области $3300\text{—}3500\text{ см}^{-1}$, характерное для гидроксильной группы, а в ПМР спектре, помимо сигналов протонов, свойственных кумарину II, присутствуют также сигналы протонов для ароматической метоксильной группы при 3,40 м. д., для эфирной—при 3,60 м. д. и для гидроксильной—при 6,68 м. д. Из изложенных данных следует, что в ходе реакции наряду с кумарином II образуется и эфир I, циклизующийся при перегонке в II, оставаясь в виде примеси, от которой можно освободиться обработкой II 10% раствором гидроокиси натрия. Эфир I в продукте идентичен с полученным из кислоты III ($\text{X}=\text{OH}$) (ТСХ).

Омылением II гидроокисью натрия получена кислота III. В ИК спектре в области $2650\text{—}2750\text{ см}^{-1}$ имеется поглощение, характерное для внутримолекулярной водородной связи в оксикислотах [5]. Масс-спектр выявил молекулярный ион $\text{M}^+=272$. Хлорангидрид III ($\text{X}=\text{Cl}$), полученный из кислоты III ($\text{X}=\text{OH}$), без выделения конденсирован с некоторыми арилалкиламидами до амидов IV—VIII, восстановленных алюмогидридом лития во вторичные амины, охарактеризованные в виде гидрохлоридов IX—XIII. В ИК спектрах амидов IV—VIII имеются поглощения в областях $1620\text{—}1640\text{ (C=O)}$ и $3100\text{—}3400\text{ см}^{-1}\text{ (NH, OH)}$, а аминов IX—XIII— $3200\text{—}3500\text{ см}^{-1}\text{ (NH, OH)}$.

В лаборатории адренергических механизмов изучали действие гидрохлоридов IX—XIII на α -адренорецепторы и на проведение возбуждения через постганглионарные симпатические нервы семявыносящего протока по методу [6]. Препараты испытывались в конечной концентрации 0,05 мМ. Установлено, что вещества обладают выраженным и длительным блокирующим действием на α -адренорецепторы и на проведение возбуждения через симпатические нервы семявыносящего протока. При этом соединения с изопропильным и изобутильным фрагментами (IX, XII, XIII) проявляют более высокую активность, чем соединения с неразветвленной алифатической цепочкой (X, XI).

Вещества IX—XIII в дозе 0,1 и 3 мг/кг по методу [7, 8] не оказывают существенного влияния на коронарное кровообращение.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Вариан-Т-60», ТСХ проводилась на силуфоловых пластинках марки UV-254, проявитель—пары йода.

8-Метокси-4-фенил-3,4-дигидрокумарин (II). К 20 г (0,15 моля) AlCl_3 в 200 мл нитробензола прибавляют 15 г (0,12 моля) гваякола, а через 30 мин, при перемешивании 20 г (0,12 моля) метилового эфира коричной кислоты при $15\text{—}20^\circ$. Смесь нагревают 11—12 ч при 80° , охлаждают, разлагают 50 г толченого льда, перемешивают еще 30 мин и добавляют разбавленную (1:1) соляную кислоту (200 мл) до растворения образовавшегося осадка. Раствор экстрагируют эфиром, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую в широком интервале при $180\text{—}220^\circ/3\text{—}4\text{ мм}$. Смесь обраба-

Таблица

Амиды IV—VIII, гидрохлориды аминов IX—XIII

Соединение	X	$C_nH_{2n}Ar$	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Cl *	C	H	N	Cl
IV	O	$\begin{array}{c} CHCH_2C_6H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$	72	121—123	77,41	6,80	3,57		77,11	6,93	3,75	
V	O	$CH_2CH_2C_6H_3(OCH_3)_2-3,4$	92	маслооб.	71,70	6,90	3,21		71,73	6,70	3,21	
VI	O	$CH_2CH_2CH(C_6H_5)_2$	75	110—112	79,71	6,40	2,80		76,96	6,90	3,00	
VII	O	$\begin{array}{c} CHCH_2CH(C_6H_5)_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	83	маслооб.	80,10	7,10	2,94		80,13	7,03	2,91	
VIII	O	$\begin{array}{c} CHCH_2CH_2C_6H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$	89	маслооб.	77,3	6,90	3,65		77,39	7,24	3,47	
IX	H ₂	$\begin{array}{c} CHCH_2C_6H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$	50	105—106			3,70	8,45			3,39	8,62
X	H ₂	$CH_2CH_2C_6H_3(OCH_3)_2-3,4$	50	112—115			3,25	7,37			3,05	7,75
XI	H ₂	$CH_2CH_2CH(C_6H_5)_2$	50	118—120			3,09	7,61			2,86	7,27
XII	H ₂	$\begin{array}{c} CHCH_2CH(C_6H_5)_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	65	102—104			2,86	7,30			2,78	7,07
XIII	H ₂	$\begin{array}{c} CHCH_2CH_2C_6H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$	57	125—126			3,06	8,50			3,28	8,33

* Приводятся анализы гидрохлоридов.

тывают 10% раствором гидроокиси натрия до щелочной реакции. Щелочной слой подкисляют разбавленной 1:1 соляной кислотой до кислой реакции и экстрагируют эфиром. Выход II 15,9 г (51,4%). Найдено %: С 75,34; Н 5,20. $C_{18}H_{14}O_3$. Вычислено %: С 75,49; Н 5,58. R_f 0,7. ТСХ, подвижная фаза—бензол-ацетон (7:4).

3-(2-Гидрокси-3-метоксифенил)-3-фенилпропионовая кислота (III). К 11 г (0,042 моля) кумарина II прибавляют 2,0 г (0,5 моля) гидроокиси натрия в 15 мл воды. Смесь кипятят 6—7 ч до получения однородной массы, затем разбавляют водой, экстрагируют эфиром и из водного раствора осаждают кислоту разбавленной (1:1) соляной кислотой. Выход 10 г (85,4%), т. пл. 105—106° (из смеси спирт-вода, 1:1). Найдено %: С 70,84; Н 5,52. $C_{18}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 70,54; Н 5,88. R_f 0,5. ТСХ, подвижная фаза—бензол-ацетон (7:4).

N-Арилалкиламиды 3-(2-гидрокси-3-метоксифенил)-3-фенилпропионовой кислоты (IV—VIII). Смесь 5,5 г (0,022 моля) III и 2 мл хлористого тионила в 150 мл абс. бензола кипятят 6—7 ч. После отгонки растворителя и остатков хлористого тионила к оставшемуся хлорангидриду и 100 мл абс. бензола прибавляют по 0,022 моля амина и пиридина. Смесь кипятят 5—6 ч, затем после охлаждения добавляют воду, экстрагируют водный слой бензолом, а экстракт промывают 6% соляной кислотой. После отгонки растворителя кристаллы осаждают растиранием из эфира (табл.). ТСХ, подвижная фаза—бензол-ацетон (4:1). R_f 0,5—0,7.

Гидрохлориды 3-(2-гидрокси-3-метоксифенил)-3-фенил-N-(арилалкил)пропиламинов (IX—XIII). К раствору 0,03 моля АГЛ, 100 мл абс. эфира прибавляют раствор 0,01 моля амида IV—VIII в абс. эфире. Смесь нагревают 10—12 ч, затем при охлаждении разлагают 10 мл воды. Осадок на фильтре промывают эфиром, растворитель отгоняют, а из оставшегося масляобразного продукта получают гидрохлорид, очищенный из смеси эфир-ацетон (табл.). ТСХ, подвижная фаза—бензол-ацетон (7:4), пары аммиака. R_f 0,6—0,7.

ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

XIX. ՄԻ ՔԱՆԻ 3-(2-ՕՔՈՒ-3-ՄԵԹՈՔՍԻՖԵՆԻԼ-N-(ԱՐԻԼԱԿԻԼ) ՊՐՈՊԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Ս. ԲԱԼԱՅԱՆ, Մ. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱՆՏՐԻԿՅԱՆ Է Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Դարչնաթվի էսթերի կոնդենսցումով գլայակուլի հետ ստացված է 8-մեթոքսի-4-ֆենիլ-3, 4-դիհիդրոկոմարին: Վերջինիս օճառացումով ստացված է համապատասխան թթուն: Վերջինիս քլորանհիդրիդը փոխազդելով արիլ-ալկիլամինների հետ վերածված է ամիդների, որոնք վերականգնված են մինչև երկրորդային ամիններ:

XIX. SYNTHESIS OF SOME 3-(2-HYDROXY-3-METHOXYPHENYL)-3-PHENYL-N-(ARYLALKYL)PROPYLAMINES AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

R. S. BALAYAN, M. G. AKOPIAN, A. A. KALTRIKIAN and E. A. MARKARIAN

The corresponding amides have been obtained by the condensation of 3-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-phenylpropionic acid chloride with arylalkylamines. These amides then have been reduced to the corresponding secondary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, А. В. Казарян, Арм. хим. ж., 22, 325 (1969).
2. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Авт. свид. СССР № 696009 (1979), Бюлл. изобр. № 41 (1979); Англ. пат. № 1541197 (1979).
3. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Арм. хим. ж., 32, 673 (1979).
4. О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Биол. ж. Армении, 32 (2), 142 (1979).
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957.
6. О. М. Авакян, Биол. ж. Армении, 21, 6 (1968).
7. R. Moravitz, A. Zahn, Deutsch. Arch. Klin. Med., 116, 364 (1979).
8. Н. В. Каверина, Фармаколог. и токсиколог., 2, 39 (1958).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 657—664 (1983 г.)

УДК 547.312+547.384

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХ. РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ ГИДРАТАЦИЯ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ НЕКОТОРЫХ ЕНИНОВЫХ γ -КЕТОНОВ И ДИЕНИНОВ

А. П. ХРИМЯН, Г. М. МАКАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XI 1982

Показано, что катализируемая сернистой ртутью кислотная гидратация ениновых γ -кетонров приводит к непредельным γ -дикетонам. Региоселективно, с образованием 2,5-диен-4-онов, гидратируются также 6-замещенные 2-метил-1,5-гептадиен-3-ины. В отличие от этого несопряженный 2-метил-1,6-гептадиен-3-ин образует смесь кетонров.

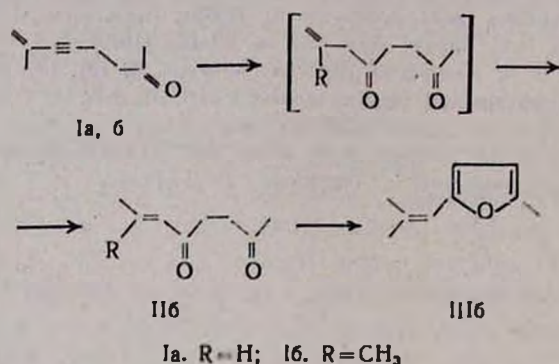
Библ. ссылки 13.

Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению направления гидратации тройной связи енинов, вопрос об ориентации присоединения часто решается с помощью эмпирических правил, не объясняемых электронными эффектами заместителей [1—3]. Так, до сих пор отсутствует приемлемое объяснение образования изопропенилкетонров при гидратации изопропенилалкилацетиленов и пропенилкетонров в случае винилалкилацетиленов [2].

С целью получения дополнительной информации о возможной зависимости региохимии гидратации енинов от электронных эффектов за-

местителей нами изучена катализируемая сернокислой ртутью кислотная гидратация ениновых γ -кетонов I. Выбор данного объекта был обусловлен известным в литературе фактом исключительного образования γ -дикетонов при гидратации ацетиленовых γ -кетонов [4]. В связи с этим представлялось интересным сравнить ориентирующую способность сходных по характеру действия на направление гидратации изопропенильной и γ -оксоалкильной групп.

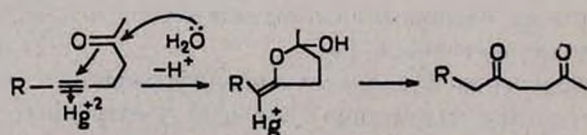
Найдено, что енины I, аналогично ацетиленовым γ -кетонам, при нагревании в водно-метанольной среде, содержащей серную кислоту и сернокислую ртуть, приводят к γ -дикетонам II. Показано, что IIб в условиях реакции частично циклизуется в непредельный фуран, IIIб, что служит подтверждением его структуры. Это же превращение осуществлено с индивидуальным IIб.



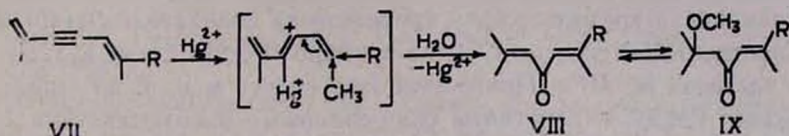
Примечательно, что IIa реализуется в виде E-изомера ($J_{AB} = 16,0$ Гц). Это свидетельствует о стереоселективной прототропной изомеризации образующихся на первой стадии аллилкетонов в пропенилкетоны.

Таким образом, гидратация γ -ацетиленовых кетонов, независимо от природы второго заместителя у тройной связи, протекает региоселективно с образованием γ -дикетонов. Эта закономерность подтверждается примером 6-фенил-5-гексин-2-она (IV), который гидратируется в вышеуказанных условиях исключительно в 1-фенил-2,5-гексацион (V), циклизующийся в 2-метил-5-бензилфуран (VI). Отсутствие в IIб и V изомерных δ -дикетонов говорит о том, что ориентирующее действие γ -оксоалкильного радикала намного сильнее эффекта изопропенильной и фенильной [5] групп.

Причина исключительной ориентирующей способности γ -оксоалкильного радикала состоит в возможности внутримолекулярного присоединения карбонильной группы к активированной тройной связи с образованием пятичленного промежуточного соединения по аналогии с [4] согласно схеме:



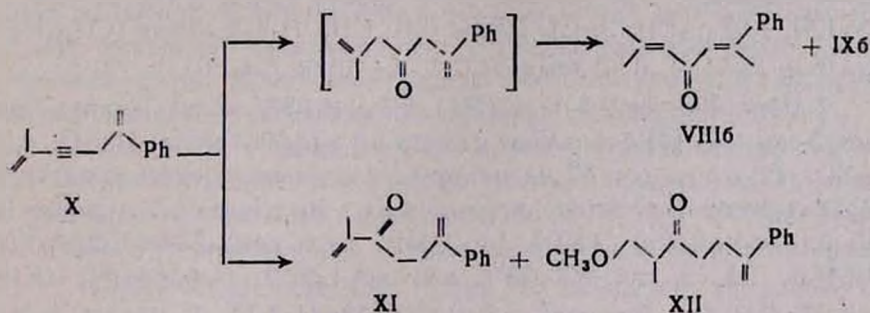
Известно, что при гидратации винилизопропенилацетилена карбо-
нальная группа становится по соседству с изопропенильной [6]. Пока-
зано, что введение заместителей у винильной группы меняет порядок
присоединения воды. Подобную ориентацию можно объяснить электрон-
ными эффектами заместителей, стабилизирующее влияние которых, по-
видимому, и определяет выбор между двумя возможными σ -комплекс-
сами.



VII a. $\text{R} = \text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9$; VII б. $\text{R} = \text{Ph}$,

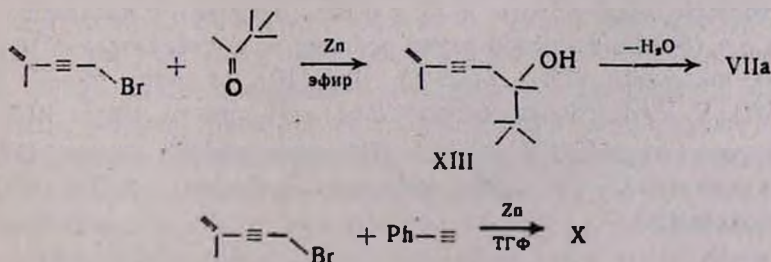
В результате реакции наряду с диенонами VIII образуются метоксике-
тоны IX—продукты присоединения метанола по двойной связи. При
перегонке смеси с каталитическим количеством *п*-толуолсульфокислоты
из IX генерируется VIII [7].

При переходе от сопряженных диенинов VII к несопряженному—2-
метил-6-фенил-1,6-гептадиен-3-ину (X)—нарушается региоселективность
процесса. При этом образуется смесь двух диенонов VIII б и XI и соот-
ветствующих метоксикетонов IX б и XII, причем соотношение VIII : XI
составляет 2 : 1 (по ПМР).



Подобное поведение X является неожиданным исключением из извест-
ного правила гидратации аллилацетиленов, согласно которому, в резуль-
тате реакции образуются преимущественно γ,δ -непредельные кетоны
[8, 9].

Синтез исходных соединений VII а и X осуществлен на основе 5-
бром-2-метил-1-пентен-3-ина согласно нижеприведенным схемам.



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХМ-8МД V модели с катарометром. Колонка $2\text{ м} \times 3\text{ мм}$, наполненная 5% ХЕ-60 на хроматоне N-AW DMCS (0,3—0,4 мм). Газ-носитель—гелий (45 мл/мин). Приведены т. удерж. относительно ацетона (температура колонки). Значения R_f определяли методом ТСХ на пластинках «Силуфол УФ-254», обнаружение—парами йода.

Колончатая хроматография проведена на силикагеле Л (40/100 мк).

Спектры ПМР сняты в CCl_4 на приборе «Perkin Elmer R-12B» с более частотой 60 МГц. Приведены хим. сдвиги в м. д. по шкале δ относительно ГМДС и константы спин-спинового взаимодействия J в Гц.

ИК спектры записаны в тонком слое или растворе CCl_4 на приборе UR-20.

6Е-Октен-2,5-дион (IIa). К смеси 1,8 г (0,006 моля) HgSO_4 , 0,02 мл конц. H_2SO_4 , 4,5 мл воды и 20 мл метанола прикапывают 4,1 г (0,0346 моля) 7-октен-5-ин-2-она (Ia) [9]. Смесь кипятят 1,5 ч, затем фильтруют, удаляют большую часть метанола, отделяют образовавшийся органический слой, а водный экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт добавляют к органическому слою и сушат над MgSO_4 . После удаления растворителя и перегонки в вакууме выделено 0,5 г смеси, содержащей IIa, перегнавшейся при $45\text{—}60^\circ/2\text{ мм}$ и 1,5 г (34,7%) IIa с т. кип. $82\text{—}83^\circ/1\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4694. ИК спектр, см^{-1} : 970, 1635 ($\text{C}=\text{C}$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1720 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр 1,82 д. д ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $J_1=7,0$, $J_2=1,4$), 2,07 с ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2,92 м (4H, CH_2CH_2), 6,13 дкв ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$, $J_1=16,0$, $J_2=1,4$), 6,82 дкв (CH_2CH , $J_1=16,0$, $J_2=7,0$).

7-Метил-6-октен-2,5-дион (IIb). 3,1 г (0,0227 моля) 7-метил-7-октен-5-ин-2-она (Ib) [9] добавляют к смеси 1,9 г (0,0064 моля) HgSO_4 , 0,05 мл H_2SO_4 , 4,8 мл воды и 30 мл метанола. Полученную смесь кипятят 1 ч и обрабатывают аналогично предыдущему. Выделено 0,6 г смеси IIb и IIIb в соотношении 1:1,7 (по ПМР) с т. кип. $50\text{—}63^\circ/2\text{ мм}$, 1,7 г (48,4%), IIb, т. кип. $92\text{—}93^\circ/2\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4652. Найдено %: С 69,80; Н 8,00, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 70,13; Н 7,79. Т. удерж. 9,25 мин (112°). R_f 0,20 (эфир:гексан, 1:1). ИК спектр, см^{-1} : 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1690 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1720 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр: 1,82 д ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $J=1,4$), 2,05 д ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $J=1,4$), 2,09 с ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 2,58 с [$(\text{CH}_2)_2$], 6,05 кв. кв [1H, $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}$, $J_1=J_2=1,4$].

2-Метил-5-(2-метилпропенил)-фуран (IIIb). Смесь 1,2 г (0,008 моля) IIb, 0,6 г (0,002 моля) HgSO_4 кипятят с каталитическим количеством *n*-толуолсульфокислоты в 15 мл абс. бензола с насадкой Дина-Старка 5 ч (без сернокислой ртути реакция не идет). После обычной обработки выделено 0,5 г (45,9%) IIIb [10], т. кип. $69\text{—}70^\circ/15\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5100. R_f 0,61 (гексан:бензол, 2:1). ИК спектр, см^{-1} : 1020, 1220, 1455 (фуран. кольцо), 1630 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР спектр: 1,82 с. ушир. ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 1,90 с. ушир. ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2,22 с. ушир. (CH_3 -фуран), 5,92 м (3H, олефин. протоны).

1-Фенил-2,5-гександион (V). К смеси 0,36 г (0,0012 моля) HgSO_4 , 0,2 мл конц. H_2SO_4 , 2,4 мл воды и 22 мл метанола прикапывают 2,0 г (0,012 моля) 6-фенил-5-гексин-2-она (IV). Смесь кипятят 2 ч, выливают в воду и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат над MgSO_4 . После удаления эфира остаток перегоняют. Выделено 0,9 г (39,5%) II, т. кип. 126—127°/0,5 мм, n_D^{20} 1,5245. Найдено %: С 75,60; Н 7,01. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 75,79; Н 7,37. ИК спектр, см^{-1} : 710, 730, 1500, 3040, 3070, 3090 (C_6H_5), 1720, 1730 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр: 1,97 с (CH_3), 2,47 с (CH_2CH_2), 3,55 с ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 7,15 с (C_6H_5). Т. удерж. 24,6 мин (156°).

2-Метил-5-бензилфуран (VI). Смесь 0,2 мл конц. H_2SO_4 , 3,2 г (0,0108 моля) HgSO_4 , 9,6 мл воды, 48 мл метанола и 5,5 г (0,032 моля) IV кипятят 16 ч. Реакционную смесь обрабатывают аналогично предыдущему. После удаления эфира остаток перегоняют. Выделено 2,4 г (43,8%) III, т. кип. 66—68°/3 мм, n_D^{20} 1,5408. R_f 0,26 (эфир:гексан, 1:10). Т. удерж. 2,9 мин (156°). ИК спектр, см^{-1} : 715, 785, 1020, 1220, 1455, 1495, 1570, 3035, 3070, 3095. ПМР спектр: 2,22 с (CH_3), 3,85 с (CH_2), 5,77 с (2H, фуран. кольцо), 7,20 с (C_6H_5) [11].

2,2,3,7-Тетраметил-7-октен-5-ин-3-ол (XIII). К 13 г (0,2 г-ат) активированного порошкообразного цинка в 10 мл абс. бензола добавляют 10—15 мл эфира, затем при перемешивании прикапывают 10—15 капель смеси 20,6 г (0,13 моля) 5-бром-2-метил-1-пентен-3-ина и 10,0 г (0,1 моля) метилтретбутилкетона в 35—40 мл эфира. Смесь осторожно подогревают до начала экзотермической реакции, после чего прикапывают остальное количество смеси бромида и кетона таким образом, чтобы реакционная смесь равномерно кипела. По окончании прикапывания смесь дополнительно нагревают 20—30 мин, охлаждают, выливают в 100 мл ледяной воды, подкисляют 3% соляной кислотой и экстрагируют 3 раза эфиром. Объединенный эфирный экстракт промывают насыщенным раствором поташа до нейтральной реакции и высушивают над MgSO_4 . После удаления эфира остаток разгоняют в вакууме. Выделено 12,5 г (70,0%) карбинола XIII, т. кип. 80—83°/3 мм, n_D^{20} 1,4830, d_4^{20} 0,8317. Т. удерж. 3,5 мин (116°), R_f 0,45 (эфир:гексан, 1:3). Найдено %: С 79,87; Н 10,60. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$. Вычислено %: С 80,00; Н 11,11. ИК спектр, см^{-1} : 500, 1620, 3100 [$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}$], 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3500, 3580 (ОН). ПМР спектр: 0,9 с [$(\text{CH}_3)_3$], 1,18 с [$\text{CH}_2(\text{OH})$], 1,8 д. д ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$, $J_1=J_2=1,4$), 1,82 с. ушир (ОН), 2,40 и 2,48 с. ушир (CH_2 , АВ система), 5,12 м ($\text{CH}_2=$).

2,6,7,7-Тетраметил-1,5Е-октидиен-3-ин (VIIa). К смеси 7,0 г (0,039 моля) карбинола XIII в 8,0 мл пиридина при перемешивании добавляют порциями 5,6 мл POCl_3 в 6,8 мл пиридина, нагревают реакционную смесь при 85—95° 2,7 ч. После охлаждения содержимое выливают в 50 мл ледяной воды, подкисленной 3% соляной кислотой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт нейтрализуют 10% Na_2CO_3 , промывают водой и высушивают над MgSO_4 . После удаления эфира смесь 2,8 г кипятят с 26 мл 5% метанольного раствора едкого натра, удаляют большую часть метанола, остаток нейтрализуют 5% соляной кислотой и экстрагируют эфи-

ром. Эфирный слой высушивают над $MgSO_4$ и перегоняют. Выделено 0,9 г (14,3%) VIIa, т. кип. $51-52^\circ/1\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5040, d_4^{20} 0,7652. ИК спектр, cm^{-1} : 890, 1620, 3100 ($CH_2=C$), 840, 1600, 3055 ($CH=C$), 2190, 2230 ($C\equiv C$). ПМР спектр: 1,06 с ($(CH_3)_3$), 1,87 м (6H, $CH_3C=$), 5,15 м ($CH_2=$), 5,41 кв ($CH=C$).

2,6,7,7-Тетраметил-2,5-октадиен-4-он (VIIIa). К смеси 11,3 г (0,038 моля) $HgSO_4$, 0,05 мл конц. H_2SO_4 , 4,1 мл воды и 36 мл метанола прикапывают 3,1 г (0,019 моля) VIIa. Смесь кипятят 1,5 ч, затем фильтруют, нейтрализуют раствором Na_2CO_3 , экстрагируют эфиром, высушивают над Na_2SO_4 . После удаления растворителей остаток перегоняют в присутствии каталитического количества п-толуолсульфонокислоты. Перегонкой в вакууме выделено 0,7 г (20,4%) VIIIa E, т. кип. $84-85^\circ/1\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4910, d_4^{20} 0,9130. Найдено %: C 79,50; H 11,40. $C_{12}H_{20}O$. Вычислено %: C 80,00; H 11,11, R_f 0,36 (эфир:гексан, 1:5). Т. удерж. 3,3 мин (131°). ИК спектр, cm^{-1} : 1610 ($(CH_3)_2C=C$), 1630 (трет.- $C_4H_5C=CH$), 1680 ($C=O$). ПМР спектр: 1,05 с [$(CH_3)_3$], 1,82 д [3H, $J=1,0$], 2,06 м (6H), 5,98 м (2H).

Гидратация диенина VIIб. 2,6 г (0,0143 моля) диенина VIIб нагревают 3 ч со смесью 2,3 г (0,0077 моля) $HgSO_4$, 0,05 мл H_2SO_4 и 34 мл 90% метанола. После обработки, аналогичной предыдущему, и удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделено 0,8 г смеси, т. кип. $110-115^\circ/1\text{ мм}$, 0,5 г которой хроматографируют на колонке (петролейный эфир: эфир, 5:1). Выделено: 1 фр—224 мг (12,5%) кетона VIIIб [12], R_f 0,37 (петролейный эфир:эфир, 5:1). Т. удерж. 11,5 мин (161°). Найдено %: C 83,97; H 8,03. $C_{14}H_{16}O$. Вычислено %: C 84,00; H 8,00. ИК спектр (CCl_4), cm^{-1} : 700, 760, 1455, 1500; 1575, 3030, 3065, 3085 (C_6H_5), 1595 ($C=CC_6H_5$), 1620 ($(CH_3)_2C=C$), 1665 ($C=O$). ПМР спектр: 1,82 д ($CH_3C=$, $J=1,2$), 2,13 д ($CH_3C=$, $J=1,2$), 2,48 д ($CH_2CC_6H_5$, $J=1,4$), 6,10 кв. кв (1H, $J_1=J_2=1,2$), 6,40 кв (1H, $J=1,4$), 7,3 м (C_6H_5); II фр—100 мг (3,01%) кетозэфира IXб, R_f 0,27 (петролейный эфир: эфир, 5:2). Т. удерж. 19,2 мин (161°). ИК спектр, (CCl_4), cm^{-1} : 1455, 1505, 1585, 3030, 3065, 3085 (C_6H_5), 1080 (COC), 1615 ($C=CC_6H_5$), 1690 ($C=O$). ПМР спектр: 1,18 с ($(CH_3)_3$), 2,45 д ($CH_3C=CH$, $J=1,4$), 2,5 с (CH_2), 3,13 с (OCH_3), 6,50 кв ($CH_3C=CH$, $J=1,4$), 7,35 м (C_6H_5).

2-Метил-6-фенил-1,6-гептадиен-3-ин (X). К 11,7 г (0,18 г-ат) активированного порошкообразного цинка добавляют 30 мл сухого ТГФ, а затем 10—15 капель раствора 16,8 г (0,106 моля) 5-бром-2-метил-1-пентен-3-ина, 3,0 г (0,029 моля) фенилацетилена в 50 мл сухого ТГФ. Смесь продувают аргоном, затем осторожно подогревают до начала экзотермической реакции. Остальное количество раствора добавляют так, чтобы смесь равномерно кипела. Содержимое кипятят еще 30 мин в атмосфере аргона, охлаждают, выливают в 100 мл ледяной воды, подкисляют 3% соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают раствором поташа до нейтральной реакции и сушат над $MgSO_4$. После удаления эфира остаток разгоняют в вакууме. Выделено: 0,5 г фенилацетилена, 0,2 г смеси фенилацетилена и X, т. кип. $50-70^\circ/1\text{ мм}$, 2,3 г

(43,61%) X, т. кип. 104—105°/1 мм, n_D^{20} 1,5579. Найдено %: С 91,85; Н 7,80. $C_{14}H_{14}$. Вычислено %: С 92,30; Н 7,70. R_f 0,45 (гексан:бензол, 2:1). Т. удерж. 7,75 мин (128°). ИК спектр, cm^{-1} : 900, 1610, 1630, 3100 ($C=CH_2$), 1450, 1495, 3040, 3050, 3080 (C_6H_5). ПМР спектр: 1,79 д. д ($CH_3C=$, $J_1=J_2=1,4$), 3,25 м (CH_2), 5,10 м ($CH_2=CCH_3$) 5,35 м ($CH_2=CC_6H_5$), 7,25 м (C_6H_5).

Гидратация 2-метил-6-фенил-1,6-гептадиен-3-ина X. 1,6 г (0,009 моля) диенина X добавляют к смеси 1,4 г (0,005 моля) $HgSO_4$, 0,04 мл конц. H_2SO_4 , 1,6 мл воды и 12 мл метанола. Полученную смесь кипятят 2 ч, охлаждают и обрабатывают аналогично предыдущему. После перегонки выделяют 580 г смеси, которую хроматографируют на колонке (эфир: гексан, 1:5). Выделено: 1 фр—152 мг смеси кетонов VIIIб и XI в соотношении 2:1 по ПМР. R_f 0,45 (эфир: гексан, 1:3). ИК спектр, cm^{-1} : 1450, 1500, 1570, 3030, 3060, 3090 (C_6H_5), 1600, 1615 ($C=C$), 1670 ($C=O$). В спектре ПМР наряду с сигналами кетона VIIIб видны сигналы кетона XI 1,77 м ($CH_3C=CH_2$), 2,70 м (CH_2)₂, 4,97 м (C_6H_5) $= \begin{matrix} H \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ H \end{matrix}$, $J=1,0$), 5,55 кв. д (C_6H_5) $= \begin{matrix} H \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ H \end{matrix}$, $J_{H-CH_3}=1,4$, $J_2=0,7$), 5,71 м ($\begin{matrix} H \\ \diagup \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} \diagdown \\ \diagdown \end{matrix}$), 7,20 м (C_6H_5). II фр—50 мг смеси

метоксикетонов IXб и XII с R_f 0,24 (эфир: гексан, 1:3). ИК спектр, cm^{-1} : 1450, 1490, 1570, 3030, 3060, 3085 (C_6H_5), 1600, 1630 ($C=C$), 1080, 1120 (COC), 1670, 1705 ($C=O$). ПМР спектр: сигналы кетозэфира IXб, а также 0,92 д (CH_3CH , $J=7,0$), 2,5 м (CH_2), 3,17 с (OCH_3), 3,2—3,4 м (CH_2-CH).

ՀԱՎԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

СХ. ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՆԻՆԱՑԻՆ Դ-ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻԵՆԻՆՆԵՐԻ ԵՌԱԿԻ ԿԱՊԻ ՌԵԳԻՍԵԼԵԿՏԻՎ ՀԻԴՐԱՏԱՑԻԱՆ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴՅԱՆԱՆ

Ցույց է տրված, որ սնդիկի սուլֆատով կատալիզվող ենինային Դ-կետոնների թթվային հիդրատացիան բերում է չհագեցած Դ-դիկետոնների 6-Տե-դակալված-2-մեթիլ-1,5-հեպտադիեն-3-ինները հիդրատացվում են ռեգիոսելեկտիվ գոյացնելով 2,5-դիեն-4-ոններ, ի տարբերություն դրան, չգուգորդված 2-մեթիլ-1,6-հեպտադիեն-3-ինը առաջացնում է կետոնների խառնուրդ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

СХ. THE REGIOSELECTIVE HYDRATION OF THE TRIPLE BOND OF SOME ENYNIC Դ-KETONES AND DIENYNES

A. P. KHRIMIAN, G. M. MAKARIAN and Sh. O. BADANIAN

It has been shown that the acidic hydration of some enynic Դ-ketones catalyzed by mercuric sulphate leads to the formation of unsaturated

γ -diketones. The hydration of 6-substituted-2-methyl-1,5-heptadien-3-ynes proceeds regioselectively forming 2,5-dien-4-ones. Contrary to this the hydration of the non-conjugated 2-methyl-1,6-heptadien-3-yn brings to a mixture of ketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян. Химия винилацетилена и его производных, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1966, стр. 111.
2. Ш. О. Баданян, С. К. Вардопетян, в сб. «Химия непредельных соединений», Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1979, стр. 7.
3. Б. С. Купин, А. А. Петров, ЖОХ, 29, 3738 (1959); 34, 1897 (1964).
4. G. Stork, R. Borch, J. Am. Chem. Soc., 60, 935 (1964).
5. J. R. Johnson, T. J. Jakobs, A. M. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 60, 1885 (1938).
6. Н. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 217.
7. Н. Н. Назаров. Избр. тр., М., Изд. АН СССР, 1961, стр. 297.
8. Б. С. Купин, А. А. Петров, ЖОХ, 29, 3999 (1959); 33, 3860 (1963).
9. Б. С. Купин, А. А. Петров, Д. А. Коптев, ЖОХ, 32, 1758 (1962).
10. Г. М. Макарян, М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 241 (1978).
11. О. М. Нефедов, В. М. Шостаковский, А. Е. Васильвицкий, М. И. Кравченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, 607.
12. J. J. G. Cadogan, J. R. Mitchell, J. T. Sharp, J. Chem. Soc., Perkin Trans, 1972, 1304.
13. В. И. Есафов, В. Я. Сосновских, В. И. Прошутинский, ЖОрХ, 18, 2008 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 664—668 (1983 г.)

УДК 547.814

СИНТЕЗ 1-(4-ОКСИМИНОХРОМАН)-3-ДИАЛКИЛАМИНОПРОПАНОВ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА НЕЙРОНАЛЬНЫЙ ЗАХВАТ КАТЕХОЛАМИНОВ, И ИХ МАСС-СПЕКТРЫ

М. Р. БАРХУДАРЯН, Н. Г. БАЛАСАНЯН, К. А. ТАТЕВОСЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН,
Р. М. ВАРТАНЯН и Э. А. МАРҚАРЯН

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

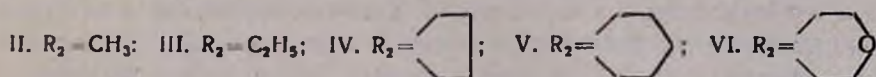
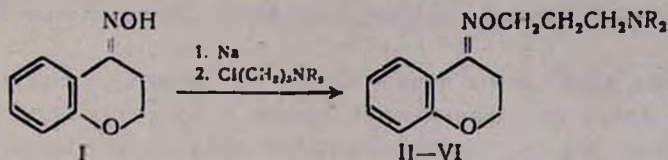
Поступило 2 VIII 1982

Взаимодействием 1-хлор-3-диалкиламинопропанов с натриевым производным оксима 4-хроманона получен ряд 1-(4-оксиминохроман)-3-диалкиламинопропанов. Интерпретацией масс-спектров этих соединений определены характерные пути их распада под электронным ударом. Гидрохлориды всех синтезированных соединений действуют на нейрональный захват катехоламинов.

Табл. 2, библи. ссылок 7.

В ряду 1-арил- или 1-арилокси-3-аминопропанов существуют соединения, действующие на нейрональный захват катехоламинов [1]. Известно также, что хромановое кольцо входит в состав многих биологически активных соединений природного происхождения. С целью изучения биологических свойств нами синтезированы 1-(4-оксиминохроман)-3-диалкиламинопропаны (II—VI).

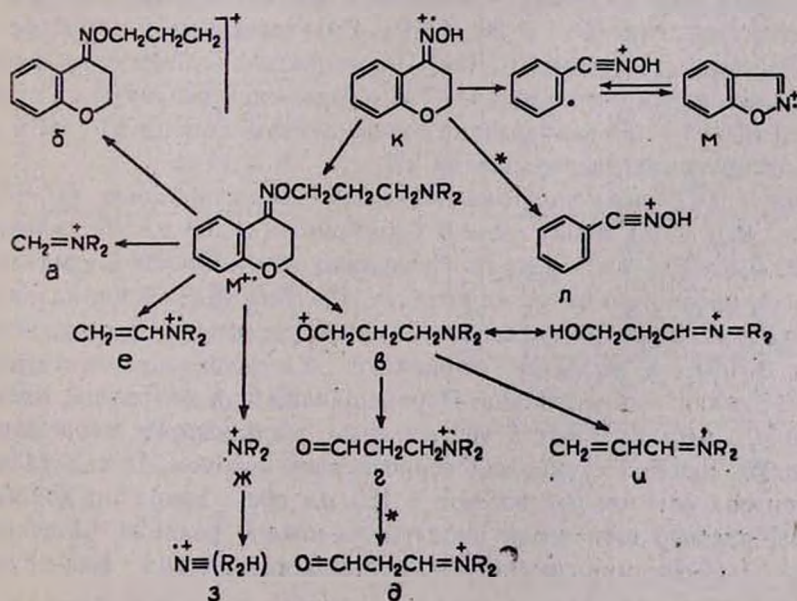
Взаимодействием оксима 4-хроманона при комнатной температуре в среде абсолютного эфира с натрием получено натриевое производное оксима 4-хроманона, которое под действием 1-хлор-3-диалкиламинопропанов в диметилформамиде при комнатной температуре переведено в 1-(4-оксиминохроман)-3-диалкиламинопропаны (II—VI).



Чистота полученных аминов II—VI определена ТСХ, а структура установлена данными ИК, ПМР и масс-спектров. В ИК спектрах обнаружены характерные частоты поглощения, ν , см^{-1} : 1265—1260 (COC), 1575—1570 и 1600—1595 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1620—1615 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.), 3065—3060 и 3085—3080 ($=\text{CH}$ аром.). В спектрах ПМР 1-(4-оксиминохроман) — пропиловый фрагмент обнаруживает следующие резонансные поглощения, δ , м. д.: 4,07—4,10 т ($-\text{C}^2\text{H}_2$, $J = 6$ Гц), 2,78—2,82 т ($-\text{C}^3\text{H}_2$, $J = 6$ Гц), 7,80—7,82 д. д. ($=\text{C}^5\text{H}$, $J_1 = 8$, $J_2 = 2$ Гц), 6,78—6,80 т. д. ($=\text{C}^6\text{H}$, $J_1 = 8$, $J_2 = 2$ Гц), 7,1—7,13 т. д. ($=\text{C}_7\text{H}$, $J_1 = 8$, $J_2 = 2$ Гц), 6,70—6,75 д. д. ($=\text{C}^8\text{H}$, $J_1 = 8$, $J_2 = 2$ Гц), 4,13—4,15 т (OCH_2 , $J = 6$ Гц), 1,8—1,85 кв (OCH_2CH_2 , $J = 6,5$ Гц), 2,3 т (CH_2N , $J = 7,2$ Гц).

В масс-спектрах II—VI пики соответствующих молекулярных ионов отсутствуют и максимальным по массовому числу является малоинтенсивный пик иона с m/e 204 (б). Однако наряду с этим в масс-спектрах присутствуют пики ионов, характерные для этих структур.

Происхождение этих фрагментов, исходя из строения II—VI, можно представить схемой:



Как видно из схемы, в масс-спектрах II—VI присутствуют пики ионов, содержащие одновременно фрагменты как исходного оксима 4-хроманона, так и аминопропильного остатка (б, в, г, д, к, л, м).

Наличие этих ионов при отсутствии молекулярных ионов в масс-спектрах исследованных соединений позволяет однозначно подтвердить, что изученные соединения действительно имеют приписанные им строения.

Из приведенной схемы видно также, что возможно одностадийное образование почти всех фрагментов (кроме д, л и м) из молекулярного иона. Вероятно, этим и можно объяснить лабильность молекулярного иона и его отсутствие в масс-спектрах. Конечно, возможны и альтернативные направления распада, но строение и элементный состав приведенных фрагментов вряд ли могут вызвать какие-либо сомнения. В пользу этого свидетельствуют определенные сдвиги в массовых числах соответствующих ионов в масс-спектрах соединений, содержащих разные аминогруппы. Это более наглядно представлено в табл. 1.

Из таблицы видно, что в отличие от известных в литературе амिनосоединений [3—5], содержащих одновременно третичную аминую и окси-, алкокси- и ацилокси группы, в масс-спектрах II—VI максимальным по интенсивности является пик иона *e*. В спектрах [3—5] пики ионов аналогичного строения имеют лишь незначительную интенсивность.

Влияние гидрохлоридов 1-(4-оксиминохроман)-3-диалкиламинопропанов (II—VI) на нейрональный захват катехоламинов изучено по [6]. В качестве контрольного препарата использовали мелипрамин [7]. Вещества IV, VI обладают средней блокирующей активностью, а II и V по активности близки к мелипрамину, однако они более токсичны.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определены на микронагревательном столике марки «Boetius» (ГДР). Хроматография осуществлена на пластинках «Silufol» марки UV-254. Проявитель—пары йода. ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 (ГДР), ПМР спектры—на приборе T-60 (60 МГц) фирмы «Varian» (США). Растворитель дейтерохлороформ. В качестве стандарта использовался ТМС. Масс-спектры сняты на приборе MX-1320 (СССР) при температуре ионизационной камеры 80—85° и энергии ионизирующих электронов 65 эВ.

Синтез 1-(4-оксиминохроман)-3-диалкиламинопропанов (II—VI). К раствору 16,3 г (0,1 моля) оксима 4-хроманона в 200 мл абс. эфира добавляют 2,3 г (0,1 г-ат) натрия. Оставляют при комнатной температуре на 3—4 ч, после чего смесь кипятят 2 ч. Полученный осадок натриевого производного оксима 4-хроманона отфильтровывают и растворяют в 100 мл ДМФА. К раствору добавляют 0,1 моля соответствующего 1-хлор-3-диалкиламинопропана. Перемешивают при комнатной температуре 24 ч. Смесь вливают в 100 мл воды, экстрагируют хлороформом, промывают водой и сушат над сернистой натрием. После удаления растворителя остаток растворяют в 150 мл абс. эфира и добавляют эфирный раствор щавелевой кислоты до кислой реакции. Полученный оксалат 1-(4-оксиминохроман)-3-диалкиламинопропана фильтруют и

Таблица 1

Массовые числа и интенсивности (в %) характеристичных фрагментов 1-(4-оксиминохроман)-3-диалкиламинопропанов (II—VI)

Соединение	а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к	л	м
II	58 (74)	204 (2)	102 (8)	101 (6)	100 (45)	71 (100)	44 (4)	43 (10)	84 (6)	163 (14)	120 (5)	119 (6)
III	86 (100)	204 (2)	130 (7)	129 (8)	128 (32)	99 (100)	72 (18)	71 (37)	112 (4)	163 (7)	120 (5)	119 (6)
IV	84 (56)	204 (2)	128 (10)	127 (16)	126 (30)	97 (100)	70 (6)	69 (16)	110 (5)	163 (15)	120 (4)	119 (6)
V	98 (64)	204 (2)	142 (12)	141 (21)	140 (42)	111 (100)	84 (6)	83 (20)	124 (4)	163 (8)	120 (3)	119 (3)
VI	100 (46)	204 (2)	144 (7)	143 (8)	142 (32)	113 (100)	86 (4)	85 (24)	126 (4)	163 (2)	120 (6)	119 (7)

Таблица 2

1-(4-Оксиминохроман)-3-диалкиламинопропаны (II—VI)

Соединение	Оксалат		О с н о в а н и е									Гидрохлорид	
	выход, %	т. пл., °C	т. кип., °C/1 мм	n _D ²⁰	найдено, %			вычислено, %			R _f [*]	т. пл., °C	R _f ^{**}
					С	Н	N	С	Н	N			
II	65	147—149	145—146	1,5520	67,29	8,11	11,56	67,72	8,12	11,28	0,48	176—178	0,50
III	72	66—67	147—148	1,5300	70,09	8,37	10,09	69,54	8,75	10,13	0,45	135—137	0,62
IV	88	145—148	168—169	1,5552	70,12	8,47	10,01	70,05	8,08	10,20	0,42	177—178	0,62
V	71	167—169	170	1,5375	70,67	8,38	10,19	70,80	8,39	9,71	0,42	192—193	0,48
VI	90	148—149	181—182	1,5580	66,32	7,20	9,16	66,19	7,64	9,64	0,54	176—178	0,71

* Бутанол—уксусная кислота—вода (5:2:2).

** " " " " (4:2:2).

действием конц. водного раствора едкого натра переводят в соответствующее основание II—VI, которое извлекают этилацетатом и сушат над сернокислым натрием. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Гидрохлориды 1-(4-оксиминохроман)-3-диалкиламинопропанов (II—VI). К раствору 0,05 моля 1-(4-оксиминохроман)-3-аминопропана в 30 мл абс. эфира при перемешивании при комнатной температуре по каплям прибавляют эфирный раствор хлористого водорода до кислой реакции. Фильтруют, осадок несколько раз промывают абс. эфиром и высушивают в вакуум-экзикаторе. Выход 85—95%.

1-(4-ՕՔՍԻՄԻՆՈՔՐՈՄԱՆ)-3-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆՈՊՐՈՊԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ, ՆՐԱՆՑ ԻՂԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԵՆԵՐԸ ԵՎ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱՏԵԽՈԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆՅԱՐԴԱՅԻՆ ՅՈՒՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Մ. Ռ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ, Ն. Գ. ԲԱԼԱՍՏԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ԹԱԵՎՈՍՅԱՆ,
Ռ. Թ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ռ. Մ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

1-Քլոր-3-դիալկիլամինոպրոպանների և 4-քրոմանոնի օքսիմի նատրիումական ածանցյալի փոխադրեցությունից ստացվել է 1-(4-օքսիմինոքրոման)-3-դիալկիլամինոպրոպանների շարք: Ուսումնասիրվել են այդ միացությունների մասս-սպեկտրները և բացահայտվել են էլեկտրոնային հարվածի ազդեցությամբ վերջիններիս տրոհման օրինաչափությունները: Ստացված բոլոր միացությունների հիդրոքլորիդները ճնշում են կատեխոլամինների նյարդային յուրացումը:

SYNTHESIS OF 1-(4-OXIMINOCHROMAN)-3-DIALKYLAMINO-PROPANES, THEIR MASS SPECTRA AND ACTION ON THE NEURONAL UPTAKE OF CATECHOLAMINES

M. R. BARKHUDARIAN, N. G. BALASSANIAN, K. A. TATEVOSSIAN,
R. T. GRIGORIAN, R. M. VARTANIAN and F. A. MARKARIAN

Several 1-(4-oximinochroman)-3-dialkylaminopropanes have been prepared by the interaction of 1-chloro-3-dialkylaminopropanes and the sodium derivatives of 4-chromanone oxime.

The mass spectra of these compounds have been studied and the correlations of their fission under an electron impact have been discovered. The hydrochlorides of all the compounds thus obtained inhibit the neuronal uptake of catecholamines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Մ. Авакян, Вещества, действующие на симпатико-адреналовую систему, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1980, стр. 108.
2. Л. И. Колотилова, Е. П. Глушанков, Витамины, Изд. ЛГУ, Л., 1976, стр. 54, 79, 211.
3. А. Л. Мнджоян, Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 779 (1969).
4. А. Л. Мнджоян, Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 883 (1969).
5. Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Арм. хим. ж., 24, 113 (1971).
6. Б. Н. Манухин, Е. В. Волина, Физиология. ж. СССР, 61, 785 (1975).
7. L. L. Iversen, The uptake and storage of noradrenaline in sympathetic nerves, Cambridge University Press, 1967.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

VII. РАСКРЫТИЕ КОЛЬЦА АЗААДАМАНТАНОВ СМЕШАННЫМИ АНГИДРИДАМИ КИСЛОТ

Ц. Е. АГАДЖАНИЯН, Г. Л. АРУТЮНЯН, Г. Г. МИНАСЯН и Р. А. МОВСЕСЯН

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

Поступило 19 8 82

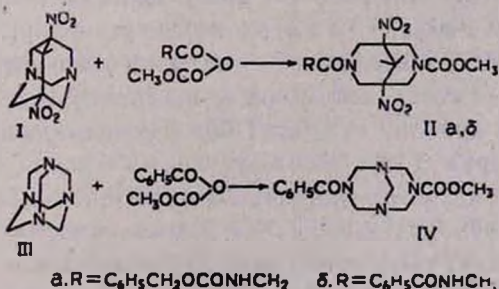
Установлено, что под действием смешанных ангидридов карбоновых или карбоновой и алкилугольной кислот имеет место раскрытие колец 1,3-диаза- и 1,3,5-триазаадамантанов и уротропина.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

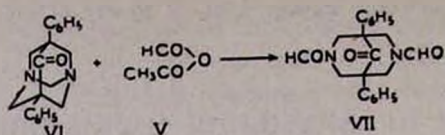
Ранее [1] нами было установлено раскрытие кольца 1,3,5-триазаадамантана под действием смешанных ангидридов карбоновых и алкилугольных кислот. Данные о раскрытии других азаадамантанов под действием последних, а также о раскрытии азаадамантанов смешанными ангидридами карбоновых кислот в литературе отсутствуют (о раскрытии симметричными ангидридами карбоновых кислот см. [2—4]).

В настоящем сообщении взаимодействию со смешанными ангидридами карбоновых и метилугольной кислот подтверждены производное 1,3-диазаадамантана и уротропин, а взаимодействию со смешанным ангидридом муравьиной и уксусной кислот—производные 1,3-диаза- и 1,3,5-триазаадамантана и уротропин.

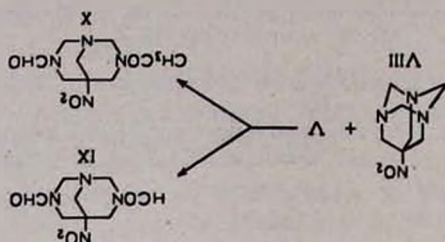
Показано, что при взаимодействии 6,6-диметил-5,7-динитро-1,3-диазаадамантана (I) или уротропина (III) со смешанными ангидридами карбоновых и метилугольной кислот образуются, соответственно, 3-ацил-9,9-диметил-1,5-динитро-7-карбметокси-3,7-диазабицикло [3,3,1] нонаны (IIa, б) или 3-ацил-7-карбметокси-1,3,5,7-тетраазабицикло [3,3,1] нонан (IV), т. е. имеет место раскрытие колец I и III.



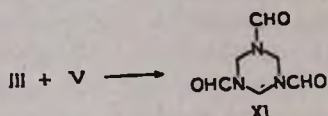
Продукты раскрытия образуются и при взаимодействии азаадамантанов с большим избытком смешанного ангидрида муравьиной и уксусной кислот (V): при этом из 5,7-дифенил-1,3-диазаадамантан-6-она (VI) получается 1,5-дифенил-3,7-диазабицикло [3,3,1] нонан-9-он (VII),



а из 7-нитро-1,3,5-триазаадамантиана (VIII)—3,7-диформил-5-нитро-1,3,7-триазабicyclo[3,3,1]нонан (IX). С эквимольным количеством смешанного ангидрида в последнем случае образуется 3-ацетил-5-нитро-7-формил-1,3,7-триазабicyclo[3,3,1]нонан (X).



Уротропин образует с V 1,3,5-триформилгексагидро-сим-триазин (XI).



В масс-спектрах IV, VII, IX—XI имеются пики молекулярных ионов, соответствующие вычисленным значениям молекулярных весов. В ИК спектрах имеются полосы поглощений: IX—XI в области 1680—1710 (NCH=O), II—1700—1720 (C=O урет.), II, IX, X—1540—1550 (NO_2), II, X—1640—1680 см^{-1} (C=O амид). В ПМР спектре XI (δ , м. д.)—5,13 с (6H, NCH_2N), 8,13 с (3H, CHO), сигналы протонов 6-членного кольца близки к сигналам соответствующих протонов других триацилгексагидро-сим-триазинов [5].

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на силуфоле UV-254 в системах: бензол—этанол, 10 : 1 (А); пропанол—вода, 7 : 3 (Б); этилацетат—эфир, 1 : 1 (В). Проявление—парами йода. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1320, ИК спектры—в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, ПМР спектр—в CDCl_3 на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

3-Ацил-9,9-диметил-1,5-динитро-7-карбметокси-3,7-диазабicyclo[3,3,1]нонаны (IIa, б). К раствору 1,05 г (5 ммоль) карбобензоксиглицина или 1,12 г (5 ммоль) гиппуровой кислоты соответственно в 10 мл абс. толуола или ДМФА прибавляют 0,5 г (5 ммоль) триэтиламина, охлаждают до -5° и прибавляют 0,48 г (5 ммоль) метилового эфира хлоругольной кислоты. Через 20 мин прибавляют 1,25 г (5 ммоль) I в 15 мл абс. толуола. Перемешивают 30 мин при -5° 4 ч при комнатной температуре и оставляют до утра. Отгоняют растворитель, к остатку прибавляют

воду и экстрагируют хлороформом. Остаток после отгонки хлороформа протирают водой. Образовавшиеся кристаллы промывают раствором бикарбоната натрия, водой и перекристаллизовывают из изопропанола. Получают 1,5 г (60%) IIa, т. пл. 74—75°, R_f 0,40 (А). Найдено %: С 51,82; Н 5,30; N 14,23. $C_{21}H_{27}N_5O_9$. Вычислено %: С 51,12; Н 5,48; N 14,20 или 1,6 г (50%) IIб, т. пл. 117—118°, R_f 0,35 (А). Найдено %: С 51,62; Н 5,33; N 15,40. $C_{20}H_{25}N_5O_8$. Вычислено %: С 51,83; Н 5,40; N 15,11.

3-Бензоил-7-карбметокси-1,3,5,7-тетраазабицикло[3,3,1]нонан (IV). К охлажденному до -5° раствору 2,44 г (0,02 моля) бензойной кислоты в 40 мл хлороформа при перемешивании прибавляют 2 г (0,02 моля) триэтиламина и в течение 15 мин 2 г (0,018 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты. Через 30 мин прибавляют раствор 2,8 г (0,02 моля) III в 100 мл хлороформа и перемешивают 2 ч. Хлороформный раствор промывают 50 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, водой и упаривают досуха. Получают 2,3 г (40%) IV, т. пл. 171—172°, R_f 0,42 (Б). Найдено %: С 57,72; Н 6,05; N 19,10. $C_{14}H_{18}N_4O_3$. Вычислено %: С 58,00; Н 6,20; N 19,30.

1,5-Дифенил-3,7-диформил-1,3-диазабцикло[3,3,1]нонан-9-он (VII). Смесь 0,9 г (0,003 моля) VI и 2,64 г (0,03 моля) V перемешивают 1 ч. Прибавляют 20 мл воды и нейтрализуют насыщенным раствором бикарбоната натрия. Осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси вода-этанол (1:1). Получают 0,5 г (42%) VII. Т. пл. 72—73°, R_f 0,67 (Б). Найдено %: С 73,08; Н 5,44; N 8,63. $C_{21}H_{20}N_2O_3$. Вычислено %: С 72,40; Н 5,79; N 8,04.

3,7-Диформил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло[3,3,1]нонан (XI). Смесь 3,68 г (0,02 моля) VIII и 10,5 г (0,12 моля) V перемешивают 10 мин. Прибавляют 10 мл воды и упаривают досуха. Остаток перекристаллизовывают из ацетона. Получают 3 г (68%) IV, т. пл. 175—177°, R_f 0,44 (Б). Найдено %: С 41,68; Н 5,59; N 24,60. $C_8H_{12}N_4O_4$. Вычислено %: С 42,10; Н 5,25; N 24,56.

5-Ацетил-5-нитро-7-формил-1,3,7-триазабицикло 3,3,1 нонан (X). К охлажденному до -5° раствору 1,84 г (0,01 моля) VIII в 100 мл хлороформа прибавляют в течение 20 мин 1,32 г (0,015 моля) V в 15 мл хлороформа. Перемешивают 1 ч и оставляют до утра. После упаривания прибавляют 50 мл воды и вновь упаривают. Остаток кристаллизуют ацетоном и перекристаллизовывают из этанола. Получают 1,8 г (74%) X, т. пл. 218—220°, R_f 0,44 (Б). Найдено %: С 44,68; Н 6,07; N 22,86. $C_9H_{11}N_4O_4$. Вычислено %: С 44,63; Н 5,78; N 23,14.

1,3,7-Триформилгексагидро-симм-триазин (XI). К охлажденному проточной водой 30 мл V прибавляют 3,5 г (0,025 моля). III. Через 5 мин прибавляют 80 мл воды, оставляют 30 мин и упаривают под вакуумом. Остаток перекристаллизовывают из этанола. Получают 2,6 г (62%) XI, т. пл. 171—172°, R_f 0,36 (Б). Найдено %: С 41,29; Н 5,17; N 24,76. $C_6H_9N_3O_3$. Вычислено %: С 42,00; Н 5,26; N 24,54.

ՊՈԼԻԷՂԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ
VII. ԱԶԱԴԱՄԱՆՏԱՆՆԵՐԻ ՕՂԱԿԻ ԲԱՑՈՒՄ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԽԱՌՆ ԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐՈՎ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Գ. Լ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Ռ. Ա. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կարբոնաթթուների և մեթիլածխաթթվի կամ մրջնաթթվի և քացախաթթվի խառն անհիդրիդների ազդեցության տակ տեղի ունի 1,3-դի-, 1,3,5-տրի- և 1,3,5,7-տետրաազաադամանտանների օղակի բացում 3,7-դի-, 1,3,7-տրի- և 1,3,5,7-տետրաազաբիցիկլո[3.3.1] նոնանների և հեքսահիդրո-սիմ-տրիազինի ածանցյալների առաջացմամբ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF
POLYHEDRAL COMPOUNDS

VII. RING OPENING OF AZAADAMANTANES BY MEANS OF
MIXED ANHYDRIDES

Ts. Ye. AGAJANIAN, G. L. ARUTYUNIAN, G. G. MINASSIAN
and R. A. MOVSESSIAN

It has been shown that ring opening of 1,3-di-, 1,3,5-tri- and 1,3,5,7-tetraazaadamantanes takes place by the action of mixed carboxylic and methylcarbonic or formic and acetic acid anhydrides with the formation of 3,7-di-, 1,3,7-tri- and 1,3,5,9-tetraazabicyclo-(3,3,1)nonanes and hexahydro-sym-triazine derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Շ. Ե. Ագաջանյան, Բ. Ա. Մովսեսյան, Արմ. քիմ. ժ., 35, 398 (1982).
2. S. Chiavarelli, G. Settlemj, Gazz. Chim. Ital., 88, 1234 (1958).
3. E. B. Hodge, J. Org. Chem., 37, 329 (1972).
4. M. Dominikiewicz, Arch. Chem. Farm., 2, 78 (1935); C. A., 30, 1029 (1936).
5. Շ. Ե. Ագաջանյան, Գ. Գ. Մինասյան, Արմ. քիմ. ժ., 35, 315 (1982).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 672—675 (1983 г.)

УДК 66.095.264 : 547.316.4

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

С. Г. ГРИГОРЯН, В. М. КОБРЯНСКИЙ, А. М. АРЗУМАНЯН
и А. А. МАТНИШЯН

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 19 XI 1982

Исследована катионная полимеризация винилацетиленов в присутствии серной, полифосфорной и льняных (SnCl_4 , TiCl_4 , SbF_5) кислот. Показано, что реакция осуществляется преимущественно в положениях 1,4 с дальнейшей прототропной изомеризацией полимера в полиен. Получены новые органические полупроводники.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Радикальная полимеризация винилацетилена (ВА) и его производных осуществляется в сравнительно мягких условиях [1]. Поэтому описанная в работе [2] катионная полимеризация винилацетиленовых соединений, осуществленная при сравнительно высоких температурах, осложнена радикальными процессами. Лестничная полициклическая структура, предложенная авторами, не объясняет ряда особенностей этих полимеров [2, 3].

Нами исследовалась катионная полимеризация ВА в условиях, исключающих протекание радикальных процессов. Полимеризация ВА осуществлялась в цельнопаянной дегазированной системе при $-70 \div +20^\circ$ со специально очищенными реагентами. Выход полимера ВА в присутствии серной кислоты больше, чем в присутствии полифосфорной (ПФК) и повышается в ряду применяемых льюисовых кислот: SnCl_4 , TiCl_4 , SbF_5 , причем пятифтористая сурьма способна вести полимеризацию ВА с достаточной скоростью уже при -70° .

В случае применения H_2SO_4 и ПФК реакцию проводили на границе раздела фаз с ароматическим углеводородом (бензол, толуол), в котором растворялся мономер. Реакция осуществлялась в диффузионной области и поэтому скорость ее зависит от интенсивности перемешивания (табл.).

Таблица

Катионная полимеризация ВА

Катализатор	Температура полимеризации, $^\circ\text{C}$	Время, ч	Выход полимера, %	Цвет	Растворитель
ПФК	5 20	5 5	6 10	темно-коричн.	т. р. т. р.
H_2SO_4	5 5	5 5	31* 91**	черный черный	р. в ацетоне р. в ДМФА, спирте
TiCl_4	5 5	5 15	54 90***	черный коричневый	н. р. н. р.
SnCl_4	5	20	5	коричневый	т. р.
SbF_5	5 -70	5 5	100 60	коричневый коричневый	н. р. н. р.

* Без перемешивания. ** С перемешиванием. *** Ступенчатое добавление катализатора.

Комплексообразованием полимера ВА с TiCl_4 можно объяснить ингибирование полимеризации при достижении 50% конверсии в присутствии даже 100 мол. % катализатора. Однако выход полимера можно довести до 90% ступенчатым добавлением TiCl_4 после удаления полимера из реакционной смеси (рис.).

По данным элементного анализа, образующиеся полимерные комплексы имеют состав: $(\text{C}_4\text{H}_4)_{0,88} [\text{TiCl}(\text{OH})_2]_{0,12}$.

Кислоты, как правило, образуя с полимерной фазой комплексы, являются одновременно допирующими агентами. Особенно интересны до-

пированные серной кислотой и пятифтористой сурьмой полимеры ВА, обладающие высокими значениями удельной электропроводности ($\sigma = 10^{-2} - 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Цвет полимеров в зависимости от степени допирования и структуры меняется от желтого до черного.

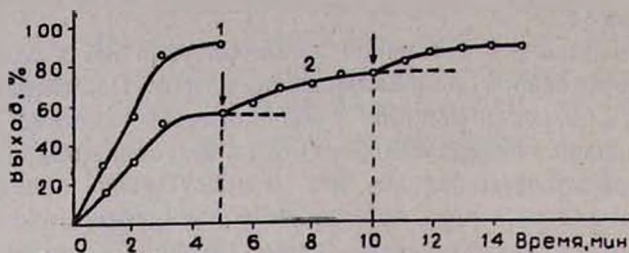
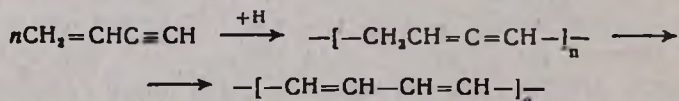


Рис. Зависимость выхода полимера ВА от времени полимеризации: 1 — H_2SO_4 , 2 — TiCl_4 , ↓ — добавление 4.56 мол. % TiCl_4 в фильтрат.

Полимеры ВА, полученные в присутствии TiCl_4 и SbF_5 , не растворимы в органических растворителях, в отличие от продуктов, полученных на SnCl_4 и ПФК, быстро теряющих растворимость после выделения. В то же время полимеры ВА, полученные под действием H_2SO_4 , стабильны как в растворе, так и в твердой фазе и после удаления допирующего агента газообразным аммиаком, при этом первоначальный черный цвет меняется на коричневый, причем, как правило, не удастся полностью удалить допирующий агент.

Полученные полимеры парамагнитны и дают узкие сигналы ЭПР с шириной 7—8 Э, соответствующие концентрациям ПМЦ $10^{16} - 10^{19} \text{ спин/г}$.

В ИК спектрах всех полимеров присутствует широкая полоса поглощения в области $1610 - 1670 \text{ см}^{-1}$ с размытым максимумом, характерная для сопряженных $\text{C}=\text{C}$ связей, и отсутствуют полосы поглощения ацетиленовой группы в области 3300 см^{-1} . Следует указать, что допированные полимеры ВА характеризуются повышенным фоном поглощения. Отсутствие полос поглощения группы CH_2 в ИК спектрах полимеров ВА и присутствие четкой полосы поглощения аллена в области 1950 см^{-1} в случае SnCl_4 , а также TiCl_4 , позволяют предположить, что ениновая система в ВА раскрывается в условиях катионной полимеризации преимущественно в положениях 1,4 с дальнейшей прототропной изомеризацией в полиен, особенно легко протекающей под действием больших количеств кислот.



Экспериментальная часть

ВА очищали пропусканием через последовательно соединенные колонки, заполненные КОН, P_2O_5 и активированным углем с дальнейшей многократной перегонкой и дегазацией в вакууме (10^{-4} мм).

SbF_5 и SnCl_4 очищали дегазацией и перемораживанием в вакууме (10^{-4} мм). Полифосфорную кислоту фирмы «Merk», содержащую 84% P_2O_5 марки «ос.ч.» и серную кислоту марки «ос.ч.», использовали после дегазации.

ИК спектры образцов снимали на спектрометре «Specord UR-75» в таблетках с KBr, спектры ЭПР—на спектрометре «РЯ-06», эталон ДФПГ.

Полимеризация 0,1 моля ВА проводилась в цельнопаянной установке при температуре от -70 до $+20^\circ$ в 20 мл бензола (в случае SbF_5 в массе) в присутствии 100 мол. % катализатора. Система предварительно дважды заполнялась очищенным от кислорода аргоном и откачивалась в вакууме 10^{-3} мм. Содержание кислорода в реакционной среде не превышало 0,01%.

Полимеры, полученные в присутствии ПФК и H_2SO_4 , выделяли осаждением и тщательной промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции. Продукт, полученный в присутствии серной кислоты, дополнительно очищали переосаждением из раствора в диоксане гексаном; $[\eta] = 0,046$ дл/г в ДМФА при 25° .

Продукты, полученные в присутствии TiCl_4 и SnCl_4 , промывали конц. соляной кислотой, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Полимер ВА, полученный в присутствии SbF_5 , промывали 10% раствором KF, конц. соляной кислотой, дистиллированной водой, 20% раствором KOH и дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Полимеры сушили при 20° в вакууме 10^{-4} мм.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Մ. ԿՈՐԲԱՆՍԿԻ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ Ե Զ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

Ըստմանախրված է վինիլացետիլենի կատիոնային պոլիմերացումը ծծմբական, պոլիֆոսֆորական և Լյուիսի թթուների (SnCl_4 , TiCl_4 , SbF_5) ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ այն ընթանում է առավելապես 1,4-ուղղությամբ, հետագա պրոտոտրոպային իզոմերացումով մինչև պոլիեն:

CATIONIC POLYMERIZATION OF VINYLACETYLENE

S. G. GRIGORIAN, V. M. KOBRIANSKY, A. M. ARZUMANIAN
and A. A. MATNISHIAN

The cationic polymerization of vinylacetylene in the presence of sulfuric, polyphosphoric and Lewis acids (SnCl_4 , TiCl_4 , SbF_5) has been investigated and it has been shown to proceed preferably at 1,4 position followed by a prototropic isomerization to polyene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, С. Г. Моцоян, ДАН СССР, 257, 1384 (1981).
2. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихан, ВМС, Б13, 569 (1971).
3. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Арм. хим. ж., 33, 626 (1980).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.831.832.728.322.293.298.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОМА С НЕКОТОРЫМИ 3-АЛЛИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 4-ОКСИХИНОЛИНА

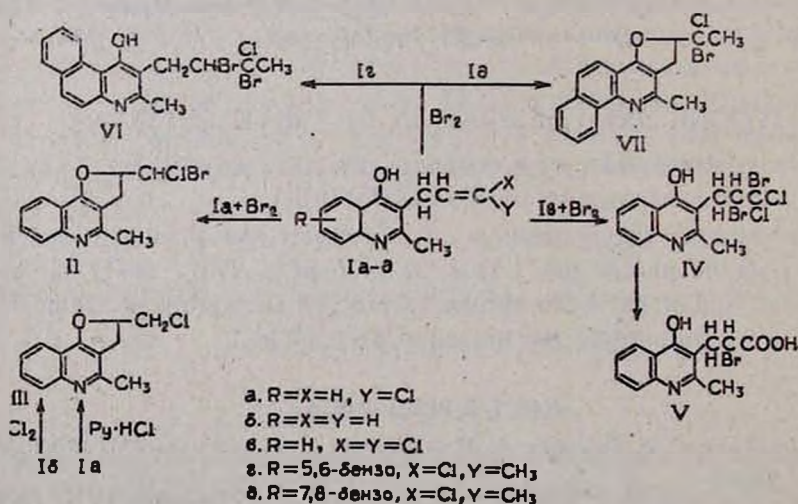
Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЫ

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VII 1982

В настоящей работе показано, что 2-метил-3-(3-хлораллил)-4-оксихинолин (Ia) [1] при взаимодействии с бромом при комнатной температуре в хлороформе подвергается реакции присоединения с циклизацией, превращаясь в 2-хлорбромметил-4-метил-2,3-дигидрофуро [3,2-с] хинолин (II). Аналогично реагирует 2-метил-3-аллил-4-оксихинолин (Ib) с хлором, образуя 2-хлорметил-4-метил-2,3-дигидрофуро [3,2-с] хинолин (III). Тот же продукт получается при сплавлении Ia с гидроклоридом пиридина. В отличие от этого 2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-оксихинолин (Iв) [2] в тех же условиях присоединяет бром по двойной связи, образуя 2-метил-3-(2,3-дибром-3,3-дихлорпропил)-4-оксихинолин (IV), который при действии серной кислоты подвергается серноокислительному гидролизу, переходя в α -бром- β -(2-метил-4-оксихинолил-3)пропионовую кислоту (V).

5,6-Бензо-(Iг) и 7,8-бензо-(Id) производные 2-метил-3-(3-хлор-2-бутил)-4-оксихинолина [3] взаимодействуют с бромом по-разному: Iг образует продукт присоединения—2-метил-3-(2,3-дибром-3-хлорбутил)-4-окси-5,6-бензохинолин (VI), а Id—продукт присоединения с циклизацией—2-(1-хлор-1-бромэтил)-4-метил-6,7-бензо-2,3-дигидрофуран [3,2-с] хинолин (VII).



Структуры II, III и VII установлены анализом ПМР спектров.

ПМР спектры сняты на спектрометре «Varian», рабочая частота 60 МГц, в четыреххлористом углероде, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II степени активности, проявитель—пары йода).

2-Хлорбромметил-4-метил-2,3-дигидрофуро[3,2-с]хинолин (II). К 2,43 г (0,01 моля) Ia [1] прибавляют 50 мл хлороформа и при перемешивании в течение 1 ч прикапывают 10 мл 1 М раствора брома (0,01 моля) в хлороформе. По мере прибавления брома осадок постепенно растворяется. Хлороформный раствор на холоду обрабатывают 5% щелочью, хлороформный слой отделяют, хлороформ отгоняют и осадок перекристаллизовывают из разбавленного спирта (1:1), получают белые кристаллы. Выход 2,8 г (90%), т. пл. 138°. Найдено %: N 4,34; (Br+Cl) 36,62. $C_{13}H_{11}ClBrNO$. Вычислено %: N 4,46; (Br+Cl) 36,80, R_f 0,41 (хлороформ: гексан, 1:1). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,6 с (3H, CH_3), 3,43 д (2H, CH_2), 5,38 кв (1H, CH), 6,1 д (1H, $CHClBr$), 7,4—7,8 м (4H аром.).

2-Хлорметил-4-метил-2,3-дигидрофуро[3,2-с]хинолин (III). а) Через 1,20 г (0,01 моля) Ib в 50 мл хлороформа пропускают ток хлора в течение 2 ч. Смесь обрабатывают водой, водный слой нейтрализуют щелочью, выпавшие кристаллы отделяют и перекристаллизовывают из гексана. Выход 1,05 г (45%), т. пл. 135°. Найдено %: C 66,97; H 5,36; N 5,81; Cl 15,05. $C_{13}H_{11}ClNO$. Вычислено %: C 66,81; H 5,14; N 5,99; Cl 15,20. R_f 0,37 (хлороформ: гексан, 3:2). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,45 с (3H, CH_3), 3,24 д (2H, CH_2), 3,60 д (2H, CH_2Br), 5,18 м (1H, CH), 7,4—8,0 м (4H, аром.). Из хлороформного слоя выделяют 1,10 г исходного вещества.

б) 2,34 г (0,01 моля) Ia и 2 г гидрохлорида пиридина расплавляют при 210° в течение 5 мин. После охлаждения реакционную смесь растворяют в воде и при охлаждении нейтрализуют 10% NaOH. Выделившийся после выпаривания пиридина осадок перекристаллизовывают из гексана. Выход 1,3 г (56%), т. пл. 135°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в (а).

2-Метил-3-(2,3-дибром-3,3-дихлорпропил)-4-оксихинолин (IV). К 2,68 г (0,01 моля) Ib [2] прибавляют 50 мл хлороформа и при перемешивании в течение 1 ч прикапывают 10 мл 1 М раствора брома (0,01 моля) в хлороформе. По мере прибавления брома осадок уменьшается и затем в ходе реакции увеличивается за счет продукта реакции. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 3,62 г (85%), т. пл. 245°. Найдено %: N 3,20; (Br+Cl) 53,80. $C_{13}H_{11}Cl_2Br_2NO$. Вычислено %: N 3,27, (Br+Cl) 53,97. В ИК спектре отсутствуют поглощения двойной связи.

α -Бром- β -(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовая кислота (V). К 1 г (0,0023 моля) IV прибавляют 5 мл конц. серной кислоты, температуру поддерживают при 50—60° до прекращения выделения хлористого водорода. Смесь перемешивают со 100 г толченого льда. Выделившийся осадок отделяют фильтрованием, растворяют в 50 мл 10% щелочи. Филь-

трат подкисляют соляной кислотой, осадок отфильтровывают. Полученную V перекристаллизовывают из этанола. Образуются белые кристаллы, выход 0,5 г (70%), т. пл. 320°. Найдено %: N 4,63; Br 25,64. $C_{13}H_{13}BrNO$. Вычислено %: N 4,51; Br 25,76. ИК спектр, ν , см⁻¹ 1730 ($>C=O$ кисл.), 2750, 3000 (кисл. OH).

2-Метил-3-(2,3-дибром-3-хлорбутил)-4-окси-5,6-бензохинолин (VI). К 2,99 г (0,01 моля) Iг [3] в 50 мл хлороформа при перемешивании в течение 1 ч прибавляют 10 мл 1 М хлороформного раствора брома (0,01 моля). Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 3,85 г (84%), т. пл. 304°. Найдено %: N 3,24, (Br+Cl) 42,51. $C_{18}H_{16}ClBrNO$. Вычислено %: N 3,06; (Br+Cl) 42,73. В ИК спектре отсутствуют поглощения двойной связи.

2-(1,1-Хлорбромэтил)-4-метил-6,7-бензо-2,3-дигидрофуро[3,2-с]хинолин (VII). Аналогично из 2,99 г (0,01 моля) Id [3] в 50 мл хлороформа и 10 мл 1 М хлороформного раствора брома получают 2,91 г (81%) VII, т. пл. 158°. Найдено %: C 57,21; H 4,07; N 3,86; (Br+Cl) 30,86. $C_{18}H_{16}ClBrNO$. Вычислено %: C 57,37; H 3,98; N 3,72; (Br+Cl) 30,68. R_f 0,45 (хлороформ: бензол, 1:1). ПМР спектр, δ м. д.: 2,41 с (3H, CH_3), 2,51 с (3H, CH_3), 3,41 д (2H, CH_2), 5,18 т (1H, CH), 7,4—8,2 м (6H, аром.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Гюльбудагян, Р. В. Аветисян, Т. Ш. Мигранян, В. А. Григорян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 65 (1967).
2. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 1968, 845.
3. Л. В. Гюльбудагян, В. А. Григорян, Г. В. Дангян, Р. П. Арутюнян, Изв. АН Арм ССР, ХН, 17, 227 (1964).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 678—680 (1983 г.)

УДК 547.853

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНА

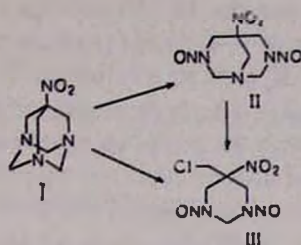
Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Р. А. МОВСЕСЯН

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

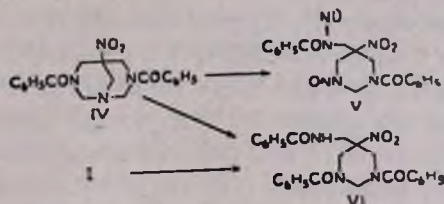
Поступило 2 VIII 1982

Известно, что при действии на 7-нитро-1,3,5-триазаадамантан (I) нитрита натрия в кислых условиях образуется 3,7-динитрозо-5-нитро-1,3,7-триазабицикло[3,3,1]нонан (II) [1]. Нами при проведении указанной реакции в соляной кислоте в зависимости от условий и соотношения реагентов выделены II или 1,3-динитрозо-5-нитро-5-хлорметилгексагидропиримидин (III).

С помощью ТСХ установлено, что III получается через промежуточное образование II. Отдельным опытом II в условиях реакции превращен в III.



Взаимодействием 3,7-дибензоил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло[3,3,1]нонана (IV) [2] с азотистой кислотой или хлористым бензоилом также выделены производные гексагидропиримидина (соответственно V, VI). Показано, что VI образуется также при действии хлористого бензоила на I (с помощью ТСХ установлено, что реакция протекает через образование IV).



Таким образом, нами разработан способ получения вышеуказанных производных гексагидропиримидина. При этом обнаружен разрыв N—C связи NCH_2NNO и NCH_2NCOR групп 1,3,7-триазабицикло[3,3,1]нонанов под действием азотистой кислоты и NCH_2NCOR группы под действием хлористого бензоила.

Экспериментальная часть

Маасспектры сняты на масс-спектрометре МХ-1320, ИК спектры— в вазелиновом масле на приборе UR-20, ^{13}C ПМР спектры— в ацетоне- D_6 +TМС на приборе «Varian XL-200».

1,3-Динитрозо-5-нитро-5-хлорметилгексагидропиримидин (III). а). К раствору 1,84 г (0,01 моля) I в 10 мл соляной кислоты (1:1) прибавляют небольшими порциями 2,8 г (0,04 моля) нитрита натрия. Осадок фильтруют, промывают водой, сушат в вакуум-экзикаторе над КОН и перекристаллизовывают из этанола. Получают 2 г (87%) III, т. пл. 225—226°, R_f 0,45 (силуфол, ацетон—гексан, 1:1). Найдено %: С 24,9%; Н 3,51; N 29,28; Cl 15,03. $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_4\text{Cl}$. Вычислено %: С 25,26; Н 3,74; N 29,47, Cl 14,95. Масс-спектр, m/e (относительная интенсивность, %): 239 (0,5; M^+), 237 (0,8; M^+), 209 (1,4), 207 (3,9), 179 (3,8), 177 (11,8), 165 (35), 163 (100). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1360, 1570 (CNO_2), 1470 (NNO). ^{13}C ПМР, δ , м. д.: 43,1 (CH_2Cl), 45,5 (CCH_2NNO), 53,4 (NCH_2CN), 65,6 (CNO_2).

б). К раствору 1,15 г (5 ммоль) II в смеси 150 мл воды и 20 мл соляной кислоты прибавляют по каплям раствор 2,8 г (0,04 моля) нитрита натрия в 5 мл воды. Осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,8 г (68%) III.

1-Бензоил-5-(N-нитрозо-N-бензоиламинометил)-5-нитро-3-нитрозо-гексагидропириимидин (V). К охлажденному до 5° раствору 1,9 г (5 ммоль) IV в смеси 100 мл воды и 10 мл соляной кислоты прибавляют 1,4 г (0,02 моля) нитрита натрия в 10 мл воды и перемешивают 30 мин. Осадок фильтруют, промывают водой, сушат в вакуум-экссикаторе над КОН и перекристаллизовывают из метанола. Получают 1,4 г (70%) V, т. пл. 98—99°, R_f 0,64 (силуфол, пропанол-вода, 7:3). Найдено %: С 53,42; Н 4,80; N 20,01. $C_{19}H_{18}N_6O_6$. Вычислено %: С 53,52; Н 4,25; N 19,71. Масс-спектр, m/e (относительная интенсивность, %): 426 (2,5; M^+), 396 (0,8), 380 (11), 367 (40), 350 (6,8), 334 (27), 321 (100), 307 (81,1), 294 (22). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1370, 1550 ($CN(O)_2$), 1460 (NNO), 1600 (аром.), 1650 ($C=O$). ^{13}C ПМР спектр, δ , м. д.: 42,6 [$CH_2N(NO)CO$], 43,8 (CCH_2NNO), 43,9 (CCH_2NCO), 52,9 (NCH_2N), 62,3 (CNO_2), 128,2—135,2 (C_6H_5), 206,2, 206,5 (CO).

5-N-Бензоиламинометил-5-нитро-1,3-добензоилгексагидропириимидин (VI). а). К раствору 1,84 г (0,01 моля) I в смеси 100 мл этилацетата и 20 мл воды прибавляют 10 г (0,1 моля) карбоната натрия и при перемешивании добавляют по каплям 7 г (0,05 моля) хлористого бензоила в течение 4 ч. Перемешивают 10 ч и, отделив этилацетатный слой, упаривают досуха. Остаток многократно протирают теплым раствором карбоната натрия до удаления следов бензойной кислоты и растворяют в этилацетате. Этилацетатный раствор промывают водой, сушат над сульфатом магния и упаривают, остаток дважды перекристаллизовывают из метанола. Получают 3,2 г (69%) VI, т. пл. 188—190°, R_f 0,7 (силуфол, этилацетат-эфир, 9:1). Найдено %: С 66,33; Н 5,24; N 11,36. $C_{26}H_{24}N_4O_5$. Вычислено %: С 66,09; Н 5,12; N 11,86. Масс-спектр, m/e (относительная интенсивность, %): 472 (0,2; M^+), 442 (1,2), 426 (26,2), 425 (48,9), 367 (7,4), 320 (14,9), 305 (100), 293 (29,3), 291 (21,1), 264 (3,4), 201 (13,5), 199 (14,1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1560 (CNO_2), 1590, 1610 (аром.), 1655, 1670 ($C=O$), 3335 (NH).

б) К раствору 3,8 г (0,01 моля) IV в 100 мл этилацетата и 20 мл насыщенного раствора карбоната натрия при перемешивании прибавляют 5 г (0,034 моля) хлористого бензоила в течение 5 ч. Далее обрабатывают аналогично. Получают 3 г (63%) VI.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. F. Farminer, G. A. Webb, J. C. S. Perkin 1, 9, 940 (1976).
2. E. B. Hodge, J. Org. Chem., 37, 320 (1972).

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 542.941.7+546.92+546.97

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА
Rh(0,48%) — 0,2% Pt/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЕ

АРУТЮНЯН В. А.

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса, Ереван

Исследована зависимость скорости гидрирования бензола от температуры при варьировании объемной скорости смеси бензол-водород от 61,4 до 358,0 ч⁻¹, в температурном интервале от 60 до 140°, в области соотношений водорода к бензолу от 10:1 до 1:3. Изучена также зависимость скорости гидрирования бензола от соотношения водорода к бензолу при данной скорости струи водорода 23000 ч⁻¹ и при различных температурах, изменяя соотношение H₂: C₆H₆ от 10:1 до 1:3.

Установлено, что на указанном катализаторе в случае смесей с соотношением водорода к бензолу в пределах от 10:1 до 2:1 реакция протекает по нулевому порядку как по водороду, так и по бензолу. В случае смесей, более бедных водородом (ниже 2:1), порядок по водороду нулевой, а по бензолу равняется 0,25. Установлено, что для указанного катализатора энергия активации гидрирования бензола составляет 2,14 ккал/моль, которая меньше по сравнению с значениями, полученными на катализаторах Rh/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃. Следовательно, увеличение активности родий-платинового катализатора объясняется уменьшением энергии активации.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Поступило 1 IV 1982

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 3128—83 Деп.

от 8 июня 1983 г.