

ISSN 0515-9628



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ  
ԿՈՒՆԵՐԻ ԱԿADEMİYASI

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳՐԱFFFԱՐԱՆԻ ՀԱՆԴԵՐ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

АРМЕНИЙ  
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
АРМХИМЖУРН

### АРМЕНІЙ АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМХИМЖУРН

## АРМЕНІЙ АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМХИМЖУРН

# АРМЕНІЙ АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМХИМЖУРН

# АРМЕНІЙ АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМХИМЖУРН

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Խօնիկյան (գլխ. խմբագրի անդամական), Լ. Ա. Հա-  
կոբյան, Հ. Ա. Մատենյայան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան,  
Ս. Գ. Մազոյան (գլխ. խմբագրի անդամական), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ.  
խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Ռ. Վարդանյան (պատ-քարտազար)

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Լ. Ա. Ակոպյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ը. Ա. Վարդանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան,  
Մ. Գ. Ինճիկյան (зам. глав. редактора), Է. Ա. Մարկարյան, Գ. Տ. Մար-  
тиросյան, Ա. Ա. Մատնիշյան, Ծ. Հ. Մազոյան (зам. глав. редактора),  
Ա. Բ. Նալբանդյան (глав. редактор),  
Ծ. Ա. Տեր-Դանիելյան (ответ. секретарь)

Զիգիկական Բիմբիա

Դագալիյան Ս. Գ., Բարդասալյան Ռ. Ա., Հակոբյան Գ. Գ. Փոշիկյան Ա. Ա. — Տրիմեթիլսետիլամոնիումի բրոմիդ + $H_2O$ — Միգրիֆիլ սիստեմի մի քանի հատկությունների ուսումնաբությունը . . . . .	627
Դասախրայան Լ. Ա., Մանուկյան Թ. Կ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Քյորոպենի ֆոտոքիմիկան փոխարկումը զազային ֆազում . . . . .	631

Օրգանական Բիմբիա

Զալինյան Ս. Ա., Խաչատրյան Ռ. Հ., Խենիկյան Մ. Հ. — Եղ-Զհագեցած հալոգենիդների փոխազդեցությունը հերսամեթիլարիդոֆոսիֆիտի հետ . . . . .	636
Առոմյան Ա. Վ., Չուխայան Է. Հ., Բարյայն Ա. Թ. — Ալիլային կամ պղողարդային տիմիկի խմբերի հետ մեկուղ Յ-արիլպղողարդի խումբ պարունակող ամոնիումային ազերում հիմքի ազդեցությունից զոյացած ամոնիումային իրիզների կայունացման ուղղիները . . . . .	639
Ասախարյան Է. Մ., Դրիգորյան Գ. Ա., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Յ-Գիգլոր-1-բուտենի և 1,4-Գիգլոր-3-բուտենի խառնուրդի բնարողական զեհիզբուրացումը 2-բլոր-1,3-բուտադիենի միջթաղային կատալիզի պայմաններում . . . . .	644
Պողոսյան Ա. Ս. Աբրահամյան Տ. Դ., Լուլուկյան Ռ. Վ., Թորգոնյան Ա. Մ. Գողովիկով Ն. Ն., Խենիկյան Մ. Հ. — Եղ-Զհագեցած թիոլօֆասֆատների սինթեզը Բալայան Ա. Ա., Մարզարյան Է. Ա. — Արիլակիթիմինների ածանցյալները: XIX. Մի քանի Յ-(2-օքսի-Յ-մեթօքսիֆենիլ)-Յ-ֆենիլ-Ն-(արիլակիթիլ)պղողիլամինների սինթեզը և նրանց կենարական ակտիվությունը . . . . .	647
Խրիմյան Ա. Գ., Մակարյան Գ. Մ., Բաղանյան Շ. Հ. — Զհագեցած միացությունների ուսակցիաները: CX. Մի քանի էնինյային Ղ-կետոնների և դիենների եռակի կազմի ուսկիունեկտիվ հիղբառացիան . . . . .	653
Բարիսուարյան Մ. Ռ., Բալասանյան Ն. Գ., Թաղիորյան Կ. Ա. Գրիգորյան Ռ. Թ., Վարդանյան Ա. Մ., Մարզարյան Է. Ա. — 1-(4-Օքսիմինոքրոման)-Յ-ղետիկիլամինների սինթեզը, նրանց մասս-սպեկտրները և ազդեցությունները կատարելումինների խարդարյան յուրացման գրառ . . . . .	664
Աղաջանյան Յ. Յ., Հարուրյունյան Գ. Լ., Մինասյան Հ. Գ., Սովսիսյան Բ. Հ. — Պալիէզրիկ միացությունների սինթեզ և փոխարկումները: VII. Աղաջանյանանների օգակի բացումը թիուների խառն անէրդիքներով . . . . .	669
Գրիգորյան Ս. Գ., Կաբրյանսկի Վ. Մ., Արզումանյան Ա. Մ., Մատոնիշյան Հ. Ա. — Վինիլացիտիլների կատիոնային պալիմիերացումը . . . . .	672

Կարճ հաղորդաւմներ

Գյուլբուղայյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ. — 4-Օքսիմինոլինի մի քանի Յ-ալիլային ածանցյալների փոխազդեցությունը բրոմի հետ . . . . .	676
Աղաջանյան Յ. Յ., Մուլսիսյան Բ. Հ. — էներգիոպղողիմիկինի ածանցյալների ստացման եղանակ . . . . .	678

ԳԵՑԻՀԻ-ՈՄ զեպօնացված հազվածների ռեժիւման

Հարուրյունյան Վ. Հ. — Բենզոլի հիզրման պղոցեսի կինետիկայի ուսումնասիրությունը $R_t$ ( $0,48\%$ )— $0,2\%$ $Pt/Al_2O_3$ կատալիզատորի վրա . . . . .	681
--	-----

# СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

## Физическая химия

<i>Казарян С. Г., Багдасарян Р. А., Акопян Г. Г., Почкиян А. Х.</i> — Исследование некоторых свойств амфифильной системы бромистый trimethylцетиламмоний + $H_2O$ . . . . .	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 $\beta,\gamma$ -непредельных галогенидов с гексаметиатриамидофосфитом . . . . .	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 $\beta$ -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-бутина и $1,4$ -дихлор-2-бутина в 2-хлор-1,3-бутадиен в условиях межфазного катализа	644
<i>Погосян А. С., Абрамян Т. Д., Лулукян Р. К., Торгоян А. М., Годовиков Н. Н., Инджикян М. Г.</i> — Синтез $\beta,\gamma$ -непредельных тиолофосфатов . . . . .	647
<i>Балаян Р. С., Акопян М. Г., Калтрикян А. А., Маркарян Э. А.</i> — Производные арилалкиламинов. XIX. Некоторые $3$ -(2-гидрокси-3-метоксифенил)-3-фенил-N-(арилалкил)пропиламины 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 $\gamma$ -кетонов 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-оксиминохроман)-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 полинэдрических 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>Гюльбутагян Л. В., Александян И. Л.</i> — Взаимодействие брома с некоторыми 3-аллильными производными 4-оксихинолина . . . . .	676
<i>Агаджанян Ц. Е., Мовсесян Р. А.</i> — Способ получения производных гексагидропиридинидина . . . . .	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
---	-----

# C O N T E N T S

<b>Physical Chemistry</b>	
<i>Gazarian S. G., Bagdassarjan R. A., Akopian G. G., Pochikian A. Kh.</i> — An Investigation of Some Properties of Trimethylcetylaminonium Bromide Amphiphilic Systems . . . . .	627
<i>Gasparian L. A., Manukyan T. K., Malkhassian A. Ts., Martirossian G. T.</i> — Photochemical Conversion of Chloroprene in the Gas Phase . . . . .	631
<b>Organic Chemistry</b>	
<i>Zalintan S. A., Khachaturian R. A., Injikian M. G.</i> — The Interaction of $\beta,\gamma$ -Unsaturated Halides with Hexamethyltriamidophosphite . . . . .	636
<i>Atomian A. V., Chokhajian 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>Assatryan E. M., Grigorian G. S., Malkhassian A. Ts., Martirossian 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., Abramyan T. D., Lulukyan R. K., Torgomian A. M., Gudovikov N. N., Indjikian M. G.</i> — Synthesis of $\beta,\gamma$ -Unsaturated Thiolo-phosphates . . . . .	647
<i>Bulayan R. S., Akopian M. G., Kaltrikian 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., Badalyan Sh. O.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CX. The Regioselective Hydration of the Triple Bond of Some Enynic $\gamma$ -Ketones and Dienynes . . . . .	657
<i>Barkhudarjan M. R., Balassunian N. G., Tatevosyan K. A., Grigorian R. T., Vartanian R. M., Markarian E. A.</i> — Synthesis of 1-(4-Oximinochroman)- $\delta$ -dialkylaminopropanes, their Mass Spectra and Action on the Neuronal Uptake of Catecholamines . . . . .	664
<i>Agajanian Ts. Ye., Arutyunyan G. L., Minassian G. G., Movsessyan R. A.</i> — Synthesis and Transformations of Polyhedral Compounds. VII. Ring Opening of Azaadamantanes by Means of Mixed Anhydrides . . . . .	669
<i>Grigorian S. G., Kobrulansky V. M., Arzumanian A. M., Matnishyan A. A.</i> — Cationic Polymerization of Vinylacetylene . . . . .	672
<b>Short Communications</b>	
<i>Gyulbudagyan L. V., Alexanian I. L.</i> — The Interaction Between Some 3-Allyl Derivatives of 4-Hydroxyquinoline and Bromine . . . . .	676
<i>Agajanian Ts. Ye., Movsessyan R. A.</i> — A Method for the Preparation of Hexahydropyrimidine Derivatives . . . . .	678
<b>Annotations of Papers Deposited at the AUISTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)</b>	
<i>Arutyunyan V. A.</i> — Kinetics of Hydrogenation of Benzol on Rh (0.48%)—0.2% Pt ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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 хрустала, 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 технологий.

От всей души желаем Вам крепкого здоровья и творческих дерзаний.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.182

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ АМФИФИЛЬНОЙ СИСТЕМЫ БРОМИСТЫЙ ТРИМЕТИЛЦЕТИЛАММОНИЙ+ $\text{H}_2\text{O}$

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

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 14 IX 1982

Изотермическим и кинетическим методами исследованы стабильность амфи菲尔ной системы бромистый trimetilcetylammomij+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 терmostатировании.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 5.

Одним из поверхностно-активных веществ, широко используемых в мицеллярном катализе [1], является бромистый trimetilcetylammomij (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 амфи菲尔ной системы БТЦА+ $\text{H}_2\text{O}$  на их эффективные молекулярные веса и скорость процессов установления равновесного состояния изотермическим и кинетическим методами.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

БТЦА был получен взаимодействием бромистого цетила с trimetilammomij в abs. 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.

KOH марки «х. ч.» использовался в виде 24% водного раствора, приготовленного на бидистилляте, фильтровался через шотловский 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, терmostатируемой при 308К.

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

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

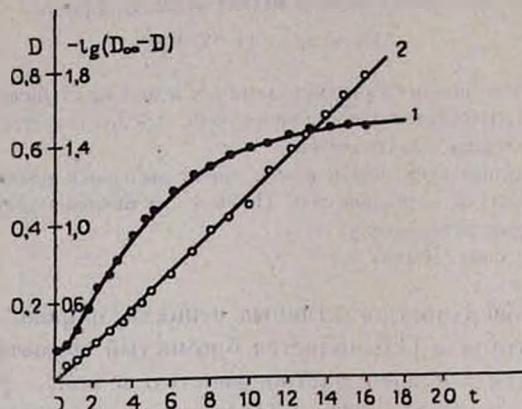


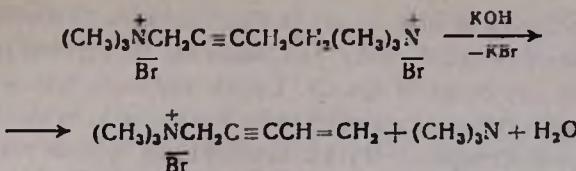
Рис. 1. Кинетическая кривая и ее логарифмическая анаморфоза реакции расщепления бромистого 1,5-бис(триметиламмоний)-2-пентина в 0,1% KOH, 0,35% BTCA при 308 K. 1 —  $D, t$ ; 2 —  $-\lg(D_\infty - D), t$ .

Образцы выдерживались в терmostатируемом шкафу при 308K и в комнатных условиях.

Изотермическим методом измерялись эффективные молекулярные веса BTCA 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 308K. Для устойчивых, «созревших» растворов зависимость эффективного МВ BTCA от его концентрации в воде приведена на рис. 2. Как видим, МВ линейно растут с концентрацией BTCA 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 BTCA дает возможность предположить, что существуют концентрации, при которых происходит укрупнение мицеллярных ассоциатов.

За процессы, протекающими в амфи菲尔ной 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.

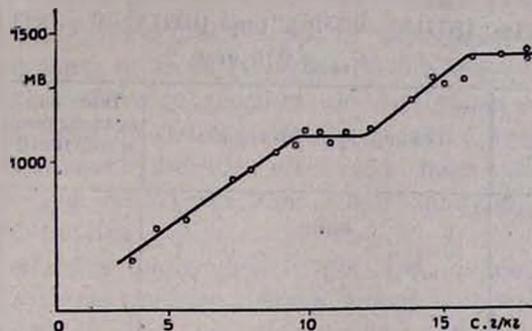


Рис. 2. Зависимость эффективного молекулярного веса БТЦА от его концентрации в воде при  $T=308$  К. Приведенные значения МВ соответствуют созревшим растворам БТЦА (постоянные значения  $K_{\text{эфф}}$ ).

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  $\text{KOH}$

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

Показано, что наблюдаемое ингибирование не связано с поглощением атмосферного  $\text{CO}_2$ .

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

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

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

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

## ՏԻՒՄԵՐԻՑԵՏԻԼԱՄՊՈՆԻՌՄԻ ԲԻՌՄԻԴ + $H_2O$ ԱՄՅԱՒՆ ՍԻՍՏԵՄԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱԽՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ա. ԹԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՀԱԿՈՅԱՆ և Ա. Խ. ՓՈՁԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիմեթիլցետիլամոնիումի բրոմիդի ( $S8ԱԲ$ ) աղդեցությունը մողելային ռեակցիայի՝ բիս-բրոմ(տրիմեթիլամոնիում)պենտին-2-ի հիմնային ճեղքման արդյունավոր արագության վրա:

Ցույց է տրված, որ թարմ պատրաստված  $S8ԱԲ+KOH$  ջրային լուծույթները գործնականորեն չեն ազդում մողելային ռեակցիայի  $K_{\text{eff}}$  վրա. Նրանց դանդաղեցնող հատկությունը կախված է ժամանակից: Արդյունավոր մոլեկուլային մասսաների ( $ՄՄ$ ) և  $K_{\text{eff}}$  շափումները ցույց են տալիս, որ ժամանակից կախված ամֆիֆիլ սիստեմը ենթարկվում է փոփոխությունների:  $K_{\text{eff}}$  վերարտադրելի արդյունքներ ստացվում են որոշակի ժամանակից հետո, երբ լուծույթները ( $S8ԱԲ+H_2O$ ) սհասումանում են: Իզոպինստիկ և կինստիկ մեթոդներով ցույց է տրված, որ թերմոստատացումն արագացնում

Է ամֆիֆիլ սիստեմի ռհասունացումը և ստացվում են վերաբաժնելի արդյունավոր մոլեկուլային մասսաներ և ռեակցիայի արդյունավոր արագություններ:

## AN INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES OF TRIMETHYLCETYLAMMONIUM 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 ( $K_{\text{eff.}}$ ) of the model alkaline-cleavage reaction of *bis*-bromo(trimethylammonium) 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.

$K_{\text{eff.}}$  and effective molecular weight ( $M_{\text{eff.}}$ ) measurements show that amphiphil systems undergo certain changes depending upon time. Reproducible results of  $M_{\text{eff.}}$  are possible only after a certain period of "maturing" of the solution (CTABr + H<sub>2</sub>O).

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

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Фендер, Дж. Фендер, 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. Мнջоян, ЖОХ, 27, 604 (1957).
5. А. Х. Почкиян, 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.

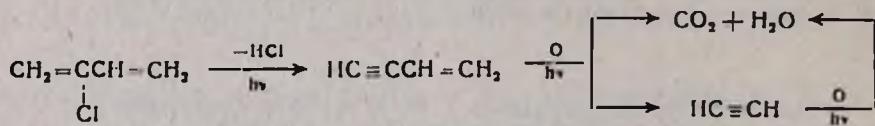
Рис. 2, табл. 4, библ. ссылок 5.

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  $\text{NO}_2$  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-Б 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 винилацетилена, 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  $\text{CO}_2$ :



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 винилацетилена и ацетилена проходят через максимум (кр. 2 и 3), в то время как концентрации  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  стремятся к постоянной конечной величине (кр. 4—6).

При изменении расстояния до источника облучения в 4 раза скорость фотолиза хлоропрена изменяется по с-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).

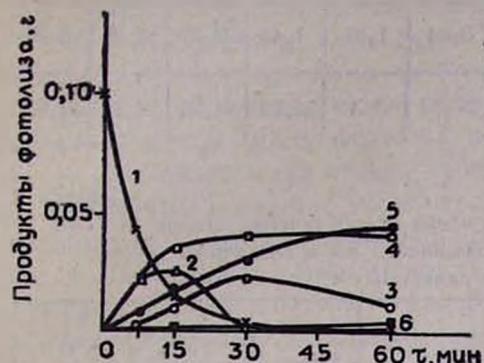


Рис. 1. Зависимость фотолиза хлоропрена в воздухе от времени облучения. Лампа ДРТ-220, расстояние 10 см. 1 — хлоропрен, 2 — пипилацетилен, 3 — ацетилен, 4 — хлористый водород, 5 — диоксид углерода. 6 — вода.

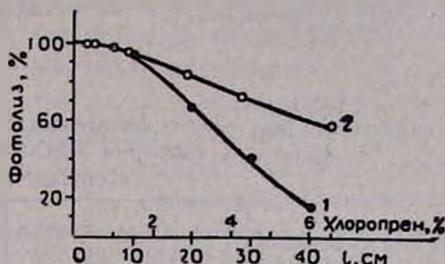


Рис. 2. Зависимость степени фотолиза хлоропрена (%) от расстояния до источника облучения (1) и исходной концентрации хлоропрена (2). Лампа ДРТ-220, время облучения 30 мин.

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 хлоропрена, 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 винилацетиlena, образующегося, по-видимому, за счет слабого излучения в области выше 265 и ниже 300 нм. Так как NO в атмосфере воздуха немедленно превращается в NO<sub>2</sub> (а при наличии влаги может превратиться в кислоту), то контрольному облучению солнечным светом подвергали хлоропрен не в смеси с NO, а с NO<sub>2</sub>. 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 ацетиlena и три следовых пика неидентифицированных веществ, кипящих ниже 50°.

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

### Экспериментальная часть

Опыты проводились в статических условиях. Источник облучения — ртутьно-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 (циоксид 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% апизона-Л (газ-носитель—азот). Двуокись углерода определялась при 60° на колонке длиной 2 м, заполненной полисорбом-1 зернением 0,2—0,315 мм (газ-носитель—гелий). В обоих случаях скорость газа-носителя 2 л/ч.

## ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՑՈՏՈՔԻՄԻԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ԳԱԶԱՅԻՆ ՑԱԶՈՒՄ

Լ. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Թ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱՂԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Հետազոտվել են գազային ֆազում քլորոպրենի ֆոտոլիզի մի շաբթ օրինակիությունները: Ցույց է տրված, որ քլորոպրենն ուղարամանուշակագույն լույսով ճառագայթելիութեալի 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. MARTIROSSIAN

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.

## ЛИТЕРАТУРА

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 10Н23Л, 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  $\beta,\gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ  
С ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИДОФОСФИТОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

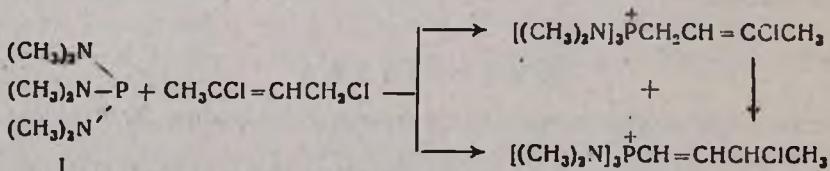
Поступило 22 XI 1982

Взаимодействием гексаметилтриамидофосфита с  $\beta,\gamma$ -непредельными галогенидами синтезирован ряд непредельных фосфониевых солей. Осуществлен щелочной гидролиз соли с аллильной группой, приведший к образованию гидрата окиси бис(диметиламино)аллилфосфина и диметиламина.

Библ. ссылок 5.

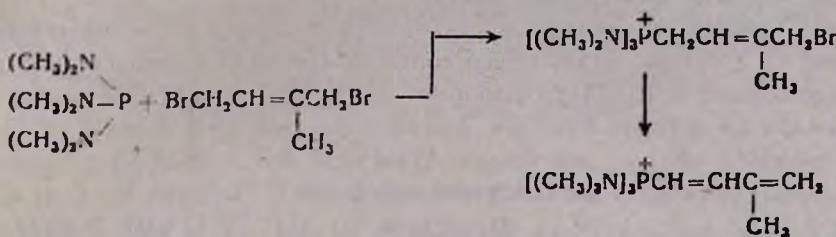
Ранее нами было изучено взаимодействие  $\beta,\gamma$ -непредельных галогенидов с трифенил- и трибутилфосфинами [1—3]. В продолжение этих исследований в настоящей работе установлено, что гексаметилтриамидофосфит гладко реагирует с бромистым аллилом и 1-хлор-3-метил-2-бутеном с образованием солей с 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

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



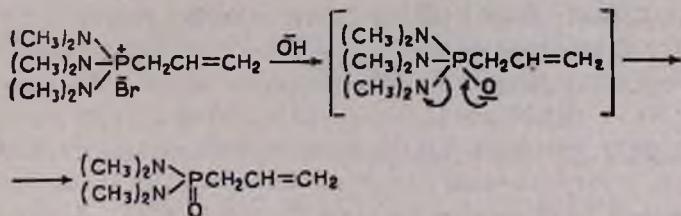
Частичная прототропная изомеризация наблюдалась и при переходе к бромистому пропарпилу, взаимодействие которого с гексаметилтриамидофосфитом привело к смеси солей с  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -ацетиленовыми группировками.

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



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

Гексаметилтриамилоаллилфосфониевая соль была подвергнута щелочному гидролизу. В результате были выделены диметиламин и пирофосфат 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<sup>-1</sup> в виде метиленхлористых растворов или тонких пленок.

*Взаимодействие аллилбромида с гексаметилтриаминофосфитом (I).* К раствору 1,6 г (0,05 моля) аллилбромида в 50 мл эфира при капали 8,3 г (0,05 моля) I. На следующий день образующийся осадок отделили, тщательно промыли эфиром, высушали в вакууме. Получили 10,3 г (70,7%) соли. Найдено %: Br 28,01. C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>PBr. Вычислено %: Br 28,17. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 960, 1640 (β, γ-дв. связь),

*Взаимодействие γ, γ-диметилаллилхлорида 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, высушали. Получили 1,1 г (41,4%) соли. Найдено %: C 49,86; H 10,21. C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>PBr. Вычислено %: C 49,35; H 10,09. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 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 при капали 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.  $C_{10}H_{27}N_3PCl$ . Вычислено %: С 41,52; Н 8,05. ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1630 ( $\alpha,\beta$ -дв. связь), 1660 ( $\beta,\gamma$ -дв. связь).

*Изомеризация хлористого три(диметиламино)-3-хлор-2-бутенилfosфония.* 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-бутенилfosфония. Найдено %: С 41,85; Н 8,53; Р 10,22.  $C_{10}H_{27}N_3PCl_2$ . Вычислено %: С 41,52; Н 8,05; Р 10,72. ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1630 ( $\alpha,\beta$ -дв. связь).

*Взаимодействие пропаргилбромида с I.* К раствору 1,2 г (0,01 моля) пропаргилбромида в 20 мл эфира при капали 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 %: Br 29,19.  $C_9H_{21}N_3PBrg$ . Вычислено %: Br 28,37. ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 2120 (монозамещен. ац.), 2220 (дизам. ац.).

*Взаимодействие 1,4-дигром-2-метил-2-бутена с I.* К раствору 2,3 г (0,01 моля) 1,4-дигром-2-метил-2-бутена в 20 мл эфира при капали 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.  $C_{11}H_{26}N_3PBrg_2$ . Вычислено %: Р 7,93. ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1670, 1595, 1635.

*Щелочной гидролиз бромистого три(диметиламино)аллилfosфония.* К раствору 10,3 г (0,036 моля) соли в 30 мл бензола при 50° при капали 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)аллилfosфиноксида с т. кип. 130—131½ мл. 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,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 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 диметиламина.

### Բ,Դ-ԳԵՂԱԳԵՑԱԾ ՀԱՎՈԳԵՆԻՒՄՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԵՔՍԱՄԵԹԻ- ՏՐԻԱՄԻԴՈՅՈՍԱՒԻՏԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԶԱՎԻՃԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱԳԱՏՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հեքսամեթիլտրիամիդոֆուֆիտի և Բ,Դ-գեղագեցած հալոգենիդների փոխ-  
ազդեցությամբ սինթեզվել են մի քանի շագեցած ֆուֆոնիումային աղեր,  
իրականացվել է ալիլային խմբով աղի հիմնային հիդրոլիզը, որի արդյունքում  
ստացվել են բիս(դիմեթիլամինո)ալիլֆուֆինօքսիդի հիդրատը և դիմեթիլա-  
մին:

# THE INTERACTION OF $\beta,\gamma$ -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 hexamethyltriamidophosphite with  $\beta,\gamma$ -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. Freedman, M. J. Gallagher, 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 в 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-алкенилпропаргильную, изучены превращения бромистых метилметаллидов (3-фенилпропаргил)- (I), диметилди(3-фенилпропаргил)- (II) и диметилметаллид(3-фенилпропаргил)аммония (III) под действием щелочи. Показано, что соль I в присутствии 0,2 г-экв водной щелочи при нагревании (90—92°) в течение 5 ч подвергается циклизация (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 KOH в присутствии незначительного количества метанола образуются лишь продукты стивенсовской перегруппировки (85 и 70%, соответственно).

Библ. ссылок 7.

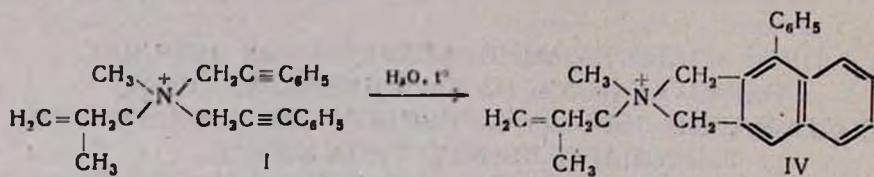
Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с пропаргильной или аллильного типа группой 3-алкенил- или 3-арилпропаргильную группу, под действием щелочи в зависимости от строения исходной соли и от условий реакции подвергаются стивенсовской перегруппировке, циклизации или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

шию [1—4]. Первой стадией этих реакций является илидообразование. В первом случае илид непосредственно стабилизируется образованием продуктов стивенсовской перегруппировки. В случае следующих двух реакций предполагается вторая промежуточная стадия перехода илида 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 метилметаллиди (3-фенилпропаргил)- (I), диметилди (3-фенилпропаргил)- (II) и диметилметаллил (3-фенилпропаргил) аммония (III).

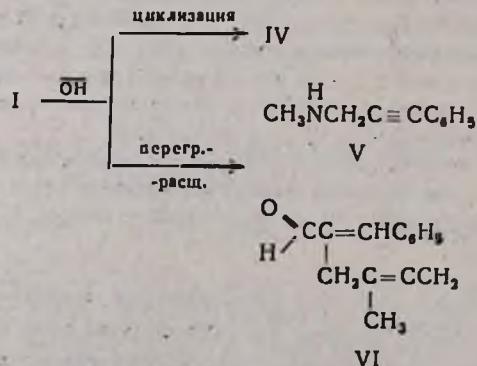
Ранее было показано [3], что диалкилметаллил (3-фенилпропаргил)-аммониевые соли в присутствии каталитических количеств щелочи подвергаются в основном перегруппировке-расщеплению, продукты циклизации не были обнаружены, а перегруппировка-расщепление имела место даже при комнатной температуре при продолжительном 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 металлическую 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 неколичественно, отделить продукт циклизации от исходной соли нам не удалось, его наличие в смеси доказано данными ИК спектров.

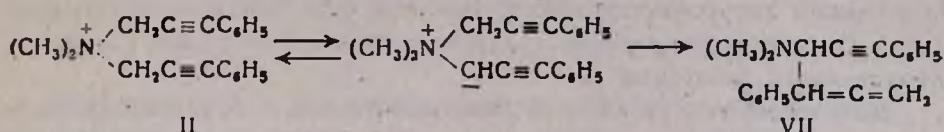
При взаимодействии же соли I с 0,2 г-экв водной щелочи при нагревании (90—92°) в течение 5 ч образуются продукты циклизации (IV) и перегруппировки-расщепления (V, VI) с 58 и 28% выходом, соответственно.



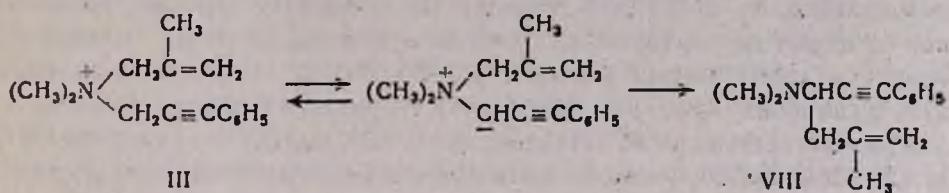
Образование продуктов IV—VI представляется через промежуточное алленообразование в 3-фенилпропаргильной группе соли I.

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 KOH [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 KOH 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 метилметаллида(3-фенилпропаргил)аммония (I).** К ацетонитрильному раствору 1,5 г (0,0058 моля) метилди(3-фенилпропаргил)амина прибавили 1,2 г (0,0116 моля) хлористого металлида. После отгонки растворителя под низким давлением соль промыли абр. эфиrom. Получено 1,9 г (95%) гигроскопичной соли. Найдено %: Cl 9,87. C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>ClN. Вычислено %: Cl 10,15. По данным ИК спектра, соединение содержит монозамещенное ароматическое кольцо (710, 770, 1500, 1580, 1595, 3080  $\text{cm}^{-1}$ ), монозамещенную двойную (1640  $\text{cm}^{-1}$ ) и двузамещенную тройную связь (2240  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Взаимодействие хлористого метилметаллида(3-фенилпропаргил)аммония (I) с катализитическим 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 KOH (0,001 моля), смесь нагревали при 90—92° 5 ч. Реакционную смесь экстрагировали эфирам, 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 abs. этанолом экстрагировали органическую соль. Из спиртового раствора эфирным осаждением выделили 1,1 г (58%) хлористого 1-метил-1-металлил-3а,4-фенилдигидробенз(1)изоиндолиния с т. пл. 132°. Найдено %: Cl 10,35. C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>ClN. Вычислено %: Cl 10,15. По данным ИК спектров, соединение содержит ароматическое (1510, 1590, 3170 см<sup>-1</sup>), орто-замещенное бензольное кольцо (770 см<sup>-1</sup>); монозамещенную двойную связь (1640 см<sup>-1</sup>). УФ спектр, λ<sub>max</sub>, нм: 235, 295. Эфирный экстракт подкислили хлористоводородной кислотой. Пальщелочением 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) KOH и добавили 2 мл abs. метанола. Через час реакционную смесь экстрагировали abs. эфирам. 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<sub>f</sub> 0,46 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, бензол). По данным ИК спектров, соединение содержит двузамещенную ацетиленовую связь (2190 см<sup>-1</sup>), монозамещенное ароматическое кольцо (700, 750, 350 см<sup>-1</sup>), концевую алленовую группировку (850, 900, 2150 см<sup>-1</sup>), гидрохлорид плавится при 98—100°, размягчается при 55°. Найдено %: N 4,53. C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NCl. Вычислено %: N 4,50. Обычной обработкой из реакционного остатка органическую соль не выделили.

**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)амина. Пикрат плавится при 120°, несет депрессии температуры плавления с известным образцом [3].

**ԱԿԱՑԻ ԿԱՄ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՏԻԹԻ ԽՄԲԵՐԻ ՀԵՏ ՄԵԿՏԵՂ  
Յ-ԱԲԻԴՊՈՎԱՐԳԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ  
ԱԼԵՐՈՒՄ ՀԻՄՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒՅՑՈՒՆՑ ԳՈՅԱՑԱՌ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ  
ԻԿԻԴՆԵՐԻ ԿԱՅՈՒՆԱՑՄԱՆ ՈՒՂԻՆԵՐԸ**

Ա. Վ. ԱՑՈՒՅԱՆ, Է. Հ. ԶՈՒԵԱՅՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՅՅԱՆ

Յիկլացման և վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիաներում ալիլային կամ պրոպարգիլային խմբերի հետ մեկտեղ Յ-արիլպոպարգիլ խոմբ պարունակող ամոնիումային աղերում միջանկյալ ալենագոյացումն ապացուցելու համար ուսումնասիրված են յեթիլմեթալիդի(Յ-ֆենիլպրոպարգիլ) (I),

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

Ցուց 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 ալենագոյացման օգտին:

Ցուց է տրված նաև, որ II և III աղերը անջուր պայմաններում, մեթանոլի շնչին քանակությունների ներկայությամբ կծու կալիումի փոշու հետ տրորելիս առաջացնում են միայն ստիվենսյան վերախմբավորման արգասիքներ (85 և 70% համապատասխանաբար):

## 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. A. T. Babayan, Э. С. Ананян, Э. О. Чухаджян, Арм. хим. ж., 22, 894, (1969).
2. A. T. Babayan, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, Эл. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 23, 419 (1970).
3. Э. О. Чухаджян, Г. Л. Гамбурян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 11, 325 (1975).
4. A. T. Бабаян, К. Ц. Таэмазян, Э. С. Ананян, ЖОрХ, 2, 1984 (1966).
5. A. T. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, ЖОрХ, 9, 467 (1973).
6. A. В. Атомяч, Н. П. Чуркина, А. Т. Бабаян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Изв. АН СССР, 3, 525 (1981).
7. A. В. Атомяч, Н. П. Чуркина, А. Т. Бабаян, 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 «Нарит», 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-бутадиен (хлоропрен) в условиях межфазного переноса.

Табл. 2, библ. см. в 3.

Производство хлоропрена из бутадиена включает в себя стадии хлорирования бутадиена с получением смеси 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2, катализической 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 ( $\alpha$ -хлоропрен). Это, в свою очередь, заставляет эксплуатировать громоздкую систему ректификации и очистки хлоропрена.

Исходя из вышеуказанного, представляло несомненный практический интерес изучение возможности исключительного или преобладающего 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 кетанола) 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 —  $\beta$ - и  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 эквимолярной смеси дихлорбутенов практически не имеет места. При применении катаюла 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -хлоропрена в хлоропрене.

Таблица 1

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

Концентрация NaOH, %	К-во катали- затора по ди- хлорбутенам, вес. %	Температура реакции, °C	Конверсия 3,4-ДХБ-1			Конверсия 1,4-ДХБ-2			Содержание $\alpha$ -хло- ропрена в хло- ропрене, %		
			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	88,8	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  $\alpha$ -хлоропрена в хлоропрене. В проведенной серии опытов наименьшие значения содержания  $\alpha$ -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 варировании соотношения дихлорбутенов, показано, что увеличение молярного отношения 1,4-ДХБ-2 к 3,4-ДХБ-1 приводит к повышению содержания  $\alpha$ -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. % катаанола, 50°)

Молярное соотношение 3,4-ДХБ-1 : 1,4-ДХБ-2 : NaOH	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
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  $\geqslant 99\%$ . Соотношение цис- и транс-изомеров 1,4-ДХБ-2 составляет 1:4, соответственно. Едкий натр (ос. ч.) использовали товарный продукт. Катаанол получали по стандартной методике в виде 40—50% водного раствора.

Дегидрохлорирование смеси 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 осуществляли в трехтубуоной 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 отделяли, сушили над  $\text{CaCl}_2$ , взвешивали и подвергали ГЖХ с целью определения конверсии 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2, выходов хлоропрена,  $\alpha$ -хлоропрена и продуктов гидролиза. ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, неподвижная фаза—HPS 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  
ԽԱՌՈՒՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ԴԵՁԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ 2-ՔԼՈՐ-1,3-  
ԲՈՒՏԱԴԻՆԵՆ ՄԻՋԱԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ե. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԿԱՐՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

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

Բաղադրամասերի, հիմնային ագենտի կոնցենտրացիայի, շերմաստիճանի և ռեակցիայի տևողության 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 aqueous alkaline dehydrochlorination of 3,4-dichloro-1-butene and 1,4-dichloro-2-butene mixtures in the presence of interphase transfer catalysts, such as  $C_{10}-C_{16}$ -alkylbenzyldiethanolammonium chloride (catalanol) has been investigated. Optimal reaction conditions have 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. Калааджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургинян, 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 $\beta,\gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОЛОФОСФАТОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван.

Поступило 22 XI 1982

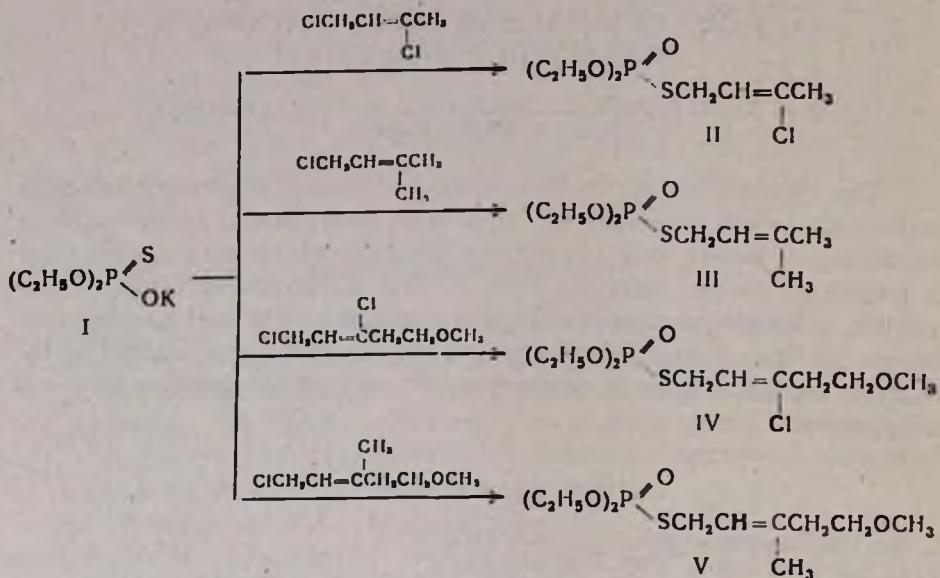
Осуществлен синтез ряда  $\beta,\gamma$ -непредельных тиоло- и дитиолофосфатов, в том числе содержащих фосфониевые и фосфонатные группировки.

Табл. 1, библ. ссылок 5.

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

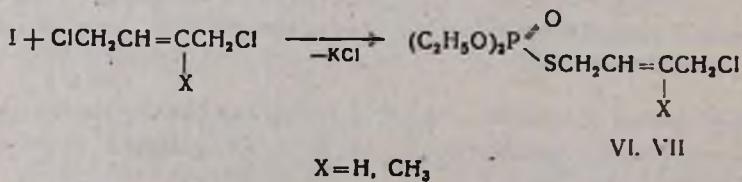
Известно, что производные тиофосфорной кислоты широко применяются в сельском хозяйстве в качестве средств борьбы с вредителями растений.

С целью поиска новых фосфорорганических пестицидов в настоящей работе синтезирован ряд тиолофосфатов с  $\beta,\gamma$ -непредельными группами. Взаимодействием эквимолярных 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.



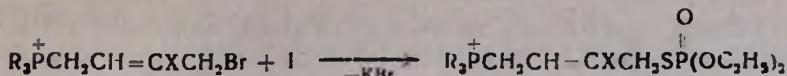
С целью перехода к различно построенным функционально замещенным  $\beta,\gamma$ -непредельным тиолофосфатам во взаимодействие с диэтилтиофосфатом калия были введены, с одной стороны, 1,4-дибром-, 1,4-дибром-2-хлор- и 1,4-дибром-2-метил-2-бутены, с другой—четвертичные фосфониевые соли и фосфонаты с б-атомом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

Однако в первом случае при эквимолярном соотношении реагентов или избытке галогенида продукты при попытке перегонки полностью осмолялись. Значительно лучшие результаты были получены при переходе к 1,4-дихлоридам 1,3-диенов. Взаимодействие 5-кратного избытка 1,4-дихлор-2-бутина с диэтилтиофосфатом калия (ДЭТФК) в спиртовом растворе привело к образованию соответствующего б-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 б-атомом брома в 3-метил- и 3-хлор-2-

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

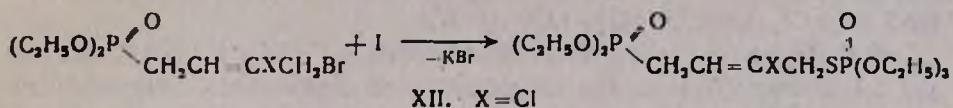


VIII.  $R=C_4H_9$ ,  $X=Cl$ ; IX.  $R=C_6H_5$ ,  $X=Cl$ ;

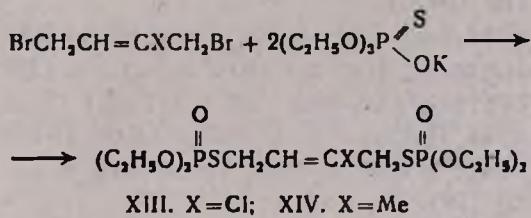
X.  $R=C_4H_9$ ,  $X=CH_3$ ; XI.  $R=C_6H_5$ ,  $X=CH_3$ .

В ИК спектрах имеются поглощения при  $1650\text{ см}^{-1}$ , характерные для  $\beta,\gamma$ -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-дигалогенидов изопрена и хлоропрена в спиртовом растворе. В результате получены соответствующие дитиоло-фосфаты 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  $60\text{ МГц}$ .

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

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

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

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,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1665 (C=C), 1265 (P=O), 1175 (РОС).

*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-метокси-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,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (РОС).

*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,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (РОС).

*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 спиртовый 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,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1645 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (РОС).

*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 (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,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (РОС).

*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; Br 14,82.  $C_{20}H_{42}P_2SO_3BrCl$ . Вычислено %: С 44,88; Н 7,78; Р 11,49; Br 14,82. ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1170 (РОС). 1265 (P=O), 1660 ( $\beta,\gamma$ -дв. связь). R, 0,76 (гексан : ацетон, 1 : 1).

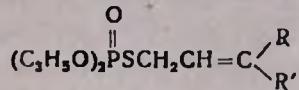
*Бромистый трибутил(4-тио-O,O-диэтилфосфоно-3-метил-2-бутенил)-фосфоний (IX).* Смесь 3,7 г (0,007 моля) бромистого трифенил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфония и 1,5 г (0,007 моля) I в 40 мл абс. спирта перемешивали при комнатной температуре 10 ч, затем нагревали при 50° 3 ч. После обработки, аналогичной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

ИК спектр,  $\nu$ , см $^{-1}$ : 1170 (POC), 1260 (P=O), 1650 ( $\beta,\gamma$ -дв. связь). R, 0,69 (гексан : ацетон, 1 : 1).

Бромистый трибутил(4-тио-O,O-диэтилфосфено-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 ацетона перемешивали при комнатной температуре 3 дня. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 1,2 г (75%) X. Найдено %: Br 16,31. C<sub>21</sub>H<sub>46</sub>P<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Br. Вычислено %: Br 15,71. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1170 (РОС), 1265 (P=O), 1660 ( $\beta,\gamma$ -дв. связь). R<sub>f</sub> 0,69 (гексан : ацетон, 1 : 1).

Таблица

Параметры спектров ПМР  $\beta,\gamma$ -непредельных thiолофосфатов (II—VII) в  $CCl_4$  ( $\tau$ , м.д.)



Соединение	<u>PSCH<sub>3</sub></u>	=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, CH <sub>3</sub> C=)
III	3,39 д. д (2H, $J_1=7,3$ Гц) $J_2=13,3$ Гц)	5,3 т. сп (1H, $J_1=7,3$ Гц, $J_2=1$ Гц)	Cl	1,62 с [6H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
IV	3,2—3,7 м (4H, SCH <sub>3</sub> и OCH <sub>3</sub> )	5,75 т. квд (1H, $J=7,3$ Гц)	1,64 ш (3H, =CCH <sub>3</sub> )	2,43 с (2H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , $J=6,5$ Гц), 3,14 с (3H, OCH <sub>3</sub> )
V	3,1—3,6 м (4H, SCH <sub>3</sub> и OCH <sub>3</sub> )	5,35 т. квд (1H, $J_1=7,2$ Гц, $J_2=1$ Гц)		2,27 т (2H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , $J=7,1$ Гц), 3,2 с (3H, OCH <sub>3</sub> )
VI	3,5 д. д (2H, $J_1=7,0$ Гц. $J_2=13,3$ Гц)	5,6—6,0 м (2H, CH=CH)	1,72 ш (3H, =CCH <sub>3</sub> )	4,18 д (2H, CH <sub>2</sub> Cl, $J=6,8$ 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 <sub>2</sub> Cl)

Сигналы протонов этоксильной группы в соединениях II - VII проявляются при 1,22 т (6Н,  $\text{CH}_3$ ,  $J=7,0 \text{ Гц}$ ), 4,04 д. квд (4Н,  $\text{CH}_2$ ,  $J_1=7,0 \text{ Гц}$  и  $J_2=9,5 \text{ Гц}$ ).

**Бромистый трифенил(4-тио-O,O-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 %: Br 13,79.  $C_{27}H_{33}P_2SO_3Br$ . Вычислено %: Br 13,81. ИК спектр,  $\nu, \text{cm}^{-1}$ : 1170 (РОС), 1260 (P=O), 1615 ( $\alpha,\beta$ -дв. связь).  $R_f$  0,57 (гексан : ацетон, 1 : 1).

*1-Тио-О,О-диэтилфосфоно-4-О,О-диэтилфосфоно-2-хлор-2-бутен.* (XII).

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.  $C_{12}H_{25}P_2O_6Cl$ . Вычислено %: С 36,50; Н 6,34; Р 15,72; S 8,11, ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1650 (C=C), 1170 (POC), 1265 (P=O).

*1,4-Ди(тип O,O-диэтилfosфено)-2-хлор-2-бутен (XIII).* Смесь 24,2 г (0,02 моля) I и 2,5 г (0,01 моля) 1,4-дигром-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, см<sup>-1</sup>: 1660 (C=C), 1170 (POC), 1265 (P=O).

*1,4-Ди(тип O,O-диэтилfosфено)-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-дигром-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.  $C_{13}H_{28}P_2O_6S_2$ . Вычислено %: С 38,42; Н 6,89; Р 15,27. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1660 (C=C), 1165 (POC), 1260 (P=O).

### Յ.Դ-ԳՀԱԿԵՑԱԾ ԻՆՈԼՈՅՈՍՖԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Տ. Դ. ԱԲՐԱՄՅԱՆ, Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Ա. Մ. ՏՈՐԳՈՄՅԱՆ,  
Ն. Ն. ԳՈՋՈՎԻԿՈՎ և Մ. Հ. ԽՆՁԻԿՅԱՆ

Իրականացված է կալիումի դիէթիլթիոփոսֆատի գոխազդեցությունը ալիլային հալոգեն պարունակող միացությունների հետ: Ցույց է արված, որ կախված հալոգենիդի բնույթից և հալոգենիդի ու կալիումի դիէթիլթիոփոսֆատի հարաբերությունից ստացվում են β,γ-շագեցած թիոլո-և դիթիոլոֆոսֆատներ, այդ թվում նաև ֆոսֆոնիումային և ֆոսֆոնատային խմբեր պարունակող թիոլոֆոսֆատներ:

### SYNTHESIS OF $\beta,\gamma$ -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  $\beta,\gamma$ -unsaturated thiolphosphates, dithiolphosphates, as well as of thiolphosphates with phosphonium and phosphonate groups has been realized.

### ԼԻՏԵՐԱՏՈՒՐԱ

1. P. A. Խաչատրյան, C. B. Սայդյան, Г. А. Մկրտչյան, М. Г. Ինճիկյան. Арм. хим. ж., 34, 334 (1981); P. A. Խաչատրյան, C. B. Սայդյան, A. M. Տօրգոմյան, M. Г. Ինճիկյան, Арм. хим. ж., 34, 889 (1981).
2. P. K. Լուլուկյան, M. Ж. Օվակիմյան, M. Г. Ինճիկյան, Арм. хим. ж., 346, 363 (1981); P. K. Լուլուկյան, M. Ж. Օվակիմյան, Г. А. Պանօսյան, M. Г. Ինճիկյան, 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

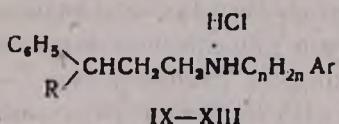
Р. С. БАЛЛЯН, М. Г. АКОПЯН, А. А. ҚАЛТРИԿЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

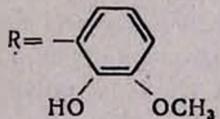
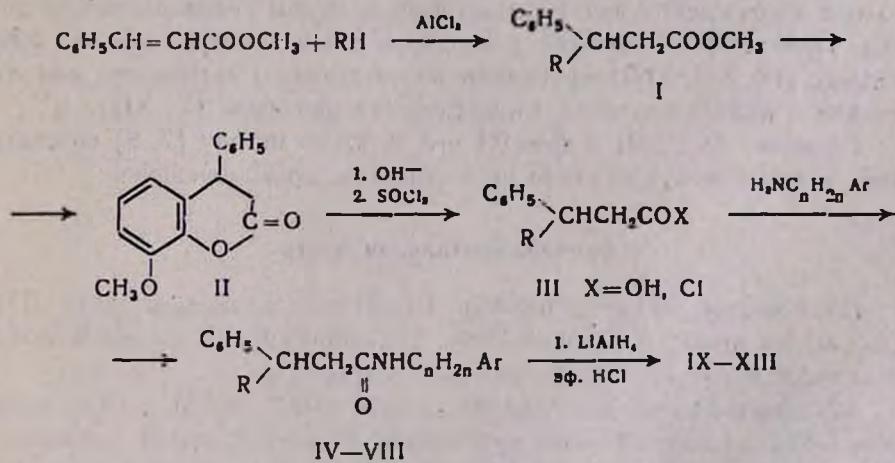
Поступило 2 VIII 1982

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

В продолжение исследований в ряду оксицинарилалкиламинов [1—4] предпринят синтез соединений IX—XIII, содержащих гидроксильную и метоксильную группы в *o*-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-фенилкумаран.

рин (II). В ИК спектре продукта, помимо поглощения лактонного карбонила в области  $1745\text{ см}^{-1}$ , обнаружено широкое поглощение в области  $3300$ — $3500\text{ см}^{-1}$ , характерное для гидроксильной группы, а в ПМР спектре, помимо сигналов протонов, свойственных кумарину II, присутствуют также сигналы протонов для ароматической метоксильной группы при  $3,40\text{ м. д.}$ , для эфирной—при  $3,60\text{ м. д.}$  и для гидроксильной—при  $6,68\text{ м. д.}$  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  $2650$ — $2750\text{ см}^{-1}$  имеется поглощение, характерное для внутримолекулярной водородной связи в оксикислотах [5]. Масс-спектр выявил молекулярный ион  $M = 272$ . Хлорангидрид III ( $\text{X}=\text{Cl}$ ), полученный из кислоты III ( $\text{X}=\text{OH}$ ), без выделения конденсирован с некоторыми арилалкиламиами 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  $1620$ — $1640\text{ (C=O)}$  и  $3100$ — $3400\text{ см}^{-1}$  ( $\text{NH}, \text{OH}$ ), а аминов IX—XIII— $3200$ — $3500\text{ см}^{-1}$  ( $\text{NH}, \text{OH}$ ).

В лаборатории адренергических механизмов изучали действие гидрохлоридов IX—XIII на  $\alpha$ -адренорецепторы и на проведение возбуждения через постгангионарные симпатические нервы семявыносящего протока по методу [6]. Препараты испытывались в конечной концентрации  $0,05\text{ м.м.}$ . Установлено, что вещества обладают выраженным и длительным блокирующим действием на  $\alpha$ -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  $3\text{ мг/кг}$  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  $20\text{ г}$  (0,15 моля)  $\text{AlCl}_3$  в  $200\text{ мл}$  нитробензола прибавляют  $15\text{ г}$  (0,12 моля) гвяжкола, а через  $30$  мин, при перемешивании  $20\text{ г}$  (0,12 моля) метилового эфира коричной кислоты при  $15$ — $20^\circ$ . Смесь нагревают  $11$ — $12$  ч при  $80^\circ$ , охлаждают, разлагают  $50\text{ г}$  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  $180$ — $220^\circ/3$ — $4$  мм. Смесь обраба-

Таблица

## Амиды IV—VIII, гидрохлорилы аминов IX—XIII

Соединение	Х	$C_nH_{2n}Ar$	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	77,4	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 <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} CHCH_2C_6H_5 \\   \\ CH_3 \end{array}$	50	105—106			3,70	8,45			3,39	8,62
X	H <sub>2</sub>	$CH_2CH_2C_6H_3(OCH_3)_2$ -3,4	50	112—115			3,25	7,37			3,05	7,75
XI	H <sub>2</sub>	$CH_2CH_2CH(C_6H_5)_2$	50	118—120			3,09	7,61			2,86	7,27
XII	H <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} CHCH_2CH(C_6H_5)_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$	65	102—104			2,86	7,30			2,78	7,07
XIII	H <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} CHCH_2CH_2C_6H_5 \\   \\ CH_3 \end{array}$	57	125—126			3,06	8,50			3,28	8,33

\* Приводятся анализы гидрохлоридов.

тыают 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.  $C_{16}H_{14}O_3$ . 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 эфиrom 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.  $C_{16}H_{16}O_4$ . 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 тиамила в 150 мл абс. бензола кипятят 6—7 ч. После отгонки растворителя и остатков хлористого тиамила к оставшемуся хлорангидриду в 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 эфиrom, растворитель отгоняют, а из оставшегося маслообразного продукта получают гидрохлорид, очищенный из смеси эфир-ацетон (табл.). ТСХ, подвижная фаза—бензол-ацетон (7:4), пары аммиака.  $R_f$  0,6—0,7.

### ԱՐԻՎԱԼԿԻՆԱՄԻՒՆԵՐԻ ԱԽԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

XIX. ՄԻ ՔԱՆԻ 3-(2-ՕԳԼ-3-ՄԵԹՈՓՍԻՆԵՒԼ-Ն-(ԱՐԻՎԱԼԿԻՆ) ԳՐՈԳԻՎԱՄԻՒՆԵՐԻ  
ՍԻՆԵՐԵՋԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ո. Ս. ԲԱՑԱՅԱՆ, Մ. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱՅՐԻԿՅԱՆ և է. Ա. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ

Դարչնաթվի էսթերի կոնդեսացումով գվայակոլի հետ ստացված է ծ-մեթոքսի-4-ֆենիլ-3, 4-դիէտղուկումարին, վերջինիս օճառացումով ստացված է համապատասխան թթուն. Վերջինիս թլորանհիդրիդը փոխազդելով արիլ-ալկիլամինների հետ վերածված է ամիդների, որոնք վերականգնված են մինչև երկորդային ամիններ.

# DERIVATIVES OF ARYLALKYLAMINES

## 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.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Мнջоян, Э. А. Маркарян, А. В. Казпраян, 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. Каевцана. 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 $\gamma$ -КЕТОНОВ И ДИЕНИНОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XI 1982

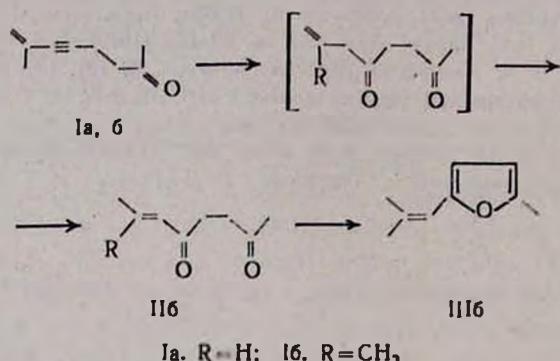
Показано, что катализируемая сернокислой ртутью кислотная гидратация ениновых  $\gamma$ -кетонов приводит к непредельным  $\gamma$ -дикетонам. Региоселективно, с образованием 2,5-дien-4-онов, гидратируются также б-замещенные 2-метил-1,5-гептадиен-3-ины. В отличие от этого несопряженный 2-метил-1,6-гептадиен-3-ин образует смесь кетонов. Библ. ссылок 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 изопропенилкетонов при гидратации изопропенилалкилацетиленов и пропенилкетонов 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  $\gamma$ -кетонов I. Выбор данного объекта был обусловлен известным в литературе фактом исключительного образования  $\gamma$ -дикетонов при гидратации ацтиленовых  $\gamma$ -кетонов [4]. В связи с этим представлялось интересным сравнить ориентирующую способность сходных по характеру действия на направление гидратации изопропенильной и  $\gamma$ -оксоалкильной групп.

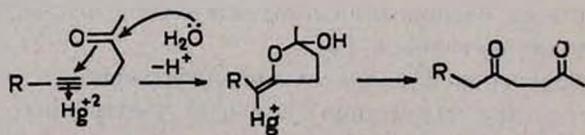
Найдено, что енины I, аналогично ацтиленовым  $\gamma$ -кетонам, при нагревании в водно-метанольной среде, содержащей серную кислоту и сернокислую ртуть, приводят к  $\gamma$ -дикетонам II. Показано, что IIб в условиях реакции частично циклизуется в непредельный фуран IIIб, что служит подтверждением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



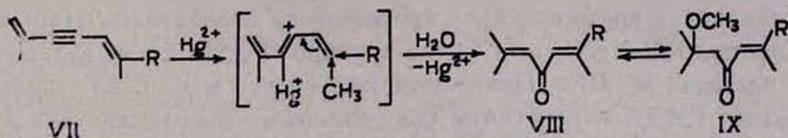
Примечательно, что IIа реализуется в виде Е-изомера ( $J_{AB} = 16,0 \text{ Гц}$ ). Это свидетельствует о стереоселективной прототропной изомеризации образующихся на первой стадии аллилкетонов в пропенилкетоны.

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

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



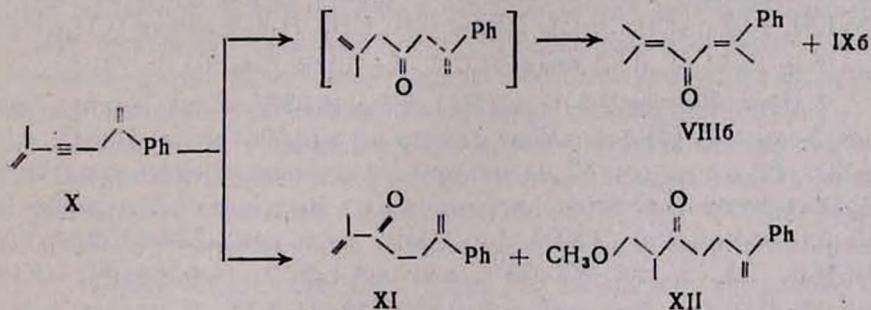
Известно, что при гидратации винилизопропенилацетилена карбональная группа становится по соседству с изопропенильной [6]. Показано, что введение заместителей у винильной группы меняет порядок присоединения воды. Подобную ориентацию можно объяснить электронными эффектами заместителей, стабилизирующее влияние которых, по-видимому, и определяет выбор между двумя возможными  $\sigma$ -комплексами.



VIIa. R = *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; VIIb. R = Ph,

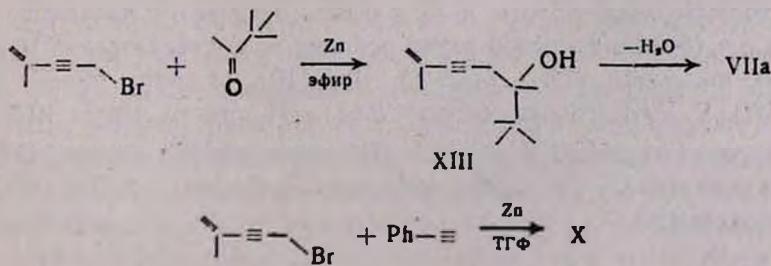
В результате реакции наряду с диенонами VIII образуются метоксикетоны IX—продукты присоединения метанола по двойной связи. При перегонке смеси с каталитическим количеством *n*-толуолсульфокислоты из IX генерируется VIII [7].

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 VIIIb и XI и соответствующих метоксикетонов IXb и XII, причем соотношение VIII : XI составляет 2 : 1 (по ПМР).



Подобное поведение X является неожиданным исключением из известного правила гидратации аллилацетиленов, согласно которому, в результате реакции образуются преимущественно  $\gamma,\delta$ -непредельные кетоны [8, 9].

Синтез исходных соединений VIIa 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 м × 3 мм, наполненная 5% ХЕ-60 на хроматоне N-AW DMCS (0,3—0,4 мм). Газ-носитель—титан (45 мл/мин). Приведены т. удерж. относительно ацетона (температура колонки). Значения  $R_f$  определяли методом ТСХ на пластинах «Силуфол УФ-254», обнаружение—парами йода.

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

Спектры ПМР сняты в  $\text{CCl}_4$  на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей 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  $\text{CCl}_4$  на приборе UR-20.

**6E-Октен-2,5-дион (IIa).** К смеси 1,8 г (0,006 моля)  $\text{HgSO}_4$ , 0,02 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4,5 мл воды и 20 мл метанола прикалывают 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 эфиrom. Эфирный экстракт добавляют к органическому слою и сушат над  $\text{MgSO}_4$ . После удаления растворителя и перегонки в вакууме выделено 0,5 г смеси, содержащей IIa, перегнавшейся при 45—60°/2 мм и 1,5 г (34,7%) IIa с т. кип. 82—83°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4694. ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 970, 1635 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1680 ( $\text{C}=\text{O}$  сопряж.), 1720 ( $\text{C}=\text{O}$ ). ПМР спектр 1,82 д. д ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ ,  $J_1=7,0$ ,  $J_2=1,4$ ), 2,07 с ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ ), 2,92 м (4Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6,13 дкв ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J_1=16,0$ ,  $J_2=1,4$ ), 6,82 дкв ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ,  $J_1=16,0$ ,  $J_2=7,0$ ).

**7-Метил-6-октен-2,5-дион (IIб).** 3,1 г (0,0227 моля) 7-метил-7-октен-5-ин-2-она (Iб) [9] добавляют к смеси 1,9 г (0,0064 моля)  $\text{HgSO}_4$ , 0,05 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4,8 мл воды и 30 мл метанола. Полученную смесь кипятят 1 ч и обрабатывают аналогично предыдущему. Выделено 0,6 г смеси IIб и IIIб в соотношении 1:1,7 (по ПМР) с т. кип. 50—63°/2 мм, 1,7 г (48,4%), IIб, т. кип. 92—93°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4652. Найдено %: С 69,80; Н 8,00,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 70,13; Н 7,79. Т. удерж. 9,25 мин (112%).  $R_f$  0,20 (эфир:гексан, 1:1). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1630 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1690 ( $\text{C}=\text{O}$  сопряж.), 1720 ( $\text{C}=\text{O}$ ). ПМР спектр: 1,82 д ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ ,  $J=1,4$ ), 2,05 д ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ ,  $J=1,4$ ), 2,09 с ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ), 2,58 с [ $(\text{CH}_2)_2$ ], 6,05 кв. кв [1Н,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$ ,  $J_1=J_2=1,4$ ].

**2-Метил-5-(2-метилпропенил)-фуран (IIIб).** Смесь 1,2 г (0,008 моля) IIб, 0,6 г (0,002 моля)  $\text{HgSO}_4$  кипятят с катализитическим 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%) IIIб [10], т. кип. 69—70°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,5100.  $R_f$  0,61 (гексан:бензол, 2:1). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1020, 1220, 1455 (фуран. кольцо), 1630 ( $\text{C}=\text{C}$ ). ПМР спектр: 1,82 с. шир. ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ ), 1,90 с. шир. ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ ), 2,22 с. шир. ( $\text{CH}_3$ -фуран), 5,92 м (3Н, олефин. протоны).

*1-Фенил-2,5-гександион (V).* К смеси 0,36 г (0,0012 моля)  $\text{HgSO}_4$ , 0,2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2,4 мл воды и 22 мл метанола прикальывают 2,0 г (0,012 моля) 6-фенил-5-гексин-2-она (IV). Смесь кипятят 2 ч, выливают в воду и экстрагируют эфиrom. Эфирный экстракт сушат над  $\text{MgSO}_4$ . 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.  $C_{13}H_{14}O_3$ . Вычислено %: С 75,79; Н 7,37. ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 710, 730, 1500, 3040, 3070, 3090 ( $C_6H_5$ ), 1720, 1730 ( $C=C$ ). ПМР спектр: 1,97 с ( $\text{CH}_3$ ), 2,47 с ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3,55 с ( $C_6H_5\text{CH}_3$ ), 7,15 с ( $C_6H_5$ ). Т. удерж. 24,6 мин (156°).

*2-Метил-5-бензилфуран (VI).* Смесь 0,2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3,2 г (0,0108 моля)  $\text{HgSO}_4$ , 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, 0,26 (эфир: гексан, 1:10). Т. удерж. 2,9 мин (156°). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 715, 785, 1020, 1220, 1455, 1495, 1570, 3035, 3070, 3095. ПМР спектр: 2,22 с ( $\text{CH}_3$ ), 3,85 с ( $\text{CH}_3$ ), 5,77 с (2Н, 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 прикальывают 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 прикальывают оставшееся количество смеси бромида и кетона таким образом, чтобы реакционная смесь равномерно кипела. По окончании прикальывания смесь дополнительно нагревают 20—30 мин, охлаждают, выливают в 100 мл ледяной воды, подкисляют 3% соляной кислотой и экстрагируют 3 раза эфиrom. Объединенный эфирный экстракт промывают насыщенным раствором поташа до нейтральной реакции и высушивают над  $\text{MgSO}_4$ . 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, 0,45 (эфир: гексан, 1:3). Найдено %: С 79,87; Н 10,60.  $C_{13}H_{20}O$ . Вычислено %: С 80,00; Н 11,11. ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 900, 1620, 3100 [ $C(\text{CH}_3)_3=C$ ], 2230 ( $C \equiv C$ ), 3500, 3580 (ОН). ПМР спектр: 0,9 с [ $(\text{CH}_3)_3$ ], 1,18 с [ $\text{CH}_3(\text{OH})$ ], 1,8 д. д. ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ ,  $J_1=J_2=1,4$ ), 1,82 с. ушир (ОН), 2,40 и 2,48 с. ушир ( $\text{CH}_2$ , АВ система), 5,12 м ( $\text{CH}_2=$ ).

*2,6,7,7-Тетраметил-1,5E-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  $\text{POCl}_3$  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 эфиrom, эфирный экстракт нейтрализуют 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , промывают водой и высушивают над  $\text{MgSO}_4$ . После удаления эфира смесь 2,8 г кипятят с 26 мл 5% метанольного раствора щелочного 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°/1 мм,  $n_{D}^{20}$  1,5040,  $d_{4}^{20}$  0,7652. ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 890, 1620, 3100 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 840, 1600, 3055 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 2190, 2230 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). ПМР спектр: 1,06 с ( $\text{CH}_3)_3$ , 1,87 м (6Н,  $\text{CH}_3\text{C}=$ ), 5,15 м ( $\text{CH}_2=$ ), 5,41 кв ( $\text{CH}=\text{C}$ ).

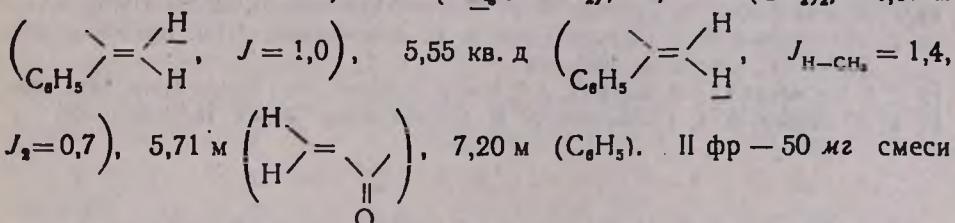
**2,6,7,7-Тетраметил-2,5-октадиен-4-он (VIIa).** К смеси 11,3 г (0,038 моля)  $HgSO_4$ , 0,05 мл конц.  $H_2SO_4$ , 4,1 мл воды и 36 мл метанола при капывают 3,1 г (0,019 моля) VIIa. Смесь кипятят 1,5 ч, затем фильтруют, нейтрализуют раствором  $Na_2CO_3$ , экстрагируют эфиром, высушивают над  $Na_2SO_4$ . После удаления растворителей остаток перегоняют в присутствии катализитического количества п-толуолсульфокислоты. Перегонкой в вакууме выделено 0,7 г (20,4%) VIIIa E, т. кип. 84–85°/1 мм,  $n_{D}^{20}$  1,4910,  $d_{4}^{20}$  0,9130. Найдено %: С 79,50; Н 11,40.  $C_{12}H_{20}O$ . Вычислено %: С 80,00; Н 11,11, R, 0,36 (эфир: гексан, 1:5). Т. удерж. 3,3 мин (131°). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1610 ( $\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{C}$ , 1630 (*трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ), 1680 ( $\text{C}=\text{O}$ ). ПМР спектр: 1,05 с [ $(\text{CH}_3)_3$ ], 1,82 д [3Н,  $J=1,0$ ], 2,06 м (6Н), 5,98 м (2Н).

**Гидратация диенина VIIb.** 2,6 г (0,0143 моля) диенина VIIb 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°/1 мм, 0,5 г которой хроматографируют на колонке (петролейный эфир: эфир, 5:1). Выделено: 1 фр — 224 мг (12,5%) кетона VIIIb [12]. R, 0,37 (петролейный эфир: эфир, 5:1). Т. удерж. 11,5 мин (161°). Найдено %: С 83,97; Н 8,03.  $C_{14}H_{16}O$ . Вычислено %: С 84,00; Н 8,00. ИК спектр ( $CCl_4$ ),  $\text{cm}^{-1}$ : 700, 760, 1455, 1500; 1575, 3030, 3065, 3085 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1595 ( $\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 1620 ( $\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ , 1665 ( $\text{C}=\text{O}$ ). ПМР спектр: 1,82 д ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ ,  $J=1,2$ ), 2,13 д ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ ,  $J=1,2$ ), 2,48 д ( $\text{CH}_3\text{CC}_6\text{H}_5$ ,  $J=1,4$ ), 6,10 кв. кв (1Н,  $J_1=J_2=1,2$ ), 6,40 кв (1Н,  $J=1,4$ ), 7,3 м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); II фр — 100 мг (3,01%) кетоэфира IXb. R, 0,27 (петролейный эфир: эфир, 5:2). Т. удерж. 19,2 мин (161°). ИК спектр, ( $CCl_4$ ),  $\text{cm}^{-1}$ : 1455, 1505, 1585, 3030, 3065, 3085 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1080 ( $\text{COC}$ ), 1615 ( $\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 1690 ( $\text{C}=\text{O}$ ). ПМР спектр: 1,18 с ( $\text{CH}_3)_2$ , 2,45 д ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$ ,  $J=1,4$ ), 2,5 с ( $\text{CH}_2$ ), 3,13 с ( $\text{OCH}_3$ ), 6,50 кв ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$ ,  $J=1,4$ ), 7,35 м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**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°/1 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,  $\text{см}^{-1}$ : 900, 1610, 1630, 3100 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 1450, 1495, 3040, 3050, 3080 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). ПМР спектр: 1,79 д. д. ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{,$ },  $J_1=J_2=1,4$ ), 3,25 м ( $\text{CH}_2$ ), 5,10 м ( $\text{CH}_2=\text{CCH}_3$ ) 5,35 м ( $\text{CH}_2=\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 7,25 м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

*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)  $\text{HgSO}_4$ , 0,04 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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: I фр—152 мг смеси кетонов VIII $\beta$  и XI в соотношении 2:1 по ПМР.  $R_f$  0,45 (эфир: гексан, 1:3). ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1450, 1500, 1570, 3030, 3060, 3090 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1600, 1615 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1670 ( $\text{C}=\text{O}$ ). В спектре ПМР наряду с сигналами кетона VIII $\beta$  видны сигналы кетона XI 1,77 м ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$ ), 2,70 м ( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>, 4,97 м



метоксикетонов IX $\beta$  и XII с  $R_f$  0,24 (эфир: гексан, 1:3). ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1450, 1490, 1570, 3030, 3060, 3085 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1600, 1630 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1080, 1120 ( $\text{COC}$ ), 1670, 1705 ( $\text{C}=\text{O}$ ). ПМР спектр: сигналы кетоэфира IX $\beta$ , а также 0,92 д ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ,  $J=7,0$ ), 2,5 м ( $\text{CH}_2$ ), 3,17 с ( $\text{OCH}_3$ ), 3,2—3,4 м ( $\text{CH}_2-\text{CH}$ ).

### ԶՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CX. ՄԻ ՔԱՆԻ ԵԽԻՆԱՅԻՆ ԴԿԵՑՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻԵՆԻՆՆԵՐԻ ԵՌԱԿԻ ԿԱՊԻ  
ՈԽԳԻՈՍԵԼԵԿՏԻՎ ՀՄԴՐԱՑԱՑԻԱՆ

Ա. Գ. ԿՐԻՄՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ և Շ. Զ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ սնդիկի սովորական կատալիզոր ենինալին  $\gamma$ -կետոնների թթվային հիդրատացիան բերում է շագանակագույն  $\gamma$ -օքտիկետոնների: 6-S-ղակալված-2-մեթիլ-1,5-հեպտադիեն-3-ինները հիդրատացվում են ռեզիստ-լեկտիվ՝ գոյացնելով 2,5-դիեն-4-ուններ: Ի տարրերություն դրան, զգուժորդված 2-մեթիլ-1,6-հեպտադիեն-3-ինը առաջացնում է կետոնների խառնուրդ:

### REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CX. THE REGIOSELECTIVE HYDRATION OF THE TRIPLE BOND OF SOME ENYNIC  $\gamma$ -KETONES AND DIENYNES

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

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

$\gamma$ -diketones. The hydration of 6-substituted-2-methyl-1,5-heptadien-3-yne  
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. Варташян. Химия винилацетилена и его производных, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1966, стр. 111.
2. Ш. О. Баданян, С. К. Варданян, 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 (1938).
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, 211.
7. Н. Н. Назаров, Извр. 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. Колтев, 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. Способских, В. И. Прошутинский, ЖОрХ, 16, 2008 (1980).

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

УДК 547.814

## СИНТЕЗ 1-(4-ОКСИМИНОХРОМАН)-3-ДИАЛКИЛАМИНО- ПРОПАНОВ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА НЕИРОНАЛЬНЫЙ ЗАХВАТ КАТЕХОЛАМИНОВ, И ИХ МАСС-СПЕКТРЫ

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

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

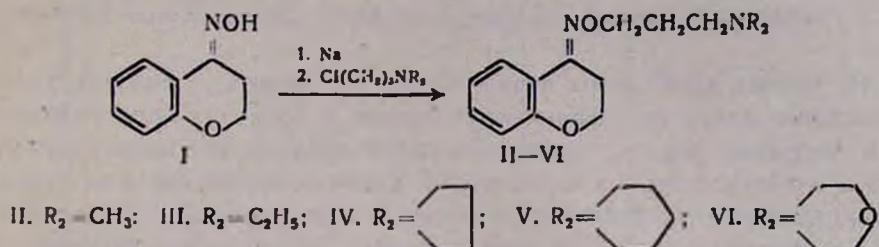
Поступило 2 VIII 1982

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

Табл. 2, библ. ссылок 7.

В ряду 1-арил- или 1-арилокси-3-аминопропанов существуют соединения, действующие на неириональный 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-диалкиламинонпропаны (II—VI).

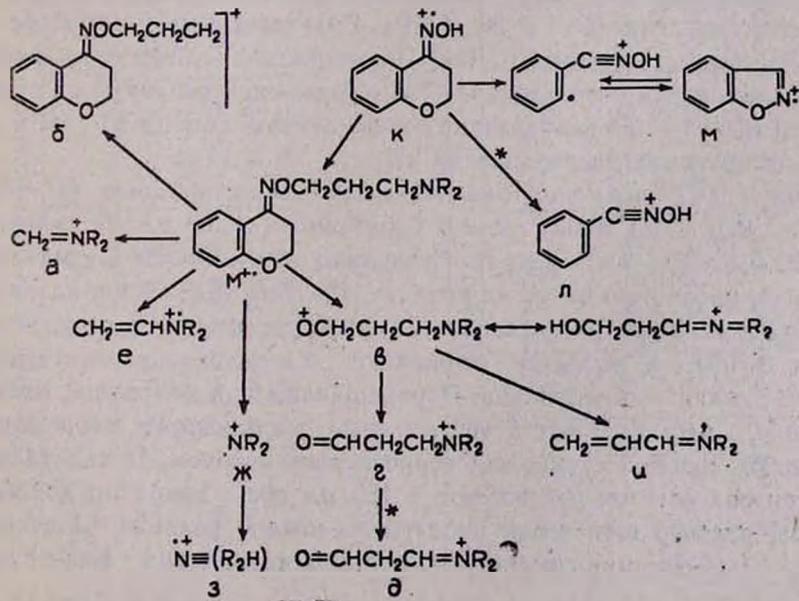
Взаимодействием оксима 4-хроманона при комнатной температуре в среде абсолютного эфира с натрием получено натриевое производное оксимиа 4-хроманона, которое под действием 1-хлор-3-диалкиламинопропанов в диметилформамиде при комнатной температуре переведено в 1-(4-оксиминохроман)-3-диалкиламинопропаны (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,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1265—1260 (COC), 1575—1570 и 1600—1595 (C=C аром.), 1620—1615 (C=N сопр.), 3065—3060 и 3085—3080 (=CH аром.). В спектрах ПМР 1-(4-оксиминохроман)—пропиловый фрагмент обнаруживает следующие резонансные поглощения,  $\delta$ ,  $\mu\text{.д.}$ : 4,07—4,10 т ( $-\text{C}^3\text{H}_2$ ,  $J=6\text{ Гц}$ ), 2,78—2,82 т ( $-\text{C}^3\text{H}_2$ ,  $J=6\text{ Гц}$ ), 7,80—7,82 д. д. ( $=\text{C}^3\text{H}$ ,  $J_1=8$ ,  $J_2=2\text{ Гц}$ ), 6,78—6,80 т. д. ( $=\text{C}^3\text{H}$ ,  $J_1=8$ ,  $J_2=2\text{ Гц}$ ), 7,1—7,13 т. д. ( $=\text{C}^3\text{H}$ ,  $J_1=8$ ,  $J_2=2\text{ Гц}$ ), 6,70—6,75 д. д. ( $=\text{C}^3\text{H}$ ,  $J_1=8$ ,  $J_2=2\text{ Гц}$ ), 4,13—4,15 т ( $\text{OCH}_2$ ,  $J=6\text{ Гц}$ ), 1,8—1,85 кв ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $J=6,5\text{ Гц}$ ), 2,3 т ( $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $J=7,2\text{ Гц}$ ).

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 аминосоединений [3—5], содержащих одновременно третичную амино- и окси-, алкокси- и ацилокси группы, в масс-спектрах II—VI максимальным по интенсивности является пик иона е. 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 ( $60\text{ МГц}$ ) фирмы «Varian» (США). Растворитель дейтерохлороформ. В качестве стандарта использовался ТМС. Масс-спектры сняты на приборе MX-1320 (СССР) при температуре ионизационной камеры  $80—85^\circ$  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 оксимида 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 сливают в 100 мл воды, экстрагируют хлороформом, промывают водой и сушат над сернокислым 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 %) характеристических фрагментов 1-(4-оксиминохроман)-3-диалкиламинопропанов (II—VI)

Соединение	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>ж</i>	<i>з</i>	<i>и</i>	<i>к</i>	<i>л</i>	<i>м</i>	
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		Основание									Гидрохлорид	
	выход, %	т. пл., °C	т. кипп., °C/1 м.н.	$n_{D}^{20}$	найдено, %			вычислено, %			$R_f^*$	т. пл., °C	$R_f^{**}$
					C	H	N	C	H	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-эксикаторе. Выход 85—95%.

1-(4-ОКСИМИНОХРОМАН)-3-ДИАЛКИЛАМИНОПРОПАНЫ  
ՍԻՆԹԵԶԸ, ՆՐԱՆՑ  
ՄԱՍՍ-ՄՊԵԿՏՐՆԵՐԸ ԵՎ ԱԳԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԿԱՏԵԽԵԼԱՄԻՆԱՆԵՐԸ ՆՅԱՐԴԱՑԻՆ  
ՅՈՒՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Մ. Ռ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ, Ն. Գ. ԲԱՂԱՍԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ,  
Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Բ. Մ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

1-Քլոր-3-դիալկիլամինոպրոպանների և 4-քրոմանոնի օքսիմի նատրիումական ածանցյալի փոխաղղեցությունից ստացվել է 1-(4-օքսիմինոքրոման)-3-դիալկիլամինոպրոպանների շարք։ Ուսումնասիրվել են այդ միացությունների մասս-սպեկտրները և բացահայտվել են էլեկտրոնային հարզածի ազդեցությամբ վերջիններին տրոհման օրինաշափությունները։ Ստացված բոլոր միացությունների հիդրոքլորիդները ճնշում են կատեխելամինների նյարդացին 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-diethylaminopropanes have been prepared by the interaction of 1-chloro-3-diethylaminopropanes 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. О. М. Авакян, Вещества, действующие из симпато-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, Физиологич. 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. МОССЕСЯН

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

Поступило 19.8.82

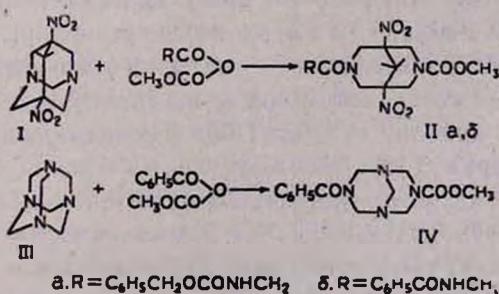
Установлено, что под действием смешанных ангидридов карбоновых или карбоно-  
вой и алкилугольной кислот имеет место раскрытие колец 1,3-диаза- и 1,3,5-триаза-  
адамантанов и уротропина.

Табл. 1, библ. ссылок 5.

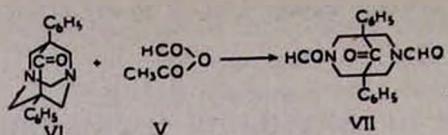
Ранее [1] нами было установлено раскрытие кольца 1,3,5-триазаадамантана под действием смешанных ангидридов карбоновых и алкилугольных кислот. Данные о раскрытии других азаадамантанов под действием последних, а также о раскрытии азаадамантанов смешанными ангидридами карбоновых кислот в литературе отсутствуют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

В настоящем сообщении взаимодействию со смешанными ангидридами карбоновых и метилугольной кислот подвергнуты 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.

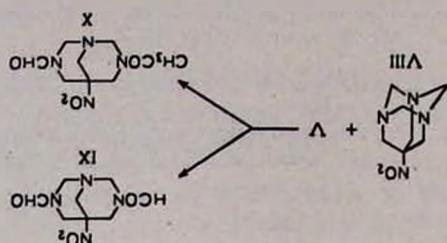
Показано, что при взаимодействии 6,6-диметил-5,7-динитро-1,3-диазаадамантана (I) или уротропина (III) со смешанными ангидридами карбоновых и метилугольной кислот образуются, соответственно, 3-ацил-9,9-диметил-1,5-динитро-7-карбметокси-3,7-диазабицикло[3.3.1] nonаны (IIa, б) или 3-ацил-7-карбметокси-1,3,5,7-тетраазабицикло[3.3.1] nonан (IV), т. е. имеет место раскрытие колец I и III.



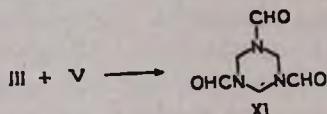
Продукты раскрытия образуются и при взаимодействии азаадамантанов с большим избытком смешанного ангидрида муравьиной и уксусной кислот (V): при этом из 5,7-дифенил-1,3-диазаадамантан-6-она (VI) получается 1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]nonан-9-он (VII),



а из 7-нитро-1,3,5-триазаадамантана (VIII)—3,7-дiformил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло[3,3,1]нонан (IX). С эквимолярным количеством смешанного ангидрида в последнем случае образуется 3-ацетил-5-нитро-7-формил-1,3,7-триазабицикло[3,3,1]нонан (X).



Уротропин образует с V 1,3,5-триформилгексагидро-сими-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<sub>2</sub>), II, X—1640—1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O амид). В ПМР спектре XI ( $\delta$ , м. д.)—5,13 с (6H, NCH<sub>2</sub>N), 8,13 с (3H, CHO), сигналы протонов 6-членного кольца близки к сигналам соответствующих протонов других триацилгексагидро-сими-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  $\text{CDCl}_3$  на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

**3-Ацил-9,9-диметил-1,5-динитро-7-карбметокси-3,7-диазабицикло[3,3,1]нонаны (IIa, б).** К раствору 1,05 г (5 ммоля) карбобензоксиглицина или 1,12 г (5 ммоля) гиппуровой кислоты соответственно в 10 мл абс. толуола или ДМФА прибавляют 0,5 г (5 ммоля) триэтиламина, охлаждают до  $-5^\circ$  и прибавляют 0,48 г (5 ммоля) метилового эфира хлоругольной кислоты. Через 20 мин прибавляют 1,25 г (5 ммоля) I в 15 мл абс. толуола. Перемешивают 30 мин при  $-5^\circ$  и 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%) II<sub>a</sub>, т. пл. 74—75°, R, 0,40 (A). Найдено %: C 51,82; H 5,30; N 14,23. C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>O<sub>9</sub>. Вычислено %: C 51,12; H 5,48; N 14,20 или 1,6 г (50%) II<sub>b</sub>, т. пл. 117—118°, R, 0,35 (A). Найдено %: C 51,62; H 5,33; N 15,40. C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено %: C 51,83; H 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, 0,42 (B). Найдено %: C 57,72; H 6,05; N 19,10. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: C 58,00; H 6,20; N 19,30.

**1,5-Дифенил-3,7-диформил-1,3-диазабицикло[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<sub>f</sub> 0,67 (B). Найдено %: C 73,08; H 5,44; N 8,63. C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: C 72,40; H 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, 0,44 (B). Найдено %: C 41,68; H 5,59; N 24,60. C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: C 42,10; H 5,25; N 24,56.

**5-Ацетил-5-нитро-7-формил-1,3,7-триазабицикло 3,3,1 ноан (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, 0,44 (B). Найдено %: C 44,68; H 6,07; N 22,86. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: C 44,63; H 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<sub>f</sub> 0,36 (B). Найдено %: C 41,29; H 5,17; N 24,76. C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: C 42,00; H 5,26; N 24,54.

ՊՈԼԻԷԴՐՈՒԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ  
VII. ԱԶԱՖԱՄԱՆՏԱՆՆԵՐԻ ՕԳԱԿԻ ԲԱՑՈՒՄ ՔՔՈՒՆՆԵՐԻ ԵԱՌՈ ԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐՈՎ  
Տ. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Գ. Լ. ԱՐԱԿՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, 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-տետրազապամանտաների օղակի բացում 3,7-դի-, 1,3,7-տրի- և 1,3,5,7-տետրազապարիցիկլո/3.3.1/ նոնանների և հերսահիդրո-սիմ-տրիազինի աժանցյալների 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-symm-triazine derivatives.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ц. Е. Агаджанян, Р. А. Мовсесян, Арм. хим. ж., 35, 398 (1982).
2. S. Chiavarelli, G. Settimj, 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. Ц. Е. Агаджанян, Г. Г. Минасян, Арм. хим. ж., 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 винилацетилена в присутствии серной, полифосфорной и льюисовых ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbF}_5$ ) кислот. Показано, что реакция осуществляется преимущественно в положениях 1,4 с дальнейшей прототропной изомеризацией полизаллена в полинен. Получены новые органические полупроводники.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 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 поликлиническая 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  $-70^{\circ}$ – $+20^{\circ}$  со специально очищенными реагентами. Выход полимера ВА в присутствии серной кислоты больше, чем в при отсутствии полифосфорной (ПФК) и повышается в ряду применяемых льюисовых кислот:  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbF}_5$ , причем пятифтористая сурьма способна вести полимеризацию ВА с достаточной скоростью уже при  $-70^{\circ}$ .

В случае применения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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, °C	Время, ч	Выход полимера, %	Цвет	Растворитель
ПФК	5 20	5 5	6 10	темно-коричн.	т. р. т. р.
$\text{H}_2\text{SO}_4$	5 5	5 5	31* 91**	черный черный	р. в ацетоне р. в ДМФА, спирте
$\text{TiCl}_4$	5 5	5 15	54 90***	черный коричневый	н. р. н. р.
$\text{SnCl}_4$	5	20	5	коричневый	т. р.
$\text{SbF}_5$	5 $-70$	5 5	100 60	коричневый коричневый	н. р. н. р.

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

Комплексообразованием полимера ВА с  $\text{TiCl}_4$  можно объяснить ингибирование полимеризации при достижении 50% конверсии в присутствии даже 100 мол. % катализатора. Однако выход полимера можно довести до 90% ступенчатым добавлением  $\text{TiCl}_4$  после удаления полимера из реакционной смеси (рис.).

По данным элементного анализа, образующиеся полимерные комплексы имеют состав:  $(\text{C}_4\text{H}_4)_{0.88} [\text{TiCl}(\text{OH})_3]_{0.12}$ .

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.

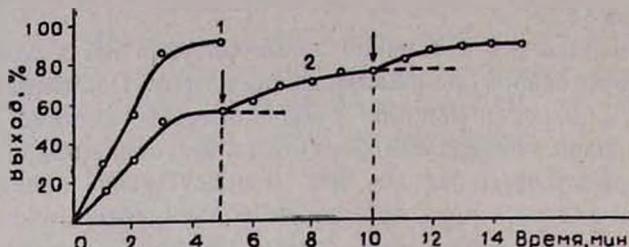
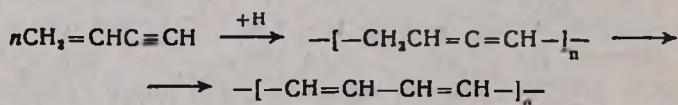


Рис. Зависимость выхода полимера ВА от времени полимеризации:  
1 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 —  $\text{TiCl}_4$ . ↓ — добавление 4.56 мол. %  $\text{TiCl}_4$  в фильтрат.

Полимеры ВА, полученные в присутствии  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{SbF}_5$ , не растворимы в органических растворителях, в отличие от продуктов, полученных на  $\text{SnCl}_4$  и ПФК, быстро теряющих растворимость после выделения. В то же время полимеры ВА, полученные под действием  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , стабильны как в растворе, так и в твердой фазе и после удаления донорирующего агента газообразным аммиаком, при этом первоначальный черный цвет меняется на коричневый, причем, как привило, не удается полностью удалить донорирующий агент.

Полученные полимеры парамагнитны и дают узкие сигналы ЭПР с шириной 7—8 Гц, соответствующие концентрациям ПМЦ  $10^{16}$ — $10^{19}$  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  $3300 \text{ см}^{-1}$ . Следует указать, что допированные полимеры ВА характеризуются повышенным фоном поглощения. Отсутствие полос поглощения группы  $\text{CH}_2$  в ИК спектрах полимеров ВА и присутствие четкой полосы поглощения аллена в области  $1950 \text{ см}^{-1}$  в случае  $\text{SnCl}_4$ , а также  $\text{TiCl}_4$ , 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  $\text{KOH}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и активированным углем с дальнейшей многократной перегонкой и дегазацией в вакууме ( $10^{-4} \text{ мм}$ ).

$\text{SbF}_5$  и  $\text{SnCl}_4$  очищали дегазацией и перемораживанием в вакууме ( $10^{-4}$  мм). Полифосфорную кислоту фирмы «Merk», содержащую 84%  $\text{P}_2\text{O}_5$  марки «ос.ч.» и серную кислоту марки «ос.ч.», использовали после дегазации.

ИК спектры образцов снимали на спектрометре «Specord UR-75» в таблетках с КВг, 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  $\text{SbF}_5$  в мас-се) 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выделяли осаждением и тщательной промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции. Продукт, полученный в присутствии серной кислоты, дополнитель но очищали переосаждением из раствора в диоксане гексаном;  $[\eta] = 0,046 \text{ дL/g}$  в ДМФА при  $25^\circ$ .

Продукты, полученные в присутствии  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{SnCl}_4$ , промывали конц. соляной кислотой, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Полимер ВА, полученный в присутствии  $\text{SbF}_5$ , промывали 10% раствором КF, конц. соляной кислотой, дистиллированной водой, 20% раствором KOH и дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Полимеры сушили при  $20^\circ$  в вакууме  $10^{-4}$  мм.

### ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Մ. ԿՈԲՐԻԱՆՏՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է վինիլացետիլենի կատիոնային պոլիմերացումը ծծմբական, պղիփոսֆորական և լյուիսի թթուների ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbF}_5$ ) ներկայությամբ: Ցուց է տրված, որ այն ընթանում է առավելապես 1,4-ուղղությամբ, հետագա պրոտոտրոպացին իզոմերացումով մինչև պղիկեն:

### 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 ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbF}_5$ ) 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. Калихман, 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.

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ БРОМА С НЕКОТОРЫМИ  
3-АЛЛИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 4-ОКСИХИНОЛИНА

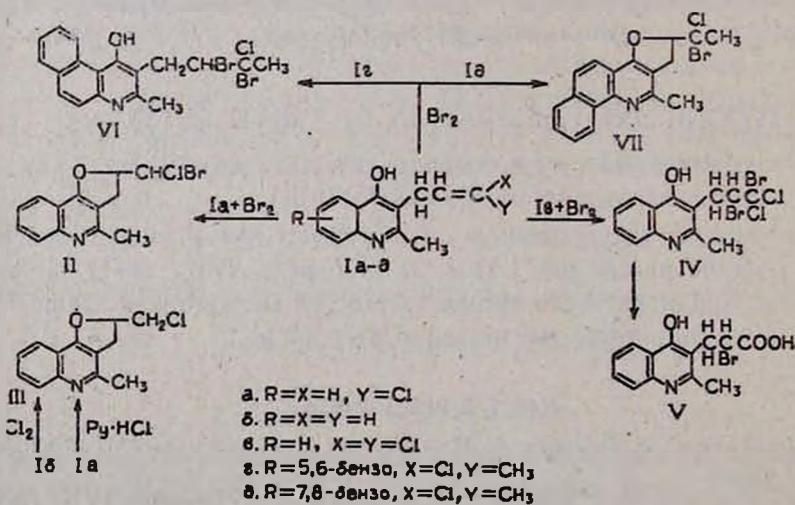
Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

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 гидрохлоридом пиридиния. В отличие от этого 2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-оксихинолин (Ib) [2] в тех же условиях присоединяет бром по двойной связи, образуя 2-метил-3-(2,3-дигром-3,3-дихлорпропил)-4-оксихинолин (IV), который при действии серной кислоты подвергается сернокислотному гидролизу, переходя в  $\alpha$ -брому- $\beta$ -(2-метил-4-оксихинолил-3)пропионовую кислоту (V).

5,6-Бензо-(Ig) и 7,8-бензо-(Id) производные 2-метил-3-(3-хлор-2-бутил)-4-оксихинолина [3] взаимодействуют с бромом по разному: Ig образует продукт присоединения—2-метил-3-(2,3-дигром-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-дигидрофуро[3,2-с]хинолин (VII).



Структуры II, III и VII установлены анализом ПМР спектров.

## Экспериментальная часть

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 прикалывают 10 мл 1 М раствора брома (0,01 моля) в хлороформе. По мере прибавления брома осадок постепенно растворяется. Хлороформный раствор на ходу 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<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ClBrNO. Вычислено %: N 4,46; (Br+Cl) 36,80, R<sub>f</sub> 0,41 (хлороформ: гексан, 1 : 1). ПМР спектр, δ, м. д.: 2,6 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3,43 д (2H, CH<sub>2</sub>), 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) Iб в 50 мл хлорформа 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<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ClNO. Вычислено %: C 66,81; H 5,14; N 5,99; Cl 15,20. R<sub>f</sub> 0,37 (хлороформ: гексан, 3:2). ПМР спектр, δ, м. д.: 2,45 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3,24 д (2H, CH<sub>2</sub>), 3,60 д (2H, CH<sub>2</sub>Br), 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 пиридинина 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-дигидро-3,3-дихлорпропил)-4-оксихинолин (IV).** К 2,68 г (0,01 моля) Iв [2] прибавляют 50 мл хлороформа и при перемешивании в течение 1 ч прикалывают 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<sub>13</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>NO. 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<sub>13</sub>H<sub>12</sub>BrNO. Вычислено %: N 4,51; Br 25,76. ИК спектр. ν, см<sup>-1</sup> 1730 ( $\text{C}=\text{O}$  кисл.), 2750, 3000 (кисл. OH).

**2-Метил-3-(2,3-дibром-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<sub>18</sub>H<sub>16</sub>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) Iд [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<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ClBrNO. Вычислено %: C 57,37; H 3,98; N 3,72; (Br+Cl) 30,68. R<sub>f</sub> 0,45 (хлороформ: бензол, 1 : 1). ПМР спектр, δ м. д.: 2,41 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2,51 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3,41 д (2H, CH<sub>2</sub>), 5,18 т (1H, CH), 7,4—8,2 м (6H. аром.).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. В. Гюльбужян, Р. В. Аветисян, Т. Ш. Мигранян, В. А. Григорян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 65 (1967).
- Л. В. Гюльбужян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 1968, 845.
- Л. В. Гюльбужян, В. А. Григорян, Г. В. Данян, Р. П. Арутюнян, Изв. АН Арм ССР, XН, 17, 227 (1964).

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

УДК 547.853

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНА

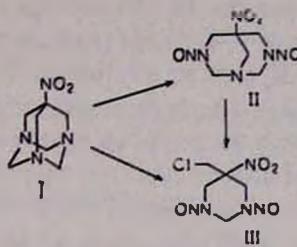
Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Р. А. МОВСЕСЯН

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

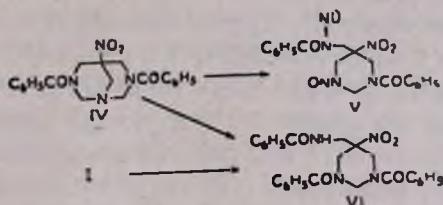
Поступило 2 VIII 1982

Известно, что при действии на 7-нитро-1,3,5-триазадамантан (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-хлорметилгексагидропиридин (III).

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



Взаимодействием 3,7-дibenзоил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло[3.3.1]-нона (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  $\text{NCH}_2\text{NNO}$  и  $\text{NCH}_2\text{NCOR}$  групп 1,3,7-триазабицикло[3.3.1]нонаов под действием азотистой кислоты и  $\text{NCH}_2\text{NCOR}$  группы под действием хлористого бензоила.

### Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1320, ИК спектры — в вазелиновом масле на приборе UR-20,  $^{13}\text{C}$  ПМР спектры — в ацетоне-Д<sub>6</sub>+TMC на приборе «Varian XL-200».

**1,3-Динитрозо-5-нитро-5-хлорметилгексагидропиримидин (III). a).** 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-эксикаторе над KOH и перекристаллизовывают из этанола. Получают 2 г (87%) III, т. пл. 225—226°, R<sub>f</sub> 0,45 (силифол, ацетон—гексан, 1:1). Найдено %: С 24,9%; Н 3,51; N 29,28; Cl 15,03. C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl. Вычислено %: С 25,26; Н 3,74; N 29,47, Cl 14,95. Масс-спектр,  $m/e$  (относительная интенсивность, %): 239 (0,5; M<sup>+</sup>), 237 (0,8; M<sup>+</sup>), 209 (1,4), 207 (3,9), 179 (3,8), 177 (11,8), 165 (35), 163 (100). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1360, 1570 (CNO<sub>2</sub>), 1470 (NNO).  $^{13}\text{C}$  ПМР,  $\delta$ ,  $\mu\text{J}$ . д.: 43,1 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 45,5 ( $\text{CCH}_2\text{NNO}$ ), 53,4 ( $\text{NCH}_2\text{CN}$ ), 65,6 ( $\text{CNO}_2$ ).

6). К раствору 1,15 г (5ммоля) 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-бензоиланинометил)-5-нитро-3-нитрозогексагидропиридин (V).* К охлажденному до 5° раствору 1,9 г (5 ммоля) 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-эксикаторе над KOH и перекристаллизовывают из метанола. Получают 1,4 г (70%) V, т. пл. 98–99°, R<sub>f</sub> 0,64 (силифол, пропианол-вода, 7 : 3). Найдено %: C 53,42; H 4,80; N 20,01. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено %: C 53,52; H 4,25; N 19,71. Масс-спектр, m/e (относительная интенсивность, %): 426 (2,5; M<sup>+</sup>), 396 (0,8), 380 (11), 367 (40), 350 (6,8), 334 (27), 321 (100), 307 (81,1), 294 (22). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1370, 1550 (CNO<sub>2</sub>), 1460 (NNO), 1600 (аром.), 1650 (C=O). <sup>13</sup>C ПМР спектр, δ, м. д.: 42,6 [CH<sub>2</sub>N(NO)CO], 43,8 (CCH<sub>2</sub>NNO), 43,9 (CCH<sub>2</sub>NCO), 52,9 (NCH<sub>2</sub>N), 62,3 (CNO<sub>2</sub>), 128,2–135,2 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 206,2, 206,5 (CO).

*5-N-Бензоиланинометил-5-нитро-1,3-дibenзоилгексагидропиридин (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<sub>f</sub> 0,7 (силифол, этилацетат-эфир, 9:1). Найдено %: C 66,33; H 5,24; N 11,36. C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: C 66,09; H 5,12; N 11,86. Масс-спектр, m/e (относительная интенсивность, %): 472 (0,2; M<sup>+</sup>), 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, см<sup>-1</sup>: 1560 (CNO<sub>2</sub>), 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.

#### Л И Т Е Р А Т У РА

1. A. F. Farmer, 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 ВИНИТИ

УДК 542.941.7+546.92+546.97

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА  
 $Rh(0,48\%) - 0,2\% Pt/Al_2O_3$  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  $\text{ч}^{-1}$ , 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  $\text{ч}^{-1}$  и при различных температурах, изменяя соотношение  $H_2 : C_6H_6$  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 проходит по нулевому порядку как по водороду, так и по бензолу. В случае смесей, более бедных водородом (ниже 2:1), порядок по водороду пульевой, 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  $Rh/Al_2O_3$  и  $Pt/Al_2O_3$ . Следовательно, увеличение активности родий-платинового катализатора объясняется уменьшением энергии активации.

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 5.

Поступило 1 IV 1982

Полный текст статьи депонирован в ВИНИТИ.

Регистрационный № 3128—83 Деп.

от 8 июня 1983 г.