

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Ե Մ Բ Ա Գ Դ Ը Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ծ Դ Ե Ն

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսեհյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կարյան, Հ. Ա. Մանեթյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալ-
բանդյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Ֆեր-Պանեթյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Меркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора),
Ф. В. Мирзоян, А. Б. Надбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

*Номер посвящается 80-летию
академика АН Армянской ССР А. Т. БАБАЯН*



Глубокоуважаемая АРАКСИ ТОВМАСОВНА!

Президиум и Отделение химических наук Академии наук Армянской ССР, Институт органической химии АН Армянской ССР, редакция «Армянского химического журнала», вся химическая общественность Армении сердечно поздравляет Вас со славным юбилеем—80-летием со дня рождения и 60-летием научно-педагогической деятельности.

Выполненные Вами оригинальные исследования в области аминов и аммониевых соединений, а также открытые новые реакции и предложенные новые методы получили широкое признание во всем научном мире.

Желаем Вам крепкого здоровья, новых дерзаний на благо отечественной химической науки.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+542.951.8

ТЕРМИЧЕСКОЕ И ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ
бис-АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН и Т. А. СААКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 IX 1985

В в е д е н и е

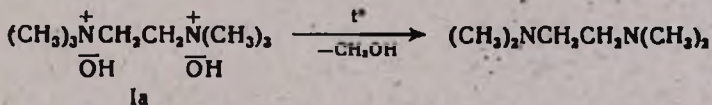
С начала XX века расщепление бис-аммониевых солей стало предметом многочисленных исследований и служило препаративным методом синтеза олефинов, диенов, циклических соединений, диаминов и т. д. Несмотря на оказанное в отечественной и зарубежной литературе отсутствие обзоров по этой теме.

При изучении щелочного расщепления бис-аммониевых солей были открыты реакции «перепруппировки-расщепления» и «циклизации-расщепления», которые освещены в монографии [1] и в этом обзоре подробно рассматриваться не будут.

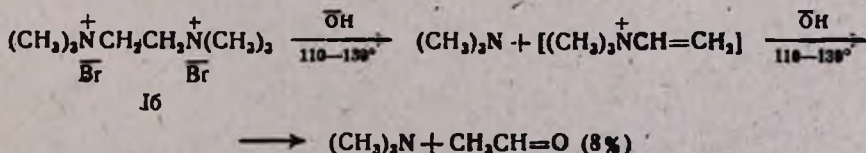
Следует отметить, что простейшие представители бис-аммониевых солей—1,1-бис-аммониевые соли—чрезвычайно неустойчивы и уже при наличии следов влаги распадаются с образованием аминов, карбонильных соединений и т. д. [2]. Исходя из этого соединения этого ряда в обзоре не рассмотрены.

1. Расщепление 1,2-бис-аммониевых солей

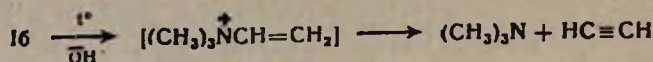
В 1911 г. Скрауп и Филиппи [3] при термическом разложении одного из простейших бис-аммониевых соединений—1,2-бис-триметиламмонийэтандигидроксида (Ia) выделили в основном тетраметилэтилендиамин—продукт реакции нуклеофильного замещения.



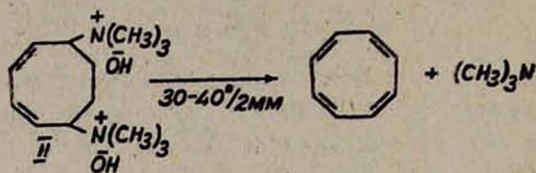
При щелочном расщеплении 1,2-бис-триметиламмонийэтандибромида (Iб) вначале 15, затем 25% раствором щелочи Хроматка и Скопалик [4] получили триметиламин и около 8% ацетальдегида, что побудило их предположить промежуточное образование нейрина при расщеплении Iб.



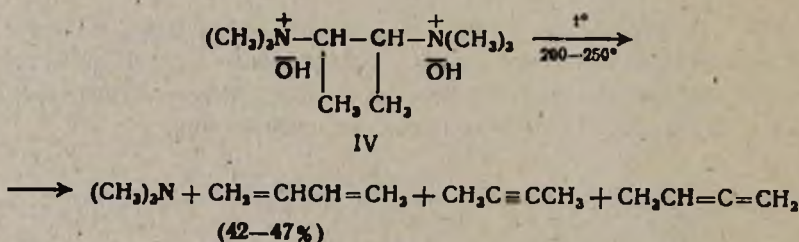
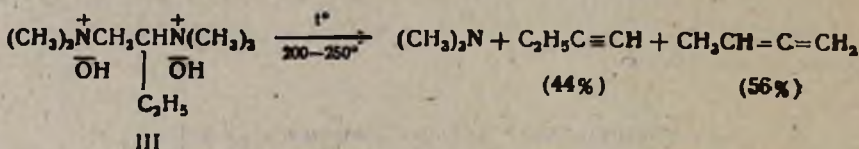
Несколько позже Слободным с сотр. [6] при расщеплении 16 40% раствором щелочи были выделены, почти количественно, триметиламин и ацетилен. В соответствии с предложенной авторами схемой в 1962 г. Бабаян с сотр. показали, что при расщеплении нейрина в качестве основного безазотистого продукта образуется ацетилен [5].



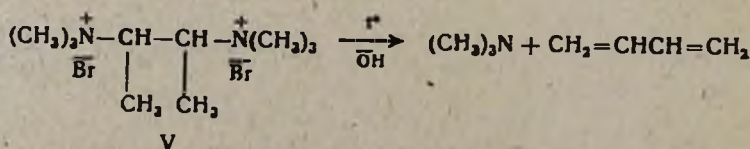
В 1939 г. Гурд и Дрейк выступили с дискуссионной статьей [7], в которой поставили под сомнение факт получения Вильштеттером циклооктатетраена при гофманновском расщеплении дигидроксида II [8].



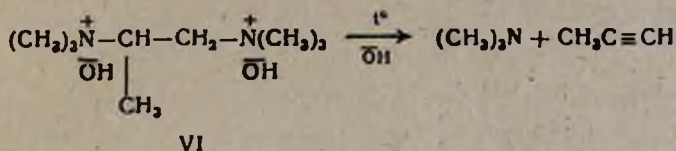
Сомнения были вызваны результатами расщепления 1,2-бис-триметиламмоний-(III)- и 2,3-бис-триметиламмоний-(IV) бутандигидроксилов. Согласно предположению Вильштеттера о предпочтительном образовании соединений с сопряженными кратными связями при гофманновском расщеплении, в обоих случаях нужно было ожидать образования бутадиена, но в случае соли IV было получено лишь 42—47% бутадиена, а из соли III последний не был получен.



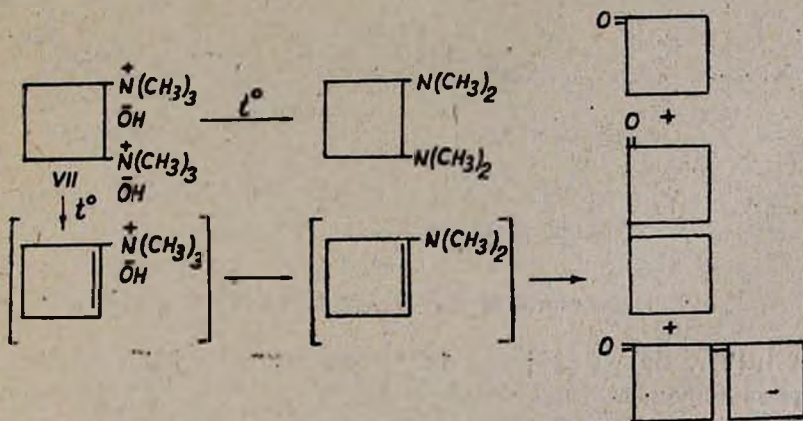
Однако надо отметить, что сомнения Гурда и Дрейка в правильности результатов Вильштеттера не совсем обоснованы, т. к. рассматриваемые системы существенно отличаются друг от друга. Позже Слободным с сотр. [9] при щелочном расщеплении 2,3-бис-триметиламмонийбутандибромида (V) получили только третичный амин и бутадиен.



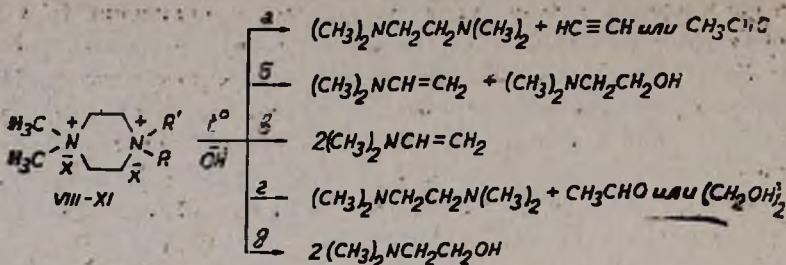
Резкое расхождение в результатах расщепления соединений IV и V авторы объясняют малыми количествами вещества, с которыми работали Гурд и Дрейк, что могло привести к ошибочным результатам. По нашему мнению, это расхождение можно объяснить и тем, что Гурд и Дрейк имели дело с аммониевой гидроокисью, а Слободин с соотр.—с аммониевой солью и 40% раствором щелочи. В работе [9] было показано также, что расщепление 1,2-бис-триметиламмонийпропандигидроксида (VI) приводит к метилацетилену.



Метод истерпывающего метилирования различных циклических бис-аммониевых соединений издавна служил препаративным методом синтеза циклических соединений с сопряженной системой кратных связей. Однако при термическом разложении 1,2-бис-триметиламмонийбутандигидроксида (VII) Бухман с соотр. [10], вместо ожидаемого циклобутадиена, получили сложную смесь аминных и неаминных продуктов реакции.

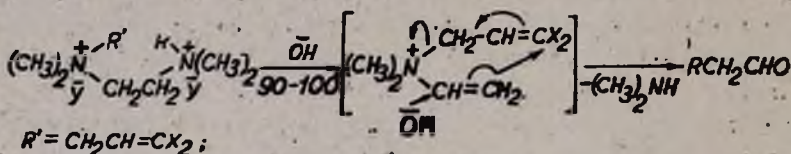


Имеются также работы по расщеплению бис-пиперазининовых солей. В 1906 г. Кнорр и Ротт [11] при водно-щелочном расщеплении дихлорметилата диметилпиперазина (VIII) получили ацетилен, тетраметиленамин и диметиламиноэтанол. Позже Хроматка и Скопалек [4], изучая расщепление VIII, его бромистого аналога—соли IX, гидрохлорида N-метилпиперазин-N-хлорметилата (X) и монохлорметилата N,N'-метилпиперазина (XI), кроме вышеуказанных продуктов, выделяли также ацетальдегид, что побудило их предложить следующую общую схему расщепления бис-пиперазининовых солей:

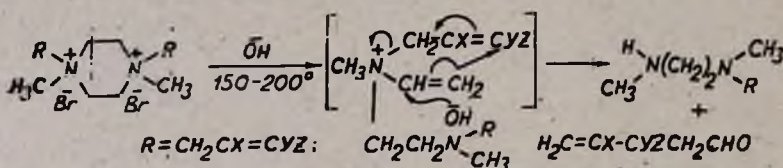


VIII. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\bar{\text{X}}=\bar{\text{Cl}}$; IX. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\bar{\text{X}}=\bar{\text{Br}}$; X. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $\bar{\text{X}}=\bar{\text{Cl}}$;
 XI. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\bar{\text{X}}=\bar{\text{Cl}}$.

В 60-х годах Бабаян с сотр. с помощью реакции перегруппировки—расщепления была подтверждена двухстадийность расщепления как линейных, 1,2-бис-аммониевых, так и бис-пиперазиниевых солей [12, 13].



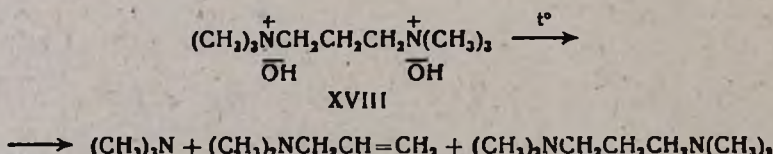
XII. $\text{X}=\text{H}$, $\bar{\text{Y}}=\bar{\text{Br}}$; XIII. $\text{X}=\text{CH}_3$, $\bar{\text{Y}}=\bar{\text{Cl}}$



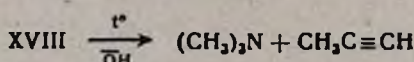
XIV. $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}=\text{H}$; XV. $\text{X}=\text{CH}_3$, $\text{Y}=\text{Z}=\text{H}$; XVI. $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{Z}=\text{CH}_3$;
 XVII. $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{CH}_3$, $\text{Z}=\text{CH}_2\text{OCH}_3$

2. Расщепление 1,3-бис-аммониевых солей

В 1912 г. Браун [14] при термическом разложении 1,3-бис-триметиламмонийпропандигидроксида (XVIII) выделил триметиламин, диметилалиламин и тетраметилпропилендиамин.

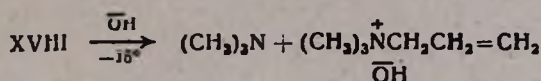


Слободин и Селезнева [15], осуществив щелочное расщепление XVIII, получили триметиламин и метилацетилен.

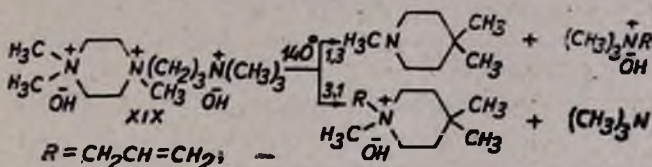


Предполагалось, что при этом промежуточно образуется гомонейрин. Однако невысокий выход метилацетилена при расщеплении чистого гомо-

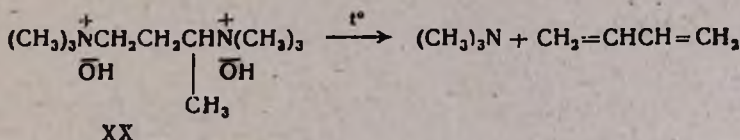
нейрина привел авторов к ошибочному утверждению об одностадийности расщепления XVIII. Лукеш с сотр. [16] показали, что расщепление XVIII происходит ступенчато, и, осуществив реакцию в мягких условиях, выделили промежуточный гомонейрин.



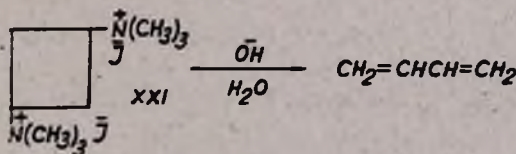
Поспишек и Троянec [17] исследовали термическое разложение 1-триметиламмоний-3-(N-метил-4,4-диметиллиперицидий) пропандигидроксида (XIX) с целью выяснения влияния различных групп у аммонийного азота на ход реакции. Оказалось, что состав аммониевого катиона не оказывает существенного влияния на ход расщепления, и вероятность как 1,2-, так и 3,2-расщепления одинакова.



Термическое разложение 1,3-бис-триметиламмоний-1-метилпропандигидроксида (XX) было предложено в качестве препаративного метода синтеза бутадиена [18].



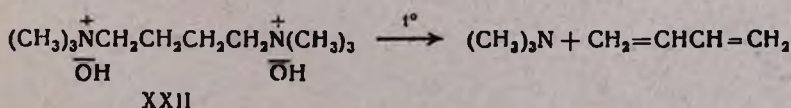
Бутадиен неожиданным образом оказался неаминным продуктом реакции и при водно-щелочном расщеплении 1,3-бис-триметиламмонийциклобутандийодида (XXI) [19].



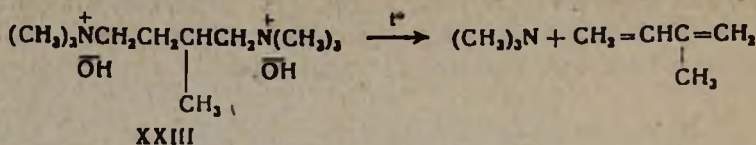
3. Расщепление 1,4-бис-аммониевых солей

И с теоретической, и с практической точки зрения наиболее интересны исследования по расщеплению 1,4-бис-аммониевых солей с насыщенными, ненасыщенными и циклическими общими группами.

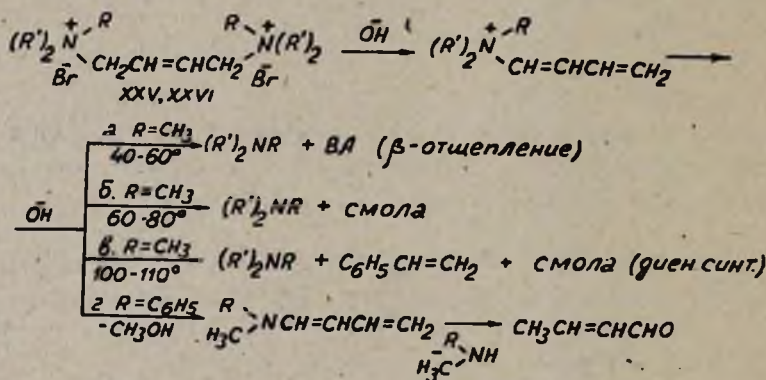
Термическим разложением простейшего из 1,4-бис-аммониевых соединений—1,4-бис-триметиламмонийбутандигидроксида (XXII) Вильштеттер [20] и Коновалова [21] получили бутадиен.



Аналогично из дигидроксида XXIII Гарнес получил изопрен [22].

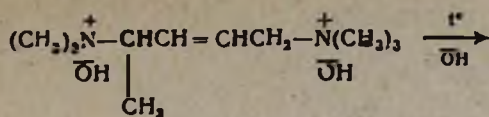


В 1913 г. Вильштеттер и Вирт [23], осуществив термическое разложение 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендигидроксида (XXIV) в вакууме, получили 29% винилацетилена (ВА). Реакция сопровождалась смолообразованием. Позже Слободин [24], расщепив ту же гидроокись при атмосферном давлении, выделил лишь следы ВА. В 1965 г. Бабаян с сотр. [25] было осуществлено щелочное расщепление 1,4-бис-триметиламмоний- (XXV) и 1,4-бис-диметилфениламмоний-2-бутен (XXVI) дибромидов при 100—110°. Авторами в первом случае были выделены ≈ 20% стирола, следы ВА и смола, во втором — ≈ 50% кротонового альдегида. Образование стирола представлялось по схеме межмолекулярного диенового синтеза [25]. В работе [26] обобщены и дополнены результаты по расщеплению солей с 2-бутениленовой общей группой. Установлено, что после одинакового для всех бис-солей первого акта расщепления — промежуточного образования 1,3-диенаммониевой соли — дальнейшие превращения этого интермедиата зависят как от характера групп, входящих в состав аммониевого катиона, так и от температурных условий реакции.

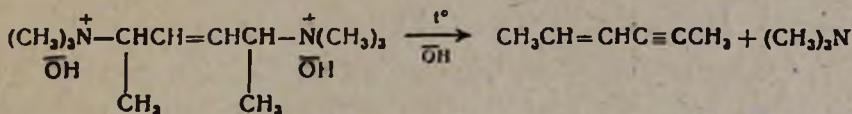
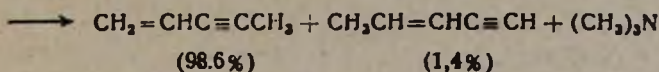


XXV, R=CH₃; XXVI, R=C₆H₅

Слободин с сотр. осуществили расщепление 1,4-бис-аммониевых дигидроксилов с замещенной 2-бутениленовой общей группой [6, 15, 24]. При термическом разложении 2,5-бис-триметиламмоний-3-пентендигидроксида (XXVII) в присутствии избытка щелочи был получен 1-пентен-3-ин с незначительной примесью 3-пентен-1-ина, а 2,5-бис-триметиламмоний-3-гексендигидроксида (XXVIII) — 2-гексен-4-ин.



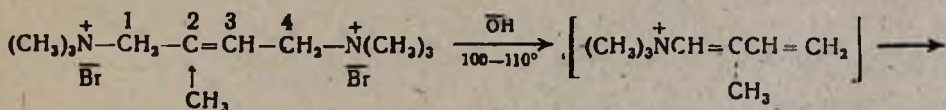
XXVII



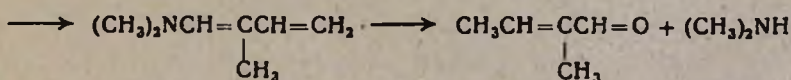
XXVIII

Так как при расщеплении 1,4-бис-триметиламмоний-2-метил-2-бутенди-гидроксида (XXIXa) теми же авторами были выделены лишь следы изо-пропенилацетилен, то они пришли к выводу, что при расщеплении с хорошими выходами получают лишь углеводороды, не содержащие концевой ацетиленовой группы. Реакция расщепления 1,4-бис-аммоние-вых оснований с неопредельной общей группой была предложена авто-рами в качестве препаративного метода синтеза замещенных енинов.

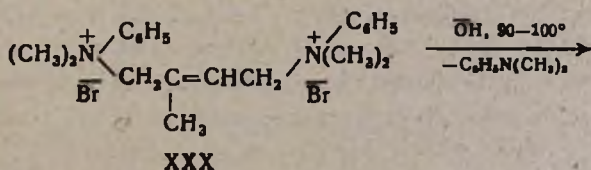
Исходя из состава продуктов водно-щелочного расщепления 1,4-бис-триметиламмоний-2-метил-2-бутендибромида (XXIXб) Бабаян с сотр. [27] было сделано предположение о промежуточном образовании ам-мониевой соли с 2-метил-1,3-диеновой группировкой.



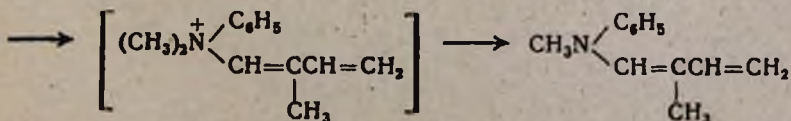
XXIXб

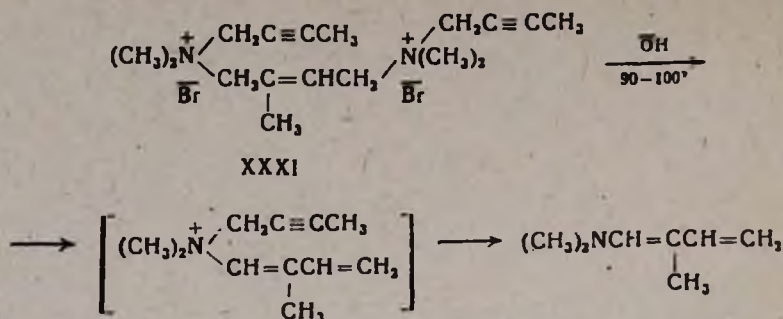


Такое протекание реакции авторы объяснили эффектом сопряжения ме-тильной группы с двойной связью общего радикала, подавляющим под-вижность водородов у C₄. Через образование аналогичных интермеди-атов протекает также расщепление солей XXX и XXXI. В результате реакции были получены соответствующие диенамины.

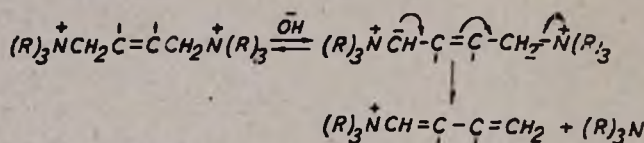


XXX

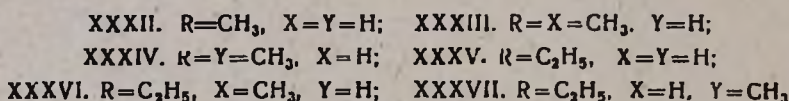
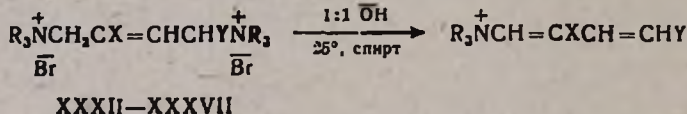




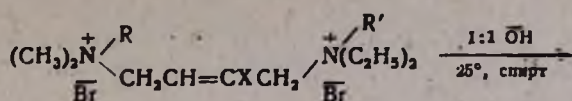
В 1971 г. кинетическим исследованием щелочного расщепления 1,4-бис-аммониевых солей с общей 2-алкенильной группой было установлено, что реакция протекает через образование карбилида, стадией же, лимитирующей скорость реакции, является отщепление третичного аммина, приводящее к аммониевым солям с 1,3-диеновой группировкой [28].



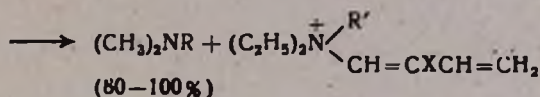
Аммониевые соли с 1,3-диеновой группировкой были выделены в 1972 г. при расщеплении 1,4-бис-аммониевых солей с 2-алкенильной общей группой эквимольным количеством спиртовой щелочи при комнатной температуре [29, 30].



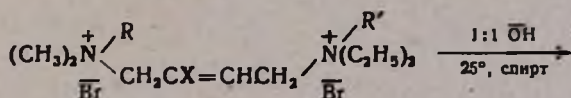
Как уже было сказано, направление расщепления 1,4-бис-аммониевых солей с 2-метил-2-бутениленовой общей группой определяется электронным влиянием метильной группы общего радикала. Позже было найдено, что вышеприведенная закономерность справедлива лишь для солей симметричного строения [30—33]. Так, при ступенчатом расщеплении несимметричных 1,4-бис-аммониевых солей XXXVIII—XLIII с 2-метил-2-бутениленовой и 2-бутениленовой общими группами, независимо от электронных факторов общего неопределенного радикала, преимущественно отщепляется третичный аммин аммониевой группы, несущей больший положительный заряд.



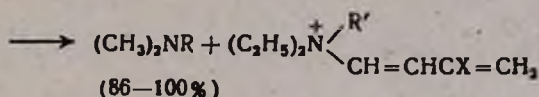
XXXVIII—XLI



XXXVIII. R=CH₃, R'=C₂H₅, X=H; XXXIX. R=X=CH₃, R'=C₂H₅;
XL. R=R'=CH₂C₆H₅, X=H; XLI. R=R'=CH₂C₆H₅, X=CH₃.

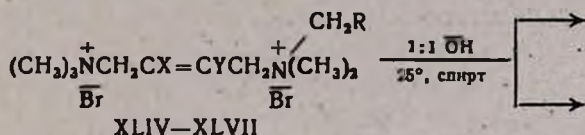


XLII—XLIII

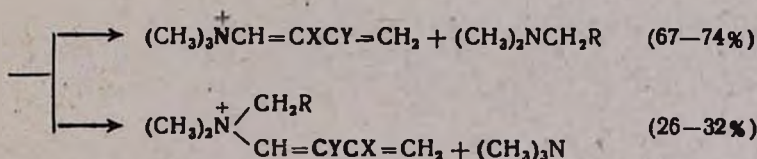


XLII. R=CH₃, R'=C₂H₅, X=CH₃; XLIII. R=R'=CH₂C₆H₅, X=CH₃

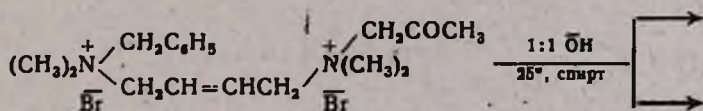
В случае солей XLIV—XLVII региоселективность реакции несколько падает, а солей XLVIII—LI—сходит на нет.



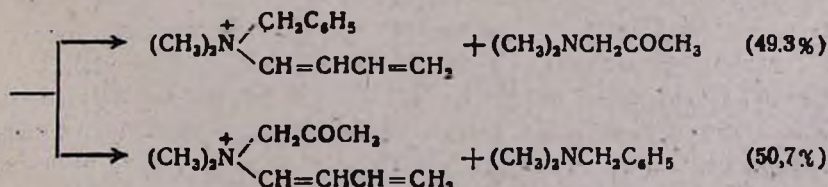
XLIV—XLVII

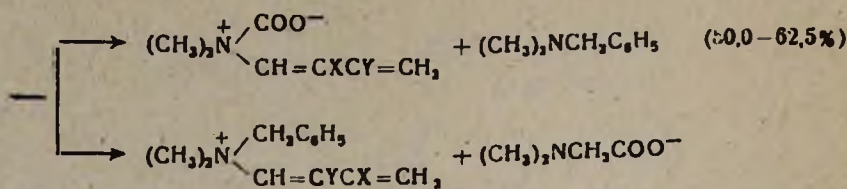
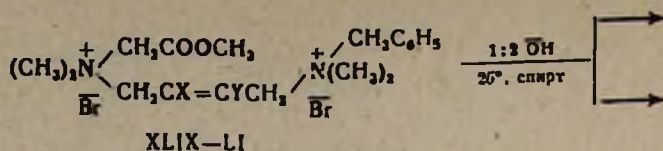


XLIV. X=Y=H, R=C₆H₅; XLV. X=H, Y=CH₃, R=C₆H₅; XLVI. X=CH₃, Y=H, R=C₆H₅; XLVII. X=Y=H, R=COCH₃



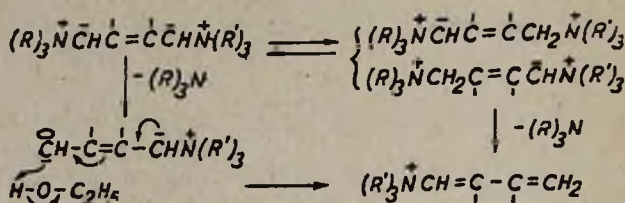
XLVIII



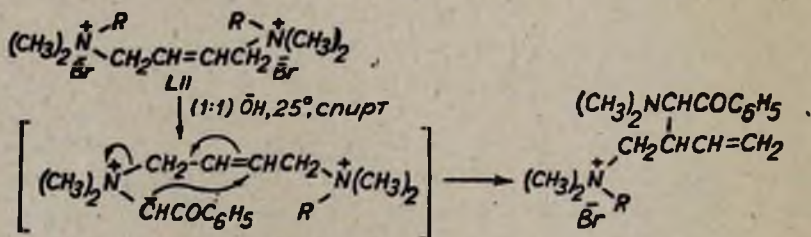


XLIX. X=Y=H; L. X=H, Y=CH₃; LI. X=CH₃, Y=H

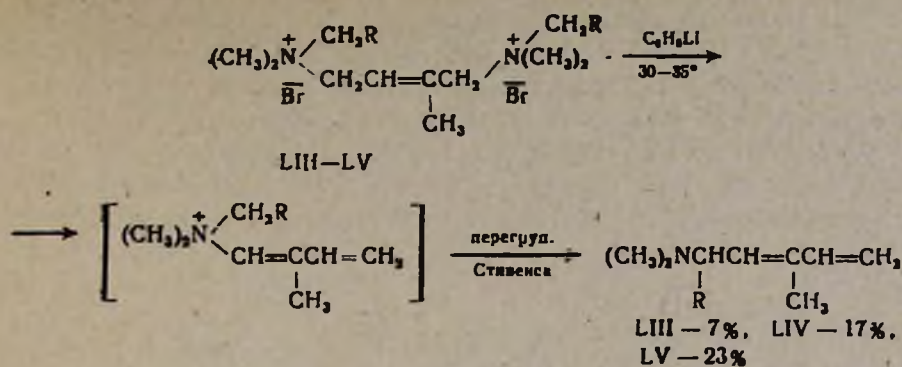
На основании полученных данных была предложена следующая возможная схема расщепления несимметричных 1,4-бис-аммониевых солей:



Согласно схеме, решающим фактором в направлении расщепления является не легкость образования карбаниона, а следующая за ним стадия—перенос заряда, приводящий к отщеплению менее основного третичного амина. Следует отметить, что характер групп у аммонийных азотов может не только влиять на направление расщепления, но и коренным образом изменить характер реакции. Так, при спиртово-щелочном расщеплении 1,4-бис-диметилфенилламмоний-2-бутендибромида (LII) происходит не 1,4-отщепление, а 3,2-перегруппировка Стивенса [34].

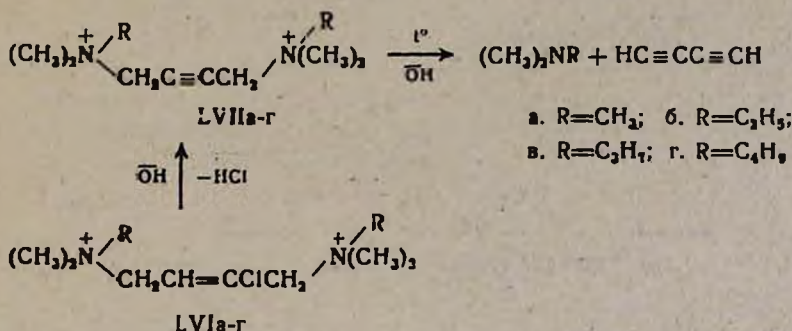


При взаимодействии с основанием, кроме структуры исходной соли, на ход реакции оказывает существенное влияние и природа щелочного агента. При расщеплении 1,4-бис-диметилалиламмоний- (LIII)-, 1,4-бис-триметиламмоний- (LIV)- и 1,4-бис-диметилбензиламмоний- (LV)- 2-метил-2-бутендибромидов фениллитием, кроме продуктов перегруппировки-расщепления, были выделены и продукты перегруппировки Стивенса (7—23%) [35].

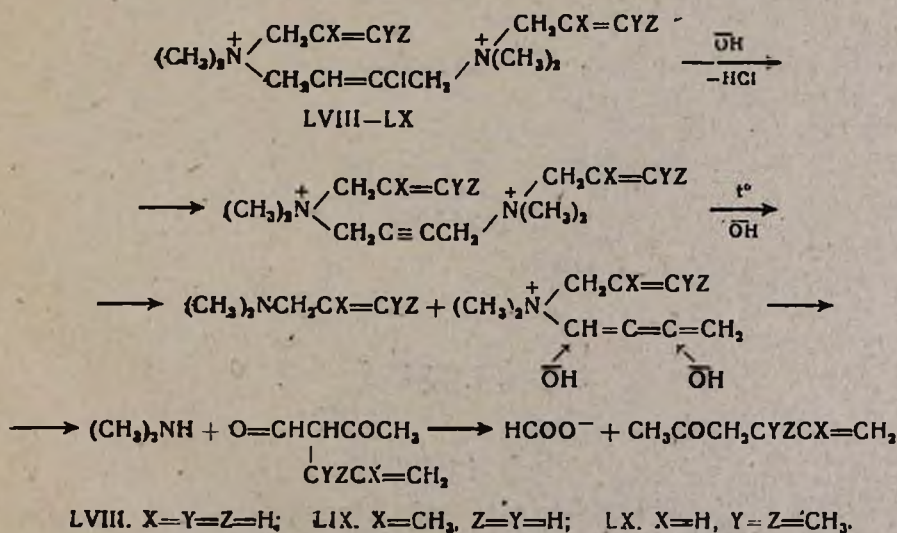


LIII. R=CH₂CH=CH₂; LIV. R=H; LV. R=CH₂C₆H₅

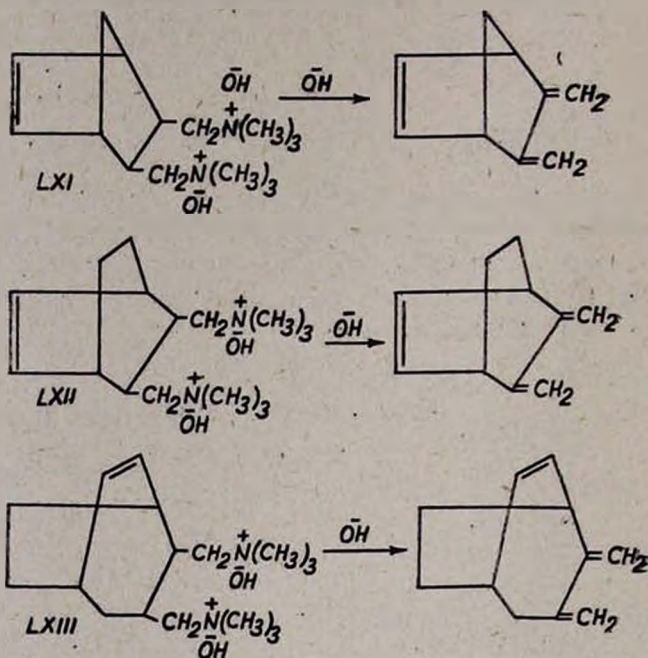
В 1957 г. Бабаян с соотр. [36] при водно-щелочном расщеплении 1,4-бис-аммониевых солей, содержащих 2-хлор-2-бутениленовый и 2-бутениленовый общие радикалы, были получены третичный амин и диацетилен. Ввиду простоты метод были предложен в качестве препаративного для получения диацетилена.



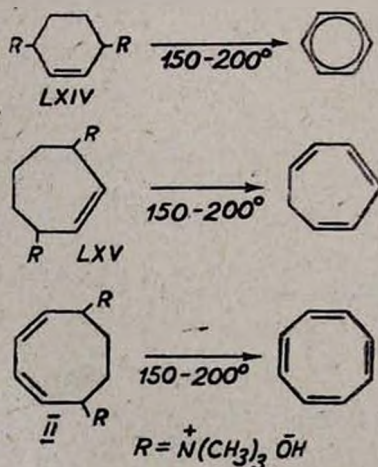
И в этих солях двустадийность расщепления была установлена с помощью реакции перегруппировки-расщепления [25, 37].



Как уже было сказано, расщепление бис-аммониевых солей с общей группой, входящей в цикл, является удобным методом синтеза циклических соединений с сопряженной системой кратных связей. 1,4-бис-Аммониевые соли указанного строения в этом аспекте исследованы довольно подробно. Так, разложением 1,4-бис-аммониевых оснований с общими бициклическими группами LXI—LXIII были получены бициклические соединения с сопряженными экзометиленовыми группами [38].

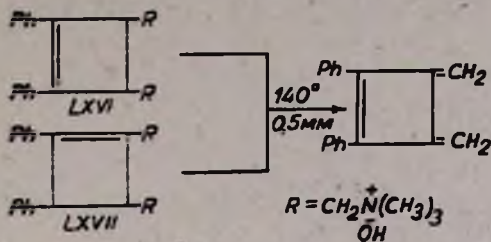


Вильштеттер термическим разложением 1,4-бис-аммониевых оснований II, LXIV, LXV получил бензол, 1,3,5-циклогептатриен и 1,3,5,9-циклооктатетраен, соответственно [8, 39, 40].

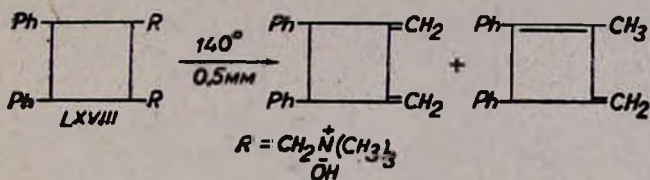


Бломквист и Менвайльд [41, 42], осуществив термическое разложение смеси 1,2-триметиламмонийметил-3,4-дифенил-3- (LXVI) и -2- (LXVII)-

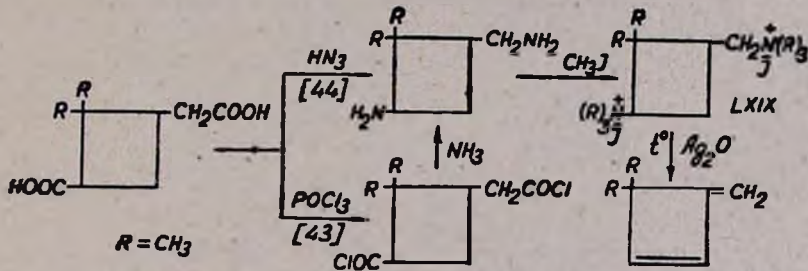
циклобутендигидроксидов, в качестве единственного неаминного продукта реакции выделили 1,2-дифенил-3,4-диметилен-1-циклобутен.



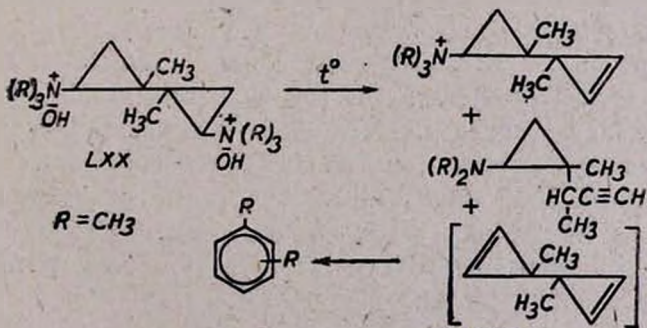
Разложение насыщенного аналога дигидроксидов LXVI и LXVII—1,2-триметиламмонийметил-3,4-дифенилциклобутандигидроксида (LXVIII)—приводит к смеси изомерных углеводородов—1,2-дифенил-3,4-диметиленилциклобутана и 1,4-дифенил-3-метилден-2-метил-1-циклобутена.



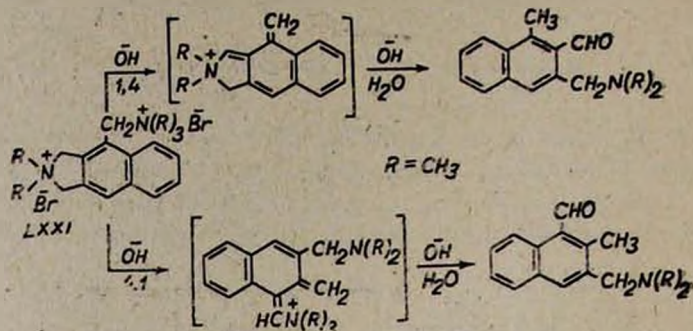
Расщеплением 1,4-бис-аммониевой соли LXIX Апрексист с сотр. в 1956 г. [43] и Назаров и Кузнецов в 1959 г. [44] осуществили синтез циклического диена с закрепленным трансoidным расположением двойных связей—2,2-диметил-1-метилен-3-циклобутена.



Де Вольф с сотр. [45], надеясь получить 1,1'-диметилбициклопропан, подвергли гофманновскому расщеплению 1,1'-диметил-2,2'-бис(триметиламино)бициклопропандигидроксид (LXX). Однако были выделены *о*-, *п*-, *м*-кислоты, а также продукты неполного разложения соли LXX. Авторы предлагают следующую схему:

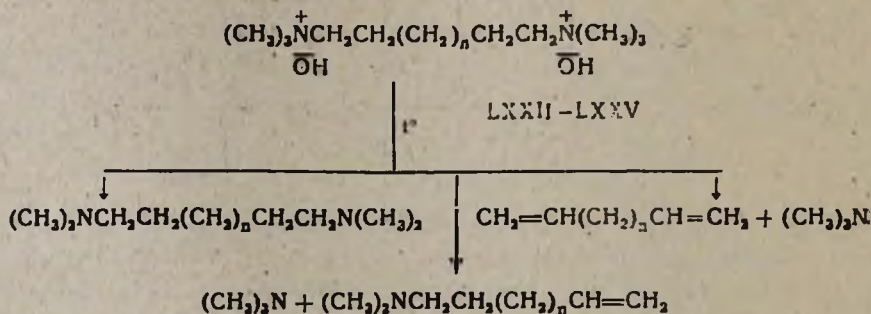


Имеется работа, посвященная расщеплению бис-аммониевой соли с общей ароматической группой [46]. В ней показано, что водно-щелочное расщепление 2,2-диметил-4-триметиламмонийметилбенз (f) изоиндолинийдигбромида (LXXI) в результате двух конкурирующих реакций—1,4- и 4,1-отщепления—приводит к образованию изомерных метилдиметил-аминометилнафтаल्дегидов.



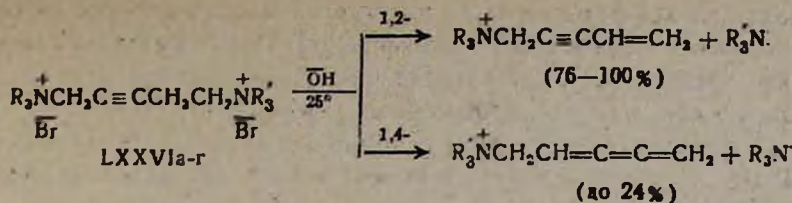
4. Расщепление 1,5- и α,ω -бис-аммониевых солей

При расщеплении бис-аммониевых оснований, содержащих в общей насыщенной группе 5, 7, 10 и 12 атомов углерода, Браун [47] наряду с насыщенными аминами выделил ненасыщенные амины и диолефины. В случае соли LXXII вследствие изомеризации 1,4-пентадиена образуется пиперилен. Было установлено, что удлинение общей углеродной цепи приводит к уменьшению выходов диолефинов.



LXXII. $n=1$; LXXIII. $n=3$; LXXIV. $n=6$; LXXV. $n=8$.

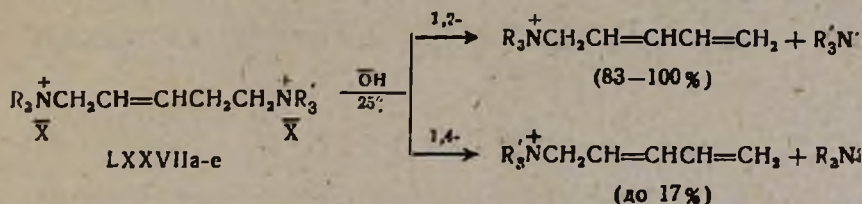
Начиная с 1964 г. Бабаян и Тагмазяном с сотр. изучалось щелочное расщепление 1,5-бис-аммониевых солей, содержащих 2-пентениленовую и 2-пентициленовую общую группу, с одинаковым и различным составом алкильных групп у азотов обеих положений [48]. Было показано, что при расщеплении солей как с 2-пентениленовой [49], так и с 2-пентициленовой [50] общей группой из двух конкурирующих реакций—1,2 и 1,4-отщепления—почти во всех случаях преимущественно имеет место 1,2-отщепление. Характер групп у азотов почти не оказывает влияния на ход реакции.



а. R=CH₃, R₃'N=CH₃N(C₂H₅)₂; б. R₃N=CH₃N(C₂H₅)₂, R'=CH₃;

в. R₃N=(C₂H₅)₂NCH₂C₆H₅, R₂'N=(CH₃)₂NCH₂C₆H₅;

г. R₃N=(C₂H₅)₂NCH₂CH=CH₂, R₃'N=(CH₃)₂NCH=CH₂



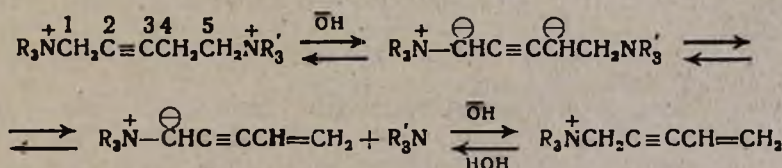
а. R=CH₃, R'=C₂H₅, X=Br; б. R=CH₃, R₃'N=CH₃N(C₂H₅)₂, X=Br;

в. R₃N=(CH₃)₂NCH₂C₆H₅, R₃'N=(C₂H₅)₂NCH₂C₆H₅, X=Cl;

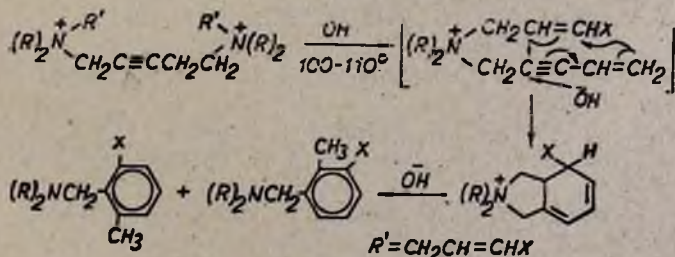
г. R₃N=(C₂H₅)₂NCH₃, R'=CH₃, X=Br; д. R₃N=(CH₃)₂NCH₃, R'=CH₃, X=Br;

е. R₃N=(CH₃)₂NCH₂C₆H₅, R₃'N=(C₂H₅)₂NCH₂C₆H₅, X=Cl.

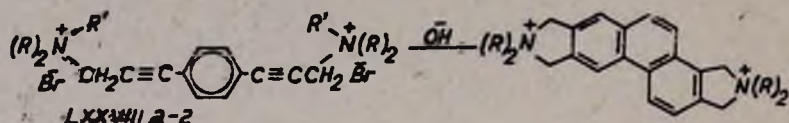
В работах [51, 52] рассмотрена кинетика расщепления 1,5-бис-аммониевых солей с 2-пентиниленовой общей группой. Оказалось, что увеличение отрицательного индукционного эффекта аммониевой группы в положении I препятствует 1,4-отщеплению, что объяснено большей стабилизацией идида у C₁ в этом случае.



По мнению авторов, характер алкильных групп у азота в положении I' влияет на направление реакции, а в положении 5—на скорость. Следует отметить, что именно при изучении реакции расщепления 1,5-бис-аммониевых солей, содержащих наряду с 2-пентиниленовой группой боковые группы аллильного типа, в 1965 г. была открыта реакция циклизации-расщепления четвертичных аммониевых солей [53].



Впоследствии эта реакция была изучена на многочисленных примерах. Она подробно освещена в монографии [1]. После выхода монографии появилась работа [54], где реакция циклизации-расщепления была использована для синтеза производных фенантрена. Оказалось, что *n*-бис-[3-диалкил-(2-пропинил)аммоний-1-пропинил]бензолдигбромиды LXXVIII-г в результате внутримолекулярной циклизации образуют производные фенантрена.



а $R = \text{CH}_3$, б. $R = (\text{CH}_2)_4$, в. $R = \text{C}_2\text{H}_5$, г. $R = (\text{CH}_2)_6$; $R' = \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$;

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабян А. Т. — Внутримолекулярные перегруппировки солей четырехзамещенного аммония. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1976, 373 с.
2. Braun J. V., Röver E. — Ber., 1903, Bd. 36, № 6, S. 1196.
3. Skraup Z. H., Philippi E. — Monatsch. Chem., 1911, Bd. 32, S. 353; C. A., 1911, vol. 5, p. 3188.
4. Hromatka O., Skopalik C. — Monatsch. Chem., 1952, Bd. 83, № 1, S. 38.
5. Бабян А. Т., Гамбуриян Л. Х., Чухаджян Э. О., Анабян Э. С. — ДАН Арм. ССР, 1962, т. 35, № 5, с. 209.
6. Слободин Я. М., Селезнева И. А. — ЖОХ, 1956, т. 26, вып. 3, с. 691.
7. Hurd Ch. O., Drake L. R. — J. Am. Chem. Soc., 1939, vol. 61, № 8, p. 1943.
8. Willstätter R., Helderberger M. — Ber., 1913, Bd. 46, № 3, S. 517.
9. Слободин Я. М., Сергеева И. О. — ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 7, с. 1982.
10. Buchman E. R., Schalatter M. J. — J. Am. Chem. Soc., 1942, vol. 64, № 11, p. 2701.
11. Knorr L., Roth P. — Ber., 1906, Bd. 39, № 10, S. 1420.
12. Бабян А. Т., Инджикян М. Г., Даветян Н. М. — ДАН Арм. ССР, 1962, т. 35, № 4, с. 173.
13. Бабян А. Т., Инджикян М. Г., Багдасарян Г. Б. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1965, т. 18, № 4, с. 347.
14. Braun J. V. — Ann., 1912, Bd. 386, S. 273; C. A., 1912, vol. 6, p. 982.
15. Слободин Я. М., Селезнева И. А. — ЖОХ, 1956, т. 26, вып. 3, с. 694.
16. Lukes R., Pliml J. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1956, vol. 21, № 1, p. 625.
17. Pospisek J., Trojánek J. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1963, vol. 28, № 1, p. 463.
18. Mannich C., Margott E. — Ber., 1935, Bd. 68B, S. 273; C. A., 1935, vol. 29, p. 2909.
19. Avram M., Nentzescu C. D., Marica E. — Ber., 1957, Bd. 90, № 9, S. 1857.
20. Willstätter R., Haubner W. — Ber., 1907, Bd. 40, S. 3869; C. A., 1908, vol. 2, p. 116.
21. Kopowalowa R. A., Magldson O. J. — Arch. Pharm., 1928, Bd. 266, S. 449; C. A., 1929, vol. 23, p. 472.
22. Harries C. — Ann., 1911, Bd. 383, S. 157.
23. Willstätter R., Wirth T. — Ber., 1913, Bd. 46, № 3, S. 535.
24. Слободин Я. М. — ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 9, с. 2473.
25. Бабян А. Т., Инджикян М. Г., Григорян А. А., Овакимян М. Ж. — ЖОрХ, 1966, т. 2, вып. 11, с. 1992.
26. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Бабян А. Т. — Арм. ж., 1979, т. 32, № 4, с. 282.
27. Бабян А. Т., Инджикян М. Г., Григорян А. А., Минасян Р. Б. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1965, т. 18, № 2, с. 166.
28. Бабян А. Т., Винник М. И., Почикян А. Х., Чобанян П. С. — Изв. АН СССР, 1971, № 2, с. 295.

29. Бабалян А. Т., Мартirosян Г. Т., Гюльназарян А. Х., Аракелян Э. М., Григорян Д. В., Давтян Н. М. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 2, с. 123.
30. Гюльназарян А. Х. — Синтез аминов и аммониевых соединений на базе 1,3-диенов и их превращения. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1973, 17с.
31. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Мартirosян Г. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 12, с. 1026.
32. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 712.
33. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 722.
34. Бабалян А. Т., Гюльназарян А. Х., Чуркина Н. П., Саакян Т. А. — ДАН Арм. ССР, 1985, т. 81, № 3, с. 131.
35. Бабалян А. Т., Багдасарян Г. Б., Инджикян М. Г., Минасян Р. Б. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 8, с. 683.
36. Бабалян А. Т., Мкрян Г. М., Мнджоян Ш. Л. — ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 3, с. 604.
37. Инджикян М. Г., Григорян А. А., Овакимян М. Ж., Бабалян А. Т. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1965, т. 18, № 5, с. 493.
38. Alder K., Hartung S., Netz O. — Ber., 1957, Bd. 90, № 1, S. 1.
39. Willstätter R., Hatt P. — Ber., 1912, Bd. 45, S. 1464; C. A., 1912, vol. 6, p. 2612.
40. Willstätter R. — Ann., 1901, Bd. 317, S. 204.
41. Blomquist A. T., Melnwald J. C. — J. Am. Chem. Soc., 1957, vol. 79, № 19, p. 5317.
42. Blomquist A. T., Melnwald J. C. — J. Am. Chem. Soc., 1959, vol. 81, № 3, p. 667.
43. Appelquist D. E., Roberts J. D. — J. Am. Chem. Soc., 1956, vol. 78, № 8, p. 4012.
44. Назаров И. А., Кузнецов Н. В. — ЖОХ, 1959, т. 29, вып. 3, с. 767.
45. De Wolf W. H., Picelhaupt F. P. — Rec. Trav. Chim. Bas., 1971, vol. 90, № 2, p. 150.
46. Бабалян А. Т., Гюльназарян А. Х., Чухаджян Э. О., Саакян Т. А. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 3, с. 187.
47. Braun J. V., Anton E. — Ber., 1931, Bd. 64B, S. 2865; C. A., 1932, vol. 26, p. 2963.
48. Бабалян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С. — ДАН Арм. ССР, 1964, т. 38, № 3, с. 157.
49. Бабалян А. Г., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1965, т. 18, № 3, с. 252.
50. Бабалян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1965, т. 18, № 3, с. 262.
51. Ананян Э. С., Бабалян Г. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 393.
52. Бабалян А. Т., Ананян Э. С., Бабалян Г. Т. — ДАН Арм. ССР, 1973, т. 56, № 1, с. 27.
53. Бабалян А. Т., Тагмазян К. Ц., Бабалян Г. Т. — ДАН Арм. ССР, 1966, т. 42, № 1, с. 23.
54. Чухаджян Э. О., Габриелян Г. Л., Бабалян А. Т. — ЖОрХ, 1978, т. 14, вып. 12, с. 2502.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ N-(α -ДИМЕТИЛАМИНОАЦИЛ) ГИДРАЗОНОВ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

С. В. ВАРТАНЯН, Т. Л. РАЗИНА, М. М. ГУКАСЯН,
С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Ереванский государственный университет
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1986

Исследовано взаимодействие золота (III) с N-(α -диметиламиноацил)гидразонами салицилового альдегида. При этом золото восстанавливается до металлического состояния и выделяется в виде интенсивно окрашенного коллоида красно-фиолетового цвета. Оптические плотности (ОП) полученных растворов можно измерять при $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм. Максимальные и постоянные значения ОП получаются при нагревании растворов до кипения в присутствии $1.2 \cdot 10^{-4}$ — $4.8 \cdot 10^{-4}$ М реагента IIIа и $2.0 \cdot 10^{-4}$ — $4.0 \cdot 10^{-4}$ М реагента IIIб. Для стабилизации коллоидного раствора золота необходимо добавление желатины. Взаимодействие золота (III) с реагентами IIIа и IIIб можно осуществить в солянокислой и сернокислой средах: в случае IIIа pH=3, 5—6,0 (в обеих средах), в случае IIIб pH=4,0—5,0 (HCl) и 2,45—3,3 (H₂SO₄). Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается для IIIа в интервале 1,6—76 (HCl) и 1,6—53,5 мкг/мл (H₂SO₄), для IIIб—1,5—70 мкг/мл золота (III) независимо от природы кислоты. Золото (III) взаимодействует с IIIа в соотношении 1:1, а с IIIб—3:1. Реагент IIIб более избирателен к сопутствующим золоту элементам.

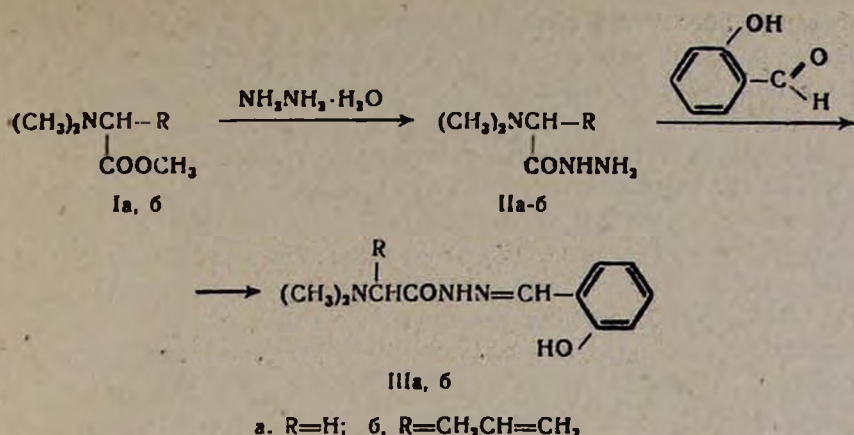
Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылок 10.

Известен целый ряд органических соединений, применяющихся в качестве реагентов для фотометрического определения золота [1—6]. Основным недостатком всех этих реагентов является их неселективность: почти все элементы, сопутствующие золоту, в том числе Pt и Pd, мешают определению. Известно также о применении N-(2-метилпирролидин-2-ил)гидразона салицилового альдегида для фотометрического определения титана [7].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия золота (III) с N-(α -диметиламиноацил)гидразонами салицилового альдегида (IIIа, б) с целью расширения ассортимента фотометрических реагентов на золото с улучшенными свойствами.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследованные соединения синтезированы по схеме, согласно которой, взаимодействием аминозэфиров Ia, б [8] с гидразингидратом получены соответствующие гидразиды IIа, б, которые далее при кипячении (30 мин) в метаноле с салициловым альдегидом [9] дают целевые продукты IIIа, б. Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 1.



Раствор золота (III) готовили из фиксаля $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Титр раствора устанавливали амперометрически меркуронитратом [10].

Растворы IIIa и IIIб были получены растворением точных навесок препаратов в нескольких мл спирта и разбавлением дистиллированной водой до метки. Растворы реагентов устойчивы в течение нескольких недель.

Качественными опытами выяснено, что при смешивании золота с IIIa и IIIб при комнатной температуре заметного изменения не происходит. Но стоит нагреть эти смеси до кипения, тотчас появляется интенсивное красно-фиолетовое окрашивание. Спектры поглощения растворов и продуктов реакции приведены на рис. 1.

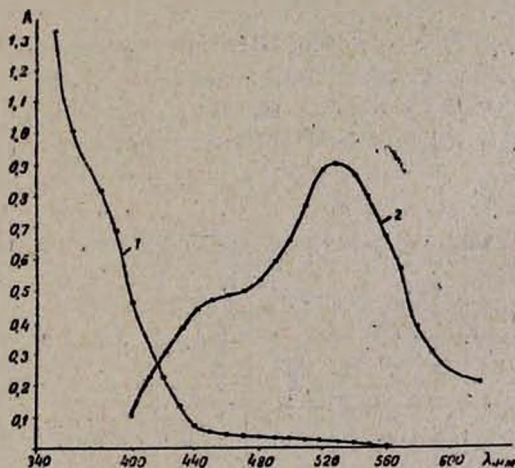


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 — реагентов IIIa и IIIб ($[\text{IIIa}] = [\text{IIIб}] = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), 2 — продукта взаимодействия Au (III) с IIIa и IIIб ($[\text{Au (III)}] = 4.79 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $t = 1.0 \text{ см}$).

Максимум светопоглощения реагентов наблюдается в ультрафиолетовой части спектра, и при $\lambda = 500\text{—}520 \text{ мμ}$ значение их оптической плотности практически равно нулю. Спектры поглощения продуктов реакций в обоих случаях одинаковы: максимальное светопоглощение наблюдается при $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ мμ}$. Это говорит о том, что в результате взаимодействия Au (III) с IIIa и IIIб образуется один и тот же продукт. Выяс-

нилось, что образуется металлическое золото в коллоидном состоянии. Для стабилизации золя металлического золота добавляли раствор желатины. В присутствии 2—3 мл 0,2% раствора желатины интенсивность окраски растворов остается постоянной в течение нескольких недель.

Измерения оптической плотности продукта реакции проведены при $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ нм}$; в качестве «холостого» взята дистиллированная вода. Для выяснения оптимальных условий реакций изучено влияние концентраций реагентов и различных кислот на светопоглощение, определены подчиняемость основному закону фотометрии и пределы концентрации золота, молярные соотношения реагирующих компонентов и возможность фотометрического определения золога в присутствии сопутствующих ему элементов. Установлено, что максимальное и постоянное значения ОП наблюдаются при концентрациях IIIa $1,2 \cdot 10^{-4} \rightarrow 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и IIIб $2,0 \cdot 10^{-4} \rightarrow 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Взаимодействие золота (III) с IIIa и IIIб можно осуществить в серноокислой и сернистой средах: в случае IIIa pH 3,5—6,0, в случае IIIб pH 4,0—5,0 (HCl) и 2,45—3,3 (H₂SO₄) (рис. 2).

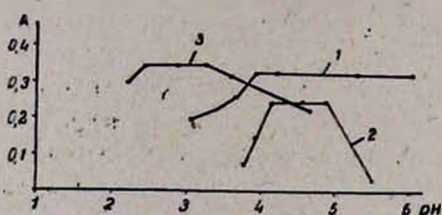


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от кислотности: 1 — реагент IIIa (среда H₂SO₄), 2 — реагент IIIб (среда HCl), 3 — реагент IIIб (среда H₂SO₄).

Необходимо отметить, что в обоих случаях в серноокислой среде получаются более высокие значения ОП. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается для IIIa в интервале 1,6 ($S_r = 0,086$)—76 ($S_r = 0,001$) (HCl) и 1,6—53,5 мкг/мл (H₂SO₄), для IIIб 1,5 ($S_r = 0,06$)—70 мкг/мл ($S_r = 0,0016$) золота (III) независимо от природы кислоты.

Таблица 1
Физико-химические характеристики соединений IIa, б и IIIa, б

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C (мм рт. ст.) (т. пл., °C)	n_D^{20}	N, %		ИК спектр, $\nu \text{ см}^{-1}$
				найденно	вычислено	
IIa	92	109—110 (5)	1,4806	35,63	35,9	1660 (C=O), 3200—3350 (NH)
IIб	89	146—147 (9)	1,5022	26,54	26,76	920, 980, 3075, 1655 (=CH ₂), 1655 (C=O), 3200—3400 (NH)
IIIa	96	(114—115)	—	18,73	18,99	1565, 1635 (C ₆ H ₅), 1605 (C=N), 1670 (C=O), 3200 (NH), 3300—3500 (OH)
IIIб	98	(138—139)	—	15,90	16,09	920, 960, 980 (=CH ₂), 1560, 1620 (C ₆ H ₅), 1605 (C=N), 1660 (C=O), 3200 (NH)

Средние значения молярных коэффициентов погашения, рассчитанные по данным калибровочных графиков, равны для IIIa 4000 ± 200 (HCl) и 4500 ± 200 (H_2SO_4), для IIIб— 3200 ± 100 (HCl) и 3900 ± 150 (H_2SO_4). Так как во всех случаях образуется металлическое золото в коллоидном состоянии, отличие между ϵ , по-видимому, надо объяснить различной степенью дисперсности коллоидных частиц в зависимости от восстановительной силы реагентов и среды. Для определения воспроизводимости фотометрического определения золота (III) исследуемыми реагентами данные калибровочного графика были подвергнуты математической обработке (табл. 2).

Таблица 2

Воспроизводимость результатов определения золота (III)
реагентами IIIa и IIIб ($n=5$, $p=0,95$). $V_{\text{конеч.}}=25$ мл

Взято Au, мг, с	Найдено Au, мг, с (IIIa реаг.)	S (IIIa реаг.)	Найдено Au, мг, с (IIIб реаг.)	S (IIIб реаг.)
0,0375	0,0345	$30 \cdot 10^{-4}$	0,0340	$20 \cdot 10^{-4}$
0,0937	0,0945	$16,4 \cdot 10^{-4}$	0,0950	$29 \cdot 10^{-4}$
0,1874	0,1857	$17,7 \cdot 10^{-4}$	0,1850	$20 \cdot 10^{-4}$
0,3748	0,3735	$35,3 \cdot 10^{-4}$	0,3736	$26 \cdot 10^{-4}$
0,9370	0,9360	$39,4 \cdot 10^{-4}$	0,9360	$38 \cdot 10^{-4}$
1,3125	1,3120	$21 \cdot 10^{-4}$	1,3114	$22 \cdot 10^{-4}$
1,6875	1,6540	$16 \cdot 10^{-4}$	—	—

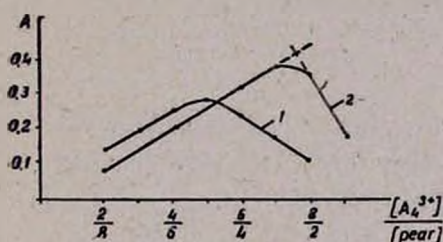


Рис. 3. Определение мольного отношения Au(III) и реагентов IIIa и IIIб методом изомолярных серий: 1 — реагент IIIa, 2 — реагент IIIб ($[\text{Au(III)}] = [\text{IIIa}] = [\text{IIIб}] = 9,7 \cdot 10^{-4}$ М).

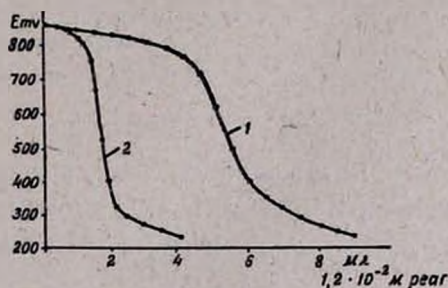


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования Au(III) с реагентами IIIa и IIIб: 1 — реагент IIIa, 2 — реагент IIIб ($[\text{Au(III)}] = 1,5$ мл $4,79 \cdot 10^{-2}$ М).

Мольные соотношения реагирующих компонентов определены тремя независимыми методами, а именно, методом изомолярных серий (рис. 3), потенциометрическим (Pt-индикаторный электрод) (рис. 4) и амперометрическим (по току восстановления золота (III) при +0,2 В, Pt—вращающийся микроэлектрод) титрованиями.

Из полученных результатов следует, что независимо от применяемого метода во всех случаях золото (III) с IIIa взаимодействует в соотношении 1 : 1, а с IIIб—3 : 1. Взаимодействие происходит по окислительно-

восстановительному механизму, в результате чего золото (III) восстанавливается до металлического состояния, а реагенты окисляются. Соотношение реагента и золота (III) 1 : 3 в случае IIIб можно объяснить присутствием аллильной группы, на окисление которой затрачивается дополнительное количество золота.

В оптимальных для определения золота (III) условиях изучено влияние некоторых сопутствующих ионов на избирательность исследуемых реагентов (табл. 3).

Таблица 3

Избирательность фотометрического определения золота (III) реагентами IIIа и IIIб $[Au(III)] = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/мл

Ион	Pd^{2+}	Pt^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+} *	$Se(IV)$	$Te(IV)**$	Co^{2+}	Ni^{2+}	Tl
$\frac{[ион]}{[Au(III)]}$ IIIа	1	1	4	не мешаает	3	мешает	1	1	3
$\frac{[ион]}{[Au(III)]}$ IIIб	не мешает	25	750	не мешает	не мешает	мешает	100	150	не мешает

* В присутствии F^- -ионов.

** В условиях определения золота (III) гидролизуетя.

Как видно из табл. 3, реагент IIIб отличается более высокой избирательностью по сравнению с реагентом IIIа.

Таким образом, исследуемые соединения могут быть применены в качестве фотометрических реагентов для определения золота (III).

ՈՍԿՈՒ ՆՈՏՈՄԵՏՐՈՒԱԿԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ ՍԱԼԻՑԻԼԱԿԵԶԻԴԻ N-(α -ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈԱՑԻԼ)ՀԻԴՐԱԶՈՆՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅԱԼՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՄԱՆ ՀԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Լ. ՌԱԶԻՆ, Մ. Մ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ս. Տ. ՓՈԶԴԱՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Հետազոտված է ոսկու (III) փոխազդեցությունը սալիցիլալդեհիդի N-(α -դիմեթիլամինոացիլ)հիդրազոնի երկու ածանցյալների (IIIа, б) հետ:

Պարզված է, որ այդ միացությունները փոխազդում են $Au(III)$ -ի հետ, վերականգնելով այն մինչև մետաղական վիճակ, որն անջատվում է կարմրամանիշակագույն կոլոիդի ձևով: Առաջացած միացության մաքսիմում լուսակլանումը համապատասխանում է 530 նմ-ի 0 պտիկական խտության բարձրագույն և հաստատուն արժեքներին ստացվում են ժելատինի ներկայությամբ լուծույթները մինչև եռալը տաքացնելիս IIIа ռեագենտի $1,2 \cdot 10^{-4}$ — $4,8 \cdot 10^{-4}$ Մ և IIIб-ի $2 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-4}$ մոլային քանակների առկայությամբ: $Au(III)$ -ի փոխազդեցությունը III а և III б ռեագենտների հետ հնարավոր է իրականացնել աղաթթվային և ծծմբաթթվային միջավայրերում:

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF USING SALICYLALDEHYDE N-(α -DIMETHYLAMINOACYL) HYDROZONES IN PHOTOMETRIC DETERMINATION OF GOLD

S. V. VARTANIAN, T. L. RAZINA, M. M. GHUKASSIAN, S. T. KOCHARIAN
and A. T. BABAYAN

The interaction of Au(III) with two derivatives of salicylaldehyde N-(α -dimethylaminoacyl)hydrozones (IIIa, IIIb) has been investigated. It has been revealed that these compounds interact with Au(III) reducing it to the metallic state separating out in a red-violet colloid form. The maximum light absorption of the compound thus formed corresponds to 530 nm. The highest and constant values of optical density are obtained in gelatin solutions when heated to boiling in the presence of reagents IIIa and IIIb in quantities from $1,2 \cdot 10^{-4}$ and $4,8 \cdot 10^{-4}$ moles and $2 \cdot 10^{-4}$ to $4 \cdot 10^{-4}$ moles, respectively. The interaction of Au(III) with reagents IIIa and IIIb is possible to realize in hydrochloric and sulphuric acid media at a pH interval of 3,5–6,0 for IIIa, and in the range of 4,0–5,0, in the case of hydrochloric acid and 2,45–3,30 in that of sulphuric acid for IIIb. It has been noticed that the light absorption fundamental law is obeyed within a concentration range of 1,6 to 76 mcg/ml (hydrochloric acid medium) and 1,6 to 53,5 mcg/ml (sulphuric acid medium) for IIIa, and from 1,5 to 70 mcg/ml for IIIb in the case of Au(III) independent of the kind of acid. Au(III) interacts with IIIa in a molar ratio of 1:1 and with IIIb in a molar ratio of 3:1. The reagent IIIb is more selective towards elements accompanying gold.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson R. F., Lester G. W. — Z. anal. Chem., 1963, Bd. 193, s. 260.
2. Загорчев Б., Данова Е., Балушев Б. — Годишник хим-технол. нн-та (София), 1962—1963, т. 9, № 2, с. 199.
3. Уэда Хадзимэ, Дэгуми Масакадзу — Bull. Fac. Engng. Hiroshima Univ., 1964, v. 12, № 2, p. 121; РЖХ, 1965, 20Г71.
4. Lee Kim-Tatt. — Analyst. Chim. acta, 1962, v. 26, № 5, p. 478.
5. Бусев А. И., Горбунова И. Н., Иванов В. М. — Зав. лаб., 1971, т. 37, № 1, с. 26.
6. Мустафин И. С., Фрумина И. С., Аграновская Л. А. — ЖАХ, 1963, т. 18, № 9, с. 1054.
7. Долгарев А. В. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 6, с. 1093.
8. Бабян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М. — ДАН АрмССР, 1974, т. 58, № 2, с. 100.
9. Isler O., Gutmann H., Straub O., Fust B., Böhm E., Studer A. — Helv. Chim. Acta, 1955, v. 38, p. 1046.
10. Тараян В. М., Шапошникова Г. Н., Ачарян Г. С. — Арм. хим. ж., 1968, т. 27, № 4, с. 350.

УДК 547.33+547.223+542.951.8+546.14+547.562+547.563+547.565

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХСН. КОМПЛЕКСЫ 1,4-бис-ТРИМЕТИЛАММОНИЙ-2-БУТЕН- ДИГАЛОГЕНИДОВ С БРОМОМ—АГЕНТЫ ДЛЯ ЗАМЕСТИТЕЛЬНОГО БРОМИРОВАНИЯ

Н. Г. ХАЧАТРЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. П. ЧУРКИН, Т. А. СААКЯН,
Н. Р. МАРТИРОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1985

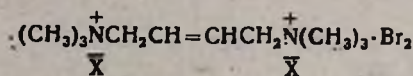
Показана возможность заместительного бромирования соединений, содержащих подвижный атом водорода, и ароматических соединений, в частности одно- и двухатомных фенолов комплексами 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендигалогенидов с бромом.

Табл. 1, библиограф. ссылок 17.

Бромирование некоторых функционально замещенных олефинов, во избежание побочных реакций, проводят не элементарным, а комплексно-связанным бромом [1]. Чаще всего используются такие комплексы, как пербромид пиридинийбромид [2], бромоддукты тетраметиламмонийбромид [3], диоксидиобромид [4] и др. Этими и аналогичными комплексами осуществляется и замещение водорода бромом в соединениях, содержащих активный атом водорода [5]. Недавно Становник с сотр. [6] предложили в качестве бромирующих агентов весьма труднодоступные комплексы брома с 3-бромимидазо- и 3-бром 6-хлоримидазо[1,2-*b*]-пиридазинами.

При взаимодействии брома с 1,4-бис-триалкиламмоний-2-бутендигалогенидами образуются устойчивые при длительном хранении, весьма доступные молекулярные комплексы [7, 8], которые нами были использованы для бромирования ряда непредельных соединений [9, 10].

В данной работе показано, что комплексы 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендибромид—бром (1/1) (A_1) и -2-бутендихлорид—бром (1/1) (A_2) с успехом можно применять для заместительного бромирования соединений, содержащих активный атом водорода, и ароматических соединений.

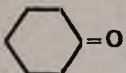
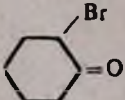
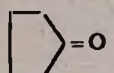
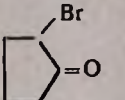
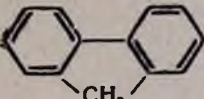
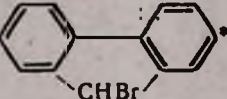
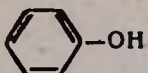
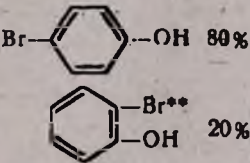
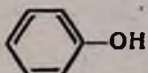
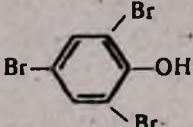
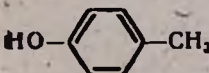
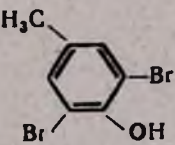
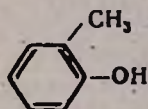
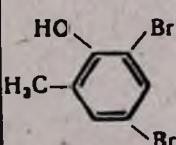


$\text{X} = \text{Br} (A_1); \text{Cl} (A_2).$

При этом продукты бромирования в основном получают с высокими выходами, а сам метод прост и удобен. Данные приведены в таблице.

При бромировании *о*-, *м*- и *п*-крезолов эквимольными количествами комплексов индивидуальных продуктов бромирования получить не удалось. Согласно спектру ПМР, были получены смеси изомерных монобромпроизводных.

Бромирование соединений, содержащих подвижный водород,
и ароматических соединений комплексами A_1 и A_2 . Растворитель — $CHCl_3$

Исходное соединение	Комплекс	Время, ч	Темпера- тура, °C	Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °C/мм (т. пл., °C)	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
$CH_3(COOC_2H_5)_2$	A_1 (A_2)	3	50—60	$BrCH(COOC_2H_5)_2$	98 (80)	94—94,5/4 n_D^{20} 1,4545	[11]
$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	A_1	1	50—60	$CH_3COCHBrCOOC_2H_5$	97	118—120/15	[6]
$CH_3COC_2H_5$	A_1	1	20—25	$BrCH_2COC_2H_5$ 10% $CH_3COCHBrCH_3$ 90%	80	38—47/15	—
$CH_3COC_6H_5$	A_1	2	50—55	$C_6H_5COCH_2Br$	95	(49—50)	[12]
$N \equiv CCH_2COOC_2H_5$	A_1 (A_2)	6 (5)	50—60	$N \equiv CCHBrCOOC_2H_5$	62 (71)	75—78/3	[13]
$N \equiv CCH_2COOCH_3$	A_1 (A_2)	3	50—60	$N \equiv CCHBrCOOCH_3$	70 (71)	74—75/3 n_D^{20} 1,4709	[14]
	A_1	2	40		93	110—113/20 n_D^{20} 1,5080	[6, 15]
	A_1 (A_2)	1	20—25		73 (74)	70—72/5 n_D^{20} 1,5100	[6, 15]
	A_1	10	55—60		80	(78—80)	—
	A_1	10	50—60		92	97—98/3	—
	$3A_1$	15	50—60		91	(93—94)	[16]
	$2A_1$	7	50—60		92	(50—51)	[16]
	$2A_1$	6	50—60		90	(54—55)	[16]

1	2	3	4	5	6	7	8
	2A ₁	4	50—60		90	(62—63)	[16]
	A ₁	7	20—25		94	(84—85)	[17]
	A ₂	7	20—25		93	(100—101)	[17]
	2A ₂	15	20—25		90	(109—111)	[17]
	A ₁	7	30—35		94	(110—111)	[17]
	2A ₁	15	30—35		85	(164—165)	[17]

* Содержание основного вещества по ПМР 85%.

** Аналогичные результаты получены и при бромировании фенола комплексом A₁ при 20—25°.

*** Растворитель — бензол + хлороформ.

** Растворитель — эфир.

Бромировать гидробромид анилина, толуол и вератрол комплексами A₁ и A₂ в интервале температуры 20°÷60° нам не удалось.

Экспериментальная часть

Чистота полученных бромидов проверялась с помощью ГЖХ или ПМР. ГЖХ осуществлялась на хроматографе ЛХМ—8МД с детектором по теплопроводности (колонка—15% «Carbowax 20M» на хроматоне N-AW-HMDS, газ-носитель—He, V=60—80 мл/мин, l=2 м, d=3 мм). ПМР-спектры сняты в CCl₄ на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц.

Общее описание бромирования комплексами A₁ и A₂. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой (в случае кристаллических веществ—конической воронкой) и обратным хо-

лодильником, помещалось 0,05—0,1 моля комплекса A_1 или A_2 в 50 мл хлороформа. При комнатной температуре и при перемешивании в реакционную колбу по порциям прибавлялось эквивалентное комплексу количество бромлируемого соединения. После нагревания при указанной в таблице температуре и времени исходная аммониевая соль комплекса отделялась фильтрованием. Хлороформный фильтрат сушился хлористым кальцием и после удаления растворителя полученный бромид перегонялся в вакууме. Кристаллические бромиды перекристаллизовывались из абс. спирта, петролейного эфира или воды. Изменения в реакционных условиях (растворитель, соотношение реагентов) приведены в таблице.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXCII. 1,4-ԲԻՍ-ՏՐԻՄԵԹԻԼԱՄՈՆԻՄ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԶԱԼԻՉԵՆԻՆԵՐԻ ԵՎ ԲՐՈՄԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ ՈՐԳԵՍ ՏԵՂԱԿԱԻՉ ԲՐՈՄԱՑՄԱՆ ԱԳԵՏՆԵՐ

Ն. Ղ. ԿԱԶԱՏՐԻԱՆ, Ա. Կ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐԻԱՆ, Ն. Գ. ՉՈՒՐԿԻՆԱ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿԻԱՆ,
Ե. Ռ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ Ե Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված ջրածնի շարժուն ատոմ պարունակող միացությունների, ինչպես նաև արոմատիկ միացությունների, մասնավորապես մեկ- և երկատոմանի ֆենոլների տեղակալիչ բրոմացման հնարավորությունը 1,4-բիս-տրիմեթիլամոնիում-2-բուտենի դիհալոգենիդների և բրոմի կոմպլեքսներով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXCII. COMPLEXES OF 1,4-bis-TRIMETHYLAMMONIUM-2-BUTENE
DIHALIDES WITH BROMINE AS BROMINATION AGENTS IN
SUBSTITUTED REACTIONS

N. G. KHACHATRIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN, N. P. CHURKINA,
T. A. SAHAKIAN, N. R. MARTIROSSIAN and A. T. BABAYAN

Complexes of 1,4-bis-trimethylammonium-2-butene dihalides with bromine have been shown to be convenient bromination agents in substitution reactions of compounds containing active H-atoms, as well as aromatic hydrocarbons, particularly mono and diatomic phenols.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вейганд-Хильгетак. — Методы эксперимента в органической химии. М., Химия, 1968, с. 99.
2. Englert S. M. E., Mc Elvain S. M. — J. Am. Chem. Soc., 1929, vol. 51, № 3, p. 863; Frazer M. J., Gerrard W. — J. Chem. Soc., 1955, № 11, p. 3628.
3. Farkas L., Schächter O. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, № 6, p. 2252.
4. Домбровский А. В. — ЖОХ, 194, т. 24, вып. 4, с. 610; Физер Л., Физер М. — Реагенты для органического синтеза. М., Мир, 1970, т. 1, с. 377.
5. Терентьев А. П., Яковская Л. А. — Реакции и методы исследований органических соединений. М., Госхимиздат, 1957, т. 6, с. 3—343.
6. Stanovnik B., Tisler M., Dzanovsek J. — Synthesis, 1981, № 12, p. 987.

7. Гюльназарян А. Х., Киноян Ф. С., Саакян Т. А., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 2, с. 117.
8. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Гарбузова И. А., Алексанян В. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 297.
9. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Чуркина Н. П., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 29.
10. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Нелюбин Б. В., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 126.
11. Palmer C. S., McWharter P. W. — Organic Syntheses. N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1946, coll. vol. 1, p. 245.
12. Gopper R. M., Davidson L. H. — Organic Syntheses. N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1946, coll. vol. 1, p. 480.
13. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 309.
14. Mc Elvain S. M., Davie W. R. — J. Am. Chem. Soc., 1952, vol. 74, № 5, p. 1816.
15. Corey E. J. — J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, № 1, p. 2301.
16. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1949, т. III, с. 685, 686, 808.
17. Яновская Л. А., Теренцев А. П., Белецкий Л. И. — ЖОХ, 1952, т. 22, вып. 9, с. 1594.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 294—300 (1986 г.)

УДК 547.514+547.463+547.848.34

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХСIV. НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА 1,1-ДИАЛКОКСИКАРБОНИЛ-2-МЕТИЛЕН- ЦИКЛОПЕНТЕНОВ-3

С. Т. КОЧАРЯН, Л. Х. ГАМБУРЯН, Т. Л. РАЗИНА,
С. М. ОГАНДЖАНЫН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1986

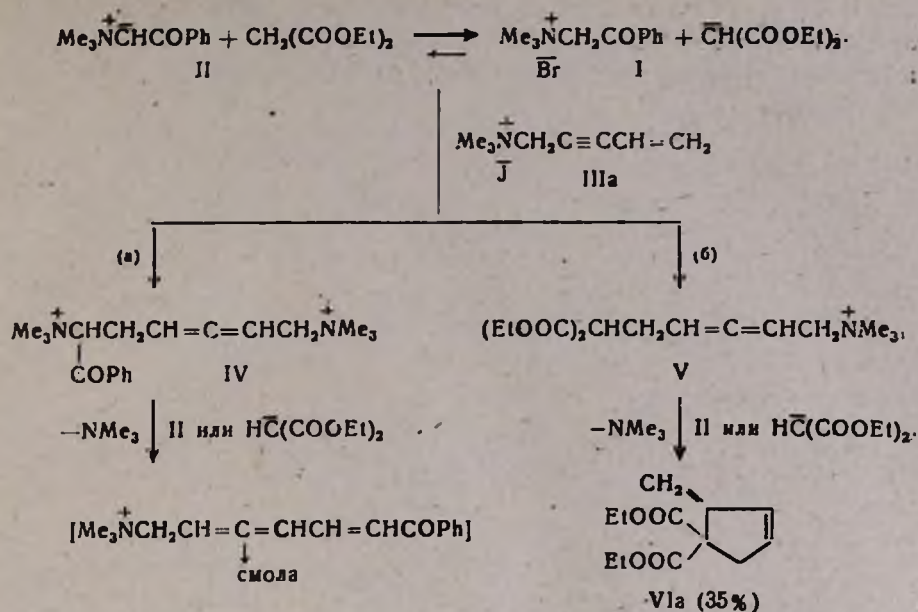
При изучении алкилирования смесей иллада II и диалкиловых эфиров малоновой кислоты солями триалкил(пентен-4-ин-2-ил)аммония III выделены лишь продукты алкилирования производных малонового эфира, которые в условиях реакции подвергаются внутримолекулярной C—C -циклизации с образованием 1,1-диалкокси-2-метиленциклопентенов-3 с хорошими выходами. Показано, что в реакции алкилирования в качестве СН-кислоты можно использовать и ацетоуксусный эфир.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что при действии аллилбромида на заранее приготовленную смесь иллада II, генерированного из триметилфениламмонийбромида (I), и малонового эфира в основном алкилируется малоновый эфир [1].

В продолжение этих исследований изучено взаимодействие смесей иллада II и диалкиловых эфиров малоновой кислоты с триалкил(пентен-4-ин-2-ил)аммонийидами (III). При взаимодействии смеси иллада II и этилмалоната с солью III нам не удалось выделить продукт, образовавшийся из иллада.

Возможно, промежуточно образующаяся диаммониевая соль IV в условиях реакции быстро расщепляется, а полученное неустойчивое мономмониевое соединение осмоляется (путь а).

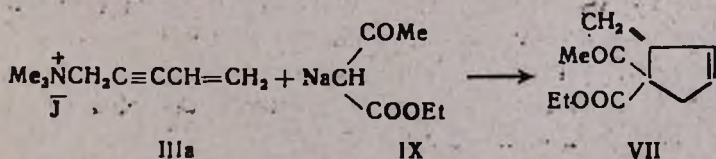


В пользу этого предположения говорит тот факт, что при взаимодействии илида II с солью IIIa в отсутствие малонового эфира с 53% выходом образуется триметиламин. Одновременно образуется большое количество смолы. При наличии в смеси малонового эфира, очевидно, именно он, а не ирид II, подвергается алкилированию солью IIIa. Однако вместо продукта присоединения V был выделен циклический эфир—1,1-диэтоксикарбонил-2-метиленциклопентен-3 (VIa) (путь б).

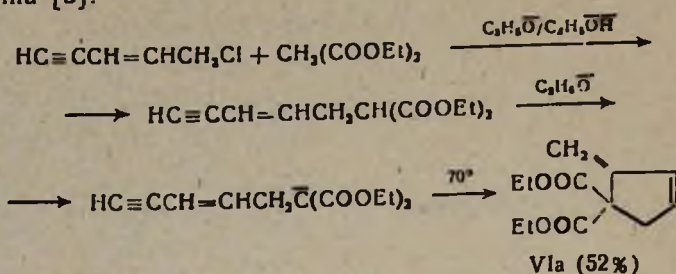
Неожиданное образование производного циклопентена представлялось интересным, и эта реакция нами изучена более подробно. В первую очередь интересно было выяснить, как влияет отсутствие илида II на выход производного циклопентена. Показано, что в аналогичных условиях при взаимодействии соли I с натриймалоновым эфиром продукт VIa получается с большим выходом (55%).

С целью повышения выхода продукта VIa нами разработаны оптимальные условия реакции. В частности, варьированием растворителя (ДМСО, ДМФА), температуры (40—90°) и продолжительности нагревания было найдено, что наилучший выход (65—67%) достигается при нагревании исходных веществ в ДМСО в течение 2—2,5 ч при 70—80° [2]. Далее показано, что реакция с одинаковым успехом идет и при замене соли I диэтилметил(пентен-4-ин-2-ил)аммониййодидом (IIIб), а также этилмалоната метил- или бутилмалонатами (табл. 1).

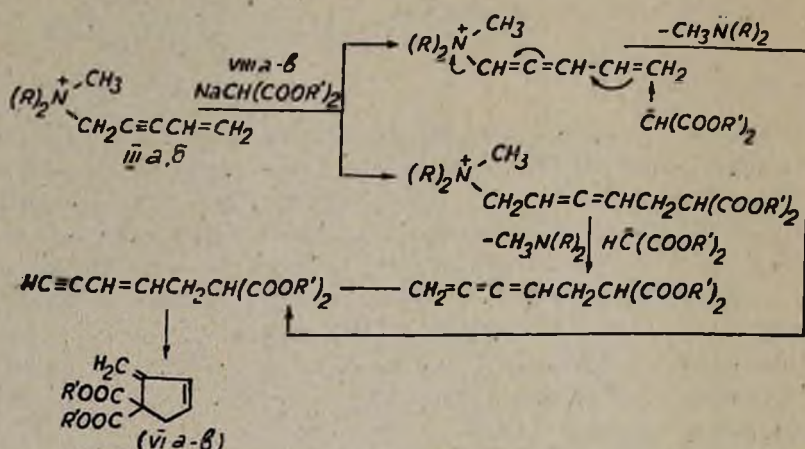
Показано также, что в качестве СН-кислоты в реакции можно использовать и ацетоуксусный эфир. Однако в этом случае выход продукта VII низкий (25%) (табл. 1):



Синтез VIa впервые был осуществлен внутримолекулярной циклизацией пентен-2-ин-4-илмалонового эфира, который, в свою очередь, был получен малоновым синтезом на основе труднодоступного *цис*-1-хлор-2-пентен-4-ина [3].



Учитывая литературные данные [3], образование производного циклопентена VI можно представить следующей схемой:



IIIa: $\text{R}=\text{CH}_3$; IIIб: $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; VIa, VIIIa: $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; VIб, VIIIб: $\text{R}'=\text{CH}_3$;
VIa, VIIIa: $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$

Таким образом, показана возможность взаимодействия четвертичных аммониевых солей III, содержащих пентен-4-ин-2-ильную группу, с СН-кислотами, в частности, с малоновым и ацетоуксусным эфирами с образованием продуктов алкилирования. Доступность исходных соединений, простота проведения эксперимента и хорошие выходы продуктов позволяют предложить эту реакцию в качестве удобного препаративного метода синтеза производных циклопентена с экзометиленовой группой.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР — в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. ГЖХ соединений проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка — силиконовый эластомер Е-301 5% или апиезон 5% на «Chromatol N-AW-HMDS» (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 170—220°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Взаимодействие смеси иллада II и малонового эфира с триметил (пентен-4-ин-2-ил)аммониййодидом (IIIa). К смеси 7,6 г (0,03 моля) соли I и 6 мл абс. ДМСО при перемешивании добавляли 0,7 г (0,03 моля) натрия. Реакционную смесь перемешивали при 45—50° 1 ч до практически полного растворения натрия. Затем добавляли 4,8 г (0,03 моля) малонового эфира и 7,5 г (0,03 моля) триметил (пентен-4-ин-2-ил)аммониййодида (IIIa). Реакционная колба была соединена с ловушкой, заполненной титрованным раствором соляной кислоты. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре 24 ч, затем нагревали при 40—50° 1 ч. После этого добавляли эфир и воду. Эфирный слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. Перегонкой выделено 2,4 г (35%) 1,1-дикарбэтоксн-2-метилэциклопентена-3 (VIa), т. кип. 103—105°/4 мм, n_D^{20} 1,4748, в остатке 0,9 г смолы. Обратным титрованием солянокислого раствора обнаружено 0,0165 моля (55%) триметиламина, т. пл. пикрата 215—216°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Таблица 1

Результаты взаимодействия аммониевых солей IIIa, б с натриймалоновым или ацетоуксусным эфиром

Исходные соединения		Условия реакции			Продукты реакции			
аммониевая соль	СН-кислота	растворитель	температура, °С	продолжит., ч	неаминный (№)	выход, %	аминный, т. пл. пикрата, °С	выход, %
IIIa	VIIIa	ДМСО	40—45	16	VIa	60	(CH ₃) ₃ N 215—216	75
			50—55	4		59		74
			60—65	3		65		77
			80—85	2		67		75
	DMFA	..	40—45	16	..	45		68
			80—85	2		55		72
	VIIIб	ДМСО	40—45	16	VIб	55		85
			60—65	3		63		83
			80—85	2		65		85
		DMFA	40—45	16		42		73
			60—65	3		45		78
	VIIIв	ДМСО	80—85	2	VIв	65	(C ₂ H ₅) ₃ N CH ₃ 183—184	84
	IX	ДМСО	50—60	4	VII	25		55
IIIб	VIIIa	ДМСО	40—45	16	VIa	55		85
			60—65	3		58		83
			80—85	2		60		84
		DMFA	40—45	16		48		75
			60—65	3		52		80
	VIIIб	ДМСО	40—45	16	VIб	50		81
			60—65	3		57		82
			80—85	2		61		86
		DMFA	40—45	16		40		74
			60—65	3		50		78

Таблица 2

Физико-химические характеристики полученных соединений (VI и VII)

Соединение	Т. кип., °C (мм рт ст)	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ПМР, δ , м. д. (в CCl_4)
			С	Н	С	Н		
VIa	101—103 (3)	1,4750	64,02	6,98	64,37	7,19	895, 920, 965, 1600, 1630, 3090 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 1735 ($\text{C}=\text{O}$)	1,20 т (6H, CH_2CH_2); 3,10 м (2H, CH_2); 4,18 к (4H, CH_2CH_2 ; $J=6,7$ Гц); 5,22 с (2H, $\text{CH}_2=$); 6,05 м (2H, $\text{CH}=\text{}$)
VIб	96—97 (3)	1,4873	60,09	6,35	61,20	6,04	890, 925, 960, 1600, 1635, 3085 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 1735 ($\text{C}=\text{O}$)	3,10 м (2H, CH_2); 3,67 с (6H, CH_3O); 5,18 с (2H, $\text{CH}_2=$); 6,02 м (2H, $\text{CH}_2=$)
VIв	123—125 (2)	1,4710	68,12	8,71	68,57	8,57	895, 920, 975, 1605, 1630, 3090 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 1730 ($\text{C}=\text{O}$)	0,7—1,9 м [14H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$]; 3,06 м (2H, CH_2); 4,02 м (4H, CH_2O); 5,14 с (2H, $\text{CH}_2=$); 9,96 м (2H, $\text{CH}=\text{}$)
VII	88—90 (2)	1,4870	68,41	7,43	68,04	7,22	890, 965, 1600, 1625, 3080 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1730 (COO)	1,22 т (3H, CH_2CH_2 , $J=7$ Гц); 2,07 с (3H, CH_3CO); 3,00 м 4,13 м (2H, CH_2CH_2); 5,17 с (2H, $\text{CH}_2=$); 5,95— 6,10 м (2H, $\text{CH}=\text{}$)

Общая методика синтеза производных цикlopентена VI и VII. К 0,032 моля диалкилмалонового (или ацетоуксусного) эфира в 6 мл абс. ДМСО при перемешивании добавляли 0,032 моля мелко нарезанного натрия. Смесь перемешивали при 50—55° 40—50 мин до практически полного растворения натрия. Затем добавляли 0,016 моля триалкил(пентен-4-ин-2-ил)аммонийиодида (III). Реакционную колбу соединяли с ловушкой, заполненной титрованным раствором соляной кислоты. Смесь нагревали при заданной температуре определенное время, после чего добавляли эфир и воду. Эфирный слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. Перегонкой с дефлегматором выделяли производные цикlopентена VI и VII. Обратным титрованием солянокислого раствора определяли количество образовавшегося триалкиламина, который идентифицировали по температуре плавления пикрата, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Результаты взаимодействия аммониевых солей III с натриймалоновым (ацетоуксусным) эфиром приведены в табл. 1, физико-химические характеристики полученных соединений VI и VII—в табл. 2.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXCIV. 1,1-ԴԻԱԿՕՔՍԻԿԱՐՈՆԻԼ-2-ՄԵԹԻԼԵՆԵԿԼՈԳԵՆՏԵՆ-3-ՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՆՈՐ ՈՒՂԻ

Ս. Տ. ԲՈՋԱՐՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱՄԲՈՐԻԱՆ, Տ. Լ. ՐԱԶԻՆԱ, Ս. Մ. ՕՀԱՆՋԱՆՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Տրիալկիլ(պենտեն-4-ին-2-իլ)ամոնիումի աղերով (III) իլիդ II-ի և մալոնաթթվի դիալկիլային էսթերների խառնուրդի ալկիլացման ուսումնասիրման ժամանակ անշատված են միայն մալոնային էսթերների ալկիլացման արգասիքները, որոնք ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում են ներմոլեկուլային C-C ցիկլացման, լավ ելքերով առաջացնելով 1,1-դիալկոքսի-2-մեթիլեն-ցիկլոպենտեն-3-ներ: Յույց է տրված, որ ալկիլացման ռեակցիայում որպես CH-թթու կարելի է օգտագործել նաև ացետոբացախաթթվի էսթերը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXCIV. A NOVEL ROUTE OF SYNTHESIS OF 1,1-DIALKOXY-CARBONYL-2-METHYLENECYCLOPENTEN-3-ENS

S. T. KOCHARIAN, L. Kh. GAMBOURIAN, T. L. RAZINA, S. M. OHANJANIAN
and A. T. BABAYAN

During the investigation of the alkylation of a mixture consisting of ilid II and dialkyl malonates with trialkyl-(penten-4-yn-2-yl)ammonium salts only alkylation products of malonates have been isolated, which, under reaction conditions, undergo intramolecular C—C cyclization forming the title compounds in good yields. It has been demonstrated that in alkylation reactions acetoacetic esters may also be used as C—H acids.

1. Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Оганджян С. М., Бабян А. Т. — ЖОрХ, 1981, т. 17, вып. 7, с. 1413.
2. Авт. свид. 925934 (СССР)/Кочарян С. Т., Гамбурян Л. Х., Разина Т. Л., Бабян А. Т. — Бюлл. изобр., 1982, № 17.
3. Мавров М. В., Держинский А. Р., Кучеров В. Ф. — Изв. АН СССР, ХН, 1965, № 8, с. 1460.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 300—306 (1986 г.)

УДК 542.947+547.333'5

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХСV. СИНТЕЗ АМИДОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ α -ДИМЕТИЛАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ СТИВЕНСА

С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН, Т. Л. РАЗИНА и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1986

Соли аммония, содержащие наряду с N-метил-, N-бензил- или N-циклогексиламидометильной группу аллильного типа, под действием бензольной суспензии гидроксида калия при 60—65° подвергаются исключительно 3,2-перегруппировке с образованием соответствующих монозамещенных амидов непредельных α -диметиламинокарбонновых кислот. Соли аналогичного строения, содержащие в качестве мигрирующей бензильную группу, в тех же условиях образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле с большим преобладанием последних. Показано, что соли, содержащие наряду с бутил-2-ильной незамещенную или N-метилзамещенную амидометильную группу, подвергаются исключительно гофманновскому расщеплению.

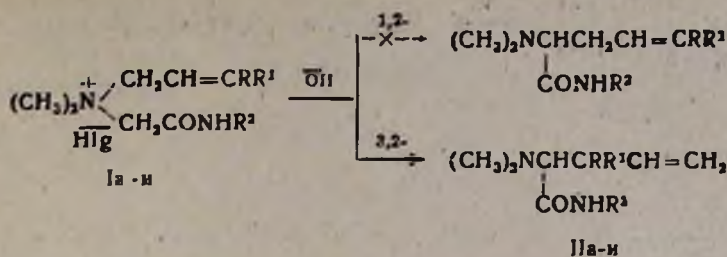
Табл. 3, библиограф. ссылок 2.

Ранее нами было показано [1, 2], что синтез незамещенных и N,N-диалкилзамещенных амидов непредельных α -диметиламинокарбонновых кислот с хорошими выходами можно осуществить перегруппировкой Стивенса соответствующих четвертичных аммониевых солей под действием бензольной суспензии гидроксида калия при 60—65°.

Целью настоящей работы является синтез монозамещенных амидов непредельных α -диметиламинокарбонновых кислот на основе перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей N-метил-, N-циклогексил- или N-бензиламидометильную группу.

Исследования показали, что перегруппировку солей Ia-и, содержащих в качестве мигрирующих группы аллильного типа, успешно можно осуществить в указанных выше условиях, а именно под действием гидроксида калия в бензоле при 60—65° (табл. 1).

На примере солей Ib, в, д, е, з, и, содержащих заместители в положении 3 мигрирующей группы, показано, что реакция идет региоспецифично: из возможных конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок имеет место исключительно 3,2-перегруппировка. Выходы продуктов реакции хорошие (60—87%).

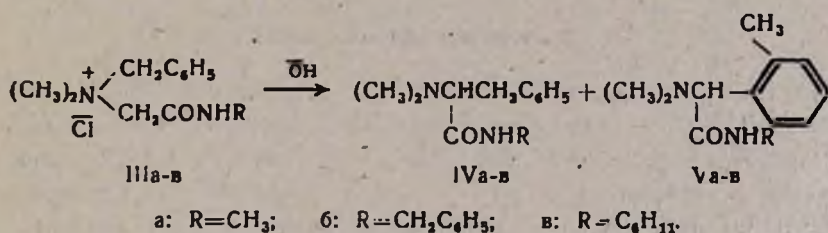


а: $\text{R}=\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$; б: $\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$; в: $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$;
 г: $\text{R}=\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; д: $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$;
 е: $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; ж: $\text{R}=\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_{11}$;
 з: $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_{11}$; и: $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_{11}$;
 Hlg = Cl (Iб, д, з), Br (Iа, в, г, е, ж, и).

Строение всех полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектров, а индивидуальность—методом ГЖХ. В ИК спектрах продуктов перегруппировки IIa-и имеются полосы поглощения, характерные для концевой винильной (915—920, 965—970, 3080—3090, 1640—1645 см^{-1}) и амидной (1570—1580 см^{-1}) групп, а в ПМР спектрах—сигналы в области $\sim 4,7\text{—}6,3$ м. д., характерные для винильных протонов (табл. 3).

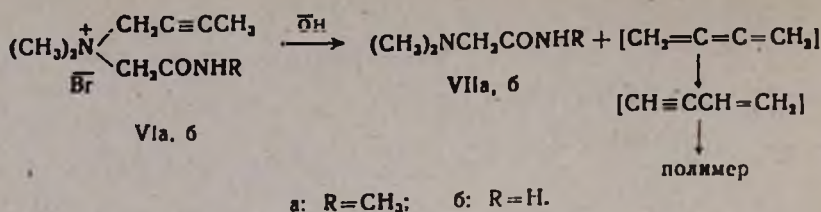
В аналогичных условиях аммониевые соли IIIa-в, сочетающие N-метил-, N-бензил- или N-циклогексиламидометильную группу с бензильной, образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле (табл. 2). Реакция идет региоселективно с большим преобладанием продукта перегруппировки Соммле.

Как видно из данных табл. 2, замена метильной группы у амидного атома азота на более объемную бензильную или циклогексильную, приводит к заметному увеличению доли продукта перегруппировки Стивенса в смеси.



Следует отметить, что в случае соли IIIa повторной перекристаллизацией удается получить чистый продукт перегруппировки Соммле (Va) с выходом 53,5% (табл. 1).

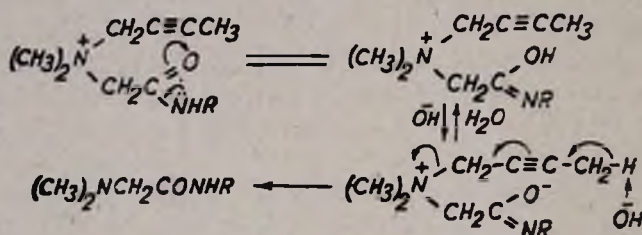
В ходе исследований нами сделана попытка вовлечь в перегруппировку также соль VIa, содержащую наряду с N-метиламидометильной бутин-2-ильную группу. Однако оказалось, что при взаимодействии с бензольной суспензией гидроксида калия соль VIa в отличие от ранее изученного дизамещенного аналога [2] подвергается гофмачиновскому расщеплению с образованием N-метиламида диметиламиноуксусной кислоты (VIIa) и винилацетилена с количественными выходами.



Винилацетилен в условиях реакции в основном подвергается полимеризации.

Для сравнения в аналогичных условиях изучено поведение соли VIб с незамещенной амидометильной группой. Опыты показали, что и соль VIб полностью подвергается гофманновскому расщеплению.

Полученные результаты относительно солей VIа, б, по-видимому, можно объяснить существованием имидат-аниона, затрудняющего или дообразование и тем самым способствующего гофманновскому расщеплению.



Не исключается и путь образования продуктов расщепления внутримолекулярно по 9-членному циклическому механизму.

При взаимодействии солей I и III с гидроксидом калия в бензоле наряду с продуктами перегруппировки образуются и продукты расщепления. Согласно данным ГЖХ анализа, общие выходы аминных продуктов расщепления составляют 8—17%.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР—в ДМСО на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. ГЖХ соединений проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка—силиконовый эластомер Е-301 5% или апиезон 5% на «Chromatop N-AW-HMDS» (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 120—220°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Общая методика синтеза. К суспензии 0,03 моля соли I или III в 30—40 мл абс. бензола добавляли 0,06 моля порошкообразного гидроксида калия и несколько капель абс. ДМСО для начала реакции. Смесь выдерживали при 60° 1 ч. время от времени перемешивая. Продукт реакции экстрагировали эфиром (бензолом), растворители отгоняли под вакуумом водоструйного насоса на кипящей водяной бане. В случае солей IIIа-в ГЖХ хроматографированием остатка определяли процентное содержание продуктов перегруппировки IVа-в и Va-в (табл. 2). В случае солей Iб, в, д, е, з, и остаток промывали *n*-гептаном;

Физико-химические характеристики соединений IIa-н и Va

Исходная соль (т. пл., °C)	Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °C (мм рт ст) (т. пл., °C)	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν , см^{-1}
				C	H	N	C	H	N	
Ia (115—116)	IIa	66	99—100/3 ^a	61,35	10,10	17,90	61,54	10,26	17,95	920, 980, 1640, 3090 ($=\text{CH}_2$), 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 3250—3360 (NH)
Iб (166—168)	IIб	61	(83—85)	65,71	11,24	15,63	65,22	10,87	15,22	920, 1640, 3090 ($=\text{CH}_2$), 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 3260—3340 (NH)
Iв (118—119)	IIв	80	(155—156)	72,11	8,20	12,02	72,40	8,62	12,07	710, 770, 930, 1580, 1600, 3035, 3080 ($\text{C}=\text{C}$), 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 3240—3360 (NH)
Iг (гигр.)	г	63	175—176/5 ^b	73,00	12,21	12,43	72,41	12,62	12,06	710, 770, 920, 1640, 3030, 3065, 3080 ($\text{C}=\text{C}$), 1675 ($\text{C}=\text{O}$), 3260—3390 (NH)
Iд (гигр.)	IIд	74	158—160/2 ^b	75,52	9,55	9,44	76,00	9,33	9,33	720, 760, 920, 980, 1560, 1600, 1630, 3090 ($\text{C}=\text{C}$), 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 3270—3390 (NH)
Iе (гигр.)	IIе	75	(152—153)	78,31	8,25	9,24	77,92	7,79	9,09	710, 780, 920, 990, 1590, 1600, 1630, 3035, 3075, 3080 ($\text{C}=\text{C}$), 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 3290—3310 (NH)
Iж (гигр.)	IIж	60	156—157/6 ^b	70,03	10,57	12,40	69,64	10,71	12,50	920, 1635, 3070 ($=\text{CH}_2$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 3270—3330 (NH)
Iз (137—138)	IIз	65	(121—123)	69,96	10,72	11,45	71,43	11,11	11,11	915, 1635, 3090 ($=\text{CH}_2$), 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 3240—3330 (NH)
Iи (124—125) ^c	IIи	87	(138—140)	75,52	9,55	9,44	76,00	9,33	9,33	720, 760, 920, 980, 1560, 1600, 1630, 3090 ($\text{C}=\text{C}$), 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 3270—3390 (NH)
IIIa (155—157)	Va	53,5	(65—66)	70,21	9,00	13,60	69,90	8,74	13,59	720, 765, 1595, 3035, 3065 ($\text{C}=\text{C}$), 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 3250—3350 (NH)

Примечание: ^a n_D^{20} 1,4730; ^b n_D^{20} 1,5440; ^c после перегонки сразу кристаллизуется.

перекристаллизацией из абс. этанола выделяли продукты перегруппировки. В остальных случаях продукты реакции выделяли перегонкой (табл. 1). Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 1 и 3.

Таблица 2

Результаты перегруппировки солей IIIa-в
под действием бензольной суспензии
гидроксида калия при 60–65°

Исходная соль (т. пл., °C)	Соотношение продуктов перегруппировок		Общий выход, %
	Стивенс (IVa-в)	Сомме (Va-в)	
IIIa (155–157)	7	93	78
IIIб (гигр.)	20	80	45
IIIв (гигр.)	20	80	62

Таблица 3

ПМР спектры соединений IIa, б, д, ж и Va

Соединение	ПМР спектр, δ , ж, д. (в ДМСО)
IIa	2,22 с (6H, NCH_3); 2,1–2,6 м (2H, CH_2); 2,70 д (3H, NHCH_2 , $J=5,3$ Гц); 2,88 т (1H, NCH , $J=6,0$ Гц); 4,8–5,3 м (2H, $\text{CH}_2=$); 5,5–6,2 м (1H, $\text{CH}=$); 7,1–7,7 м (1H, NH)
IIб	1,02 и 1,06 с (6H, CH_3C); 2,28 с (6H, NCH_3); 2,70 д (3H, NHCH_2 , $J=5,3$ Гц); 2,73 с (1H, NCH); 4,7–5,1 м (2H, $\text{CH}_2=$); 5,8–6,3 м (1H, $\text{CH}=$); 6,8–7,5 м (1H, NH)
IIд	1,02 с (6H, CH_3C); 1,24 с (6H, NCH_3); 2,64 с (1H, NCH); 4,25 д (2H, NHCH_2 , $J=6,0$ Гц); 4,7–5,1 (2H, $\text{CH}_2=$); 6,15 д. д. (1H, $\text{CH}=$, $J_1=17,5$, $J_2=10,6$); 6,8–7,2 м (1H, NH)
IIж	1,1–2,5 м (13H, $\text{CH}_2\text{CH}=$, C_6H_{11}); 2,20 м (6H, NCH_3); 2,74 т (1H, NHC); 4,8–5,2 м (2H, $\text{CH}_2=$); 5,5–6,0 м (1H, $\text{CH}=$); 6,4–6,9 м (1H, NH)
Va	2,15 с (6H, NCH_3); 2,34 с (3H, CH_3Ag); 2,62 д (3H, NHCH_2 , $J=5,2$ Гц); 3,86 с (1H, NCH); 6,8–7,5 м (5H, C_6H_4 , NH)

Взаимодействие аммониевых солей VIa, б с гидроксидом калия. К суспензии 5 г (0,021 моля) соли VIб в 30 мл абс. бензола добавляли 2,4 г (0,042 моля) порошкообразного гидроксида калия и несколько капель абс. ДМСО для начала реакции. Смесь кипятили 0,5 ч, затем добавляли воду. Нерастворимую часть отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили в эксикаторе над пентоксидом фосфора. Получено 0,5 г (50%) кристаллического вещества (полимер винилацетилена), которое

не плавится до 350°. Найдено %: С 91,52; Н 8,20. C_4H_4 . Вычислено %: С 92,31; Н 7,69.

Из фильтрата бензолом экстрагировали продукт реакции; бензол отгоняли под вакуумом водоструйного насоса. В остатке 1,9 г (90%) амида диметиламиноуксусной кислоты (VIIб), т. пл. 61—62° (из этанола). ИК спектр, cm^{-1} : 1670 (C=O), 3260—3310 (N-H). Найдено %: С 47,31; Н 9,71; N 27,21. $C_4H_{10}N_2O$. Вычислено %: С 47,06; Н 9,80; N 27,45.

Аналогично из 7,5 г (0,03 моля) соли VIa и 3,4 г (0,06 моля) гидроксидка калия получено 0,8 г (54%) полимера и 3,2 г (92%) N-метиламида диметиламиноуксусной кислоты, т. кип. 75—77°/3 мм, после перегонки сразу кристаллизуется. Найдено %: С 51,51; Н 10,48; N 24,05. $C_5H_{12}N_2O$. Вычислено %: С 51,72; Н 10,34; N 24, 14. ИК спектр, cm^{-1} : 1675 (C=O), 3260—3300 (N-H).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХСV. ԶԷԱԳԵՑԱՄ α -ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՎԱՐԲՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՍԹԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱԵՄՐԱՎՈՐՄԱՄԲ

Ս. Տ. ՔՈՉԱՐԻԱՆ, Ո. Ս. ՎՍԿԱՆԻԱՆ, Տ. Լ. ՌԱԶԻՆԱ Է Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

N-Մեթիլ-, N-բենզիլ- կամ N-ցիկլոհեքսիլամիդմեթիլային խմբի հետ մեկտեղ ալիլային խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (I) կալիումի հիդրօքսիդի բենզոլային սուպենզիայի ազդեցությամբ 60—65°-ում ենթարկվում են բացառապես 3,2-վերախմբավորման, առաջացնելով շհագեցած α -դիմեթիլամինոկարբոնաթթուների համապատասխան մոնոտեղակաված ամիդները (II): Նման կառուցվածքի այն աղերը, որոնցում որպես տեղափոխվող խումբ հանդես է գալիս բենզիլ խումբը (III), նույն պայմաններում առաջացնում են Սթիվենսի և Սոմլեի վերախմբավորումների արգասիքների խառնուրդ (IV, V), վերջիններիս գերակշռությամբ: Ցույց է տրված, որ 2-բուտինիլ խմբի հետ մեկտեղ շտեղակաված կամ N-մեթիլտեղակաված ամիդմեթիլ խումբ պարունակող աղերը (VI) նույն պայմաններում ենթարկվում են բացառապես հոֆմանյան ճեղքման:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXCV. SYNTHESIS OF UNSATURATED α -DIMETHYLAMINOCARBOXYLIC ACID AMIDES BY THE STEVENS REARRANGEMENT

S. T. KOCHARIAN, V. S. VOSKANIAN, T. L. RAZINA and A. T. BABAYAN

Ammonium salts containing N-methyl, N-benzyl or N-cyclohexylamidomethyl groups together with one of allyl or benzyl type (I) have been found to undergo exclusively 3,2-rearrangement by the interaction of a suspension of potassium hydroxide in benzene at 60—65°, with the formation of the corresponding monosubstituted amides of unsaturated α -dimethylaminocarboxylic acids (II). Those salts of similar structure

where the benzyl group represents the migrating one (III) form a mixture of Stevens and Somme rearrangement products (IV, V) the latter predominating.

It has been shown that salts containing non-substituted or N-methylsubstituted amidomethyl groups (VI) together with a 2-butynyl one undergo exclusively a Hoffman cleavage only under similar conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 581.
2. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 9, с. 1881.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 306—309 (1986 г.)

УДК 547.333±547.35+547.362+547.415

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХС VI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМИНОВ ПЕНТЕН-4-АЛЕЙ С БРОММАГНИЕВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ

Дж. В. ГРИГОРЯН, А. М. ГАЛОЯН, Ф. С. КИНОЯН и А. Т. БАБАЯН

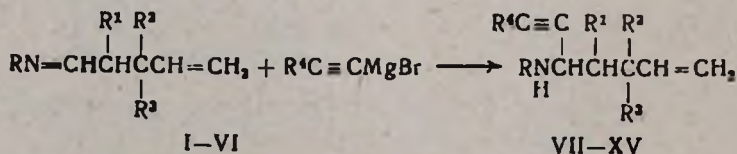
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19/III 1986

Взаимодействием иминнов пентен-4-алей с броммагниевыми производными ацетиленовых соединений получены 1,3-дизамещенные пропаргиламины.

Табл. 1, библи. ссылок 7.

Ранее нами был разработан метод получения иминнов [1]. Интересно было исследовать синтетические возможности этих иминнов. В настоящей работе осуществлено их взаимодействие с ацетиленовыми магнийорганическими соединениями. В качестве иминнов использовались имины пентен-4-алей [1, 2], в качестве ацетиленовых соединений — фенил-, N,N-диметиламинометил- и N,N-диэтиламиноэтилэтилмагнийбромиды.



- I, VII. $R=CH_2=CHCH_3$, $R^1=R^2=R^3=H$; II, IX. $R=C_6H_{11}$, $R^1=R^2=R^3=H$;
 III, X. $R=CH_2=CHCH_3$, $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=H$; IV, XI. $R=\text{трет.-}C_4H_9$, $R^1=CH_3$,
 $R^2=R^3=H$; V, XIII. $R=C_6H_5CH_2$, $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=H$;
 VI, XV. $R=CH_2=CHCH_3$, $R^1=H$, $R^2=R^3=CH_3$, $R^4=C_6H_5$;
 VIII. $R=CH_2=CHCH_3$, $R^1=R^2=R^3=H$; XII. $R=\text{трет.-}C_4H_9$, $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=H$;
 $R^4=CH_2N(CH_3)_2$; XIV. $R=C_6H_5CH_2$, $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=H$; $R^4=(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$.

Результаты исследований приведены в таблице.

Результаты взаимодействия иминов I—VI с фенил—(Ф), N,N-диметиламинометил—(ДМ) и N,N-диэтиламиноэтилэтилмагнийбромидом и (ДЭ)

Исходное соединение	Продукты реакции	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹
					C	H	N	C	H	N	
I, Ф	VII	65,3	141—142 (3)	1,4989	85,01	8,29	6,00	85,33	8,44	6,22	700, 760, 920, 1640, 3030, 3060, 3085, 3320
I, ДМ	VIII	49,6	136—137 (2)	1,5060	75,64	10,80	13,39	75,72	10,67	13,59	920, 995, 1640, 3020, 3080, 3330
II, Ф	IX	64,4	138—139 (4)	1,5250	85,89	9,41	5,31	85,39	9,36	5,24	700, 760, 920, 970, 1570, 1600, 2230 след., 3015, 3040, 3090, 3315
III, Ф	X	58,9	123—124 (3)	1,5150	85,12	8,67	5,79	85,35	8,79	5,89	710, 770, 920, 995, 1550, 1600, 1640, 3030, 3080, 3320
IV, Ф	XI	39,4	115—116 (3)	1,4759	84,74	9,68	5,30	84,70	9,80	5,49	700, 760, 920, 990, 1550, 1600, 1640, 3030, 3060, 3080, 3320
IV, ДМ	XII	24,9	79—80 (2)	1,4780	75,90	11,53	12,00	76,27	11,86	11,86	920, 990, 1640, 3020, 3080, 3320
V, Ф	XIII	62,8	135—136 (2)	1,5730	86,89	8,62	5,02	87,19	7,65	4,84	700, 760, 920, 995, 1560, 1580, 1640, 3025, 3060, 3080, 3320
V, ДЭ	XIV	39,6	168—170 (3)	1,5185	80,49	10,11	8,90	80,77	10,26	8,97	710, 770, 920, 990, 1550, 1590, 1605, 1640, 3040, 3060, 3080, 3320
VI, Ф	XV	60,3	143—144 (2)	1,5480	85,63	8,16	5,34	85,37	9,09	5,53	710, 770, 920, 970, 1540, 1590, 1640, 3025, 3060, 3080, 3300

Данные таблицы показывают, что выходы полученных аминов зависят от природы заместителей как у ацетиленовой группы, так и магний-органического соединения у атома азота в имине. Следует отметить, что реакция с N,N-диметиламинометил- и N,N-диэтиламиноэтилэтилмагнийбромидами идет медленнее по сравнению с фенилэтилмагнийбромидом.

Независимо от продолжительности нагревания часть непрореагировавшего магнийорганического соединения возвращается обратно, одновременно возвращается либо имин, либо продукт его гидролиза.

Индивидуальность полученных соединений установлена с помощью ГЖХ, а строение—данными ИК спектроскопии. В ИК спектрах имеются полосы поглощения концевой винильной группы, отсутствуют полосы поглощения, характерные для иминной группировки и замещенной ацетиленовой связи, за исключением соединения IX (табл.).

Отсутствие полос поглощения замещенной ацетиленовой связи в спектрах полученных соединений можно объяснить тем, что неподеленная электронная пара азота вступает в Р-π взаимодействие с ацетиленовой связью [3—7]. Учитывая, что в аммониевых солях в отличие от соответствующих аминов вышеупомянутое взаимодействие отсутствует и в ИК спектрах интенсивность поглощения тройной связи увеличивается [7], мы синтезировали гидрохлориды XIVa и XVa на основе аминов XIV и XV. Как и следовало ожидать, в ИК спектрах этих соединений отчетливо проявляются полосы поглощения тройной связи в областях 2240 (XIVa) и 2250 см^{-1} (XVa).

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-20. Спектры аминов и диаминов сняты в чистом виде в тонком слое и в кюветах $d=0,048$ в растворе CCl_4 (концентрация 0,48 моль/л), а солей—в растворе CH_2Cl_2 (концентрация 0,5 моль/л, $d=0,042$). ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХМ—8МД, колонка 2000×3 мм, силиконовый эластомер Е-301 на носителе «Chromaton N-AW-HMDS (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 200—250°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Общая методика синтеза. К эфирному раствору реактива Гриньяра, полученного из 0,1 моля Mg и 0,12 моля этилбромиды в 50 мл эфира, добавляли по 0,13 моля соответствующего ацетиленового соединения. После окончания экзотермической реакции реакционную смесь нагревали в течение 5 ч. Затем при комнатной температуре прикапывали 0,07 моля соответствующего имина и реакционную смесь нагревали 10 ч в случае соединений VII, IX, X, XI, XIII, XV и 20—25 ч в случае соединений VIII, XII, XIV при кипении эфира. Смесь обрабатывали 25% водным раствором хлористого аммония и экстрагировали эфиром. Отделяли эфирный слой, высушивали сульфатом магния и перегоняли в вакууме. Результаты приведены в таблице. Полученные соединения—маслянистые жидкости, не дают пикратов.

Взаимодействием соединений XIV и XV с абс. эфирным раствором хлористого водорода получили соответствующие гидрохлориды—XIVa и XVa. Для XIVa найдено %: N 7,45; Cl 18,61. $C_{21}H_{34}N_2Cl_2$. Вычислено %: N 7,27; Cl 18,44. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 710, 770, 905, 980, 1550, 1600, 1640, 2250с, 3060, 3080, 3430. Для XVa найдено %: N 4,63; C 11,99. $C_{13}H_{24}NCl$. Вычислено %: N 4,83; Cl 12,26. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 710, 770, 900, 930, 950, 1565, 1585, 1600, 1640, 2240ср, 3060, 3080, 3420.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXCVI. ՊԵՆՏԵՆ-4-ԱՆՆԵՐԻ ԽԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈՆՈՏԵՆՉԱԿԱԿԱՄ ԱՑԵՏԻԼՆԵՐԻ ԲՐՈՄՄԱԳՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱԾԱՆՑՅԱՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ջ. Վ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Ա. Մ. ԳԱԼՈՅԱՆ, Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Պենտեն-4-ալների իմինների և մոնտեղակալված ալցետիլենների բրոմմագնիումական ածանցյալների փոխազդեցությամբ ստացված են 1,3-դիտեղակալված պրոպարգիլամիններ: Ստացված միացությունների մաքրությունն ստուգված է զազ-հեղուկային բրոմատոգրաֆիայի միջոցով, իսկ կառուցվածքն ապացուցված է իհ սպեկտրոսկոպիական մեթոդով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXCVI. THE INTERACTION OF AMINES OF PENTEN-4-AL WITH BROMOMAGNESIUM DERIVATIVES OF MONOSUBSTITUTED ACETYLENES

J. V. GRIGORIAN, A. M. GALOYAN, F. S. KINOYAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that 1,3-disubstituted propargyl amines are formed on interaction of amines of penten-4-al with bromomagnesium monosubstituted acetylenes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1028664 (1981), СССР/Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Галоян А. М., Бабаян А. Т. — Бюлл. изобр. 1983, № 26.
2. Галоян А. М., Григорян Дж. В., Черкезян А. А., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 382.
3. Мушегян А. В., Баданян Ш. О., Киноян Ф. С., Зулумян Н. О. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 10, с. 939.
4. Мушегян А. В., Киноян Ф. С. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 1, с. 3.
5. Мушегян А. В., Алиев Р. К., Мирзоян С. В. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 6, с. 437.
6. Киноян Ф. С., Мхитарян Г. Р., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 4, с. 283.
7. Киноян Ф. С., Мушегян А. В., Чухаджян Э. О. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 11, с. 923.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙСХСVII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЕНАМИНОВ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ
АЦЕТАЛЬДЕГИДОВ С МЕТИЛ- И АЛЛИЛГАЛОГЕНИДАМИ

Дж. В. ГРИГОРЯН, А. Ж. ГЕВОРКЯН, А. Ж. ПОШОТЯН и А. Т. БАБЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 IV 1986

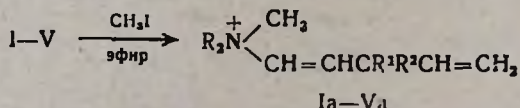
Показано, что в результате взаимодействия енаминов монозамещенных ацетальдегидов с иодистым метилом образуются продукты N-алкилирования с высокими выходами, а в случае бромистого аллила или кротила в зависимости от природы заместителя в енамине и условий реакции образуются или продукт N-алкилирования, или смесь продуктов N- и C-алкилирования. Установлено, что продукты N-алкилирования устойчивы как при нагревании их водных растворов на кипящей водяной бане, так и в водно-щелочной среде при комнатной температуре.

Табл. 4, библиограф. ссылок 5.

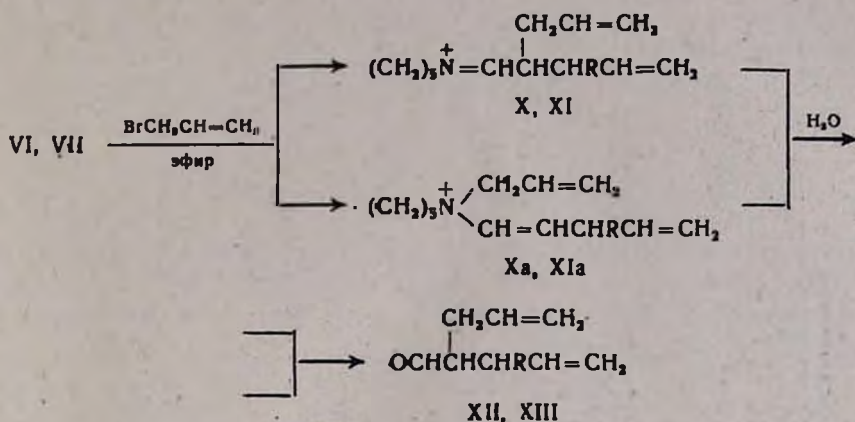
Согласно [1], при взаимодействии енаминов дизамещенных ацетальдегидов с иодистыми метилом и этилом в органических растворителях образуются продукты N-алкилирования, а в случае незазамещенных и монозамещенных ацетальдегидов имеют место самоконденсация енаминов с отщеплением вторичных аминов и алкилирование последних. Известно также [1—3], что при алкилировании енаминов кротилбромидом имеет место C-алкилирование с аллильной изомеризацией кротильной группы.

Целью настоящей работы является изучение влияния природы заместителей в положении 3 енаминов пентен-4-алей I—VII на ход реакции с иодистым метилом и бромидами аллильного типа. В качестве растворителей использованы диэтиловый эфир, ацетонитрил и вода.

Исследования показали, что взаимодействие диметил- (I), диэтил- (3,3-диметилпентадиен-1,4-ил) аминов (II), N-(3,3-диметилпентадиен-1,4-ил)морфолина (III), N-(3,3-диметилпентадиен-1,4-ил)пиперидина (IV) и N-(3-фенилпентадиен-1,4-ил)пиперидина (V) с иодистым метилом в эфире при комнатной температуре протекает гладко и приводит к образованию продукта N-алкилирования с высокими выходами. В ИК спектрах имеются полосы поглощения, характерные как для концевой винильной группы (930—950, 970, 990, 1635—1640 см^{-1}), так и для двойной связи, находящейся в α -положении к азоту (1620—1630 см^{-1}). Результаты приведены в табл. 1. Следует отметить, что все полученные иодметилаты устойчивы при продолжительном стоянии.

I, Ia: $\text{R}_2=(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$; II, IIa: $\text{R}_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$;III, IIIa: $\text{R}_2=\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$; IV, IVa: $\text{R}_2=(\text{CH}_2)_5$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$;V, Va: $\text{R}_2=(\text{CH}_2)_5$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$

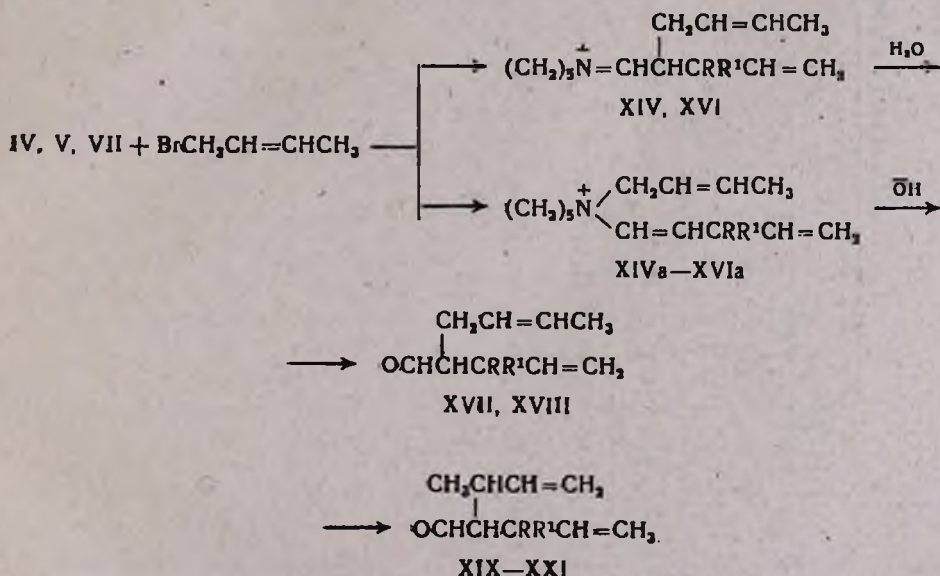
При взаимодействии енаминов IV и V с бромистым аллилом также образуются лишь продукты N-алкилирования—VIIIa и IXa, соответственно, в то время как в случае N-(3-метилпентадиен-1,4,-ил)-(VI) и N-(пентадиен-1,4-ил)пиперидинов (VII) образуется смесь продуктов N- и C-алкилирования, соотношение которых определялось водным гидролизом, отделением выделившегося альдегида и последующим щелочным гидролизом.



vi, X, Xa, XII: R=CH₃; VII, XI, XIa, XIII: R=H

Как видно из табл. 2, соотношение N- и C-алкилирования зависит от наличия растворителя и заместителей в положении 3 непредельной группы енаминов, затрудняющих C-алкилирование.

Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии енаминов IV, V и VII с бромистым кротилом (табл. 3).



V, XIV, XIVa, XVII, XIX: R=R¹=CH₃; V, XVa, XX: R=H, R¹=C₆H₅;
VII, XVI, XVIa, XVIII, XXI: R=R¹=H

Таблица 1

Йодметилаты енаминов монозамещенных ацетальдегидов

Йодметилат	Выход, %	R_f	N, %		J, %		$T, \text{пл.}, ^\circ\text{C}$	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	ПМР спектр, $\delta, \text{м. д.}; (\text{в } \text{D}_2\text{O})$
			найдено	вычислено	найдено	вычислено			
Ia	98,0	0,66	4,69	4,98	44,89	45,20	129—130	3087, 3053, 1645, 1620, 970, 950, 915	—
IIa	89,7	0,70	4,56	4,53	41,38	41,10	148—149	3085, 3005, 1635, 1620, 990, 968, 945, 925	—
IIIa	93,3	0,76	4,20	4,33	38,82	39,31	85—87	3080, 3010, 1640, 1635, 1620, 990, 970, 950, 930	1,25 с [6H, $(\text{CH}_2)_2$], 3.31 с (3H, NCH_3), 3,7÷4,2 м (8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$); 4,9÷5,2 м (2H, $=\text{CH}_2$), 5.6÷6,4 (3H, $=\text{CH}$)
IVa	92,1	0,77	4,32	4,36	41,09	39,56	156—157	3090, 3060, 3010, 1640, 1630, 980, 930, 920	1,28 с [6H, $(\text{CH}_2)_2$], 1,75+2,05 м (6H, $(\text{CH}_2)_3$), 3.27 с (3H, NCH_3); 3,5÷3,9 м [4H, $\text{N}^+(\text{CH}_2)_2$], 4,9÷5,3 м (2H, $=\text{CH}_2$), 5,9÷6,6 м (3H, $=\text{CH}$)
Va	95,0	0,69	3,89	3,79	34,23	34,43	168—169	3070, 3060, 3010, 1642, 1600, 1580, 995, 980, 760, 710	1,23 с [6H, $(\text{CH}_2)_2$]; 1,74÷2,02 м [6H, $(\text{CH}_2)_3$]; 3,28 с (3H, NCH_3); 3,3÷3,7 м [4H, $\text{N}^+(\text{CH}_2)_2$]; 4,7÷5,1 м (2H, $=\text{CH}_2$); 5,8÷6,5 м (3H, $=\text{CH}$); 7,08 м (5H, C_6H_5)

Следует отметить, что заместители в положении 3 энаминов пентен-4-алей настолько затрудняют С-алкилирование, что даже после 10-часового нагревания энамина IV с бромистым кротилом в ацетонитриле образуется С-алкилированный продукт всего лишь с 7,5% выходом, энамин же V вообще не С-алкилируется бромистым кротилом.

Исключительно N-алкилированный продукт получается при взаимодействии энамина IV с 3-метилбутен-2-илхлоридом как в присутствии, так и в отсутствие эфира.

Установлено, что все N-алкилированные продукты устойчивы при 5-часовом нагревании их водных растворов на кипящей водяной бане и при 15—20-часовом стоянии их водно-щелочных растворов при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20 в вазелиновом масле или в виде брикетов с KBr, ПМР спектры—на «Perkin-Elmer—12B» с рабочей частотой 60 МГц с внутренним стандартом ТМС. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol-254». Элюент—н-бутанол : этанол : уксусная кислота : вода—10 : 7 : 6 : 4. Проявитель—пары йода.

Таблица 2

Результаты взаимодействия энаминов IV—VII с бромистым аллилом при комнатной температуре

Энамины	Растворитель	Продукты алкилирования (R_f)	Общий выход, %	Т. пл., °С	N, %		Br [—] , %		Соотношение продуктов алкилирования, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	C—	N—
IV	—	VIII + VIIIa (0,63; 0,39)	96,1	—	3,21	3,67	26,15	26,67	10,5	89,5
	эфир	VIIIa (0,61)	80,0	107—108	—	—	—	—	—	100
V	—	IX + IXa (0,59; 0,45)	89,5	—	4,65	4,02	23,04	22,98	8,8	91,2
	эфир	IXa (0,65)	84,0	132—133	—	—	—	—	—	100
VI	—	X + Xa (0,65; 0,55)	83,1	—	4,75	4,89	27,23	27,97	47,4	52,6
	эфир	X + Xa (0,65; 0,43)	72,1	—	—	—	—	—	21,2	78,8
VII	—	XI + XIa (0,66; 0,48)	90,2	—	4,96	5,15	29,68	29,41	66,4	33,6
	эфир	XI + XIa (0,56; 0,43)	87,8	—	—	—	—	—	48,29	51,71

Таблица 3

Результаты взаимодействия енаминов IV, V, VII с бромистым кротилом при комнатной температуре

Енамины	Растворитель	Продукты алкилирования (R ₁)	Общий выход, %	N, %		Br—, %		Соотношение продуктов алкилирования, %		ИК спектр, ν , см ⁻¹
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	C—	N—	
IV	—	XIV + XIVa (0,66; 0,25)	96,8	4,12	4,46	25,84	25,48	7,4	92,6	3085, 1675, 1637, 1582, 980, 945, 920
	эфир	XIVa (0,70)	90,0	—	—	—	—	—	100	3083, 1670, 1640, 1580, 985, 950, 920
	ацетонитрил*	XIV + XIVa (0,60; 0,25)	96,7	—	—	—	—	7,5	92,5	—
	вода	XIV + XIVa (0,58; 0,21)	87,4	—	—	—	—	6,8	93,2	—
V	—	XVa (0,72)	94,7	3,20	3,87	22,45	22,09	—	100	3070, 3030, 1670, 1635, 1598, 1580, 980, 920, 770, 710
	эфир	XVa (0,72)	89,2	—	—	—	—	—	100	3090, 3030, 1665, 1643, 1590, 1580, 980, 920, 770, 710
VII	—	XVI + XVIa (0,76; 0,28)	92,7	4,64	4,89	27,55	27,97	39,1	60,9	3080, 3020, 1670, 1640, 1585, 980, 940, 920
	эфир	XVI + XVIa (0,70; 0,23)	88,8	—	—	—	—	16,8	81,4	—

* При нагревании в течение 10 ч на кипящей водяной бане.

Альдегиды, охарактеризованные в виде 2,4-динитрофенилгидразона

№	$\begin{array}{c} \text{RCHCH=CHR}^1 \\ \\ \text{OCHCHCR}^2\text{R}^3\text{CH=CH}_2 \end{array}$				Т. пл. 2,4-ДНФГ. °C	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν , см^{-1}
	R	R ¹	R ²	R ³		C	H	N	C	H	N	
XII	H	H	H	H	93	55,46	5,83	18,65	55,26	5,26	18,42	3300, 3080, 1635, 1580, 1530, 1510, 1500, 990, 980, 830, 770, 710
XIII	H	H	H	CH ₃	90—91	57,30	5,35	17,60	56,60	5,66	17,61	3280, 3080, 1640, 1580, 1525, 1500, 995, 920, 835, 780, 720
XVII	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	86	58,25	6,30	15,95	58,96	6,36	16,18	3300, 3090, 1665, 1640, 1585, 1520, 985, 940, 920, 830
XVIII	H	CH ₃	H	H	82	55,98	5,10	17,30	56,60	5,66	17,61	3300, 3080, 1670, 1640, 1580, 1530, 990, 920, 830
XIX	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	105—106	58,10	6,00	16,52	58,96	6,36	16,18	3320, 3110, 3090, 1630, 1590, 1540, 1520, 990, 940, 840
XX	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	144—145	63,50	5,90	14,80	63,96	5,58	14,21	3300, 1635, 1580, 1520, 990, 930, 830, 770, 710
XXI	CH ₃	H	H	H	98	56,95	5,20	17,10	56,60	5,66	17,61	3300, 3110, 3090, 1630, 1590, 1540, 1520, 990, 940, 840
XXII*	H	H	H	C ₆ H ₅	132—133	63,80	5,24	15,14	63,16	5,27	14,74	3300, 1640, 1580, 1520, 990, 930, 830, 770, 710
XXIII*	H	H	CH ₃	CH ₃	107—108	57,52	6,12	16,55	57,83	6,02	16,87	3300, 3090, 1645, 1580, 1525, 1510, 987, 925, 830

* Получен при алкилировании енаминов IV и V бромистым аллилом.

Взаимодействие енаминов I—V с иодистым метилом. Раствор 0,01 моля енамина [4, 5], 0,012 моля иодистого метила в 10 мл абс. эфира оставляли при комнатной температуре. Через 4—5 ч осевшую соль отделяли фильтрованием, промывали абс. эфиром и сушили в вакууме. Проба на карбонил отрицательна. Выходы и физико-химические константы полученных иодметилатов приведены в табл. 1.

Взаимодействие енаминов IV—VII с бромистыми аллилом и кротилом. Раствор 0,01 моля енамина и 0,01 моля бромидов в 10 мл растворителя (или в отсутствие растворителя) оставляли при комнатной температуре на 3—6 дней. Фильтрованием отделяли осевшую соль, тщательно промывали абс. эфиром и сушили в вакууме. Затем полученную соль растворяли в воде и количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразона определяли выход продукта C-алкилирования. Затем водный раствор соли нагревали на кипящей водяной бане в течение 5 ч, многократно экстрагировали эфиром. Увеличения количества альдегида не наблюдалось. К водному слою добавляли двукратное количество гидроксида калия и оставляли при комнатной температуре на 15—16 ч. Выделения альдегида не наблюдали. Затем водно-щелочной раствор нагревали на кипящей водяной бане в течение 4—5 ч. Реакционную смесь экстрагировали эфиром. Из экстракта количественно осаждали 2,4-динитрофенилгидразон соответствующего карбонильного соединения, полученного из продукта N-алкилирования. Результаты приведены в табл. 2—4.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXCVII. ՄՈՆՈՏԵՎԱԿԱՎԱԾ ՔԱՑԱԽԱԴԵԶԻՆՆԵՐԻ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԻԼ- ԵՎ ԱԼԻԼԱՎՈԳԵՆԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ժ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ժ. ՓՈՇՈՏՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ մոնոտեղակաված քացախալոբհիդրների և մեթիլոդիդի փոխազդեցության արդյունքում բարձր ելքերով առաջանում են N-ալկիլացման արգասիքներ: Ալիլ- և կրոտիլբրոմիդների դեպքում կախված ենամինի տեղակալիչի բնույթից և ռեակցիայի պայմաններից ստացվում է կամ N-ալկիլացման արգասիք, կամ C- և N-ալկիլացման արգասիքների խառնուրդ:

Հաստատված է, որ N-ալկիլացման արգասիքները ջրա-հիմնային լուծույթում կայուն են սենյակային ջերմաստիճանում, իսկ ջրային լուծույթներում՝ ջրային բաղնիքի վրա երկարատև տաքացման պայմաններում:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXCVII. THE INTERACTION OF ENAMINES OF MONOSUBSTITUTED ACETALDEHYDES WITH METHYL AND ETHYL HALIDES

J. V. GRIGORIAN, A. Zh. GUEVORGIAN, A. Zh. POSHOTIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that on interaction of enamines of monosubstituted acetaldehydes with methyl iodide products of N-alkylation has

been obtained in high yields, in the case of allyl and crotyl bromides isolated or product N-alkylation, or a mixture of products N- and C-alkylation depending upon the nature of substituents of enamines and reaction conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Optiz G.* — *Lieb. Ann.*, 1961. Bd., 650. s. 122.
2. *Optiz G., Mildenerger H.* — *Lieb. Ann.*, 1961. Bd. 649, s. 26.
3. *Optiz G., Hellman H., Mildenerger H., Sukh H.* — *Lieb. Ann.*, 1961, Bd. 649, S. 36.
4. Авт. свид. 602496, 1976, СССР/Бабаян А. Т., Григорян Дж. В., Чобанян П. С. — Бюлл. изобр., 1978, № 14.
5. Бабаян А. Т., Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Чобанян П. С. — *Арм. хим. ж.*, 1977, т. 30, № 12, с. 987.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 317—322 (1986 г.)

УДК 547.379.461+66.095.25

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXVII. СИНТЕЗ АМИДОВ С N-(2-ОКСИЭТИЛЬНОЙ) ГРУППОЙ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1985

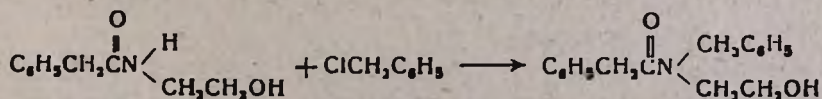
Изучено алкилирование N-(2-оксиэтил)амидов фенилуксусной, ацетуксусной и малоновой кислот хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном. Показано, что в зависимости от природы исходного амида имеет место N- или C-алкилирование; O-алкилирования не наблюдается.

Библ. ссылок 6.

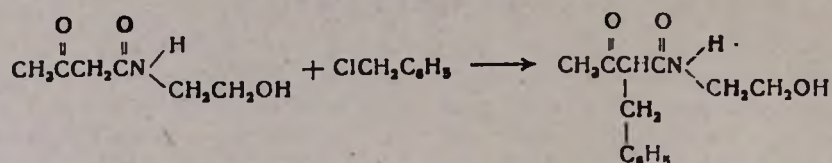
В продолжение работ по алкилированию амидов карбоновых кислот [1—3] изучены амиды, содержащие N-(2-оксиэтильную) группу.

Ранее было показано, что амид фенилуксусной кислоты в двухфазной каталитической системе (ДФКС) «твердая фаза—жидкость» алкилируется исключительно по атому азота [1]. В настоящем сообщении изучено взаимодействие N-(2-оксиэтил)амида фенилуксусной кислоты с хлористым бензилом в тех же условиях. В указанном амиде имеются три теоретически возможных центра алкилирования—атомы азота, углерода и кислорода.

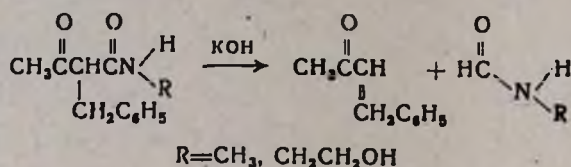
Результаты исследований показали, что имеет место исключительное азоталкилирование с образованием N-(2-оксиэтил)-N-бензил-амида фенилуксусной кислоты с выходом 87%. Аналогичные результаты получены и в суперосновной среде (ДМСО с порошком обезвоженного едкого кали).



Моноалкилами́ды ацетоуксусной кислоты в отличие от амидов фенилуксусной вДФКС подвергаются С-алкилированию [2]. Аналогичный результат был получен и при бензилировании N-(2-оксиэтил)амида ацетоуксусной кислоты, приведшем к N-(2-оксиэтил)амиду α-бензилацетоуксусной кислоты с выходом 69%.



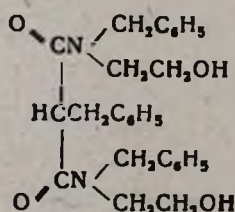
Строение полученного продукта, помимо физико-химических методов, подтверждено и химическим способом. С этой целью изучено его взаимодействие с порошкообразной щелочью. Ранее было показано, что N,N-диалкилами́ды ацетоуксусной кислоты в щелочной среде подвергаются кислотному расщеплению с образованием N,N-диалкиламидов карбоновых кислот и уксусной кислоты [4]. В отличие от этого в случае полученного моноамида был выделен бензилиденацетон.



Тот же кетон получен и при щелочном гидролизе N-метиламида α-бензилацетоуксусной кислоты.

Бензилирование N,N-ди(2-оксиэтил)диамида малоновой кислоты осуществлено в суперосновной среде (ДМСО+KOH), т. к. исходное вещество практически не растворимо в других органических растворителях. При проведении реакции с эквимольным количеством хлористого бензила была получена трудноразделимая смесь амидов, состоящая, по данным ПМР, ИК и масс-спектров, из исходного амида и продуктов его С-монобензилирования и С,N-дибензилирования.

Взаимодействие указанного амида с 3-кратным количеством хлористого бензила привело к N,N-ди(2-оксиэтил)дибензиламиду бензилмалоновой кислоты с выходом 60%.



Строение полученных амидов установлено на основании данных ИК, ПМР и масс-спектров.

Необходимо отметить, что такие амиды являются структурными аналогами веществ, обладающих свойствами мышечных релаксантов.

Полученные соединения исследованы в качестве ингибиторов кислотной коррозии. Оказалось, что как исходные амиды, так и продукты их бензилирования обладают слабо выраженными ингибирующими свойствами. Значительное увеличение ингибирующей активности наблюдается при введении в состав амида малоновой кислоты 3-хлор-2-бутенильной группы.

Экспериментальная часть

Масс-спектры соединений сняты на приборе МХ-1320 при температуре понижающей камеры 60° и ионизирующей энергии 65 эВ. ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в виде суспензии в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer R 12B», рабочая частота 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей бутанол:этанол:уксусная кислота:вода, 10:7:3:1, проявление—парамидола.

Синтез N-(2-оксиэтил)амида фенилуксусной кислоты. Смесь 15,4 г (0,1 моля) хлорангидрида фенилуксусной кислоты и 12,2 г (0,2 моля) этаноламина, растворенного в 50 мл хлороформа, интенсивно перемешивали 2 ч при охлаждении реакционной смеси водой. Затем к реакционной смеси добавляли воду, хлороформный слой отделили и высушили над $MgSO_4$. После отгонки растворителя перегонкой получено 10,15 г (57%) N-(2-оксиэтил)амида фенилуксусной кислоты, т. пл. 36—37°, R_f 0,62. Найдено %: С 67,45; Н 7,34; N 7,53. $C_{16}H_{13}NO_2$. Вычислено %: С 67,04; Н 7,26; N 7,82. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1500, 1580, 1600, 3030, 3070 (C_6H_5), 1660 (CON), 3300 (NH), 3400—3500 (OH).

Бензилирование N-(2-оксиэтил)амида фенилуксусной кислоты. а) В условиях межфазного катализа. Смесь 9 г (0,05 моля) N-(2-оксиэтил)амида фенилуксусной кислоты, 7,62 г (0,06 моля) хлористого бензила, 5,6 г (0,1 моля) обезвоженного порошкообразного едкого кали в 30 мл сухого бензола и 1,6 г (0,005 моля) бромистого тетрабутиламмония перемешивали при 80—85° 2 ч. Реакционную смесь охладили и добавили 50 мл хлороформа, хлороформный раствор промыли 10 мл воды. Органический слой высушили над $MgSO_4$. После удаления хлороформа остаток перегнали в вакууме. Получено 11,57 г (87%) N-(2-оксиэтил)-N-бензиламида фенилуксусной кислоты, т. кип. 156—158°/7 мм. R_f 0,68, M^+ 269. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1500, 1590, 3030, 3060, 3090 (C_6H_5), 1650 ($CON<$), 3400, 3560 (OH). Спектр ПМР, δ , м. д: 3,1—3,5 м (6H CH_2CH_2OH , CH_2CO), 4,11с (2H $CH_2C_6H_5$), 7,15м (10H HC_6H_5).

б) В суперосновной среде. Смесь 9 г (0,05 моля) N-(2-оксиэтил)амида фенилуксусной кислоты, 7,6 г (0,06 моля) хлористого бензила, 5,6 г (0,1 моля) обезвоженного едкого кали в 50 мл ДМСО при 85° перемешивали 2 ч. Затем реакционную смесь промыли 2 н соляной кислотой, добавили 100 мл хлороформа, хлороформный слой отделили, промыли 20 мл воды, органический слой выделили и высушили над сульфатом магния. Получено 13 г (97%) N-(2-оксиэтил)-N-бензиламида фенилуксусной кислоты, т. кип. 157—159°/7 мм, R_f 0,68.

Синтез N-(2-оксиэтил)амида ацетоуксусной кислоты. Синтез осуществлен аналогично синтезу моноамидов ацетоуксусной кислоты из 13 г (0,1 моля) ацетоуксусного эфира, растворенного в 150 мл метанола, содержащего 1,2 г метилата натрия, и 6,1 г (0,1 моля) моноэтаноламина. После 96-часового стояния при 20° выделено 2,3 г (23%) N-(2-оксиэтил)амида ацетоуксусной кислоты, т. пл. 104—106°, R_f 0,64. Найдено %: С 49,76; Н 7,68; N 9,77. $C_6H_{11}NO_3$. Вычислено %: С 49,65; Н 7,58; N 9,65. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 ($CON<$), 3400—3500 (ОН), 1730 (СО).

Бензилирование N-(2-оксиэтил)амида ацетоуксусной кислоты. Смесь 10 г (0,077 моля) N-(2-оксиэтил)амида ацетоуксусной кислоты, 9 г (0,071 моля) хлористого бензила, 8 г (0,144 моля) обезвоженного порошкообразного едкого кали в 100 мл сухого бензола и 2,3 г (0,0071 моля) бромистого тетрабутиламмония перемешивали при 80—85° 2 ч. Реакционную смесь охладили, добавили 50 мл хлороформа, хлороформный раствор промыли 100 мл воды. Органический слой отделили и высушили над $MgSO_4$. После удаления хлороформа остаток перегнали под вакуумом. Получено 11,3 г (69%) N-(2-оксиэтил)амида α -бензилацетоуксусной кислоты, т. кип. 166—168°/15 мм. Найдено %: С 66,47; Н 7,31; N 6,01. $C_{13}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 66,38; Н 7,23; N 5,95. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 690, 730, 1490, 1590, 3030 (C_6H_5), 1710 (СО), 3400—3500 (ОН, NH).

Щелочное расщепление N-(2-оксиэтил)амида α -бензилацетоуксусной кислоты. Смесь 4,7 г (0,02 моля) N-(2-оксиэтил)амида α -бензилацетоуксусной кислоты, 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали в 20 мл толуола перемешивали при 80—85° 3 ч. Реакционную смесь охладили, добавили 50 мл эфира, эфирный раствор промыли 10 мл воды. Органический слой отделили и высушили над $MgSO_4$. После удаления эфира остаток перегнали под вакуумом. Получено 2 г (68%) бензильденацетона, т. кип. 122—124°/8 мм [5]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 760, 1575, 1595, 3070 (C_6H_5 сопряженная с винильной группой), 1675 (СО). Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,95 с (3Н, CH_3), 6,78 д ($=CHCO$), 7,14 (C_6H_5), 8,0 ($CH=CHO$). 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 205—207°.

Щелочное расщепление N-метиламида α -бензилацетоуксусной кислоты [2]. Аналогично предыдущему из 4,1 г (0,02 моля) N-метиламида α -бензилацетоуксусной кислоты, 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали в 20 мл толуола получено 0,7 г (59%) N-метилформамида, т. кип. 60—62°/17 мм [6]).

Получено также 1,05 г (71%) бензильденацетона, т. кип. 129—130°/10 мм. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 205—207°. Найдено %: N 17,54. $C_{16}H_{14}NO_4$. Вычислено %: N 17,18.

Синтез N,N-ди(2-оксиэтил)диамида малоновой кислоты. Из 16,01 г (0,1 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты и 12,2 г (0,2 моля) моноэтаноламина, растворенного в 150 мл метанола, содержащего 1,2 г метилата натрия, после 96-часового стояния выделено 10,73 г (56%), N,N-ди(2-оксиэтил)диамида малоновой кислоты, т. пл. 62—64°, R_f 0,47.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{CON} \angle$), 3200—3400 (NH, OH). Найдено %: C 44,12; H 7,23, N 14, 59; $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено %: C 44,21; H 7,36; N 14,73.

Алкилирование N,N-ди(2-оксиэтил)диамида малоновой кислоты.

а) *хлористым бензилом*. Смесь 9,5 г (0,05 моля) N,N-ди(2-оксиэтил)-диамида малоновой кислоты, 19,0 г (0,15 моля) хлористого бензила, 8,0 г (0,14 моля) обезвоженного порошкообразного едкого кали и 50 мл ДМСО нагревали 2 ч при 80—85°. Затем реакционную смесь промыли 50 мл 2 н соляной кислоты и 25 мл воды, отфильтровали, высушили в эксикаторе над P_2O_5 . Получено 13,80 г (60%) N,N'-ди(2-оксиэтил)дибензиламида бензилмалоновой кислоты, т. пл. 115—118°, R_f 0,64. ИК спектр, ν , см^{-1} : 700, 770, 1490, 1580, 1600, 3040, 3090 (C_6H_5), 1650 ($\text{CON} \angle$), 3400—3500 (OH). M^+ 460.

б) *1,3-дихлор-2-бутеном*. Смесь 9,5 г (0,05 моля) N,N-ди(2-оксиэтил)-диамида малоновой кислоты, 19,0 г (0,15 моля) 1,3-дихлор-2-бутена, 8,0 г (0,14 моля) обезвоженного едкого кали и 50 мл ДМСО нагревали 2 ч при 80—85°. После окончания реакции добавили 10 мл воды и экстрагировали хлороформом. Органический слой высушили над MgSO_4 . После удаления хлороформа остаток растворяли в сухом этаноле, отфильтровали. После удаления этанола получено 13,18 г (58%) N,N-ди(2-оксиэтил)ди-(3-хлор-2-бутенил)диамида 3-хлор-2-бутенилмалоновой кислоты, т. пл. 100—104°, R_f 0,61. Найдено %: C 50,15; H 6,49; N 6,21. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_3$. Вычислено %: C 50,05; H 6,37; N 6,14. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640, 1650 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{CON} \angle$), 3400 (OH).

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐՆ ԱԼԿԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

XXVII. N-(2-ՕՔՍԻԷԹԻԼԱՅԻՆ) ԿՄՐՈՎ ԱՄՈՆԻՆԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ս. Հ. ԳՐԻԳՈՐ, Կ. Մ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N-(2-օքսիէթիլային) խումբ պարունակող որոշ կարբոնաթթուների ամիդների ալկիլացումը բենզիլքլորիդով և 1,3-դիքլոր-2-բուտենով երկֆազ կատալիտիկ պինդ ֆազ-հեղուկ համակարգում և գերհիմնային միջավայրում: Ցույց է տրված, որ կախված էլային ամիդի բնույթից տեղի ունի N-կամ C-ալկիլացում, իսկ O-ալկիլացում չի նկատվում:

AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

XXVII. SYNTHESIS OF AMIDES WITH N-(2-OXIETHYL)GROUPS

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

It has been investigated the alkylation of amides with N-(2-oxiethyl)groups in two phase catalytic solid-liquid and superbasic systems.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Торосян Г. О., Григор С. А., Гехчян Г. Г., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 12, с. 740.

2. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 3, с. 187.
3. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Тагмазян К. Ц., Григорян Р. Т., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 12, с. 744.
4. Торосян Г. О., Гекчян Г. Г., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. 8, с. 1628.
5. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 415.
6. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1949, т. 2, с. 709.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 322—325 (1986 г.)

УДК 542.952.1+547.333

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АМИНОВ АЛЛИЛОВОГО ТИПА ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНА

К. С. БАДАЛЯН, Г. Б. БАГДАСАРЯН, Е. А. САРКИСОВА и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

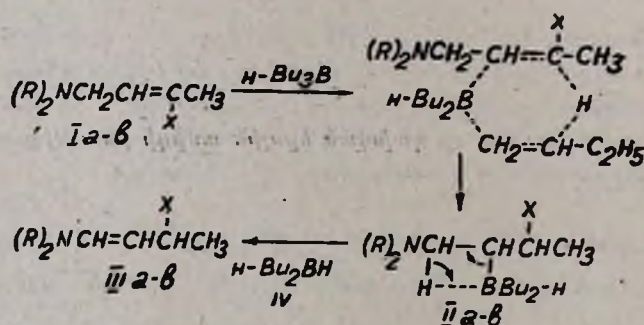
Поступило 19 III 1986

Установлено, что амины аллилового типа при взаимодействии с тетра-*n*-бутилдибораном изомеризуются в соответствующие енамины. Реакция может быть осуществлена и в присутствии каталитических количеств тетра-*n*-бутилдиборана.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Ранее нами было установлено, что третичные амины, содержащие γ -замещенную β,γ -ненасыщенную группу, при нагревании как с эквивалентным, так и с каталитическими количествами три-*n*-бутилборана при 150° превращаются в соответствующие енамины с хорошими выходами [1, 2].

Одна из альтернативных схем, предложенных для описанной реакции, включала промежуточное образование ди-*n*-бутилборана, ведущего дальнейшую изомеризацию через последовательные стадии гидроборирования-дегидроборирования [2].



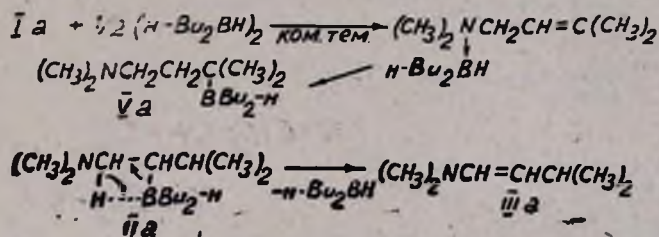
а. R=X=CH₃; б. R=C₂H₅, X=CH₃; в. R=CH₃, X=H.

Поскольку реакция переалкилирования имеет место лишь при 160° и выше [3], а гидроборирования—даже при минусовых температурах [4], представлялось возможным осуществить изомеризацию аминов аллилового типа в енамины с применением тетра-*n*-бутилдиборана в более мягких условиях по сравнению с три-*n*-бутилбораном.

Проведенные исследования показали, что диметил- γ,γ -диметилалиламин (Ia) и тетрабутилдиборан взаимодействуют с сильным само-разогреванием. В ИК спектре реакционной смеси после 20-часового стояния имеется полоса поглощения в области 2330 см^{-1} , характерная для связи $\text{B}_{\text{sp}}-\text{H}$ [5], отсутствуют поглощения в области $1520-1560\text{ см}^{-1}$, приписываемые мостиковой $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ связи, и не наблюдается каких-либо изменений частоты поглощения кратной связи исходного амина (1680 см^{-1}).

Картина ИК спектра не меняется и после 4-часового нагревания реакционной смеси при 70° . Лишь после 6-часового нагревания при 80° или 2-часового нагревания при 100° в ИК спектре появляется поглощение в области $1650-1655\text{ см}^{-1}$, характерное для кратной связи в енаминах, и наблюдается одновременное уменьшение интенсивности поглощения связи $\text{B}_{\text{sp}}-\text{H}$.

Полученные спектральные данные указывают на первоначальное образование бор-азотного комплекса—диметил- γ,γ -диметилалиламин-ди-*n*-бутилборана, диссоциирующего на компоненты при 80° . После этого имеет место реакция гидроборирования с образованием двух изомерных аминов с атомом бора у β -(II) или γ -(V) углеродных атомов изоамильной группы, первый из которых в условиях реакции дегидроборируется в енамин, регенерируя дибутилборан согласно схеме:



Отметим, что образовавшийся амин IIa в указанных условиях не полностью переходит в IIIa. Это установлено тем, что после удаления из реакционной смеси легкокипящих соединений Ia и IIIa и нагревания продуктов гидроборирования выделяется еще 12% изомеризованного амина. Общий выход енамина не превышает 30%, однако попытки увеличить его повышением температуры не увенчались успехом. При этом была получена пестрая смесь продуктов, перегоняющихся в широком интервале температур.

Аналогичное реагирование с тетра-*n*-бутилдибораном наблюдалось и при переходе к диэтил- γ,γ -диметилалилл- (Ib) и диметилкротиламин (Iв) (табл.).

Нетрудно заметить, что при справедливости приведенной схемы, как и в опытах с три-*n*-бутилбораном, изомеризация может быть осуществлена и в присутствии каталитических количеств тетра-*n*-бутилдиборана. Действительно, исследования показали, что взаимодействие аминов Ia, б с каталитическими количествами тетра-*n*-бутилдиборана также приводит к образованию енаминов. Однако в этих случаях для протекания реакции, в отличие от опытов с эквимольными количествами реагентов, требуются более высокая температура и длительное нагревание реакционной смеси.

Полученные результаты, хотя и не дают возможности отдать предпочтение ни одной из предложенных в [2] схем образования енамина с применением три-*n*-бутилборана, однако указывают на то, что протекание реакции по схеме переалкилирования-дегидроборирования также может иметь место.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, в кювете толщиной 0,02 мм.

Взаимодействие диметил-γ,γ-диметилаллиламина [Ia] с тетра-*n*-бутилдибораном. К 4,8 г (0,019 моля) тетра-*n*-бутилдиборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, присоединенным к газометру, маленькими порциями прибавлено 4,2 г (0,037 моля) Ia. После прекращения саморазогревания содержимое колбы нагревалось при 80° 30 ч. Определением активного водорода в реакционной смеси найдено 0,0078 моля (20,5%) тетра-*n*-бутилдиборана. Перегонкой реакционной смеси в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого смесью CO₂-ацетон, выделено 1,3 г (31%) смеси исходного амина с изомерным енамином IIIa. Из 0,1423 г смеси количественным осаждением получено 0,2 г 2,4-динитрофенилгидразона (2,4-ДНФГ) с т. пл. 120—120, 5°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-ДНФГ изовалерианового альдегида. Выход енамина по гидразону 18,9%.

Таблица

Взаимодействие аминов аллилового типа с (n-Bu₂BH)₂

Амин	Соотношение амин : диборан	Условия опыта, °C/ч	Изомеризация, %	$\begin{array}{c} \text{>N-CH}_2\text{-CH-C<} \\ \text{HB Bu}_2\text{-H} \end{array}$									
				выход, %	молекулярная формула	найдено, %				вычислено, %			
						С	Н	В	N	С	Н	В	N
Ia	2:1	80/6	14	15	C ₁₅ H ₃₄ BN	75,51	15,0	4,29	5,88	75,31	14,22	4,6	5,85
		80/30	30,9	43,3									
	10:1	130/30	54										
Ib	20:1	130/30	33,8		C ₁₇ H ₃₈ BN	75,82	14,28	4,44	*	76,40	14,23	4,12	
	2:1	80/6	12	21									
	10:1	100/12	22,3										
		130/30	25,6										
	20:1	100/12	13,7										
Iв		130/30	28		C ₁₄ H ₃₂ BN	74,20	14,35	4,74	**	74,66	14,22	4,88	
	2:1	80/6	13,1	26,8									

* M_n по титр. 264 вместо 267. ** M_{кр} 229 вместо 225.

Получено также 2,1 г фракции, перегнавшейся при 55—60°/2 мм., состоящей из 9,4% (0,0035 моля, титрование) азотсодержащего соединения, 35,2% тетра-*n*-бутилдиборана и 4,8 г (54,5%) смеси продуктов:

гидроборирования, перегнавшейся при 88—100°/2 мм. Перегонкой последней фракции после 3-часового нагревания при 120—125° выделено 0,5 г (12%) IIIa с т. пл. 2,4-ДНФГ 120—125, 5°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-ДНФГ изовалерианового альдегида, и 3,8 г (48, 3%) продукта гидроборирования с т. кип. 81—85°/1 мм, n_D^{20} 1,4565. Найдено %: С 75,51; Н 15,0; В 4,29; N 5,88. $C_{15}H_{34}BN$. Вычислено %: С 75,31; Н 14,22; В 4,60; N 5,85.

Аналогично проведено взаимодействие с тетра-*n*-бутилдибораном аминов Ib и Iv. Результаты приведены в таблице.

ԱՆԻԼԱՅԻ ՏԻՊԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԻԶՈՄԵՐԱՅՈՒՄԸ ՏԵՏՐԱ-Ե-ՐՈՒՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆԻ ԱԳԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Կ. Ս. ԲԱԴԱԼԻԱՆ, Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐԻԱՆ, Ե. Ա. ՍԱՐԿԻՍՈՎԱ Լ Մ. Հ. ԻՆՃԻԿԻԱՆ

Ճուլց է տրված, որ ալիլային տիպի ամինները տետրա-*n*-բուտիլդիբորանի հետ փոխազդելիս իզոմերվում են համապատասխան ենամինների: Ռեակցիան կարելի է իրականացնել նաև տետրա-*n*-բուտիլդիբորանի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ:

ISOMERIZATION OF ALLYLIC TYPE AMINES UNDER THE INFLUENCE OF TETRA-*n*-BUTYLDIBORANE

K. S. BADALIAN, H. B. BAGHDASSARIAN, E. A. SARKISSOVA
and M. H. INJIKIAN

It has been found that allylic type amines interact with tetra-*n*-butyldiborane undergoing isomerization forming corresponding enamines. The reaction may be realized also in presence of catalytic amounts of tetra-*n*-butyldiborane.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Багдасарян Г. Б., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 8, с. 741.
2. Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Маркарян С. М., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 11, с. 929.
3. Михайлов Б. М. — Химия бороводородов. М., Наука, 1967, с. 286.
4. Михайлов Б. М. — Химия бороводородов. М., Наука, 1967, с. 282.
5. Hawthorne M. F. — J. Am. Chem. Soc., 1961, vol. 83, № 4, p. 831.

ОКИСЛЕНИЕ ДИХЛОРБУТЕНОВ ПРИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Г. С. ГРИГОРЯН, Л. Н. САФАРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 13 I 1986

Установлен факт протекания побочных реакций окисления дихлорбутенов при катализируемой ионами меди реакции изомеризации 1,4-дхлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1). Окисление приводит к возрастанию выходов побочных продуктов и инактивации катализатора изомеризации.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в производстве хлоропрена из бутадиена предшествует стадии получения хлоропрена, и увеличение ее селективности прямо влияет на выход целевого продукта. Исследования в области усовершенствования процесса изомеризации в основном имели целью нахождения более эффективных каталитических систем [1, 2], и для многих катализаторов (соли Fe(II), Fe(III), Zn(II) и др.) было обнаружено, что увеличение скорости в ряде случаев сопровождается увеличением количества смолистых веществ [3].

Предполагалось, что смолистые вещества образуются в результате полимеризации α - и β -хлоропренов, получающихся термическим дегидрохлорированием 1,4- и 3,4-дихлорбутенов в процессе изомеризации [4].

При изучении элементного состава высококипящих кубовых остатков производственного процесса изомеризации установлено присутствие кислорода от 2 до 10%. В соответствии с этим в ИК спектрах кубовых остатков обнаруживаются полосы поглощения гидроксильной (3300—3550) и карбонильной групп (1690—1760 см^{-1}). Можно было предположить, что в процессе изомеризации дихлорбутенов протекают побочные реакции их окисления, приводящие к образованию различных кислородсодержащих продуктов, накапливающихся в реакторе изомеризации и составляющих значительную часть высококипящих отходов производства. Поступление кислорода в находящиеся под вакуумом реактор и ректификационные колонны в производстве может происходить через негерметичные соединения арматуры и разрушенные коррозионной среды участки оборудования.

Факт протекания побочной реакции окисления подтверждается обнаружением поглощения кислорода во время осуществления изомеризации дихлорбутенов на манометрической установке.

Окисление дихлорбутенов кислородом мало изучено [5], причем условия реакции окисления в имеющейся работе (при 90° в среде уксусной кислоты в присутствии нафтената кобальта) несопоставимы с условиями производственной изомеризации.

Для количественной оценки значения конкурирующей реакции окисления при получении 3,4-ДХБ-1 мы изучили влияние кислорода на изомеризацию дихлорбутенов в условиях производственного регламента (120° , 0,05 вес. % ионов Cu(II)) по 1,4-ДХБ-2, взятых в виде нафтената меди).

При нагревании 1,4-ДХБ-2 без катализатора и кислорода образование 3,4-ДХБ-1 незначительно (опыт 1). Добавление 0,05 вес. % по 1,4-ДХБ-2 Cu(II) резко ускоряет изомеризацию (опыт 2) [1, 6]. Смесь 1,4-ДХБ-2 и 3,4-ДХБ-1 за 5 ч приближается к термодинамическому равновесию (25—30% 3,4-ДХБ-1 в смеси дихлорбутенов) [7], а количество осадка составляет 0,16% от взятого 1,4-ДХБ-2.

При проведении реакции без катализатора с пропуском кислорода (1,2 мл/г·мин) выход 3,4-ДХБ-1 резко падает и вместо него в реакционной смеси появляются неидентифицированные высококипящие соединения (6% за 5 ч) (опыт 3).

Таблица

Окисление дихлорбутенов кислородом при изомеризации в присутствии нафтената меди (120°)

Опыт	Количество катализатора, вес. %	Скорость подачи O_2 , мл/г·мин	Выход 3,4-ДХБ-1, вес. %		Количество осадка, вес. %		Выход продуктов окисления, %, 5 ч
			1 ч	5 ч	1 ч	5 ч	
1	—	—	0,5	0,8	<0,001	<0,001	—
2	0,05	—	7,4	23,9	0,04	0,16	—
3	—	1,2	0,4	0,7	0,24	0,08	6,0
4	0,05	1,2	2,0	2,3	0,64	0,36	7,9
5	0,01	1,2	0,9	1,4	0,36	0,08	13,6
6	0,25	1,2	11,5	26,1	1,6	0,8	0,9
7	0,05	0,6	0,5	2,0	0,24	0,08	7,7
8	0,05	2,4	0,9	2,8	0,4	0,32	12,9
9	0,05*	—	4,7	22	<0,001	0,1	—

* Катализатор до опыта нагревали 5 ч при 120° в токе O_2 .

Количество высокомолекулярного осадка в течение 1 ч возрастает, а затем понижается. Выделить из высококипящих продуктов дробной перегонкой индивидуальные соединения для идентификации не удалось, тем не менее, данные элементного анализа (C 30,05%, Cl 42,19%, H 4,5%, O 27,31%) и ИК спектр (805, 1740, широкая полоса 3000—3600 см^{-1}) фракции, выделенной при 80—120/40 мм рт ст указывают на то, что эти продукты образовались в результате окисления дихлорбутенов.

В присутствии 0,05 вес. % Cu(II) ионов по 1,4-ДХБ-2 и при барботировании O_2 со скоростью 1,2 мл/г·мин наблюдается резкое замедление изомеризации (опыт 4). Выход продуктов окисления достигает 7,3% — более чем в 3 раза выше количества продукта изомеризации. Возрастает содержание и полимерных веществ, причем в течение 1 ч осадок быстро накапливается и в последующем расходует, по-видимому, вследствие дальнейшего окисления. Осаждения нафтената меди в ус-

ловиях окисления дихлорбутенов не происходит, содержание Cu(II) в осадке не превышает 0,005%.

Динамика изменения количества полимерного осадка при окислении дихлорбутенов приведена на рис. 1.

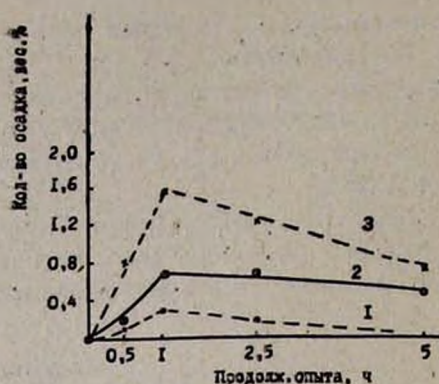


Рис. 1. Зависимость количества осадка от продолжительности реакции, скорость подачи O_2 1,2 мл/г·мин. Количество нафтената меди: 1 — 0,01; 2 — 0,05; 3 — 0,25 вес. % по 1,4-ДХБ-2.

При уменьшении количества катализатора до 0,01% (опыт 5) образование 3,4-ДХБ-1 ингибируется сильнее, чем в опыте 4, а содержание продуктов окисления в реакционной смеси достигает 13,6%. Увеличение количества Cu(II) до 0,25% (опыт 6) приводит к восстановлению скорости изомеризации и торможению побочной реакции окисления. Сравнение результатов опытов 2, 3, 4 и 6 позволяет предположить, что изомеризация ингибируется вследствие инактивации катализатора (кислородом или, вероятнее, промежуточными продуктами окисления), а в опыте 6, по-видимому, из-за избытка катализатора равновесная смесь 1,4-ДХБ-2 и 3,4-ДХБ-1 достигается раньше, чем происходит инактивация катализатора.

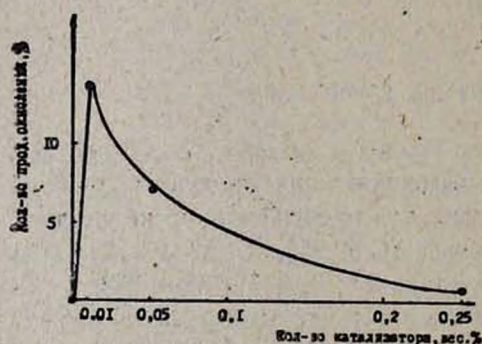


Рис. 2. Зависимость количества продуктов окисления от концентрации нафтената меди. Скорость подачи O_2 1,2 мл/г·мин.

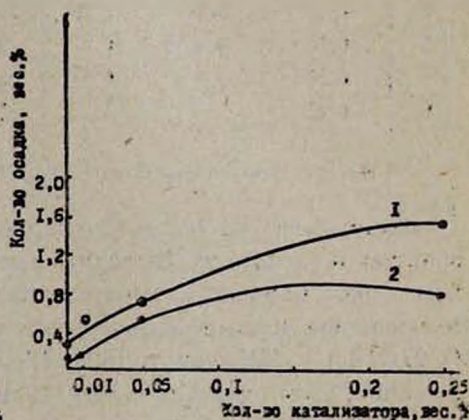


Рис. 3. Зависимость количества осадка от концентрации нафтената меди. Скорость подачи O_2 1,2 мл/г·мин. Продолжительность реакции 1 — 1 ч; 2 — 5 ч.

Неоднозначно влияние количества катализатора и на реакцию окисления. При низкой (0,01%) концентрации ионов меди (опыт 5) выход продуктов окисления вдвое превышает уровень некатализируемой реак-

ции (опыт 3), а увеличение количества катализатора до 0,25%—наоборот, тормозит побочное окисление (опыт 6, рис. 2,3). В литературе также отмечается разнонаправленное влияние солей переходных металлов (в частности Cu) на реакцию окисления—возможны как катализ, так и ингибирование [5].

Предположение об инактивации катализатора кислородом было проверено осуществлением изомеризации нафтената меди, заранее нагревавшимся 5 ч при 120° в токе кислорода (опыт 9). Оказалось, что активность катализатора за 1 ч снижается примерно наполовину, а затем, в условиях изомеризации без доступа кислорода, восстанавливается почти до исходного уровня.

При варьировании скорости барботирования кислорода выходы продуктов изомеризации и окисления изменяются незначительно (опыты 4, 7, 8). Очевидно, скорость окисления дихлорбутенов в этих условиях определяется растворимостью кислорода в жидкой фазе и не зависит от скорости потока газа.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 происходят побочные реакции окисления дихлорбутенов, которые при свободном доступе кислорода становятся доминирующими и тормозят реакцию изомеризации. При этом происходит инактивация катализатора—нафтената меди—непосредственно кислородом или промежуточными продуктами окисления.

Таким образом, для усовершенствования производственного процесса изомеризации необходимо ингибировать побочную окислительную реакцию или защитить катализатор от инактивации его кислородом. Быстрый положительный эффект в производстве может быть получен при уменьшении доступа кислорода в реактор имеющимися техническими средствами.

Экспериментальная часть

В термостатируемую 4-тубусную колбу с рубашкой, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и трубкой для барботирования кислорода, помещали 12,0 г 1,4-ДХБ-2 и 0,01—0,25 вес. % по 1,4-ДХБ-2 нафтената меди (0,024—0,6 г 5% раствора в уайт-спирите). Скорость подачи кислорода регулировали пропусканием через бюретку. Периодически отбирали пробы и определяли состав реакционной смеси по ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, 25 мл/мин, стальные колонки 3000×3 мм, температура 120—220° с программированием 12°/мин, наполнитель колонок—апиезон L 10% на хромосорбе W). После завершения реакции осадок отделяли фильтрованием, высушивали в вакууме при 120°/3 мм рт ст 3 ч и взвешивали.

Данные приведены в таблице. Содержание меди в осадке определяли на атомно-адсорбционном спектрофотометре «Сатурн».

Авторы благодарят проф. Н. А. Бейлеряна за обсуждение полученных результатов.

ԴԻԲԼՈՐԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ 1,4-ԴԻԲԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ԴԵՊԻ
3,4-ԴԻԲԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆ ԻԶՈՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ն. ՍԱԳԱՐՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

1,4-Դիբլոր-2-բուտենի պղնձի իոններով դեպի 3,4-դիբլոր-1-բուտեն կատալիտիկ իզոմերացման պրոցեսում հաստատված է դիբլորբուտենների օքսիդացման կողմնակի ռեակցիայի ընթանալու փաստը:

Օքսիդացումը բերում է կողմնակի արգասիքների ելքերի մեծացմանը և իզոմերացման կատալիզատորի ակտիվազրկմանը:

OXIDATION OF DICHLOROBUTENES DURING THE ISOMERIZATION
OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENES INTO 3,4-DICHLORO-1-BUTENES

G. S. GRIGORIAN, L. N. SAFARIAN, A. Ts. MALKHASIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The fact of a secondary oxidation side-reaction of dichlorobutenes taking place during the isomerization of 1,4-dichloro-2-butenes into 3,4-dichloro-1-butenes catalysed by copper ions has been established. The oxidation leads to an increase in the yield of by-products and to the inactivation of the isomerization catalyst.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чухаджян Г. А., Бабалян Н. Т. — Способ и технология получения хлоропрена из бутадиена. Инструкция НПО «Наирит», Ереван, 1980, с. 51—55.
2. Pat. 1332045 (1962), France/Guilhaumon J. M., Prillieux M., Verrier P. — C. A., 1964, vol. 60, 2752.
3. Pat. 2422252 (1944), USA/Otto J. A. — C. A., 1947, vol. 41, p. 6243.
4. Pat. 1445708 (1966), France/Guilhaumon J. M., Verrier P. — C. A., 1967, vol. 66, p. 55016.
5. Brill W. F. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, № 8, 2969.
6. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 9, с. 595.
7. Патент 8453 (1968), Япония /Китабатаке М., Огава М., Исиока Р., Хасимото И. — РЖХим., 1969, 7Н38П.
8. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с. 204, 218.

Օրգանական բիմիա

Գյուլնագարյան Ա. Խ., Սահակյան Տ. Ա., — Բիս-Ամոնիումային միացությունները ջերմային և հիմնային ճեղքումը	267
Վարդանյան Ս. Վ., Ռազմիս Տ. Լ., Ղուկասյան Մ. Մ., Գոշարյան Ս. Տ., Բաբայան Ա. Թ., — Ոսկու ֆոսֆատներով պարունակող հումքերից սպիտակ հեղուկ (α-գիմեթիլամինացիլ) հիդրոպոլիմերի ստանդարտների կիրառման հնարավորությունը ուսումնասիրումը	284
Խաչատրյան Ն. Ղ., Գյուլնագարյան Ա. Խ., Զուրկինա Ն. Պ., Սահակյան Տ. Ա., Մարտիրոսյան Ն. Ռ., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտություններ մոնիթորինգի և ամոնիումային միացությունների բնագավառում. CXCII. 1,4-Բիս-Տրիմեթիլամինիում-2-բուտենդիկալոգենիդների և բրոմի կոմպլեքսները որպես ազդեցություն բրոմացման աղեղանք	290
Գոշարյան Ս. Տ., Գամբուրյան Լ. Խ., Ռազմիս Տ. Լ., Օհանջանյան Ս. Մ., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտություններ մոնիթորինգի և ամոնիումային միացությունների բնագավառում. CXCIV. 1,1-Դիալիզոբսիկարբոնիլ-2-մեթիլենցիկլոպենտեն-3-ները սինթեզի նոր ուղի	294
Գոշարյան Ս. Տ., Ոսկանյան Ո. Ա., Ռազմիս Տ. Լ., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտություններ մոնիթորինգի և ամոնիումային միացությունների բնագավառում. CXCV. Չինացիացի α-գիմեթիլամինոկարբոնատթվաների մոդիֆիկացիայի սինթեզը սթիվենսոնի վերախմբավորմամբ	300
Գրիգորյան Զ. Վ., Գալոյան Ա. Մ., Գրիգորյան Ֆ. Ս., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտություններ մոնիթորինգի և ամոնիումային միացությունների բնագավառում. CXCVI. Պենտեն-4-ալիերի մոնիթորինգի փոխազդեցությունը մոնոսպիրտների և ալկոհոլների բրոմացման հետ	306
Գրիգորյան Զ. Վ., Գնորգյան Ա. Ժ., Փոշոյան Ա. Ժ., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտություններ մոնիթորինգի և ամոնիումային միացությունների բնագավառում. CXCVII. Մոնոսպիրտների և ալկոհոլների մոնիթորինգի փոխազդեցությունը մեթիլ- և ալիլալոգենիդների հետ	309
Թորոսյան Գ. Հ., Գրիգոր Ս. Հ., Թահմազյան Կ. Մ., Բաբայան Ա. Թ., — Ամոնիումային աղերն ալկիլացման ռեակցիաներում. XXVII. N-(2-օքսիմեթիլային) խմորի մոդիֆիկացիայի սինթեզ	317
Բաղդասարյան Կ. Ս., Բաղդասարյան Հ. Բ., Սարկիսովա Ի. Ա., Իճեհյան Մ. Հ., — Ալիլային ածխի մոնիթորինգի իզոմերացումը տետրա-ն-բուտիլդիբորանի ազդեցությամբ	322
Գրիգորյան Գ. Ս., Սաֆարյան Լ. Ն., Մալխասյան Ա. Ց., Մարտիրոսյան Գ. Թ., — Դիբորբուտենների օքսիդացումը 1,4-դիբոր-2-բուտենի դեպք 3,4-դիբոր-1-բուտենի իզոմերացման ժամանակ	326

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Органическая химия

<i>Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А.</i> — Термическое и щелочное расщепление бис-аммониевых соединений	267
<i>Вартанян С. В., Разина Т. Л., Гукасян М. М., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т.</i> — Исследование возможности применения производных N-(α -диметиламиноацил) гидразонов салицилового альдегида для фотометрического определения золота	284
<i>Хачатрян Н. Г., Гюльназарян А. Х., Чуркина И. П., Саакян Т. А., Мартиросян Н. Р., Бабалян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХСII. Комплексы 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендигалогенидов с бромом — агенты для заместительного бромирования	290
<i>Кочарян С. Т., Гамбурян Л. Х., Разина Т. Л., Оганджанян С. М., Бабалян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХСIV. Новый путь синтеза 1,1-диалкоксикарбонил-2-метилениклопентенов-3	294
<i>Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабалян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХСV. Синтез амидов непредельных α -диметиламинокарбоновых кислот перегруппировкой Стивенса	300
<i>Григорян Дж. В., Галоян А. М., Киоян Ф. С., Бабалян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХСVI. Взаимодействие аминов пентен-4-алей с броммагнисьвыми производными монозамещенных ацетиленов	306
<i>Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Пошотян А. Ж., Бабалян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХСVII. Взаимодействие енаминов монозамещенных ацетальдегидов с метил- и аллилгалогенидами	309
<i>Торосян Г. О., Григор С. А., Тагмазян К. Ц., Бабалян А. Т.</i> — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XXVII. Синтез амидов с N-(2-оксипропильной) группой	317
<i>Бадалян К. С., Багдасарян Г. Б., Саркисова Е. А., Инджикян М. Г.</i> — Изомеризация аминов аллилового типа под влиянием тетра- <i>n</i> -бутидиборана	322
<i>Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Окисление дихлорбутенов при изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен	326

CONTENTS

Organic Chemistry

<i>Gyulnazarian A. Kh., Sahakian T. A.</i> — The Thermic and Basic Cleavage of bis-Ammonium Compounds	267
<i>Varianian S. V., Razina T. L., Ghukassian M. M., Kocharian S. T., Babayan A. T.</i> — Investigation of the Possibility of Using Salicylaldehyde N-(α -Dimethylaminoacyl) Hydrozones in Photometric Determination of Gold	284
<i>Khachatryan N. G., Gyulnazarian A. Kh., Churkina N. P., Sahakian T. A., Martirosian N. R., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXCI. Complexes of 1,4-bis-Trimethylammonium-2-butene Dihalides with Bromine as Bromination Agents in Substituted Reactions	290
<i>Kocharian S. T., Gambourian L. Kh., Razina T. L., Ohanjanian S. M., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXCI. A Novel Route of Synthesis of 1,1-Dialkoxycarbonyl-2-methylenecyclopenten-3-ens	294
<i>Kocharian S. T., Voskanian V. S., Razina T. L., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXCV. Synthesis of Unsaturated α -Dimethylaminocarboxylic Acid Amides by the Stevens Rearrangement	300
<i>Grigorian J. V., Galoyan A. M., Kinoyan F. S., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXCVI. The Interaction of Amines of Penten-4-al with Bromomagnesium Derivatives of Monosubstituted Acetylenes	306
<i>Grigorian J. V., Guevorgian A. Zh., Poshottian A. Zh., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXCVII. The Interaction of Enamines of Monosubstituted Acetaldehydes with Methyl and Ethyl Halides	309
<i>Torossian G. H., Grigor S. H., Tahmazian K. Ts. Babayan A. T.</i> — Ammonium Salts in Alkylation Reactions. XXVII. Synthesis of Amides with N-(2-Oxiethyl) groups	317
<i>Badalian K. S., Baghdassarian H. B., Sarkissova E. A., Injikian M. H.</i> — Isomerization of Allylic Type Amines under the Influence of tetra- <i>n</i> -butyldiborane	322
<i>Grigorian G. S., Safarian L. N., Malkhassian A. T., Martirosian G. T.</i> — Oxidation of Dichlorobutenes During the Isomerization of 1,4-Dichloro-2-butenes into 3,4-Dichloro-1-butenes	326