

Таким образом, образование водородной связи приводит к уменьшению эффективности ингибиторов. Кроме того, в случае многофункциональных ингибиторов водородная связь препятствует упорядочению системы, лишая эфиры холестерина жидкокристаллических свойств. Подобное явление было обнаружено в [4] при стабилизации холестерилпеларгоната стабилизатором АО-40. Эту особенность необходимо учитывать при подборе ингибиторов для стабилизации холестерических жидких кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варданян Р. Л., Айвазян Т. М., Ханукаева Н. С., Тигранян А. В., Ванесян А. Г. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 10, с. 738.
2. Айвазян Т. М., Варданян Р. Л. — Кин. я кат., 1978, т. 19, № 6, с. 1424.
3. Эмануэль В. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. — Роль среды в радикальноцепных реакциях окисления органических соединений. М., Наука, 1973, с. 205.
4. Варданян Р. Л., Ванесян А. Г. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 510.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 649—652 (1986 г.)

УДК 547.743.1+547.281+542.953.4

ПРЕВРАЩЕНИЕ 2,2-ДИМЕТИЛ-3-ФЕНИЛПРОПИЛИДЕН-БЕНЗИЛАМИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТРИЯ

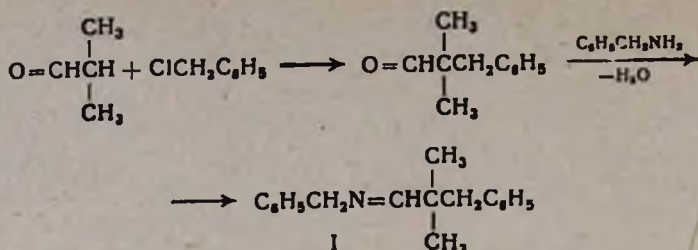
А. Ц. КАЗАРЯН, Э. А. ГРИГОРЯН, С. О. МИСАРЯН, А. Н. ГЕОЛЕЦЯН,
С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Найрит», Ереван

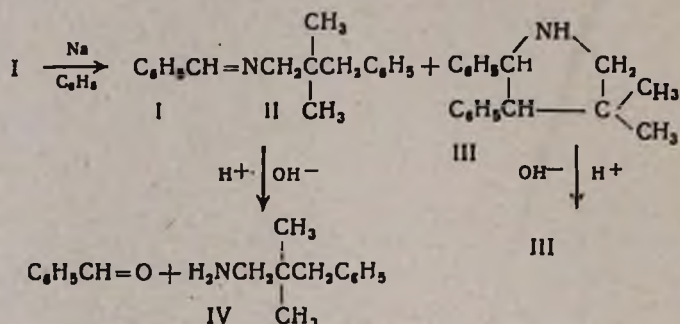
Поступило 23 XII 1985

Ранее нами было показано, что N-бензилальдимины, содержащие в α -положении карбонильной части молекулы β -фенилэтильную группу, под действием каталитического количества натрия подвергаются имин-иминной изомеризации и дальнейшей внутримолекулярной циклизации с образованием производных пиперидина [1, 2].

С целью выяснения возможности получения производных пирролидина из N-бензилальдиминол, содержащих в α -положении карбонильной части молекулы бензильную группу, нами синтезирован 2,2-диметил-3-фенилпропилиденбензиламин (I) и изучено поведение его в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле, диметилсульфоксиде (ДМСО). N-метилпирролидоне, гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) и в суперосновной среде (KOH+ДМСО). Синтез осуществлен по схеме. Данные приведены в таблице.



Показано, что нагревание соединения I в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле при 80° в течение 5 ч приводит к образованию N-бензилиден-2,2-диметил-3-фенилпропиламина (II) и 3,3-диметил-4,5-дифенилпирролидина (III) с выходами 65 и 7%, соответственно.

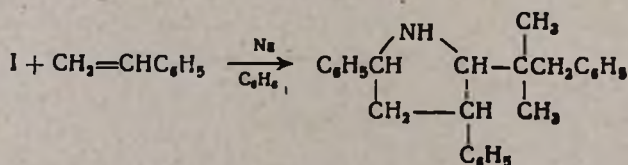


При обработке реакционной смеси кислотой и дальнейшем подщелочении выделяется III, а II подвергается гидролизу в 2,2-диметил-3-фенилпропиламин (IV) с выходом 59%.

Как видно из данных таблицы, во всех случаях при применении полярных растворителей удается повысить выход III до 15%.

Сравнивая результаты данной работы с результатами [1], где было показано, что α-(β-фенилэтил)изобутилиденбензиламин в аналогичных условиях подвергается имин-иминной изомеризации и циклизации с выходами 60—75%, можно заключить, что при замене β-фенилэтильной группы в N-бензилальдимине на бензильную из-за близости двух метильных групп создаются определенные стерические затруднения, которые препятствуют внутримолекулярной циклизации.

Нами осуществлено и взаимодействие I со стиролом в присутствии [3] каталитических количеств натрия в бензоле. Как и следовало ожидать, в результате получается продукт анионной 3+2 циклизации 2-(1,1-диметил-2-фенил)этил-3,5-дифенилпирролидина с выходом 84%.



Экспериментальная часть

Чистота исходных и продуктов реакции определялась при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель—гелий, скорость 30—40 мл/мин, неподвижная фаза—5% силиконовый эластомер S-30 на хромосорбе-W, размеры колонки 200×3 мм, температура 150—300°). ИК спектры сняты на приборах ИКС-14 А и ИР-10.

1. *Взаимодействие 2,2-диметил-3-фенилпропиональдегида [4] с бензиламином.* К 10,7 г (0,1 моля) бензиламина при перемешивании и охлаждении льдом (5—10°) в течение 2,5 ч медленно прикапывали 16,2 г (0,1 моля) 2,2-диметил-3-фенилпропиональдегида, смесь перемешивали еще 30 мин, добавляли твердое едкое кали и оставляли на ночь над мелкоизмельченным едким кали. Получено 21,3 г (85%) I с т. кип. 145—146°/2 мм, n_D^{20} 1,5542. Найдено %: С 86,12; Н 8,37; N 5,43. $C_{18}H_{21}N$. Вычислено %: С 86,06; Н 8,36; N 6,58. ИК спектр: 1680 cm^{-1} (HC=N).

2. *Взаимодействие I с натрием.* Смесь 25,1 г (0,1 моля) I, 40 мл бензола и 0,05 г Na кипятили 5 ч при 80°. Перегонкой получено 1,75 г (7%) III с т. кип. 145—148°/2 мм, n_D^{20} 1,5451. Найдено %: С 86,23; Н 8,23; N 5,65. $C_{18}H_{21}N$. Вычислено %: С 86,06; Н 8,36; N 5,58. ИК спектр: 3300 cm^{-1} (=NH). Получено еще 16,3 г (65%) II с т. кип. 164—165°/3 мм, n_D^{20} 1,5672. Найдено %: С 86,17; Н 8,40; N 5,38. $C_{18}H_{21}N$. Вычислено %: С 86,06; Н 8,36; N 5,58. ИК спектр: 1680 cm^{-1} (C=N).

Остальные опыты проводили в различных растворителях аналогично и после удаления растворителя реакцию смесь подвергали обработке 10% серной кислотой (см. 3). Условия и данные реакции приведены в таблице.

Таблица

Условия превращения I в различных растворителях

Растворители	Т. реакции, °C	Продолжительность реакции, ч	Содержание реакционной смеси, %		Выход IV, %
			II	III	
Бензол	80	5	65	7	59
ДМСО	110—120	4	72	10	62
N-Метилпирролидон	110—120	4	70	9	59
ГМФТА	110—120	4	75	15	65
ДМСО + КОН	110—120	4	60	5	52

3. *Гидролиз II 10% серной кислотой.* Смесь 25,1 г (0,1 моля) II, 150 мл 10% серной кислоты нагревали 5 ч при 80—90°. Оставили на ночь, экстрагировали эфиром, отделили бензальдегид. Кислый слой обработали едким натром, экстрагировали эфиром, сушили над $MgSO_4$ и перегонкой получили 14,7 г (90%) IV с т. кип. 97—99°/10 мм, n_D^{20} 1,5184. Найдено %: С 80,62; Н 10,51; N 8,75. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: С 80,99; Н 10,43; N 8,58.

4. Взаимодействие IV с бензальдегидом проведено аналогично 1. Из 16,3 г (0,1 моля) IV и 10,6 г (0,1 моля) бензальдегида получено 21,3 г (85%) II с т. кип. 164—165°/3 мм, n_D^{20} 1,5672.

5. Взаимодействие I со стиролом. Смесь 12,55 г (0,05 моля) I, 5,2 г (0,05 моля) стирола, 0,05 г Na, 0,05 г неозона «Д» и 30 мл бензола кипятили 3 ч. Получено 14,9 г (84%) 2-(1,1-диметил-2-фенил)этил-3,5-дифенилпирролидина с т. кип. 242—244°/3 мм. Найдено %: С 87,72; Н 8,27; N 3,87. $C_{26}H_{29}N$. Вычислено %: С 87,7; Н 8,17; N 3,94. R_n 0,72 (эфир: бензол—1 : 3, проявитель—йод). ИК спектр: 3300 cm^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартirosян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О. — ДАН АрмССР, 1976, т. 62, № 2, с. 112.
2. Григорян Э. А., Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 793.
3. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Григорян Э. А., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 8, с. 674.
4. Hans K. Dietl, Kent C., Brannok — Tetrah. Lett., 1973, № 15, S. 1273.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 652—654 (1986 г.)

УДК 542.944.5 : 661.723.8

ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 1,1- и 1,2-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕНОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Н. Ц. ТАТЕВОСЯН, Э. Е. КАПЛАНЯН, Г. Г. МКРЯН, Г. М. КАРАПЕТЯН и
Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Найрнт», Ереван

Поступило 22 III 1985

Ранее нами было показано, что при гидрохлорировании 1-хлор-1,3-бутадиена [1] соляной кислотой в присутствии или в отсутствие катализатора—полухлористой меди ($CuCl$)—образуется в основном продукт 4,3-присоединения—1,3-дихлор-1-бутен (73%), а также ~15% продуктов 1,4- и 4,1-присоединения. В отличие от этого 2,3-дихлор-1,3-бутадиен [2] присоединяет хлористый водород только в неполярной среде (CCl_4) в присутствии безводных хлоридов Fe, Al или Zn с образованием продукта 1,4-присоединения—1,2,3-трихлор-2-бутена.

В связи с тем, что о гидрохлорировании 1,1-дихлор(I)- и 1,2-дихлор(II)-1,3-бутадиенов в литературе указаний не имеется, в продолжение проведенных работ нами изучено гидрохлорирование этих соединений.

Реакцию проводили с концентрированной соляной кислотой в присутствии и в отсутствие катализатора—полухлористой меди (25% $CuCl$, 7% NH_4Cl в расчете на взятое количество диена) в температурном интервале 20÷70°, при пропускании в реакционную смесь избытка