

THE INFLUENCE OF ADDITIVES OF MACROCYCLIC POLYETHERS  
AND POLYETHYLENGLYCOL ON THE CATALYTIC  
ISOMERIZATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE  
TO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE

E. M. ASSATRIAN, N. L. SAHAKIAN, E. G. PARONIKIAN,  
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The influence of additives of macrocyclic polyethers and polyethylene glycol-20000 on the isomerization of 1,4-dichloro-2-butene to 3,4-dichloro-1-butene in the presence of copper, iron and zinc salts has been studied. It has been found that the employed additives are the activators for cupric naphthanate, and on the contrary they have the desactivation effect on ferric and zinc chlorides.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева Н. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 584.
2. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева Н. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 616.
3. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 709.
4. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 273.
5. King R. B., Heckley P. R. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3118.
6. De Villardt G. G., Charpin P. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, № 3, p. 90.
7. Гурьянова Е. Н., Ганюшин Л. А., Ромм И. П., Щербачева Э. С., Мязум-заде М. — ЖОХ, 1981, т. 51, с. 437.
8. Бочкин А. М., Помогайло А. Д. — Тез. докл. XIV Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Иваново, 1981, ч. 1, с. 126.
9. Ениколопян Н. С., Бочкин А. М., Помогайло А. К., Кузаев А. Н., Иванченко П. А., Ивлева И. Н., Дьячковский Ф. С. — ДАН СССР, 1982, т. 265, № 1, с. 95.
10. Кузаев А. И., Помогайло А. Д., Мамбетов У. А. — ВМС, 1981, т. 23А, с. 213.

Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 282—288 (1988 г.)

УДК 547.473.2.07.(088.8)

СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ 2-ПРОПИ-  
НИЛОВЫХ И 2-БУТИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ НЕКОТОРЫХ  
2,3-ЗАМЕЩЕННЫХ-4-БУТАНОЛИД-4-  
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

М. Г. ЗАЛИНЯН, Г. Г. ДАНАГУЛЯН, Н. Г. БАЛАСАНЯН,  
Э. Р. КАЛАШЯН и П. Б. ТЕРЕНТЬЕВ

Ереванский институт народного хозяйства  
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 30 V 1986

Взаимодействием 2-алкил-3-метил-4-бутанолид-4-карбонových кислот и хлорангидридов 2-алкил-2-карбоксо-3-метил-4-бутанолид-4-карбонových кислот с пропар-



(VI—X и XV—XIX) отсутствует сигнал ацетиленового протона и имеется триплет метила при тройной связи (1,8 м. д.).

Характерным для спектров ПМР этих соединений является уширенный дублет одного протона (4,2-4,4 м. д.), отнесенный к протону 4-Н, а также дублет метильной группы, находящийся в положении 3 (1,25 м. д.), расщепление которой обусловлено вицинальным взаимодействием с протоном 3-Н ( $J=6$  Гц).

Для соединений XI—XIX, имеющих в положении 2 лактонного цикла протон, в области 2,1—2,3 м. д. наблюдается мультиплет одного протона (2Н). В спектрах всех соединений имеется мультиплет сигналов протонов алкильных групп в области от 0,7 до 1,3 м. д., а в случае карбэтоксильных производных—также квадруплет протонов метиленовой группы при 4,0—4,2 м. д.

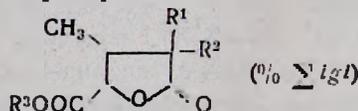
В ИК спектрах ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) имеются полосы поглощения при 1785—1795 (СО лакт.) и 1755 (СО сл. эфира). Кроме того, в спектрах соединений I—X при 1743—1745 отмечена полоса второй сложноэфирной группы, в спектрах 2-пропиниловых эфиров—поглощение при 3300—3005 (СН) и 2142 (С $\equiv$ С), а в спектрах 2-бутиниловых эфиров имеется полоса слабой интенсивности при 2250—2255, характерная для валентных колебаний несимметрично двузамещенной тройной связи.

Распад лактонов под электронным ударом происходит по следующей схеме.

Масс-спектральный распад связан с элиминированием сравнительно малоустойчивыми молекулярными ионами (табл. 1), прежде всего, сложноэфирной группы из положения 5 (ион  $\Phi_3$ ) и в значительной меньшей степени—с потерей  $R^1$  в виде олефина (перегруппировка Мак-Лафферти)—ион  $\Phi_1$ .

Таблица 1

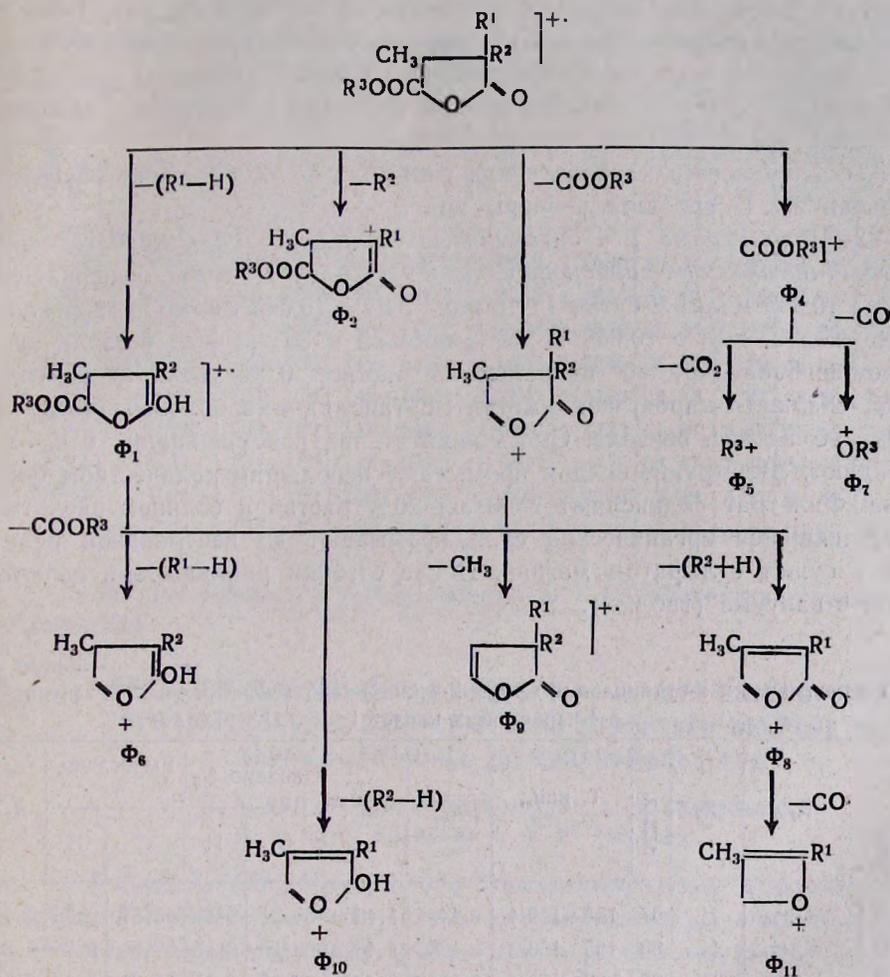
Интенсивности пиков характеристических ионов в масс-спектрах лактонов



$R^1$	$R^2$	$R^3$	$W_m$	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Phi_3$	$\Phi_4$	$\Phi_5$	$\Phi_6$	$\Phi_7$	$\Phi_8$	$\Phi_9$	$\Phi_{10}$	$\Phi_{11}$
$C_3H_7$	H	$CH_2C\equiv CH$	0,7	3,7	—	16,5	0,4	5,6	2,4	10,2	—	3,0	—	—
$C_2H_5$	H	$CH_2C\equiv CCH_3$	3,5	1,0	—	18,9	0,8	5,1	1,7	1,7	—	0,2	—	—
$C_3H_7$	H	$CH_2C\equiv CCH_2$	2,8	3,5	—	18,5	0,3	6,9	1,3	1,3	—	0,9	—	—
$C_2H_5$	$COOC_2H_5$	$CH_2C\equiv CH$	—	1,4	0,9	6,8	—	5,8	1,3	2,0	10,2	—	2,7	5,8
$C_3H_7$	$COOC_2H_5$	$CH_2C\equiv CH$	0,5	2,5	1,2	6,8	1,1	4,0	0,3	4,1	7,2	0,6	2,9	1,2
$C_2H_5$	$COOC_2H_5$	$CH_2C\equiv CCH_2$	2,0	0,6	0,4	8,7	(6,6)	7,4	2,5	3,4	11,4	0,1	2,3	(6,6)
$C_3H_7$	$COOC_2H_5$	$CH_2C\equiv CCH_2$	2,0	1,0	0,5	6,9	0,5	8,9	0,3	1,6	8,3	0,4	2,8	4,2

Выброс молекулярным ионом карбэтоксильной группы имеет малое значение—интенсивность пика иона  $\Phi_2$  не превышает 1,2% от полного ионного тока. При образовании иона  $\Phi_3$  заряд частично остается на уходящей группе, что приводит к появлению всегда заметных пи-

кэв ионов  $\Phi_4$ , а из них-ионов  $\Phi_5$  и  $\Phi_7$ . Основной циклический ион далее распадается или с потерей олефина (ион  $\Phi_6$ ), метильной группы ( $\Phi_9$ ) или с выбросом карбэтоксигруппы с переносом атома водорода за счет перегруппировки на остающийся фрагмент (ион  $\Phi_{10}$ ) или на уходящую группу (ион  $\Phi_8$ ). Последний далее легко теряет молекулу CO (ион  $\Phi_{11}$ ). Важно, что суммарная интенсивность пиков ионов M,  $\Phi_1$ — $\Phi_{11}$  составляет, как правило, более 35—40%, что говорит о достаточной селективности распада.



где  $\text{R}^1$  = алкил;  $\text{R}^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CR}$  ( $\text{R} = \text{H}; \text{CH}_3$ )

Следует отметить, что в процесс всего распада сохраняется гетероциклическая структура тетрагидрофурана и не наблюдаются потери из молекулярного иона молекул CO и CO<sub>2</sub>. Это позволяет утверждать, что в молекулярном ионе положительный заряд локализован преимущественно на сложноэфирном гетероциклическом атоме кислорода, что и приводит к фрагментации, типичной для производных тетрагидрофурана [7—9].

Биологические испытания показали, что соединения III, VII, XII, XIII, XVI, XVIII, XIV проявляют антивирусную активность в отношении вирусов вакцины рабдо и пикорна, а соединение XII обнаружило также слабый противогрибковый эффект.

### Экспериментальная часть

ИК спектры измерены на спектрофотометре UR-20 в  $CCl_4$  или в вазелиновом масле. Спектры ПМР сняты на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц в  $CCl_4$ , внутренний стандарт ТМС. Съемка масс-спектров осуществлена на приборе LKB-2091 (Швеция) при энергии ионизации 70 эВ с прямым вводом вещества в источник, с автоматической обработкой данных на ЭВМ.

ТСХ проводили на пластинках силуфола UV-254, элюент—бензол: диоксан 25 : 1, проявитель—пары йода.

*2-Пропиниловые и 2-бутиниловые эфиры 2-алкил-2-карбэтокси-3-метил-4-бутанолид-4-карбоновых кислот (I—X).* К смеси содержащей 4,55 г (0,065 моля) 2-бутин-1-ола или 3,64 г (0,065 моля) пропаргилового спирта, 5,13 г (0,065 моля) пиридина в 35 мл абс. бензола при перемешивании при 30° прикапывают раствор 0,065 моля хлорангидрида 2-алкил-2-карбэтокси-3-метил-4-бутанолид-4-карбоновой кислоты [5] в 30 мл абс. бензола. Смесь кипятят при перемешивании 6 ч, охлаждают, фильтруют, осадок промывают небольшим количеством бензола. Фильтрат подкисляют 2—3 мл 20% раствора соляной кислоты. Выделившийся органический слой промывают до нейтральной реакции и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 2

2-Пропиниловые и 2-бутиниловые эфиры 2-алкил-2-карбэтокси-3-метил-4-бутанолид-4-карбоновых кислот I—X

Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %		Вычислено, %		R <sub>f</sub>
							С	Н	С	Н	
I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	67	158—160/4	1,1497	1,4650	59,31	6,41	59,57	6,38	0,40
II	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	66	155—156/2	1,1363	1,4690	60,53	6,85	60,81	6,75	0,38
III	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	63	152—153/4	1,1193	1,4680	62,14	7,31	61,93	7,09	0,36
IV	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	72	168—170/4	1,1055	4,4670	62,57	7,62	62,96	7,40	0,37
V	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	70	159—160/2	1,1036	1,4670	62,72	7,55	62,96	7,40	0,41
VI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	56	170—174/3	1,1480	2,4730	60,79	6,64	60,81	6,75	0,40
VII	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	55	162—163/1	1,1300	1,4720	61,47	7,34	61,93	7,09	0,40
VIII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	53	177/3	1,1211	1,4740	62,50	7,67	62,96	7,40	0,38
IX	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	81	189—190/5	1,1014	1,4720	63,87	7,71	63,90	7,69	0,37
X	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	73	170—171/1	1,0942	1,4700	63,67	7,79	63,90	7,69	0,42

*2-Пропиниловые и 2-бутиниловые эфиры 2-алкил-3-метил-4-бутанолид-4-карбоновых кислот XI—XIX.* Смесь 0,065 моля 2-алкил-3-метил-

-4-бутанолид-4-карбоновой кислоты [5], 0,065 моля пропаргилового спирта или 2-бутин-1-ола, 1 г *n*-толуолсульфокислоты и 150 мл абс. бензола кипятят в аппарате Дина-Старка до полного прекращения выделения воды (10—12 ч). По окончании охлаждают, обрабатывают раствором карбоната натрия до pH 8, бензольный слой промывают 10—15 мл воды и сушат безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Таблица 3

Пропиновые и 2-бутиновые эфиры 2-алкил-3-метил-4-бутанолид-4-карбоновых кислот (XI—XIX)

Соедине- ние	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %		Вычислено, %		R <sub>∞</sub>
							C	H	C	H	
XI	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	79	149—159/1	1,0955	1,4680	64,53	7,02	64,28	7,14	0,36
XII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	68	145—146/2	1,0733	1,4670	65,49	7,55	65,65	7,56	0,34
XIII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	80	148—149/2	1,0594	1,4670	66,38	7,87	66,66	7,93	0,38
XIV	<i>нзо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	86	141—142/1	1,0552	1,4645	66,44	7,79	66,66	7,93	0,35
XV	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	74	145—146/1	1,1045	1,4760	64,73	7,22	64,28	7,14	0,38
XVI	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	62	147—148/1	1,0819	1,4735	65,37	7,48	65,64	7,56	0,37
XVII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	60	148—150/1	1,0620	1,4715	66,47	7,80	66,66	7,93	0,36
XVIII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	69	162—163/3	1,0548	1,4720	67,48	8,47	67,66	8,27	0,35
XIX	<i>нзо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	71	152—153/1	1,0520	1,4710	67,50	8,40	67,66	8,27	0,37

Авторы выражают благодарность Б. С. Субботину за съемку масс-спектров.

**ՈՐՈՇ 2,3-ՏԵՂԱԿԱՎԱՍ 4-ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴ-4-ԿԱՐԲՈՆԱՔՐՈՒՆԵՆԻ ՊՐՈՊԻՆԻԼԱՅԻՆ ԵՎ 2-ԲՈՒՏԻՆԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՖԻԶԻԿՈ-ԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆԻԱՆ, Գ. Հ. ԴԱՆԱԳՈՒԼԻԱՆ, Ն. Գ. ԲԱԼԱՍՏԱՆԻԱՆ,  
Է. Ռ. ԲԱԼԱՇԻԱՆ և Պ. Բ. ՏԵՐԵՆՏԵՎ

2-Ալկիլ-3-մեթիլ-4-բուտանոլիդ-4-կարբոնաթթուները և 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-3-մեթիլ-4-բուտանոլիդ-4-կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդները փոխազդելով պրոպարգիլ ալիրտի 2-բուտին-1-օլի հետ առաջացնում են համապատասխան պրոպինիլային և 2-բուտինիլային էսթերները:

Հետազոտված են սինթեզված շարքերի միացութունների ՊՄՌ, ԻԿ և մասս-սպեկտրները:

**SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF PROPYNILIC AND 2-BUTYNILIC ESTERS OF SOME 2,3-SUBSTITUTED-4-BUTANOLID-4-CARBOXYLIC ACIDS**

M. G. ZALINIAN, G. H. DANAGULIAN, N. G. BALASSANIAN,  
E. R. KALASHIAN and P. B. TERENTJEV

By interaction of 2-alkyl-3-methyl-4-butanolid-4-carboxylic acids and acid chloroanhydrides of 2-alkyl-2-carbethoxy-3-methyl-4-butanolid-

4-carboxylic acids with propargyl alcohol and 2-butyne-1-ol the corresponding propynilic and 2-butylnilic esters have been obtained. H-NMR, IR and mass-spectra of the synthesized compounds have been studied.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Oettingen W. F., Garcia F. — J. Pharmacol., 1929, v. 36, p. 355.
2. Пат. 2. 993. 891 (1961), США—РЖХ, 1962, 19Л 137.
3. Genge D. E., Trivedi J. J. — J. Indian Chem. Soc., 1960, v, 37, № 8, p. 428.
4. Дайсон Г., Мей П. — Химия синтетических лекарственных веществ. М., «Мир», 1964, с. 257.
5. Арутюнян В. С., Ростомян Л. О., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 11, с. 958.
6. Габриелян С. М., Ростомян Л. О., Хачикян А. Г., Залинян М. Г., Мардоян М. К. — Сб. «Химия и химическая технология», вып. 2. Ереван, ЕГУ, 1983, с. 112.
7. Millard B. J. — OMS, 1968, v, 1, p. 279.
8. Honkanen E., Moisio T., Kurvonen P. — Acta chem. Scand., 1965, v. 19, p. 370.
9. Mc. Fadden W. H., Day E. A., Diamond M. J. — Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 89.

Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 288—292 (1988 г.)

УДК 547.491+781.3.07+541.111

### НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N-симм-ТРИАЗИНИЛАРИЛСУЛЬФАМИДОВ

В. В. ДОВЛЯТЯН, В. А. ПИВАЗЯН, А. Г. АКОПЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 15 I 1986

Синтезированы N-симм-триазиниларилсульфамиды и изучено их взаимодействие с дихлорэтаном.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

N-симм-Триазиниларилсульфамиды, будучи NH-кислотами, явились бы удобными объектами для введения в их состав 2-хлорэтильной группы, что дало бы возможность изучения на примере полученных при этом N-2-хлорэтил-N-симм-триазиниларилсульфамидов реакции перегруппировки-циклизации [1, 2].

Некоторые N-симм-триазиниларилсульфамиды описаны в литературе [3]. Синтез таких сульфамидов основан на взаимодействии хлористого цианура с N-натрийарилсульфамидом. Располагая этими данными, мы все же сочли более целесообразным синтезировать указанные соединения из легко получающихся монохлор-симм-триазинов, содержащих различные заместители, предварительно превращая их в четвертичные триметиламмониевые соли. Последние применялись нами ранее для получения новых производных симм-триазина реакцией с различными нуклеофилами [4—6].

В настоящей работе изучено взаимодействие указанных солей с арилсульфамидами в присутствии щелочи.