

2. Машковский М. Д. — Лекарственные средства. М., Медицина, 1988, т. 1, с. 119.
3. Швачкин Ю. П., Шпрунка И. К., Бабенко Л. Н. — Вест. МГУ, сер. хим., 1968, № 5, с. 111.
4. Швачкин Ю. П., Коршунова Г. А. — Вест. МГУ, сер. хим., 1968, № 3, с. 105.
5. Черкасов В. М., Капран Н. А., Третьякова Г. С., Латенко В. А. — ХГС, 1969, № 1, с. 124.
6. Giesco C. V., Weszhol K. N. — J. Org. Chem., 1971, v. 36, № 3, p. 604.
7. Thomlin C. J., Tison J. M., Anselme J. P., Hunsberger I. M. — Org. Prep. Proced., 1969, № 1, p. 137.

Армянский химический журнал, т. 44, № 5, стр. 305—310 (1991 г.)

УДК 547.423+547.412+547.312

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТЕРМИНАЛЬНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВ ИЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ 1,4-ГЛИКОЛЕЙ

С. Г. КОНЬКОВА, А. Х. ХАЧАТРЯН, А. А. САФАРЯН,
М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 XII 1990

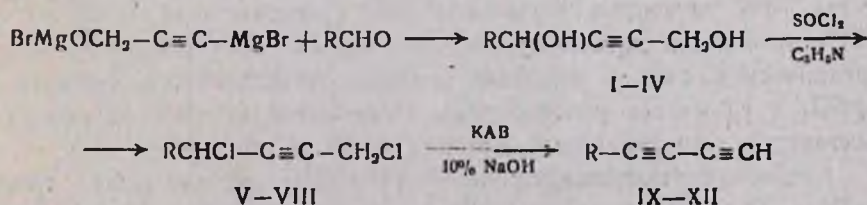
Предложен препаративный метод трехстадийного синтеза терминальных алкил-диацетиленов на базе пропаргилового спирта с использованием межфазного катализа на стадии элиминирования.

Табл. 3, библиограф. ссылок 8.

Известно, что одним из способов получения моноалкилдиацетиленов является метод разработанный Джонсом с сотр., из 1,4-дихлорбутина дегидрохлорированием амидом натрия и дальнейшего алкилирования галоидалкилом или алкилсульфатом получающегося диацетилена [1].

Сообщается, что монозамещенные диацетилены могут быть синтезированы исходя из первично-вторичных гликолей [2].

Используя успехи, достигнутые в области межфазного катализа в реакциях элиминирования [3, 4], нами предпринята попытка разработать методы получения терминальных диацетиленов на основе пропаргилового спирта. Реагент Гриньяра, полученный из пропаргилового спирта с различными альдегидами, образует замещенные 1,4-ацетиленовые гликоли I—IV, которые посредством превращений в соответствующие непредельные хлориды V—VIII были вовлечены в реакцию дегидрохлорирования 10% водным раствором гидроксида натрия в присутствии катамина АВ (диметилалкилбензиламмоний хлорида) с образованием алкилдиацетиленов IX—XII:



где R = CH₃-, C₂H₅-, n-C₃H₇-, изо-C₃H₇-.

Дихлориды V—VIII, полученные из 1,4-гликолей I—IV (табл. 1) действием тионилхлорида в пиридине, представляют собой в основном ацетиленовые дихлориды, имеющие в своем составе и алленовые хлориды, на что указывает наличие в ИК спектрах поглощений для алленовой ($1960, 1970 \text{ см}^{-1}$) и $\equiv\text{CH}$ (3040 см^{-1}) группировок, а также наличие сигналов в области винильных протонов в ПМР спектрах и данные газожидкостной хроматографии. Это согласуется с литературными данными—при реакции ацетиленовых карбинолов с SOCl_2 в пиридине имеет место и 1,3-аномальное замещение [5].

Чистота полученных дихлоридов, по данным ГЖХ (табл. 2), ниже у хлоридов V и VIII, где $\text{R} = \text{CH}_3$ и $\text{изо-C}_3\text{H}_7$. По всей вероятности, не исключено, что замещение вторичной гидроксильной группы идет с образованием алленового хлорида по механизму S_{Ni} через циклическое переходное состояние, которое является более устойчивым для этих радикалов.

Строение терминальных диацетиленов IX—XII подтверждено данными ПМР спектров, а чистота оценочно определена газожидкостной хроматографией, их выходы и физико-химические константы даны в табл. 3.

Следует отметить, что удалению алкилдиацетиленов из реакционной зоны по мере образования их препятствует изомеризация в соответствующие диалкилдиацетилены, что исключает их дальнейшую очистку.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре „UR-20“, ПМР спектры — на приборах „Tesla—BS-457“ и „Perkin-Elmer R12B“ (60 МГц). В качестве внутреннего стандарта использован ТМС. ГЖХ проводилась на приборе „ЛХМ-8“ с пламенно-ионизационным детектором, на стальной колонке ($l = 2,5 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$) с 5% „Reoplex 40“ на хроматоне „N super“ ($0,16\text{—}0,2 \text{ мм}$).

1,4-Ацетиленовые гликоли (I—IV). К реактиву Гриньяра, полученному из 24 г Mg и 115 г этилбромиды в 450 мл абс. эфира, после частичной отгонки (200 мл) эфира, добавляют 600 мл абс. бензола и при $0\text{—}5^\circ$ прибавляется по каплям раствор 28 г (0,5 моля) пропаркилового спирта в 35 мл бензола. После полного добавления раствора охлаждение снимается и смесь выдерживается 1 ч при 20° , после чего снова охлаждается и прибавляется раствор 0,5 моля альдегида в 30 мл бензола в течение 1,5 ч. Смесь оставляется при комнатной температуре на ночь. На следующий день перемешивание ведется 1—2 ч при 30° , затем смесь охлаждается до 0° и нейтрализуется 10% раствором кислоты (250 г колотого льда + 125 мл 36% HCl), отделяется органический слой, водный экстрагируется эфиром. Органический слой и эфирные вытяжки объединяются, сушатся над MgSO_4 и удаляется растворитель. Перегонкой остатка под вакуумом выделяется γ -ацетиленовый гликоль I—IV (табл. 1).

1,4-Дихлор-4-алкилацетилены-2 (V—VIII). К 0,2 моля гликоля I—IV в 32 г (0,4 моля) пиридина добавляется при перемешивании

Таблица 1

Выходы и физико-химические константы γ -ацетиленовых гликолей

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		ПМР спектры $[(CD_3)_2CO]$, д. м. д.	ИК спектры см ⁻¹	$\tau_{\text{уд.}}$ в мин Т. код. 180° Т. исп. 220° ν_{N_2} — 24 м.л./мин	Лит. дан- ные
					С	Н	С	Н				
I	CH ₃	40,6	105/5	1,4772	—	—	—	—	1,45 д (CH ₃ , $J=6$ Гц); 4,32 с (CH ₂); 4,64 кв (CHON, $J=6$ Гц); 5,38 с (ОН)	2260 (C $\equiv$ C) 3200—3540 (ОН)	16,7	[6, 7]
II	C ₂ H ₅	51	110—112/5	1,4764	62,38	8,99	63,15	8,77	0,92 м (CH ₃); 1,37—1,85 м (CH ₂); 4,17 т (CH ₂ ОН, $J=1$ Гц)	2260 (C $\equiv$ C) 3200—3500 (ОН)	23,5	
III	<i>n</i> -C ₃ H ₇	54,2	116—120/ 4—5	1,4710	—	—	—	—	0,87 м (CH ₃); 1,5 м (—CH ₂ —CH ₂ —); 4,18 уш. (CH ₂ ОН); 4,30 м (2Н, 2-ОН); 4,55 т (CH—ОН, $J=7$ Гц)	2230 (C $\equiv$ C) 3200—3500 (ОН)	33,5	[7]
IV	<i>изос</i> -C ₃ H ₇	52,3	113—114/5	1,4742	65,12	8,91	65,62	9,37	0,93 д (6Н, —CH ₃ , $J=6,8$ Гц); 1,77 м (—C—H); 3,05 ш (ОН); 4,18 уш (—CH ₂ и одна из ОН); 4,42 м (—CH—ОН)	2240 (C $\equiv$ C) 3200—3500 (ОН)	25,9	

Таблица 2

Выходы и физико-химические константы 1,4-дихлор-4-алкилацетиленов (V—VIII)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип. °C/мм.ст.	n_D^{20}	Данные ПМР спектров (CCl ₄), δ, м. δ.	ИК спектры, ν, см ⁻¹	τ _{у.в. мин.} , Т. кол. 180°, Г. исп. 220°, ν _{N₂} — 24 мл/мин	ГЖХ, чистота, %	Лит. дан- ные
V	CH ₃	61,3	60—62/12	1,4874	1,82 д (3H, CH ₃ , J=7 Гц); 4,31 д (CH ₂ , J=1 Гц); 4,82 к. т (CH, J=7 Гц (квартет) и J=1 Гц (триплет)	2260 (C≡C); 1960 (C=C=C)	2,6	76,8	[6]
VI	C ₂ H ₅	64,3	63—65/10	1,4870	1,25 т (3H, CH ₃ , J=8,4 Гц); 2,24 квинтет (2H, CH ₂ , J=7,2 Гц); 4,89 д (CH ₂ Cl, J=2,4 Гц); 5,25 т. т. (1H, CHCl, J=3 Гц)	2200 (C≡C), 1960 (C=C=C), 3040 (=CH)	3,3	80	
VII	n-C ₃ H ₇	60,1	85—90/12— 13	1,4837	0,87 м (3H, CH ₃); 1,15—2 м (CH ₂ —CH ₂); 4,14 д (CH ₂ Cl, J=7,5—2 Гц); 4,53 т. тр. (CHCl, J=7,5—2 Гц)	2240 (C≡C), 1970 (C=C=C)	4,2	90,5	
VIII	изо-C ₃ H ₇	75	81—82/12	1,4828	1,11 д (6H, CH ₃ (i-Pr), J=6,7 Гц); 2,6 м (1H, CH (i-Pr)); 4,20 д (2H, CH ₂ Cl, J=2,2 Гц); 4,48 д. т. (1H, CHCl, J=4,7 и 2,2 Гц)	2240 (C≡C), 1960 (C=C=C); 1620 (C=C)	3,6	74	

по каплям 0,42 моля SOCl_2 , поддерживая температуру 30° с помощью внешнего охлаждения, затем после полного добавления тионилхлорида смесь перемешивается еще 1—2 ч при 40° , после чего выливается на колотый лед, отделяется органический слой, промывается водой, сушится над MgSO_4 и перегонкой выделяются дихлориды V—VIII (табл. 2).

Алкилдиацетилены IX—XII. В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, насадкой с нисходящим холодильником и газовой трубкой для ввода инертного газа, добавляется 35 мл 10% раствора NaOH и 0,2 г 53% катамина АВ и при $75\text{--}80^\circ$ выдерживается 30 мин, после чего температура в бане поднимается до $90\text{--}100^\circ$ и постепенно добавляется по каплям 0,04 моля 1,4-дихлор-4-алкилацетилена V—VIII, стабилизированного неозоном-Д. Медленно пропускается ток инертного газа. Получающийся алкилдиацетилен собирается в приемнике, погруженном в охлаждающую смесь. Выходы и константы алкилдиацетиленов IX—XII даны в табл. 3.

Таблица 3

Выходы и физико-химические константы алкилдиацетиленов, полученных в условиях МФК

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., $^\circ\text{C}$	n_D^{20}	ПМР спектры (CCl_4), δ , м. д.	$\tau_{\text{уд.}}$ в мин. Т. кол. 100° Т. исп. 150° ν_{N_2} — 24 мл/мин	Лит. данные
IX	CH_3	64,2	76	1,4780	1,75 к ($1\text{H} \equiv \text{CH}$, $J=1,3$ Гц); 1,86 д (3H , CH_3 , $J=1,3$ Гц)	2,3	[8]
X	C_2H_5	80,9	80—81	1,4782	1,2 т (3H , CH_3 , $J=6,2$ Гц); 2,04 д. д (1H , $\text{CH} \equiv$, $J=1,2$ Гц), 2,2—2,95 к (2H , CH_2 , $J=6,7$ Гц)	3,3	[8]
XI	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	62,6	100—105	1,4756	1,05 т (3H , CH_3 , $J=6,2$ Гц); 1,55 м (2H , $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ —CH_2); 1,83 т (1H , $\equiv \text{CH}$, $J=1,0$ Гц); 2,28 т (2H , $\text{CH}_2\text{—C} \equiv$, $J=6,7$ Гц)	5,1	[8]
XII	$\text{изоб-C}_3\text{H}_7$	72	80—83	1,4640	1,26 д (6H , CH_3 , $J=6,67$ Гц); 1,88 с (1H , $\equiv \text{CH}$); 2,62 м (1H , $\geq \text{C—H}$)	3,3	

1,4-ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԳԼԻԿՈԼԵՆՐԻՑ ԾԱՅՐԱՅԻՆ ԴԻԱՅԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՁԵՎԱՓՈԽՎԱԾ ԵՂԱՆԱԿ

Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱԾ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ԶՐԱՂԱՑՊԱՆՅԱՆ Է
Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Առաջարկված է ծալրային ալկիլդիացետիլենների ($\text{R—C} \equiv \text{C—C} \equiv \text{CH}$,
 $\text{R} = \text{H—}, \text{C}_2\text{H}_5\text{—}, n\text{-C}_3\text{H}_7\text{—}, \text{իսո-C}_3\text{H}_7\text{—}$ ստացման պատրաստականային եռափուլ
եղանակ պրոպարգիլային սպիրտից էլիմինացման փուլում միջֆազային
կատալիզի օգտագործմամբ:

THE MODIFIED METHOD OF SYNTHESIS OF TERMINAL DIACETYLENES FROM 1,4-ACETYLENIC GLYCOLS

S. G. KONKOVA, A. Kh. KHACHATRIAN, A. A. SAFARIAN,
M. A. JRAGHIATSPANIAN and Sh. H. BADANIAN

The three-stage method of preparation of terminal alkylidene ethylenes (alkylmethyl, ethyl-, *n*-propyl-, iso-propyl-) on the basis of propargyl alcohol under the conditions of interface catalysis (being used on the stage of elimination) is offered.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Armitage J. B., Jones E. R. H., Whitting M. C. — J. Chem. Soc., 1951, p. 44.
2. Jones E. R. H., Whitting M. C., Armitage J. B., Cook C. L., Entwistle N. — Nature, 1951, v, 168, p. 900.
3. И. М. Ростомян, А. Г. Израелян, Э. Л. Саркисян, Г. А. Чухаджян — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 408.
4. К. А. Кургиян, Арм. хим. ж., 1985, № 4, с. 228.
5. Ш. О. Баданян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, С. К. Вардапетян — Арм. хим. ж., 1980, № 6, 33, с. 478.
6. Cook C. L., Jones E. R. H., Whitting M. C. — J. Chem. Soc., 1952, p. 2883.
7. Gouge M. — Ann. Chim., 1951, № 6, p. 648.
8. Шостаковский М. Ф., Богданова А. В. — Химия диациллена. М., Наука, 1971, с. 353.

Армянский химический журнал, т. 44, № 5, стр. 310—316 (1991 г.)

УДК 547.898+547.31

СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ АЗОТА

М. Г. АРЗУМАНЯН, Э. А. АКОПЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 XI 1990

Взаимодействием дихлорангидридов 2,7-диалкил-4,5-дизам. (или незам.)-4-октен-1,8-диовых кислот и диэтилентриамина получены макроциклические диамиды—9,14-диалкил-1,4,7-триаза-11,12-дизам.(или незам.)-11-циклопентадецен-8,15-дионы. Изучены их комплексообразующие свойства с KCl, Mg(NO₃)₂, KJ, LiCl, CdJ₂, CuCl₂, Cu₂Cl₂, Cu(NO₃)₂, CoCl₂, FeCl₃, Cd(NO₃)₂, а также нитратами галлия, самария, неодима и празеодима.

Табл. 2, библи. ссылок 8.

В продолжение исследований в области синтеза макроциклических систем, содержащих гетероатомы и неопредельную связь [1—3], нами получены новые циклические системы, содержащие атомы азота амидного и аминного строения, и изучена их способность к комплексообразованию. В литературе имеются данные, согласно которым, амидные атомы азота также принимают участие в комплексообразовании при взаимодействии с ионами металлов [4, 5].