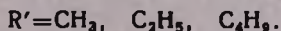
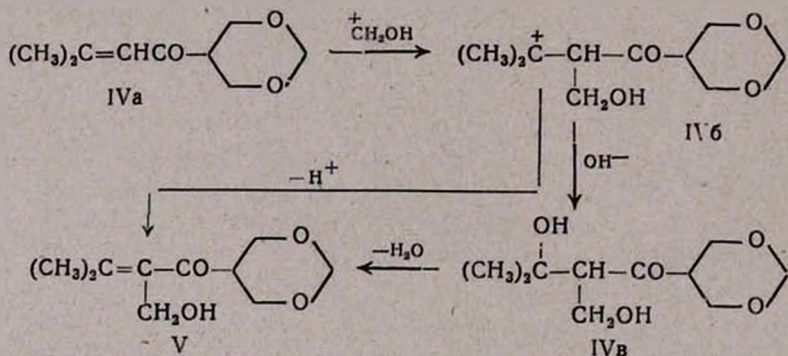


С. А. ВАРТАНЯН, С. К. ПИРЕНЯН и Р. В. ТОКМАДЖЯН



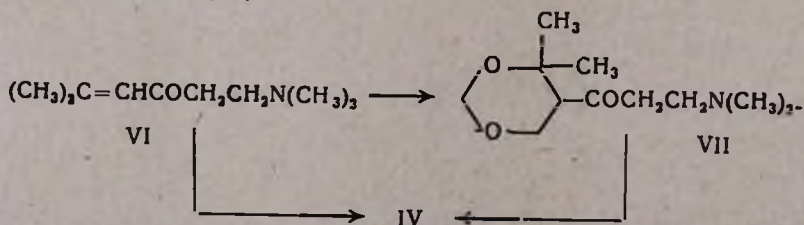
По-видимому, первоначальным актом этой реакции является отщепление спирта от β -алкоксикетонов (II) и (III) с образованием дивинилкетона (I). Последний вступает в реакцию с формальдегидом образуя бис-*м*-диоксановый кетон (IV). При проведении этой реакции в формалине нам удалось выделить дивинилкетон (I) и тетрагидропиранон (IX). В случае бутоксикетона наряду с дивинилкетон (I) выделен также бутиловый спирт. Эти факты свидетельствуют о том, что конденсация действительно идет как изложено выше.

При проведении конденсации в течение 12 часов в реакционной смеси образуется также *м*-диоксановый кетол (V). Образование последнего, по-видимому, происходит следующим образом: сначала формальдегид присоединяется к винильной группе дивинилкетона (I), давая промежуточный *м*-диоксановый кетон (IVa). Затем, присоединением одной молекулы формальдегида к последнему образуется *м*-диоксановый карбкатион (IVб), который, присоединяя гидроксильный ион, образует *м*-диоксановый кетол (IVв). Последний в условиях реакции подвергается дегидратации с образованием *м*-диоксанового винилкетона (V) по схеме:



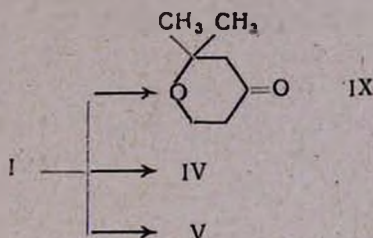
В соединении (V) обнаружена одна гидроксильная группа (по Церевитину).

В ИК спектре соединения (V), найдены поглощения при частотах сопряженной двойной связи (1650 см^{-1}), карбонильной группы (1700 см^{-1}), гидроксильной группы (в пределах $3350\text{--}3550\text{ см}^{-1}$) и *м*-диоксанового кольца (1070 см^{-1} , 1090 см^{-1} и 1170 см^{-1}). β -Диметиламиноэтилвинилкетон (VI) вступает в реакцию конденсации с формальдегидом в аналогичных условиях. При этом в основном образуется *м*-диоксановый аминокетон (VII) и в небольшом количестве бис-*м*-диоксановый кетон (IV):

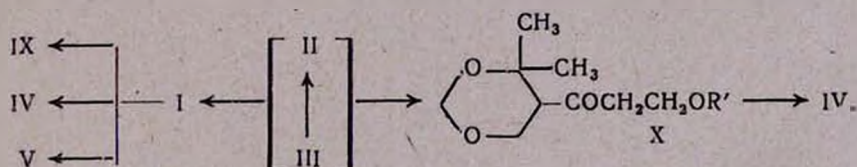


То обстоятельство, что β -диметиламиноэтилвинилкетон (VI) образует в основном *м*-диоксанный аминокетон (VII) свидетельствует о том, что в сильно кислой среде диметиламин от аминокетона (VI) отщепляется труднее, чем метанол от метоксикетона (II).

Картина несколько меняется, когда реакция конденсации проводится в формалине. При взаимодействии дивинилкетона (I) с формалином в течение 6 часов при 60° наряду с основным продуктом реакции (IV) образуется также 2,2-диметилтетрагидропиранон (IX) и в небольшом количестве ненасыщенный *м*-диоксанный кетол (V):



В случае β -алкоксикетона (II, $R' = CH_3, C_2H_5$) и (III) в основном получают *м*-диоксанные алкоксикетоны (X, $R' = CH_3, C_2H_5$). Однако при этом в небольшом количестве образуются также дивинилкетон (I), *бис-м*-диоксанный кетон (IV), тетрагидропиранон (IX) и кетол (V).



Отдельными опытами показано, что алкоксидиоксанные кетоны (X, $R' = CH_3, C_2H_5$) и диметилтетрагидропиранон (IX) вступают в реакцию конденсации с формальдегидом, образуя в основном *бис-м*-диоксанный кетон (IV).

При более длительном нагревании реакционной смеси (12—16 ч.) выходы алкоксикетонов (X) и *бис-м*-диоксанового кетона (IV) уменьшаются, а выход кетола (V) увеличивается. По-видимому, образование последнего происходит через карбкатион (IV6), так как отдельными опытами показано, что как в параформальдегиде, так и в формалине *бис-м*-диоксанный кетон (IV) не дает кетола (V).

Образование диметилтетрагидропиранона (IX) в формалине объясняется отщеплением спирта от β -алкоксикетонов и последующей циклизацией в слабокислой среде полученного дивинилкетона. При проведении реакции с параформальдегидом, из-за сильно кислого характера реакционной среды, не образуется 2,2-диметилтетрагидропиранон (IX). Тот факт, что в этих условиях образуются в основном алкокси-*м*-диоксанные кетоны (X) свидетельствует о том, что в слабокислых растворах спирт от алкоксикетонов (II) и алкокси-*м*-диоксанных кетонов (X) отщепляется труднее, чем присоединяется формальдегид к

замещенной винильной группе. И, наконец, тот факт, что при проведении реакции алкоксикетонов (II) с формальдегидом в водном формалине более длительное время (12—16 ч.) не образуются ни дивинилкетон, ни пиранон, а выход алкокси-*м*-диоксановых кетонов (X) уменьшается, свидетельствует о том, что все эти продукты в дальнейшем реагируют с формальдегидом, образуя *бис-м*-диоксанный дивинилкетон (II), кетон (IV).

Надо отметить, что при проведении этой реакции в тех же условиях с β -аминокетоном (VI) в течение 6 часов не образуются ни дивинилкетон (I), ни тетрагидропиранон (IX).

Это свидетельствует о том, что в основном диметиламин отщепляется от *м*-диоксанового аминокетона (VII), давая *бис-м*-диоксанный кетон (IV). Отдельным опытом показано, что *м*-диоксанный аминокетон (VII) в тех же условиях образует только продукт (IV).

Таблица 1
Результаты, полученные при проведении реакции конденсации с параформальдегидом

Исходное вещество в г	Кол-во параформа в г	Кол-во 40%-ной H_2SO_4 в г	Т-ра реакции в °C	Продолжит. реакции в часах	Кол-во полученного вещества в г	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n_D^{20}
10 (I)	10	10	60	6	7,5 (IV)	35,9	117/2*	—
10 (I)	10	10	60	12	4,2 (IV)	20,0	—	—
					3,1 (V)**	17,0	136/2	1,4885
10 (II, R'=CH ₃)	10	10	60	6	8,3 (IV)	51,2	—	—
10 (II, R'=CH ₃)	10	10	60	12	4,9 (IV)	30,2	—	—
					2,8 (V)	20,0	—	—
10 (II, R'=C ₂ H ₅)	10	10	60	6	4,4 (IV)	50,0	—	—
10 (II, R'=C ₂ H ₅)	10	10	60	6	6,7 (IV)	48,8	—	—
8 (III)	8	10	60	6	4,2 (IV)	40,0	—	—
20 (VI)	20	20	60	4	9,7 (VII)***	35,0	92/2	1,4785
		+13 г 98%-ной H_2SO_4			2,7 (IV)	9,1	—	—
5 (VII)	2	5	60	4	2,1 (IV)	39,2	—	—
10 (IX)	10	10	75—80	8	10 (IV)	55,5	—	—
4 (X)	2	5	60	6	3,1 (IV)	68,1	—	—
4 (X, R'=CH ₃)	10 мл 30%-ный водный диметиламин	—	60	1	2,7 (VII)	63,5	—	—

* Т. пл. 93° (из этанола). Найдено %: С 57,62; Н 8,07. $C_{11}H_{18}O_5$. Вычислено %: С 57,39; Н 7,82. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 197° (из этанола). Найдено %: С 50,00; Н 5,43; Н 13,83. $C_{17}H_{22}N_4O_8$. Вычислено %: С 49,75; Н 5,36; Н 13,66.

** Найдено %: С 60,10; Н 7,95. $C_{10}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 60,00; Н 8,00. Одна гидроксильная группа. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 156° (из этанола). Найдено %: С 50,25; Н 5,20; Н 14,70. $C_{18}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: С 50,52; Н 5,26; Н 14,73.

*** Найдено %: С 61,64; Н 9,90; Н 6,28. $C_{11}H_{21}NO_3$. Вычислено %: С 61,39; Н 9,76; Н 6,51. Йодметилат, т. пл. 281° (из этанола). Найдено %: С 40,18; Н 6,80; Н 3,85. $C_{12}H_{24}JNO_3$. Вычислено %: С 40,33; Н 6,72; Н 3,92.

Таблица 2

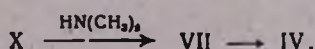
Результаты, полученные при проведении реакции конденсации в формалине

Исходное вещество в г	Кол-во 24%-ного формалина в мл	Кол-во H_2SO_4 н ?	Т-ра реакции в °C	Продолжит. реакции в часах	Кол-во получен. вещества в г	Выход в %
28 (I)	150	12	60	6	6,7 (IX) 15,6 (IV) 3,7 (V)	20,5 [4] 26,66 7,2
20 (II, $R' = CH_3$)	100	8	60	4	2,6 (I) 2,6 (IX) 10,4 (X)* 1,8 (IV) 1,2 (V)	16,8 [5] 15,0 36,6 5,5 4,2
20 (II, $R' = CH_3$)	100	8	60	12	4,3 (X) 10,0 (IV) 5,4 (V)	15,1 30,5 19,0
20 (II, $R' = CH_3$)	100	8	60	16	2,3 (X) 7,0 (IV) 9,8 (V)	8,0 21,5 34,7
20 (II, $R' = C_2H_5$)	100	8	60	4	1,7 (I) 2,4 (IX) 11,2 (X)** 2,7 (IV)	12,0 14,6 40,4 9,2
10	70	5	60	6	1,7 (I) 0,8 (IX) 3,6 (X) 1,1 (IV) 0,6 (V)	26,9 10,9 31,0 8,3 5,2
10	70	5	60	12	2,2 (X) 5,1 (IV) 2,6 (V)	19,0 38,5 22,5
13 (VI)	75	14	60	6	5,5 (VII) 4,7 (IV)	30,55 24,3
5 (VII)	20	4,5	60	6	2,8 (IV)	51,4

* Т. кип. 91° при 2 мм; n_D^{20} 1,4685. Найдено %: С 59,42; Н 9,07. $C_{10}H_{18}O_4$.
Вычислено %: С 59,40; Н 8,91.

** Т. кип. 103° при 2 мм; n_D^{20} 1,4675. Найдено %: С 61,40; Н 9,30. $C_{11}H_{20}O_4$.
Вычислено %: С 61,11; Н 9,26.

Взаимодействием диметиламина с метокси-*м*-диоксановым кетоном (X , $R' = CH_3$) получен соответствующий *м*-диоксановый аминокетон (VII). Синтезированный таким путем *м*-диоксановый аминокетон подвергнут конденсации с формальдегидом и получен бис-*м*-диоксановый кетон (IV):



Экспериментальная часть

Все опыты конденсации проведены следующим образом: в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещались исходное вещество, серная кислота и параформальдегид или формалин в необходимых количествах. Смесь перемешивалась при 60° в течение требуемого времени. Затем реакционная смесь экстрагировалась эфиром, экстракт нейтрализовывался поташом и высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. В случае аминов (VI), (VII) обработка реакционной смеси осуществлялась обычным способом. Результаты опытов, константы и анализы полученных соединений и их некоторых кристаллических производных приведены в таблицах 1 и 2.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 V 1967

ՉՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

ՅՈՐՄԱԼԴԵԶԻԴԻ ՓԵԿԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՎԻՆԻԼ-, Զ-ԱԼԿՈՔՍԻԷԹԻԼԻՆԻԼ-
ԵՎ Զ,Զ'-ԴԻԱԼԿՈՔՍԻԿԵՑՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՄԵՄՐԱԿԱՆ ԹՔՎԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՐԲ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ և Բ. Վ. ԹՈԿՄԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ վինիլկետոնը (I) - ալկօքսիկետոնները (II, $R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$) և Զ,Զ'-դիմեթօքսիկետոնը (III) 60° -ում, վեց ժամվա ընթացքում 40%-անոց ծծմբական թթվի ներկայությամբ ֆորմալդեհիդի հետ տաքացնելիս առաջացնում են, հիմնականում, Բիս-մ-դիօքսանային կետոնը (IV): Ֆորմալինի լուծույթում ալկօքսիկետոնները (II և III) հիմնականում առաջացնում են ալկօքսի-մ-դիօքսանային կետոններ: Միևնույն ժամանակ ռեակցիոն խառնուրդում հայտնաբերված են նաև երկու պրոդուկտներ (V և IX). Փորձերի պայմաններն ու արդյունքները, ինչպես նաև ստացված միացությունների և նրանց մի քանի բյուրեղային ածանցյալների անալիզն ու որոշ ֆիզիկական հաստատուններ բերված են 1 և 2 աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Л. О. Авсян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 672 (1964).
2. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 19, 702 (1966).
3. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 19, 634 (1966).
4. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. И. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
5. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 545.