ների հետ մեկտեղ առաջանում են նաև զուգորդված քլորացման արդյունքներ՝ իմոնիումային աղեր։

Ստացված աղերը հիդրոլիզվել են համապատասխան քլորկետոնների և ֆորմօքսիածանցյալների։ Ուսումնասիրված է նաև այդ աղերի ջերմիկ ճեղքումը։

INVESTIGATION OF THE LIQUID-PHASE HALOGENATION OF UNSATURATED COMPOUNDS

II. THE BEHAVIOUR IN THE CHLORINATION OF BUTENES CHLOROSUBSTISUTED AT THE DOUBLE BONDS IN DIMETHYLFORMAMIDE

G. G. MKRIAN, S. K. AKOPIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The low-temperature liquid-phase chlorination of 2-chloro, 1,2-dichloro and 2,3-dichloro-2-bytenes in dimethylformamide has been studied. It has been shown that conjugated chlorination products (immonium salts) are formed together with chlorine addition abnormal and additive products. The salts obtained were then hydrolized into the corresponding chloroketones and fermoxy derivatives. The thermal splitting of the salts has been also investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Г. Мкрян, С. К. Акопян, Г. Т. Мартиросян.* Арм. хим. ж., 35, 241 (1982).
2. *Д. В. Тищенко, А Н. Чурбаков,* ЖОХ, 6, 1558 (1936).
3. *С. К. Акопян, В. А. Петросян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян,* Арм. хим. ж., 34, 28 (1981).
4. Пат. США № 2446475 (1948), С. А., 43, 668 (1949).
5. *Д. В. Тищенко,* ЖОХ, 8, 1232 (1938).
6. *A. Bruylants, J. Houssian,* Bull. Soc. chim. Belg., 61, 492, 496 (1952).
7. *Г. Г. Мкрян, Э. Е. Капланян, Г. М. Мкрян,* ЖОрХ, 17, 1575 (1981).
8. *Р. А. Казарян, Э. Е. Капланян, Г. М. Мкрян,* ЖОрХ, 12, 1665 (1976).
9. *P. R. Shand, B. R. Streenathan,* Ind. J. Chem., 9, 382 (1966).
10. *А. А. Петров,* ЖОХ, 11, 720 (1941).
11. *A. T. Norse, L. C. Leitch,* Canad. J. Chem., 6, 33 (1955).
12. *Р. А. Казарян, Э. Е. Капланян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян,* Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
13. Пат. США № 2260262 (1940), С. А. 36, 779 (1942).

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 375—383 (1982 г.).

УДК 547.31+547.322+547.384

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXIV. СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ транс-АЦЕТИЛХЛОРИРОВАНИЕ ИЗОПРОПЕНИЛ- И ЦИКЛОГЕКСЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Г. Г. МЕЛИКЯН, Э. В. БАБАЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 VII 1981

Изучена регио- и стереохимия ацетилхлорирования изопропенил- и циклогексенилацетилена в присутствии треххлористого алюминия при—70°. Показана высокая регио-

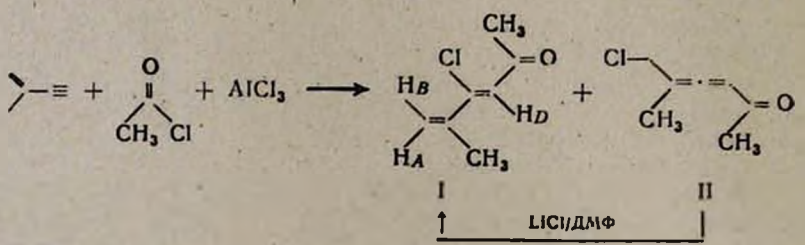
селективность реакций, при которых присоединение ацетильной группы протекает по тройной связи алкенина. Установлена высокая стереоселективность реакций, избирательно приводящих к соответствующим *транс*-диенонам.

Библ. ссылок 3.

Ранее было показано, что ацетилхлорирование изопропенил- и циклогексенилацетилена хлористым ацетилом при —20° в присутствии треххлористого алюминия приводит к соответствующим хлордиеновым кетонам—продуктам 1,2-присоединения по тройной связи [1, 2]. В настоящей работе нами детально изучена регио- и стереохимия указанных реакций при низких температурах (—70°).

Взаимодействие изопропенилацетилена с хлористым ацетилом в присутствии $AlCl_3$ при —70° приводит к смеси изомерных соединений—3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-ону (I) и 1-хлор-2-метил-2,3-гексадиен-5-ону (II). Соотношение I : II в сырой смеси реакции (определенное по ПМР спектру взвешиванием сигналов при 6,38 *м. д.* для I и 4,15 и 5,65 *м. д.* для II) составляет 1 : 12,25. После перегонки соотношение I : II, полученное интегрированием тех же сигналов ПМР спектров, составляет 1 . 1,3.

Структура продуктов I и II свидетельствует о высокой региоселективности реакции, при которой присоединение катионоидного фрагмента происходит исключительно по тройной связи молекулы, причем наряду с 1,2-присоединением хлористого ацетила наблюдается и 1,4-присоединение. Соединение II с алленовой структурой не было обнаружено в аналогичной реакции, проведенной при —20° [1], т. е. продукт 1,4-присоединения является, по-видимому, кинетическим продуктом реакции.

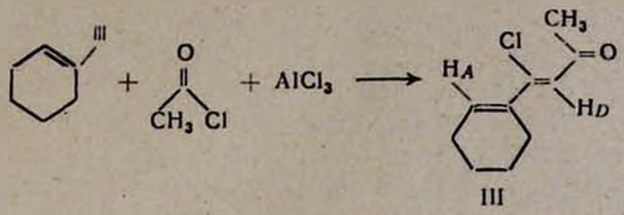


С целью подтверждения этого предположения нами проведена аллен-диеновая изомеризация кратковременным нагреванием смеси изомеров I и II с каталитическим количеством хлористого лития в диметилформамиде при 35°. Образование диенона I с высоким выходом свидетельствует о 1,3-хлоротропии, катализируемой хлорид-анионом. Количественное превращение аллена II в диенон I было подтверждено проведением реакции в ПМР ампуле в присутствии внутреннего стандарта (бензол) на смеси изомеров с соотношением I : II 4 : 1.

Стереохимическое отнесение диенона I сделано на основании данных УФ спектра. Для гомолога 1—3-хлор-1,3-гексадиен-5-она недавно было показано, что интенсивности поглощения (ε) *цис*- и *транс*-изомеров равны соответственно 12000 и 22000 [3]. Диенон I обнаруживает интенсивность поглощения 22000, что позволяет приписать ему *транс*-конфигурацию.

Таким образом, высокая стереоселективность образования *транс*-диенона I свидетельствует о стерически контролируемой реакции 1,3-хлоротропии.

Аналогичная реакция циклогексенилацетилена при —70° приводит к 1-(1-циклогексенил)-1-хлор-1-бутен-3-ону (III) в результате региоселективного присоединения хлористого ацетила к тройной связи молекулы. В отличие от предыдущей реакции ожидаемый продукт 1,4-присоединения оказался неустойчивым. Так, в ИК спектре сырого продукта реакции обнаруживается малоинтенсивный пик при 1945 $см^{-1}$, исчезающий при перегонке.



III

В УФ спектре диенон III имеет интенсивность поглощения 10600, что не позволяет сделать стереохимического отнесения из-за отсутствия второго изомера. Однако в данном случае информативным оказывается сравнение данных ИК спектров III и родственных соединений. *транс*-Изомеры 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она [3] и 3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она (I) обнаруживают расщепление полосы карбонильной группы в области 1660—1695 $см^{-1}$. Соответствующий *цис*-изомер [3] подобного расщепления не обнаруживает. Наличие в ИК спектре диенона III расщепления карбонильной группы при 1660—1695 $см^{-1}$ позволяет приписать ему *транс*-конфигурацию. По-видимому, наблюдаемое расщепление карбонильной полосы в *транс*-изомерах диенонов может применяться в аналитических целях.

Следует отметить, что для соединений I и III молекулярные модели предсказывают невыгодность существования *цис*-изомеров.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в четыреххлористом углероде на спектрометре «Perkin Elmer R-12B» с частотой 60 *МГц*. Химические сдвиги приведены в *м. д.* (шкала δ) относительно ТМС, КССВ—в *Гц*. ИК спектры сняты для чистых веществ в тонком слое на приборе UR-20, УФ спектры измерены в этаноле на «Specord UV-vis». Анализ ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8 мд (модель 5) на стальной колонке (2 *м*×3 *мм*) с 15% Apiezon L/Chromaton N-AW-DMCS (0,125—0,160 *мм*), газ-носитель—гелий. Анализ ТСХ выполняли на пластинках «Silufol UV-254», обнаружение ДНФГ.

транс-3-Хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-он (I) и 1-хлор-2-метил-2,3-гексадиен-5-он (II). К раствору 7,1 *г* (0,09 моля) хлористого ацетила в 50 *мл* хлористого метилена при перемешивании добавляют 12 *г* (0,09 моля) порошкообразного $AlCl_3$ при —10°. Затем температуру реакционной смеси понижают (—70°) и прикапывают 6 *г* (0,09 моля) изопропенил-

ацетилена в 20 *мл* хлористого метилена (40 *мин*). Выдерживают реакционную смесь при указанной температуре 15 *мин*, затем выливают на смесь лед-эфир. Эфирный слой отделяют, водный нейтрализуют раствором бикарбоната натрия до нейтральной реакции, затем экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные экстракты промывают водой, сушат ($MgSO_4$). Эфир упаривают в вакууме (15 *мм рт. ст*), остаток (10,5 *г*) перегоняют. Получают 3,9 *г* (30%) I и II, т. кип. 51—61°/1 *мм*, соотношение I : II по ПМР спектру 1 : 1,3. ПМР спектр II, определенный из спектра смеси I и II: 1,90с (3Н, CH_3), 2,10с (3Н, CH_3CO), 4,15д (2Н, CH_2Cl, $J_{CH_2-H}=1{,}2$), 5,65 м (1Н, CH=). ИК спектр смеси I и II содержит полосу 1945 $см^{-1}$ (C=C=C).

Изомеризация аллен—диенон. 3,46 *г* смеси I и II в соотношении 1 : 1,3 приливают к раствору 20 *мг* LiCl в 15 *мл* ДМФ и нагревают 15 *мин* при 35°. Реакционную смесь выливают в воду, экстрагируют эфиром. Эфирный слой 2-кратно промывают разбавленной HCl, водой, сушат ($MgSO_4$). Эфир упаривают, получают 3 *г* (86,7%) I. Перегонкой получают 2,1 *г* (60, 7%) I, т. кип. 48—49°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5178. Лит. данные [1]: т. кип. 78°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4990. ГЖХ анализ: 138°, 35 *мл/мин*, $t_{удерж}$ 7,25 *мин*. ТСХ анализ—гексан : эфир, 2 : 1, R_f 0,34. ПМР спектр: 1,96 м (3Н, CH_3), 2,30 с (3Н, CH_3CO), 5,36 м (1Н, H_A), 5,80 м (1Н, H_B), 6,38 с (1Н, H_D). ИК спектр, $см^{-1}$: 1578, 1610 (C=C—C=C), 1664, 1696 расщепление (C=O). УФ спектр: λ_{max} 268 *нм* (ε 22000). Найдено %: C 57,68. C_7H_9OCl. Вычислено %: C 58,13.

транс-1-(1-Циклогексенил)-1-хлор-1-бутен-3-он (III). К раствору 2,98 *г* (0,038 моля) хлористого ацетила в 50 *мл* хлористого метилена при перемешивании добавляют 5,07 *г* (0,038 моля) порошкообразного $AlCl_3$ при—10°. Затем температуру реакционной смеси понижают до—70° и в течение 40 *мин* прикапывают 4 *г* (0,038 моля) циклогексенилацетилена в 20 *мл* хлористого метилена. Реакционную смесь выдерживают при указанной температуре 15 *мин*, затем выливают на смесь лед-эфир. Эфирный слой отделяют, водный нейтрализуют раствором бикарбоната натрия до нейтральной реакции. Затем водный слой насыщают NaCl, дважды экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные экстракты промывают водой, сушат ($MgSO_4$). Эфир упаривают в вакууме (15 *мм рт ст*). Остаток (6 *г*) перегоняют. Собирают фракцию 95—110°/1 *мм*. Повторной перегонкой получают 2,25 *г* (32%) III, т. кип. 89°/1 *мм*. Лит. данные [2]: т. кип. 115°/5 *мм*. Аналитический образец получают с помощью колоночной хроматографии на стеклянной колонке диаметром 2 *см*, наполненной 50 *г* Silica Gel Woelm (100—250 *мкм*), элюент—гексан: эфир 3 : 1. ТСХ анализ: эфир, R_f 0,65. ПМР спектр: 1,64 м (4Н, $2CH_2$), 219 м (4Н, $2CH_2$), 2,28 с (3Н, CH_3), 6,16 с (1Н, $H_Д$), 6,59 м (1Н, H_A). ИК спектр, $см^{-1}$: 1578, 1626 (C=C—C=C), 1660, 1695 расщепление (C=O). УФ спектр: λ_{max} 265 *нм* (ε 10600), ДНФГ-производное: т. пл. 146—147°. Найдено %: C 53,40; H 5,12. $C_{16}H_{17}N_4O_4Cl$. Вычислено %: C 52,67; H 4,66.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXXIV. ԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼ- ԵՎ ՑԻԿԼՈՀԵՔՍԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻ ՍՏԵՐԵՈԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ՏՐԱՆՍ-ԱՑԵՏԻԼՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

Գ. Գ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Է. Վ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է իզոպրոպենիլ- և ցիկլոհեքսենիլացետիլենի ացետիլքլորացման ռեգիո- և ստերեոքիմիա ալյումինիումի քլորիդի առկայությամբ—70°-ում, ցույց է տրված ռեակցիաների բարձր ռեգիոընտրողականությունը, որի դեպքում ացետիլ խմբի միացումը ընթանում է ալկենինի եռակի կապին։ Հաստատված է համապատասխան տրանս-դիենոնների բերող ռեակցիաների բարձր ստերեոընտրողականությունը։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXXIV. STEREOSELECTIVE *trans*-ACETYLCHLORINATION OF ISOPROPENYL AND CYCLOHEXENYLACETYLENES

G. G. MELIKIAN, E. V. BABAYAN and Sh. O. BADANIAN

The regio and stereochemistry of acetylchlorination reactions of isopropenyl and cyclohexenylacetylenes in the presence of $AlCl_3$ at —70° has been investigated. The high regioselectivity of the reactions has been shown, in which case the addition of the acetyl group proceeds to the triple bond of the alkenyne. The high stereoselectivity of the reactions leading to the corresponding *trans*-dienones has been established.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ш. О. Баданян, К. Л. Саркисян,* Арм. хим. ж., 26, 733 (1973).
2. *К. Л. Саркисян, Т. Т. Минасян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 27, 848 (1974).
3. *Г. Г. Меликян, К. А Атанесян, Ш О. Баданян,* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 27, 107 (1982).

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 379—383 (1982 г.).

УДК 546.271+547.28

ВОССТАНОВЛЕНИЕ БИС(АЛКОКСИ)ДИМЕТИЛАМИНО- И МЕТОКСИБИС(ДИМЕТИЛАМИНО)МЕТАНОВ ТЕТРА-*н*-БУТИЛДИБОРАНОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 VII 1981

Установлено, что бис(алкокси)диметиламино- и метоксибис(диметиламино)метаны уже при комнатной температуре восстанавливаются тетра-*н*-бутилдибораном с разрывом С-О связи, приводя к образованию диалкил(алкоксиметил)аминов или бис(диметиламино)метана и алкокси(ди-*н*-бутил)боранов.

Библ. ссылок 6.