

ՉՀԱԿԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

LXXXIV. ԻՋՈՊՐՈՊԵՆԻԼ- ԵՎ ՑԻԿԼՈՅԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻ
ՄՏԵՐԵՈՐԵՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ՏՐԱՆՍ-ԱՑԵՏԻԼՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

Գ. Գ. ՄԵԼԻԿՅԱՆ, Է. Վ. ԲԱԲԱՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է իզոպրոպենիլ- և ցիկլոհեքսենիլացետիլենի ացետիլ-
քլորացման ռեգիո- և ստերեոքիմիա ալլոմիներումի քլորիդի առկայու-
թյամբ—70°-ում: Ցույց է տրված ռեակցիաների բարձր ռեգիոքլորոտրոպականու-
թյունը, որի դեպքում ացետիլ խմբի միացումը ընթանում է ալկենինի հռակի
կապին: Հաստատված է համապատասխան տրանս-դիենոնների բերող ռեակ-
ցիաների բարձր ստերեոքլորոտրոպականությունը:

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.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Օ. Բադանյան, Կ. Լ. Տարկսյան, Արմ. քիմ. ժ., 26, 733 (1973).
2. Կ. Լ. Տարկսյան, Դ. Դ. Մինասյան, Մ. Օ. Բադանյան, Արմ. քիմ. ժ., 27, 848 (1974).
3. Գ. Գ. Մելիկյան, Կ. Ա. Ադանեսյան, Մ. Օ. Բադանյան, 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-*n*-БУТИЛДИБОРАНОМ

Դ. Բ. ԲԱԴԴԱՏԱՐՅԱՆ, Կ. Տ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Մ. Ա. ՇԵԻՐԱՆՅԱՆ և Մ. Գ. ԻՆԴՋԻԿՅԱՆ

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-*n*-бутилдибораном с разрывом С-О связи, приводя к образованию диалкил(алкоксиметил)аминов или бис(диметиламино)метана и алкокси(ди-*n*-бутил)боранов.

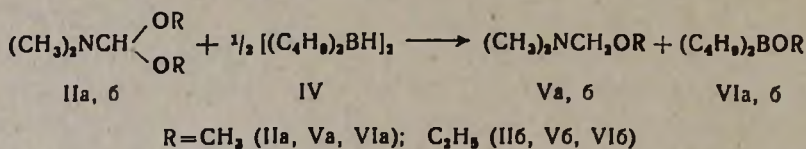
Библ. ссылок 6.

Ранее нами было установлено, что бис(диалкиламино)метаны (амины, Ia) и алкокси(диалкиламино)метаны (α -аминоэфиры, Ib) восстанавливаются тетра-*n*-бутилдибораном уже при комнатной температуре с образованием соответствующих диалкиламино- или алкоксидиалкилборанов и диалкилметиламина [1, 2].

В продолжение этих исследований в настоящем сообщении изучено взаимодействие бис(алкокси)диметиламино- (IIa, б) и метоксибис(диметиламино)метанов (III) с тетра-*n*-бутилдибораном (IV).

Можно было ожидать, что замена атома водорода метиленовой группы аминоэфира (Iб) на алкоксильную группу благодаря ее мезомерному эффекту облегчит восстановление С-О связи.

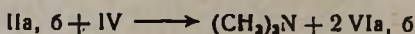
И действительно, было найдено, что взаимодействие IIa, б с половинным молярным количеством тетра-*n*-бутилдиборана с саморазогреванием протекает уже при комнатной температуре, приводя к образованию диалкил(алкоксиметил)аминов (Va, б) и алкокси(ди-*n*-бутил)боранов (VIa, б) с хорошими выходами. Реакция протекает по схеме, аналогичной предложенной для диалкил(алкоксиметил)аминов—с комплексованием с алкоксильной группой [2].



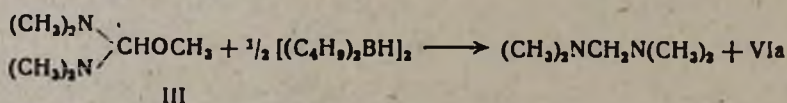
Картина не меняется при проведении реакции при 70°. Ни в одном случае продукты дальнейшего превращения Va, б не были обнаружены [2]. Часть исходных соединений без изменений вернулась обратно.

Отсутствие продуктов восстановления Va, б свидетельствует об облегчающем влиянии алкоксильной группы.

Как и следовало ожидать, при применении эквимольного количества тетра-*n*-бутилдиборана образуются продукты полного восстановления IIa, б—триметиламин и соответствующий алкокси(ди-*n*-бутил)боран с хорошими выходами.



Картина, аналогичная описанной для бис(алкокси)диалкиламинометанов, наблюдалась и при переходе к метоксибис(диметиламино)метану (III). Взаимодействие III с половинным молярным количеством IV привело к образованию бис(диметиламино)метана и метокси(ди-*n*-бутил)борана.



Следует отметить, что при восстановлении III, как и в случае Ib, не было обнаружено продуктов разрыва С-Н связи, чего можно было ожидать в этом случае, исходя из статистического фактора и большей комплексообразующей способности аминогруппы по сравнению с эфирной.

1. Взаимодействие бис(метокси)диметиламинометана (IIa) и тетра-*n*-бутилдиборана (IV). а) К 2,9 г (0,0118 моля) IV, находящегося в колбе, снабженной капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, маленькими порциями прибавлено 3,1 г (0,026 моля) двойного молярного количества IIa. Уже при прибавлении первых порций IIa наблюдается сильное саморазогревание смеси. Температура поднимается до 65°. На следующий день алкоголизом пробы в реакционной смеси найдено 0,00119 моля (10%) IV. Перегонкой содержимого реакционной колбы в присутствии охлаждаемого до -70° змеевикового приемника получено 2,1 г (56,7%) метокси(ди-*n*-бутил)борана (VIa) с т. кип. 61—64°/12 мм, n_D^{20} 1,4135 [3], и 0,6 г вещества с т. кип. 96—98°/12 мм, n_D^{20} 1,4195, ближе не идентифицированного.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника (2,7 г) получено 1,4 г (66,5%) метокси(диметиламино)метана (Va) с т. кип. 60—63°/650 мм, n_D^{20} 1,3805, $M_{\text{теор.}}$ 89,5. $M_{\text{вычис.}}$ 89. Обратно получено 0,8 г (25,7%) IIa с т. кип. 100—102°/650 мм, n_D^{20} 1,3965 [4].

Примерно аналогичные результаты были получены при проведении опыта при температуре реакционной смеси 10—15°.

б). Смесь 6,3 г (0,025 моля) IV и 5,9 г (0,0495 моля) IIa после прекращения саморазогревания (70°) нагревалась при той же температуре 3 ч. После перегонки содержимого реакционной колбы и разгонки получено 5,4 г (69,9%) VIa и 1,7 г близко не изученной фракции, перегнавшейся при 68—120°/13 мм. Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 3,2 г (72,6%) Va. Обратно выделено 1,0 г (16,9%) исходного IIa.

в). К 3,2 г (0,0268 моля) IIa, находящегося в колбе, снабженной капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, соединенным с охлаждаемым до -70° змеевиковым приемником, по каплям, в течение 20—25 мин прибавлено 6,6 г (0,0261 моля) IV. Уже при прибавлении первых капель наблюдается сильное саморазогревание. После достижения комнатной температуры через смесь пропущен слабый ток аргона для удаления образовавшегося триметиламина. Из содержимого змеевикового приемника летучая фракция пропущена в титрованный раствор соляной кислоты. Через 24 ч от начала прикапывания реакционная колба была подключена к вакууму через змеевиковый приемник, охлаждаемый до -70°, и две склянки Тищенко с титрованными растворами соляной кислоты, и смесь нагревалась в течение 1 ч при 35—37°. В соединенных солянокислых растворах обратным титрованием кислоты найдено 0,0116 моля (61,6%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Перегонкой реакционной смеси получены 5,5 г (67,3%) VI и 1,5 г близко не изученной фракции, перегнавшейся при 90—130°/10,5 мм, в которой титрованием аминного продукта не обнаружено. Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 0,6 г (25,6%) Va. Обратно выделено 0,4 г (12,3%) исходного IIa.

2. Взаимодействие бис(этоксидиметилиминометана (IIб) и IV. а) Аналогично опыту Ia из 5,4 г (0,0214 моля) IV и 6,4 г (0,0435 моля) IIб (саморазогревание достигает 90°) получено 5 г (68,6%) VIб с т. кип. 37—41°/3 мм, n_D^{20} 1,4135 [5], и 1,6 г фракции, перегнавшейся при 70—80°/3 мм, n_D^{20} 1,4330, являющейся, по-видимому, тетра-н-бутилдибораном.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 2,7 г (61,2%) Vб с т. кип. 76—80°/650 мм, n_D^{20} 1,3885* [6]. $M_{\text{итр.}}$ 99,7.

$M_{\text{вычис.}}$ 103. Обратно выделено 2 г (31,2%) исходного IIб.

б) В условиях опыта Ib из 4,6 г (0,0312 моля) IIб и 8,0 г (0,0317 моля) IV (температура реакционной смеси поднялась до 90°) после одностороннего стояния получено 0,022 моля (65,1%) триметиламина, причем 43,3% образовалось за первые 5 ч. Перегонкой реакционной смеси получено 6,8 г (64,1%) VIб и 0,4 г (12,1%) Vб. Обратно выделено 0,8 г (17,4%) IIб.

3. Взаимодействие бис(диметиламино)метоксиметана (III) и IV. В условиях опыта Ia к 6,6 г (0,05 моля) III, медленно, поддерживая температуру смеси 30—34°, прибавлено 6,6 г (0,0246 моля) IV. Через 2,5 ч после прибавления последнего алкоголизом пробы в смеси найдено 20,3% IV, а через 18 ч—12,7%. Перегонкой реакционной смеси в присутствии змеевикового приемника, охлажденного до—70°, соединенного со склянкой Тищенко с титрованным раствором соляной кислоты, получено 4,2 г (54,6%) VIа** с т. кип. 71—73°/15 мм, n_D^{20} 1,4148 [3], и фракция, перегнавшаяся при 89—97°/15 мм, n_D^{20} 1,4250 (1,2 г). Титрованием кислотой в этих фракциях найдено 0,0035 моля (7%) и 0,0024 моля (5%) аминного продукта, соответственно.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника в присутствии склянки Тищенко с титрованной кислотой получено 2,7 г (54%) бис(диметиламино)метана с т. кип. 83—85°/650 мм, n_D^{20} 1,3995. $M_{\text{титр.}}$ 100. $M_{\text{вычис.}}$ 102. Обратно выделено 2,0 г (30%) исходного III.

В соединенных растворах кислоты обратным титрованием амин не обнаружен.

ԲԻՍ(ԱԼԿՕԲՍԻ)ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ- ԵՎ ՄԵԹՕԶԻԲԻՍ(ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ) ՄԵԹԱՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՏԵՏՐԱ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆՈՎ

Հ. Բ. ԲԱԴԿԱՍԱՐՅԱՆ, Վ. Ս. ԲԱԿԱՅԱՆ, Մ. Ա. ՇԵՏՐԱՆՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՋԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ սենյակային շերմաստիճանում բիս(ալկոբսի)դիմեթիլամինը և մեթօբսիբիս(դիմեթիլամինո)մեթանների վերականգնումը տեւորակ-բոտիլդիբորանով տեղի է ունենում C—O կապի խզումով, բերելով դիալկիլ(ալկոբսիմեթիլ)ամինների կամ բիս(դիմեթիլամինո)մեթանի և ալկոբսի(դի-և-բոտիլ)բորանների առաջացմանը:

* В [6] для n_D^{20} Vб вкралась ошибка.

** Выход VIа определен с вычетом оттитрованного аминного продукта, считая, что это исходный амин.

REDUCTIONS OF *bis*(ALKOXY)DIMETHYLAMINO AND METHOXY *bis*(DIMETHYLAMINO)METHANES WITH *tetra-n*-BUTYLDIBORANE

G. B. BAGDASSARIAN, K. S. BADALIAN, M. A. SHEYRANIAN
and M. G. INJIKIAN

It has been shown that the reduction of *bis*(alkoksy)dimethylamino and methoxy-*bis*(dimethylamino)methanes with *tetra-n*-butyldiborane takes place at room temperature with a C—O bond break and leads to the formation of dialkyl(alkoxymethyl)amines or *bis*(dimethylamino)-methanes and alkoxy(*di-n*-butyl)boranes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 179 (1976).
2. Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 203 (1979).
3. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, 1756; Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, ДАН СССР, 136, 828 (1961).
4. H. Brederick, Chem. Ber., 101, 41 (1968).
5. W. Gerrard, E. F. Meoney, R. C. Rees, J. Chem. Soc., 1964, 740.
6. Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 33, 69 (1980).

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 383—386 (1982 г.).

УДК 542.91+542.953+543.852.6+547.455+66+.73+.9

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

LXXVI. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-(2-МЕТИЛ-4-ОКСИ-
МЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНИЛ-2)-Δ³-БУТЕНОЛИДОВ И
-5,6-ДИГИДРОПИРАНОВ-2

А. А. АВЕТИСЯН, А. Г. ГАЛСТЯН, Г. С. МЕЛИКЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VI 1981

Изучено взаимодействие замещенных 3-ацетилбутенолидов и 3-ацетил-5,6-дигидропиранов-2 с этиленгликолем и глицерином при нагревании в бензоле в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты в условиях азеотропной отгонки воды. Показано, что при этом образуются 3-(2-метил- и 2-метил-4-оксиметил-1,3-диоксоланил-2)-Δ³-бутенолиды и -5,6-дигидропираны, соответственно.

Табл. 2, библиографических ссылок 16.

Известно, что производные 1,3-диоксоланов обладают интересными фармакологическими свойствами. Многие из них проявляют мускариноподобное действие [1—3], уменьшают артериальное давление [4, 5], являются инсектицидами, гербицидами и ингибиторами роста [6, 7], применяются в качестве пластификаторов [8, 9], моющих средств, фотографических эмульсий, покрытий и др. [10—14].