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.

ЛИТЕРАТУРА

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., 1962, 1756; *Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев,* ДАН СССР, 136, 828 (1961).
4. *H. Bredereck,* Chem. Ber., 101, 41 (1968).
5. *W. Gerrard, E. F. Mooney, 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-ОКСИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНИЛ-2)-Δ^3-БУТЕНОЛИДОВ И -5,6-ДИГИДРОПИРАНОВ-2

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

Ереванский государственный университет

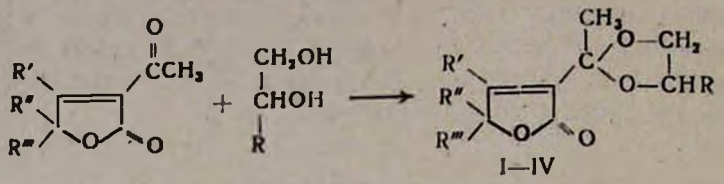
Поступило 1 VI 1981

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

Табл. 2, библ. 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].

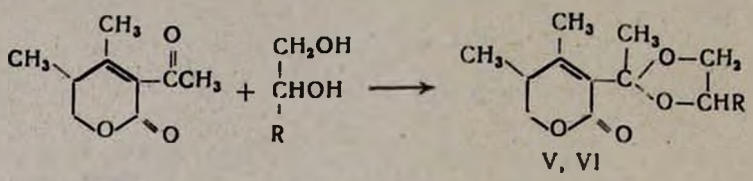
С целью синтеза соединений, содержащих в своей структуре ненасыщенное лактонное кольцо и 1,3-диоксолановый цикл, исследовано взаимодействие замещенных 3-ацетил-Δ^3-бутенолидов [15] и 3-ацетил-5,6-дигидропиронов-2 [16] с этиленгликолем и глицерином. Реакция проводилась при нагревании в среде бензола в присутствии каталитических количеств *п*-толуолсульфокислоты с одновременным удалением образовавшейся воды.



I—IV

I. R=H, R′=CH$_3$, R″=CH$_3$, R‴=CH$_3$;
II. R=CH$_2$OH, R′=CH$_3$, R″=CH$_3$, R‴=CH$_3$;
III. R=H, R′=C$_3$H$_7$, R″=C$_3$H$_7$, R‴=H;
IV. R=CH$_2$OH, R′=C$_3$H$_7$, R″=C$_3$H$_7$, R‴=H.

1,3-Диоксолановые производные получены также из 3-ацетил-4,5-диметил-5,6-дигидропирона и этиленгликоля или глицерина.



V, VI

где R=H, R=CH$_2$OH

В ИК спектрах 1,3-диоксоланилбутенолидов I, III и V обнаружены полосы поглощения лактонного карбонила в ненасыщенном пятичленном и шестичленном лактонных циклах 1760, C=C связи 1640; диоксоланового цикла 1040, 1060, 1095, 1240 *см*$^{-1}$.

Для соединений II, IV и VI наряду с указанными обнаружена также полоса поглощения ассоциированной первичной гидроксильной группы 3200—3500 *см*$^{-1}$.

Полученные соединения находятся на стадии биологического исследования.

Экспериментальная часть

Чистота полученных соединений проверена методами ТСХ и ГЖХ на приборе ЛХМ-72, колонка (2Ж×0,4 *см*) на хроматоне N-AW 5% SE-301 при 150—250° и расходе гелия 50 *мл/мин*.

Взаимодействие замещенных 3-ацетил-Δ^3-бутенолидов с этиленгликолем (глицерином). Смесь 0,04 моля соответствующего 3-ацетил-Δ^3-бутенолида, 0,06 моля этиленгликоля (глицерина), 0,1 *г* *п*-толуолсульфокислоты и 30 *мл* абс. бензола нагревают с водоотнимателем до прекращения выделения воды. После охлаждения промывают 5% раствором бикарбоната натрия до слабощелочной реакции, водой и высушивают над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток перего-

няют в вакууме или перекристаллизовывают. Физико-химические данные полученных замещенных 3-(2-метил-1,3-диоксоланил-2)-Δ^3-бутенолидов и 3-(2-метил-4-оксиметил-1,3-диоксоланил-2)-Δ^3-бутенолидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

3-(2-Метил-1.3-диоксоланил-2)- и 3-(2-метил-4-оксиметил-1,3-диоксоланил-2)-Δ^3-бутенолиды

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/1 *мм*, (т. пл., °С)	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
I	71	65—66 (гексан)	—	62,50	7,30	62,26	7,55
II	56	132—134	1,4840	59,85	6,96	59,50	7,43
III	63	155—159	1,4780	66,53	8,80	66,14	8,66
IV	51	150—163	1,4780	63,70	8,55	63,39	8,45

Взаимодействие 3-ацетил-4,5-диметил-5,6-дигидропирона-2 с этиленгликолем (глицерином). Смесь 0,04 моля 3-ацетил-4,5-диметил-5,6-дигидропирона-2, 0,0,6 моля этиленгликоля (глицерина), 0,1 *г* *п*-толуолсульфокислоты и 30 *мл* абс. бензола нагревают с водоотнимателем до прекращения выделения воды. После вышеописанной обработки продукты реакции перегоняют в вакууме. Физико-химические данные полученных 3-(2-метил-1,3-диоксоланил-2)-5,6-дигидропирона-2 и 3-(2-метил-4-оксиметил-1,3-диоксоланил-2)-5,6-дигидропирона-2 приведены в табл. 2.

Таблица 2

3-(2-Метил-1,3-диоксоланил-2)- и 3-(2-метил-4-оксиметил-1,3-диоксоланил-2)-5,6-дигидропироны-2

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/1 *мм*	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
V	H	63	86—88	1,4960	62,09	7,2	62,26	7,55
VI	CH_2OH	49	73—75	1,4980	59,80	7,5	59,50	7,43

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՋՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXVI. ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 3-(2-ՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-1,3-ԴԻՕՔՍՈԼԱՆԻԼ-2)-Δ-ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ԵՎ -5,6-ԴԻՀԻԴՐՈՊԻՐՈՆ-2-ՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԱԼՈՅԱՆ, Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ և Մ. Տ. ԳԱՆԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տեղակալված 3-ացետիլբուտենոլիդների և 3-ացետիլ-5,6-դիհիդրոպիրոն-2-ի փոխազդեցությունը էթիլենգլիկոլի և գլիցերինի հետ, ռեակցիոն խառնուրդը բենզոլի միջավայրում կատալիտիկ քանակներով n-տոլուոլսուլֆոթթվի առկայությամբ ջրի ազեոտրոպ հեռացման պայմաններ-

բում։ Ցույց է տրված, որ ստացվում են համապատասխանաբար 3-(2-մեթիլ- և 2-մեթիլ-4-օքսիմեթիլ-1,3-դիօքսոլանիլ-2)-Δ^3-բուտենոլիդներ և 5,6-դիհիդրոպիրոններ։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LXXVI. SYNTHESIS OF SUBSTITUTED 3-(2-METHYL -4-OXYMETHYL-1,3-DIOXOLANYL-2)-Δ^3-BUTENOLIDES AND 5,6-DIHYDROPYRONES-2

A. A. AVETISIAN, A. G. GALSTIAN, G. S. MELIKIAN and M. T. DANGIAN

The insteraction of substituted 3-acetylbutenolides and 3-acetyl-5,6-dihydropyrones-2 with ethylene glycol and glycerol in benzene with catalytic amounts of *p*-toluenesulphonic acid under conditions of azeotropic water distillation has been studied. It has been shown that the corresponding 3(2-methyl and 2-methyl-4-oxymethyl-1,3-dioxolanyl-2)-Δ^3-butenolides and 5,6-dihydropyrones are obtained.

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. A. Fournean, J. P. Fournean*, Bull. soc. chim. biol., 26, 516 (1941).
2. *E. A. Fournean, J. P. Fournean*, Ann. pharm. France, 3, 114 (1954).
3. *J. P. Fournean, J. P. Chantalou*, Bull. Soc. chim. Fr., 1945, 845.
4. *A. C. Butter*, J. Pharmacol., 81, 72 (1944).
5. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, ИЛ, М., т. 5, 1961, стр. 24.
6. Англ. пат. № 1017797 (1966), [РЖХ, 711542л (1967)].
7. *А. Н. Мирскова, Л. С. Атавин, Т. С. Проскурин*, ХГС, 1972, 601.
8. Ам. пат. № 524518 (1972), Открытия, изобретения, промыш. образцы, товарные знаки, вып. 28, 181 (1976).
9. Авт. свид. СССР № 506605 (1977), [РЖХ, 18т142, (1977)].
10. Пат. США, 2295265; [C.A, 40, 3010 (1960)].
11. Пат. США, 2415638; [CA, 41, 3321 (1947)].
12. Пат. США, 2282640: [CA, 40, 776 (1946)].
13. Пат. США, 2436138; [CA, 42, 2883 (1948)].
14. Пат. США, 2394862; [CA, 40, 2696 (1946)].
15. *P. C. Tanasescu, A. C, Tanasescu*, C. A., 20, 749 (1926).
16. *P. C. Tanasescu, D. R. Macooski*, Bull. Soc. chim. France, (4) 51, 1556 (1932).

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 386—391 (1982 г.).

УДК 547.294.314.07(088.8)

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И КЕТОКИСЛОТ

III. ПОВЕДЕНИЕ 2-АЦЕТИЛ-5-АЛКОКСИ-4-ПЕНТАНОЛИДОВ В РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ

В. С. АРУТЮНЯН, Т. В. КОЧИКЯН и М. Г. ЗАЛИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 X 1981

Разработан удобный способ получения 2-[β-карбалкоксиэтил (цианэтил)]-5-алкокси-4-пентанолидов конденсацией 2-ацетил-5-алкокси-4-пентанолидов с метил-, этил-,