

концентраций продуктов на начальных участках реактора и далее по всей зоне концентрации меняются мало (кр. 1), то с увеличением скорости потока профили растягиваются по всей длине реактора. Например, при $V=2$ и $2,7$ см/с концентрации растут практически по всей длине реактора (кр. 3 и 4 рис. 4).

Таким образом, существенное влияние на профили концентраций оказывают скорости газового потока, а не температура. Складывается впечатление, что в зависимости от скорости потока холодное пламя может быть растянуто по всей ячейке реактора или прижато к началу реактора. Температура меняет максимальные концентрации продуктов. При этом с повышением температуры меняется соотношение выходов олефинов и кислородсодержащих продуктов, как это было установлено в работе [7], исходя из данных по концентрационным профилям по вертикальному сечению реактора.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
2. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).
3. А. А. Mantashyan, P. S. Gookasyan, R. A. Sayadyan, Archiwum termodynamiki Ispalania, 9, № 2, 273 (1978).
4. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 757 (1979).
5. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 691 (1979).
6. А. А. Манташян, Г. Л. Григорян, А. А. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 1932 (1972).
7. М. Дж. Погосян, П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 34, 82 (1980).
8. Е. А. Поладян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 28, 949 (1975).
9. Е. А. Поладян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 29, 131 (1976).

Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 55—57 (1984 г.)

УДК 547.811

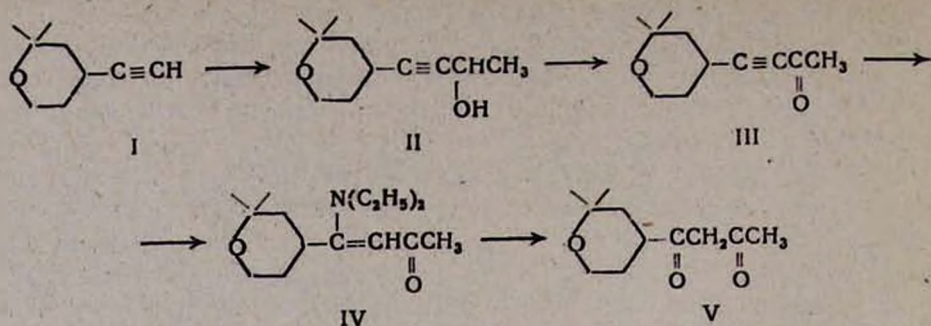
СИНТЕЗ 1-(2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ-4)- 1,3-БУТАНДИОНА

Р. С. ВАРТАНЯН, Р. С. ШАГИНЯН и Ш. П. МАМБРЕЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мянжояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 XII 1982

В продолжение исследований по синтезу β -дикарбонильных производных тетрагидропирана [1, 2] нами осуществлен синтез 1-(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)-1,3-бутандиона по нижеприведенной схеме, где в качестве исходного соединения использован 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран (I) [3]:



Действием ацетальдегида на броммачтиное производное этинилтетрагидропирана I получен ацетиловый карбинол II, окисление которого хлорохроматом пиридиния [4] привело к кетону III. Непосредственная гидратация III в кислой среде в присутствии каталитических количеств сернистой ртути для получения дикетона V оказалась нецелесообразной вследствие низких выходов. Поэтому был использован обходной путь получения V через присоединение диэтиламина к кетону III с последующим гидролизом образовавшегося енаминокетона IV.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе «Хром-4» на стеклянных набивных колонках с использованием в качестве жидкой фазы 5% силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW, силанизированном ГМДС. ИК спектры регистрировались на приборе UR-20, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

1-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)-1-бутин-3-ол (II). К раствору реактива Гриньяра, полученному из 2,9 г магния и 13,1 г бромистого этила в 50 мл сухого ТГФ, прибавляют по каплям 13,8 г (0,1 моля) I в 20 мл ТГФ, после чего смесь кипятят 2 ч. Охлаждают до комнатной температуры и медленно добавляют 8,8 г (0,2 моля) уксусного альдегида в 15 мл сухого ТГФ. Оставляют на ночь, на следующий день кипятят 1—2 ч и при охлаждении льдом гидролизуют 8—10% раствором соляной кислоты. Органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Объединенные органические вытяжки промывают водой и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителей остаток перегоняют в вакууме. Получают 9,3 г (51,5%) карбинола II с т. кип. 106—107°/2 мм, n_D^{20} 1,4818, d_4^{20} 0,9874. Найдено %: С 72,64; Н 9,78. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 72,49; Н 9,95. ИК спектр (тонкий слой), cm^{-1} : 2230 ($C\equiv C$), 3250—3500 (ОН). Спектр ПМР (в CCl_4), м. д.: 4,38 к (1Н, $J = 6$ Гц, $CHON$), 3,60 м (3Н, ОН, 6- CH_2), 2,62 м (1Н, 4- CH), 1,62 м (4Н, 3- CH_2 , 5- CH_2), 1,37 д (3Н, $J = 6$ Гц, CH_3CHON), 1,12 с (6Н, 2- CH_3).

1-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)-1-бутин-3-он (III). К суспензии 21,7 г (0,1 моля) хлорохромата пиридиния в 70 мл сухого хлористого метилена прибавляют при перемешивании раствор 9,1 г (0,05 моля) карбинола II в 15 мл CH_2Cl_2 . При этом наблюдается небольшое повышение температуры и образование черного осадка. Смесь перемешивают

вают 2—3 ч при комнатной температуре, затем разбавляют абс. эфиром, фильтруют, осадок несколько раз промывают сухим эфиром. Из фильтра отгоняют растворители, остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,6 г (94,5%) кетона III с т. кип. 103—104°/2 мм, n_D^{20} 1,4790, d_4^{20} 0,9843. Найдено %: С 73,61; Н 9,09. $C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 73,30; Н 8,95. ИК спектр (тонкий слой), cm^{-1} : 1690 (C=O), 2230 (C≡C). Спектр ПМР (в CCl_4), $m. d.$: 3,73 м (2Н, 6-CH₂), 2,67 м (1Н, 4-CH), 2,18 с (3Н, CH₃CO), 1,62 м (4Н, 3-CH₂, 5-CH₂), 1,15 с (6Н, 2-CH₃).

1-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)-1-(N,N-диэтиламино)-1-бутен-3-он (IV). Смесь 8,2 г (0,046 моля) III и 6,7 г (0,092 моля) диэтиламина в 50 мл абс. спирта кипятят 1 ч. Отгоняют спирт, остаток перегоняют в вакууме. Получают 6,7 г (58,1%) IV с т. кип. 155—157°/3 мм, n_D^{20} 1,5022, d_4^{20} 0,9969. Найдено %: С 71,00; Н 10,62; N 5,65. $C_{15}H_{21}NO_2$. Вычислено %: С 71,10; Н 10,74; N 5,53. ИК спектр (тонкий слой), cm^{-1} : 1640 (C=C), 1720 (C=O). Спектр ПМР (в $CDCl_3$), $m. d.$: 5,0 с (1Н, C=CH), 3,70 м (2Н, 6-CH₂), 3,35 к (4Н, $J = 6$ Гц, CH₂N), 2,50 м (1Н, 4-CH), 2,03 с (3Н, CH₃CO), 1,60 м (4Н, 3-CH₂, 5-CH₂), 1,25 с (6Н, 2-CH₃), 1,17 с (6Н, $J = 6$ Гц, CH₃CH₂N).

1-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)-1,3-бутандион (V). К эфирному раствору 6,3 г (0,025 моля) енамина IV добавляют при перемешивании раствор 3 г (0,033 моля) щавелевой кислоты в системе этанол—эфир (1 : 10), содержащий несколько капель воды. Смесь перемешивают 12 ч и отфильтровывают образовавшийся осадок. Фильтрат упаривают наполовину, промывают 2 раза водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,2 г (85,4%) дикетона V (75% енольной формы) с т. кип. 106—107°/4 мм, n_D^{20} 1,4865, d_4^{20} 1,0697. Найдено %: С 66,52; Н 9,21. $C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 66,63; Н 9,15. ИК спектр (тонкий слой), cm^{-1} : 1635 (C=C енол), 1740 (C=O), 3410—3500 (ОН енол.). Спектр ПМР (в CCl_4), $m. d.$: 15,70 с (0,75Н, ОН), 5,40 с (0,75Н, C=C енол.), 3,52 м (2,5Н, 6-CH₂, COCH₂CO), 2,35 м (1Н, 4-CH), 2,00 с (3Н, CH₃CO), 1,58 м (4Н, 3-CH₂, 5-CH₂), 1,13 с (6Н, 2-CH₃).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. С. Варганян, Р. С. Шагинян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 35, 472 (1982).
2. Р. С. Варганян, Р. С. Шагинян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 35, 671 (1982).
3. Р. С. Варганян, Ж. В. Казарян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 33, 163 (1980).
4. E. J. Corey, J. William Suggs, Tetrah. Lett., 31, 2647 (1975).