

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
СХVI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЕНИНОВ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНО
ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С ХРОМИЛ ХЛОРИДОМ

Ш. О. БАДАНЯН, Т. Т. МИНАСЯН, Ф. С. КИНОЯН и Г. А. ПАНОСЯН

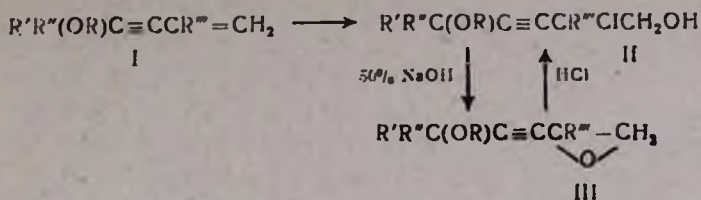
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VIII 1983

Показана высокая региоселективность окисления енинов и их производных хромил хлоридом, приводящего к образованию алкиновых хлоргидринов. Последние легко превращаются в ацетиленовые α -окиси.

Табл. 5, библиограф. ссылок 14.

Соединения шестивалентного хрома известны в химии как наиболее эффективные и доступные окислительные агенты [1]. В продолжение работ по окислению непредельных карбинолов соединениями хрома (VI) [2—7] в настоящем сообщении изучена реакция енинов и их производных с хромил хлоридом. Первая работа, проливающая свет на природу продуктов окисления алкенов хромил хлоридом, выполнена Кристолом и Эйларом [8]. Они нашли, что главным продуктом в реакции с циклогексеном является *транс*-2-хлорциклогексанол. Позже было сообщено, что реакция хромил хлорида с терминальными олефинами приводит в основном к образованию α -галогенальдегидов [9, 10]. Имеются данные по окислению интернальных олефинов [11]. Однако в литературе отсутствуют работы по изучению аналогичной реакции для 1,3-алкадиенов и 1,3-алкенинов. Между тем исследование этой реакции дало бы возможность не только выяснить региохимию окисления, но и синтезировать функционально замещенные оксосоединения, могущие представить интерес для построения природных молекул. В качестве первоначальных объектов исследования были выбраны ениновые карбинолы. Однако все наши попытки вовлечь в реакцию с хромил хлоридом диметилвинилэтинилкарбинол оказались безуспешными. Варьирование условий реакции и стехиометрии реагентов не привели к желаемым результатам. Исходный карбинол в основном возвращался обратно. По-видимому, это можно объяснить возможным легким образованием эфира диметилвинилэтинилкарбинола при взаимодействии с реагентом и регенерацией карбинола при обработке реакционной смеси. Поэтому казалось целесообразным вовлечь в реакцию такие производные ениновых карбинолов, которые не содержат свободного гидроксила. Наши исследования показали, что взаимодействие простых эфиров винилэтинилкарбинолов с хромил хлоридом протекает легко, причем окислитель ориентируется по двойной связи с образованием алкиновых хлоргидринов с гидроксильной группой у конечного углеродного атома ениновой системы. Интересно то, что тройная связь системы при этом не затрагивается.



I, II а. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$;

б. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$

в. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$;

г. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=i\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$;

д. $\text{R}=\text{CH}_3\text{CO}$, $\text{R}'=i\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$



III а. $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{H}$;

б. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{H}$;

в. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{H}$

е. $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{H}$;

ж. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{H}$;

з. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{H}$;

и. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{CH}_3$

Реакция протекает при -30° в растворе сухого хлороформа в атмосфере аргона. Проведение окисления на воздухе снижает выходы хлоргидринов на 10–20%, при этом увеличивается количество полимерных продуктов. Выходы несколько понижаются также при замене хлороформа на ацетон.

Предполагаемый механизм окисления включает электрофильную атаку реагентом двойной связи, с образованием промежуточного соединения типа π -комплекса хромил хлорида и енина, перепрививка и дальнейший гидролиз которого приводят к конечному продукту [12].

Состав и строение соединений II подтверждены элементарным анализом, ИК и ПМР спектрами. В ИК спектрах хлоргидринов II имеются полосы поглощения тройной связи (2250 см^{-1}), гидроксильной группы $3360\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ (широкая полоса). В ПМР спектрах этих соединений (см. рис. а) протоны фрагмента CHClCH_2OH проявляются в виде спектральной картины, характерной для спиновой системы типа $\text{AA}'\text{X}$. Неэквивалентность протонов CH_2 группы, очевидно, обусловлена наличием в соседнем положении хирального центра. Полнота протекания этих реакций подтверждается отсутствием в ИК спектрах реакционной смеси поглощений в области концевой винильной группы.

Как и следовало ожидать, хлоргидрины II гладко превращаются в ацетиленовые α -оксираны III под действием 50% водного раствора едкого натра, а последние при пропускании хлористого водорода, как было показано на примере IIIб, дают исходные хлоргидрины II. На рис. б приведен ПМР спектр 5-метил-5-этокси-2-хлор-3-гексанола (IIж). Следует отметить, что синтез оксиранов III рациональнее проводить без стадии выделения хлоргидринов, обрабатывая сырой продукт реакции эфиров I с хромил хлоридом после удаления растворителей насыщенным раствором щелочи. Это несколько увеличивает выход, а также упрощает процесс получения оксиранов.

Поскольку попытка синтеза оксиранов ениновых карбинолов их непосредственным окислением и дегидрогалогенированием оказалась неудачной, мы попытались получить их обходным путем, т. е. первоначальным окислением ацетатов ениновых карбинолов хромил хлоридом до

соответствующих хлоргидринов с последующим гидролизом в производные ацетиленовых диолов и превращением последних в окиси ацетиленовых карбинолов. И, действительно, было выяснено, что ацетат диметилвинилэтинилкарбинола (IV) в хлороформе при -40° реагирует с хромил хлоридом с образованием хлоргидрина V, кислотный гидролиз которого приводит к VI. Последний после обработки щелочью дает оксиран VIII с 63% выходом. В свою очередь ацетиленовый ацетат V образует оксиран VII с выходом 71%.

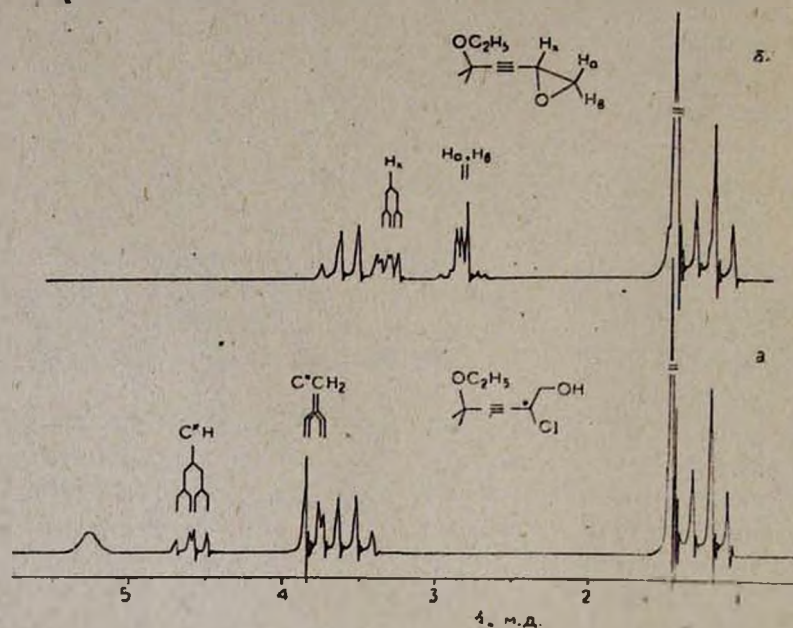
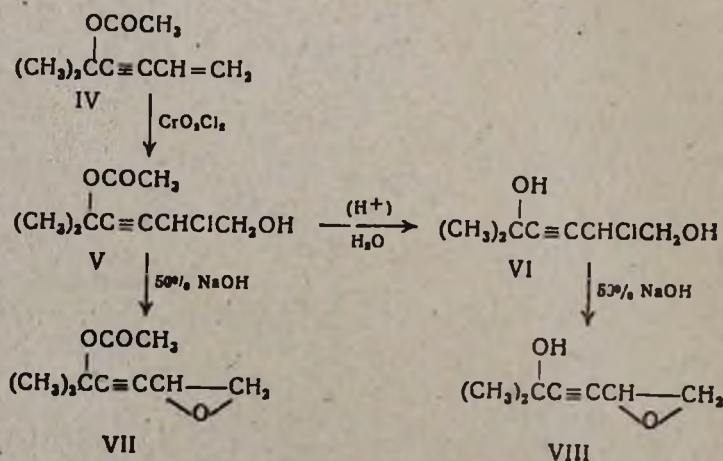
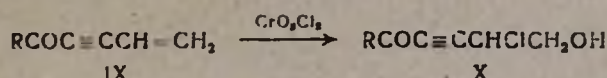


Рис.

В ИК спектре V тройная связь проявляется очень слабо и исчезает вовсе в VII. В оксиранах III, VII и VIII проявляются характерные полосы эпоксидной C—H (3060 см^{-1}) и C—O связей ($1180, 1160$ и 910 см^{-1}). Параметры спектров ПМР этих соединений приведены в табл. 5.

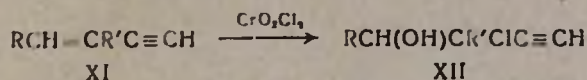


Аналогично виниловым эфирам I в реакцию с хромил хлоридом вступают винилацетиленовые кетоны IX.



а. $\text{R}=\text{CH}_3$; б. $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$

Изучено также поведение ениновых углеводов—винилацетилена, изопропенилацетилена и циклогексенилацетилена. Установлено, что с умеренными выходами образуются хлоргидрины XII.



а. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; б. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; в. $\text{R}=\text{R}'=(\text{CH}_2)_4$

Физико-химические константы, данные анализа и параметры спектров ИК и ПМР хлоргидринов X и XII приведены в табл. 1.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-8МД (1 модель) с катарометром. Колонка 2 м×8 мм, наполнитель 5% силикона SE-30 на хроматоне (0,20—0,25 мм). Газ-наполнитель—гелий (40—50 мл/мин) при 50—100°. ИК спектры снимались на приборе UR-20 (в тонком слое), спектры ПМР—на «Perkin-Elmer R-12 B» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренний стандарт ГМДС. УФ спектры снимались на спектрометре «Specord» в этаноле.

Хлоргидрины II. К раствору 0,025 моля эфира винилацетиленового карбинола в атмосфере аргона при—30° очень медленно прикапывали 0,03 моля свежеперегнанного хромил хлорида, растворенного в 15 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали полчаса при охлаждении и еще час при комнатной температуре, затем выливали в ледяную воду, содержащую бикарбонат натрия. Водный слой экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой, насыщенным раствором поваренной соли и сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя снимали ИК спектры реакционной смеси, где отсутствовали поглощения в области концевых винильных групп. Двукратной перегонкой выделяли алкиновые хлоргидрины. Данные сведены в табл. 2 и 3. Сравнительно низкие выходы объясняются тем, что как исходные соединения, так и продукты реакции сильно осмоляются.

Хлоргидрины X из винилацетиленовых карбинолов [6] и XII получали аналогично. В случае винилацетилена была выделена также и неидентифицированная фракция, т. кип. 56°/60 мм, n_D^{20} 1,4680 (10%).

Оксираны III. 0,01 моля алкинового хлоргидрина II прикапывали к 2 мл 50% водного едкого натра. Наблюдалась экзотермия. Через полчаса прибавляли эфир. Эфирную вытяжку промывали слабым раствором соляной кислоты до нейтральной реакции. После высушивания сульфатом натрия продукт разгоняли. Перегонкой выделяли ацетиленовый α-оксиран. Полученные данные сведены в табл. 4 и 5. Оксираны из винил- и изопропенилацетиленов в этих условиях осмоляются, их синтез из соответствующих галогенгидринов описан в [13, 14].

Таблица 1

Хлоргидриды X и XII

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Формула	MR _D		Вычислено, %			Найдено, %			ИК спектр. см ⁻¹ ν _{max} (OH, CH) δ _{max} (CO)	ПМР спектр. δ, м. д. (J, Гц)	УФ (этанол) λ _{max} , н.м. (ε)
						вычислено	най- дено	C	H	Cl	C	H	Cl			
Xa	26,7	110/3	1,4830	1,2023	C ₆ H ₇ ClO ₂	34,309	34,799	49,14	4,77	24,23	48,60	4,90	24,00	3470—3380, 2200, 1670, 1080, 1030	5,30 ш (OH), 4,6 т (HCCl, 6,2), 3,90 л (CH ₂ OH, 6,2), 2,32 с (CH ₃ CO)	210 (260)
Xб	33,0	117/5	1,4630	1,1177	C ₈ H ₁₁ ClO ₂	43,545	43,001	55,01	6,30	20,34	54,58	7,04	19,91	3480—3400, 2210, 1680, 1070	6,7 м (OH), 4,65 т (HCCl), 3,90 л (CH ₂ OH), 2,55 м (CHPr), 1,20 (CH ₃)	208 (3600)
XIIa	19,1	55/12	1,4960	1,2200	C ₄ H ₅ ClO	25,062	25,022	45,93	4,77	33,97	—	—	—	3450—3440, 3300, 2140, 1080, 1060	4,57 д.д.д (ClCH ₂), 2,8, 5,0, 7,9), 3,95 м (OH), 3,87 м (CH ₂ OH), 2,65 л (CH ₂ , 2,8)	210 (1800)
XIIб	38,0	40,8	1,4700	1,1322	C ₇ H ₇ ClO	29,680	29,201	50,63	5,91	29,95	50,74	6,44	30,00	3470—3380, 3300, 2130, 1070, 1050	2,73 с (CH ₂ OH), 3,55 м (OH), 2,68 с (CH), 1,79 с (CH ₂ CCl ₃)	205 (980) 245 (900)
XIIc	37,1	77/4	1,4950	1,0815	C ₈ H ₁₁ ClO	41,334	41,001	60,56	6,94	22,39	60,55	7,02	22,32	3490—3420, 3300, 2130, 1095, 1070		208 (110)

Соедине- ние	R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип., °С/мм.м
IIa	CH ₃	H	H	H	34,5	88/1
IIб	C ₂ H ₅	H	H	H	31,6	105/2
IIв	C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	36,7	116/1
IIг	C ₃ H ₇	<i>l</i> -C ₃ H ₇	H	H	46,9	98/2
IIд	CH ₃ CO O	<i>l</i> -C ₃ H ₇	H	H	54,0	132/2
IIе	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	51,5	79/2
IIж	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	56,2	94/4
IIз	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	53,8	111/5
IIи	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	54,3	80/6
V	CH ₃ CO O	CH ₃	CH ₃	H	44,7	108/4

Таблица 2

Алкиновые хлоргидриды II

n_D^{20}	d_4^{20}	Формула	MR_D		Вычислено, %			Найдено, %		
			вычис- лено	най- дено	C	H	N	C	H	N
1,4886	1,2223	$C_8H_9ClO_2$	35,941	35,040	48,48	6,06	23,90	48,29	5,91	24,98
1,4879	1,1722	$C_7H_{11}ClO_2$	40,559	39,933	51,69	6,76	21,84	51,60	5,95	21,01
1,4831	1,1203	$C_8H_{13}ClO_2$	45,177	45,002	54,39	7,36	20,11	55,10	7,12	20,95
1,4730	1,1636	$C_{10}H_{17}ClO_2$	49,795	49,303	58,67	8,31	17,35	56,69	8,18	17,24
1,4732	1,1303	$C_{10}H_{15}ClO_3$	54,424	54,001	54,91	6,86	16,24	54,80	6,20	16,30
1,4731	1,1005	$C_8H_{13}ClO_2$	45,177	44,999	54,39	7,36	20,11	54,51	7,01	20,10
1,4745	1,0914	$C_9H_{15}ClO_2$	49,795	49,098	56,69	7,87	18,63	56,27	8,40	17,65
1,4733	1,0590	$C_{10}H_{17}ClO_2$	54,413	54,201	58,67	8,31	17,35	58,50	8,00	17,20
1,4740	1,0497	$C_{10}H_{17}ClO_2$	59,031	58,500	60,41	8,50	60,41	59,94	8,02	16,39
1,4770	1,1721	$C_9H_{13}ClO_3$	49,806	49,299	52,81	6,35	17,36	52,24	6,20	17,52

Спектральные данные алкиновых хлоргидридов II и V

Соединение	ИК спектр, см^{-1} , ν_{max} (OH, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$); δ_{max} (CO)	ПМР спектр, δ , м. д. (J, Гц)	УФ спектр (этанол) λ_{max} , м.м (ϵ)
IIa	3470—3370, 2250, 1190, 1150, 1100, 1070	4,6 м (CHCl), 4,25 (OH), 4,18 д (OCH_2 , 1,5), 3,80 м (OCH_2CH), 3,35 с (CH_3)	210 (1200)
IIб	3480—3370, 2250, 1160, 1100, 1070, 1020	4,7—4,4 (CHCl), 4,17 ($\equiv\text{CCH}_2$), 3,81 (CH_2OH), 3,57 к (OCH_2CH_2), 1,20 т (OCH_2CH_3)	210 (2600)
IIв	3500—3360, 2230, 1170, 1110, 1070	5,45 м (OH), 4,60 т. д. (CHCl , 6,0, 1,5), 4,26 кп. д (CH_2CH , 6,8, 1,5), 3,88 кн (OCH_2CH_3), 3,83 д (CH_2OH , 6,0), 1,38 д (CH_2CH , 6,8), 1,39 д (CH_2CH , 6,8), 1,19 т (OCH_2CH_3 , 7,1)	210 (28000)
IIг	3470—3360, 2215, 1160, 1100, 1080, 1030	4,58 т. д. (ClCH , 1,5), 3,78 д (OCH_2 , 6,0), 3,57 кв (OCH_2CH_3), 1,79 д. сп. (CH-Pr), 1,18 т (OCH_2CH_2 , 7,2), 0,98 д ($\text{CH}_3\text{I-Pr}$)	210 (500)
IIд	3490—3450, 2240, 1735, 1220—1240, 1200, 1170, 1030	5,23 дд (OCH), 4,6 м (HCCl), 3,90 м (OH), 3,81 м (CH_2OH), 2,07 с (OCCCH_3), 1,90 м (CH-Pr), 1,02 д ($\text{CH}_3\text{I-Pr}$)	214 (5600) 222 (7600) 232 (600)
IIе	3470—3380, 2230, 1180, 1120, 1080	4,58 дд (CHCl , 5,5, 7,6), 4,05 м (OH), 3,28 с (OCH_2), 1,40 с (CH_3), 3,78 н 3,76 м (CH_2CH_3)	207 (4200)
IIж	3370, 2250, 1190, 1160, 1110, 1070	4,56 дд (HCCl , 5,5, 7,6), 3,77 м (CH_2OH), 3,55 к (OCH_2CH_3), 1,40 с (CH_3), 1,17 т (OCH_2CH_3)	208 (2700)
IIз	3370—3460, 2230, 1190, 1170, 1070	4,57 д. д. (CClH , 5,5, 7,5), 3,77 н 3,75 м (CCH_2), 3,41 т (OCH_2), 1,6 ÷ 1,3 м ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,40 с (CH_3), 0,89 м ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)	208 (2500)
IIи	3420—3380, 2220	3,90 м (OH), 3,68 с (CH_2OH), 3,52 кв ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1,76 с (CH_2CCl), 1,65 кв ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$), 1,32 с (CH_2), 1,12 т ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 0,91 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$)	210 (3200)
V	3510—3440, 2260, 1735, 1150, 1070, 1030	4,58 т (HCCl), 3,90 м (OH), 3,73 д (CH_2OH), 1,99 с (COCH_2), 1,62 с (CH_3)	212 (3800) 227 (4000)

Таблица 4

Ацетиленовые α -оксираны

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C, мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Формула	MR _D		Вычислено, %		Найдено, %	
						найденно	вычислено	С	Н	С	Н
IIIa	70,0	40 (4)	1,4550	0,9970	C ₈ H ₁₂ O ₂	38,228	38,099	68,57	8,57	68,50	8,45
IIIб	72,0	60 (4)	1,4578	0,9954	C ₈ H ₁₄ O ₂	42,846	42,199	70,12	9,09	70,01	9,02
IIIв	71,0	69 (6,5)	1,4510	0,9637	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	47,464	46,940	71,42	9,52	71,44	9,52
VII	71,3	75 (3)	1,4620	1,0741	C ₈ H ₁₂ O ₃	42,857	64,280	64,28	7,14	64,70	7,00
VIII	63,5	55 (3)	1,4760	1,0729	C ₇ H ₁₀ O ₂	33,492	33,124	66,66	7,93	66,37	8,00

Таблица 5

Спектральные данные ацетиленовых α -оксиранов

Соединение	ИК спектр, см ⁻¹ , $\nu_{\max}$ (CH эпокс., C=C, OH); $\nu_{\max}$ (CO эфир., CO эпокс.)	Спектр ПМР, δ , м. д., (J, Гц) или (J _{gem} , J ₁ и J ₂ , Гц)	УФ (этанол) $\lambda_{\max}$, м.м (ϵ)
IIIa	3060, 2250, 1180, 1160, 920	3,28 с (OCH ₃), 3,15 м (CH эпокс.), 2,80 н 2,78 (CH ₂ эпокс., 6,0; 4,0; 2,9), 1,38 с (CH ₃)	
IIIб	3050, 2250, 1170, 1120, 915	3,45 кв (OCH ₃ , 7,3), 3,22 дд (CH эпокс., 4,0 н 2,7), 2,79 н 2,81 (CH ₂ эпокс.), 1,33 с [(CH ₃) ₂ C], 1,12 т (CH ₃ , 7,3)	
IIIв	3060, 2260, 1190, 1160, 1120, 920	3,35 т (OCH ₂ CH ₂ CH ₃ , 6,5), 3,15 м (CH эпокс.), 2,80 н 2,78 м (CH ₂ эпокс., 6,0; 4,0; 2,9), 1,48 м (CH ₃ CH ₂ CH ₂ O), 1,40 с [(CH ₃) ₂ C], 0,91 (CH ₃ Pr, 6,5)	
VII	3060, 1740, 1170, 1150, 915	3,22 м (CH эпокс.), 2,75 н 2,73 м (CH ₂ эпокс., 6,0; 4,0; 2,9), 1,92 с (CH ₃ CO), 1,57 с [(CH) ₂ C] O	208 (2600)
VIII	3060, 2220, 3500— 3340, 1060, 910	3,30 т (CH эпокс., 3,9), 2,80 д (CH ₂ эпокс., 3,9), 2,80 д (CH ₂ эпокс., 3,9), 1,43 с [(CH ₃) ₂ C]	206

5-Метил-5-этокси-1,2-эпокси-3-гексин (IIIб) без выделения Пж. 3,9 г (0,025 моля) хромил хлорида прикапывали к 2,76 г (0,02 моля) 5-метил-5-этокси-1-гексен-3-ина (Iж), растворенного в 50 мл хлороформа при —40° в атмосфере аргона. Обработывали как описано в предыдущих опытах. Из объединенных эфирных экстрактов отгоняли растворитель. Остаток сырой смеси обрабатывали 5 мл 50% едкого натра. Наблюдалась экзотермия и выпадение осадка соли. Через полчаса прибавляли эфир.

Эфирный слой промывали до нейтральной реакции слабым раствором соляной кислоты и сушили сульфатом магния. Перегонкой выделено 1,27 г (47,0%) IIIб. Смолистый остаток составлял 0,9 г.

5-Метил-2-хлор-3-гексин-1,5-диол (VI). В двухтубусную колбу, снабженную трубкой для подвода паров HCl и хлоркальциевой трубкой, помещали 2,1 г (0,01 моля) 5-метил-2-хлор-5-ацетокси-3-гексин-1-ола (V), растворенного в 50 мл метанола. При комнатной температуре пропускали сухой хлористый водород в течение 3 мин. Подкисленную смесь оставляли на 2 дня и затем нейтрализовали раствором поташа. Водную часть насыщали поверенной солью и экстрагировали эфиром. Экстракты высушивали сульфатом магния и перегоняли. Получено 1,4 г (86,2%) VI, т. кип. $120^{\circ}/3$ мм. n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 1,1786, M_{RI} 40,00, вычислено M_{RD} 40,501. Найдено %: C 52,48; H 6,05; Cl 21,00. $C_5H_{11}ClO_2$. Вычислено %: C 51,69; H 6,76; Cl 21,84. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{max} 3480—3220 (ОН), δ_{max} 1070—1060 (СО). ПМР спектр, $(CH_3)_4\delta$, м.д.: 4,60 т (СiCH, $J=6,8$ Гц), 3,82 д (CH₂OH, $J=6,8$ Гц), 3,64 м (ОН), 1,50 с $[(CH_3)_2C-]$. УФ спектр (этанол), λ_{max} 232 ($\epsilon=2400$), 223 ($\epsilon=2600$), 208 ($\epsilon=3200$).

5-Метил-5-этокси-2-хлор-3-гексинол (IIж). В колбу помещали 1,54 г (0,01 моля) 5-метил-5-этоксн-1,2-эпокси-3-гексинона (IIIб). При 5—10° пропускали сухой хлористый водород. Продукт нейтрализовали раствором поташа, экстрагировали эфиром. Экстракты сушили сульфатом магния и разгоняли. Получено 1,2 г (63%) IIж. Идентифицирован хроматографически сравнением с известным образцом.

ՀԱԳԵՑԱՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԱՆԵՐ

CXVI. ԵՆԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀՈՒՆԿՑԻՈՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱԼՍՏ ԱՍՏԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔՐՈՄԻԼԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՀԵՑ

Ը. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Տ. Տ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ենինների և նրանց ածանցյալների օքսիդացումը քրոմիլի քլորիդով ընթանում է բարձր ռեգիոսեկեկտիվությամբ, առաջացնելով ալկինային քլորանհիդրիդներ, վերջինները հարթ կերպով փոխարկվում են ալգետիկինային α -օքսիրաններին:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXVI. INTERACTION OF ENYNES AND THEIR FUNCTIONALLY SUBSTITUTED DERIVATIVES WITH CHROMYL CHLORIDE

Sh. O. BADANIAN, T. T. MINASSIAN, F. S. KINOYAN and G. A. PANOSSIAN

The reaction of enynes and their functionally substituted derivatives with chromyl chloride proceeds highly regioselectively with the formation of alkyne chloroanhydrides. The latter are readily converted into acetylenic α -oxiranes in the presence of 50% NaOH.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. B. Wilberg, *Oxidation in Organic Chemistry*, Part A, Academic Press, New York, 1965, p. 69.
2. Ш. О. Бадалян, Т. Т. Минасян, Арм. хим. ж., 31, 452 (1978).
3. Т. Т. Минасян, Ш. О. Бадалян, Арм. хим. ж., 32, 542 (1979).
4. Т. Т. Минасян, Ф. С. Киоян, Ш. О. Бадалян, Арм. хим. ж., 35, 448 (1982).
5. Т. Т. Минасян, Ф. С. Киоян, Ш. О. Бадалян, Арм. хим. ж., 35, 579 (1982).
6. Ш. О. Бадалян, Т. Т. Минасян, Ж. А. Чобанян, Авт. свид. СССР № 7035221 (1979): Бюлл. изобр. № 46 (1979).
7. Ш. О. Бадалян, Т. Т. Минасян, Авт. свид. СССР № 789495 (1980); Бюлл. изобр. № 47 (1980).
8. S. J. Cristol, K. R. Ellor, J. Am. Chem. Soc., 72, 4353 (1950).
9. F. Freeman, R. H. Dubois, T. G. Mc. Laughlin, *Organic Synthesis*, 51, 4 (1971).
10. F. Freeman, P. J. Cameron, R. H. Dubois, J. Org. Chem., 33, 3970 (1968).
11. F. Freeman, N. J. Hamachitka, J. Am. Chem. Soc., 94, 1214 (1972).
12. K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, J. E. Bachvalle, J. Am. Chem. Soc., 99, 3220 (1977).
13. А. А. Петров, ЖОХ, 24, 603 (1954).
14. А. Н. Герштейн, ЖОХ, 12, 132 (1942).

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 233—237 (1984 г.)

УДК 547.841

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А. А. МАТНИШЯН, С. Г. ГРИГОРЯН, Г. А. ПАНОСЯН, А. В. АРУТЮНЯН,
М. М. ДАВТЯН, М. К. МАРДОЯН и В. Н. НИКОГОСОВ

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 23 VI 1981

Исследованы превращения пропаргильового спирта (ПС) под действием каталитической системы $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Показано, что основным продуктом реакции является 2,5-диметил-2,5-бис-(пропилиокси)-1,4-диоксан. Предложена схема циклического превращения ПС, включающая образование ацетилендида ртути.

Рис. 1, библиограф. ссылок 5.

Назаровым [1] исследовано присоединение первичных спиртов к диметилэтинилкарбинолу в присутствии $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и показано, что основным продуктом реакции является кеталь диметилацетола. При этом циклизацией кетала с отщеплением спирта образуются также соответствующие 2,2,3,5,5,6-гексаметил-3,6-алкокси-1,4-диоксаны с выходом 10—15%. Генион [2], а позднее и Реппе [3] при исследовании реакции пропаргильового спирта с метанолом вместо ожидаемого кетала ацетола получили 2,5-диметил-2,5-диметокси-1,4-диоксан. По мнению Гениона [2], последний образуется в результате димеризации двух молекул промежуточного винилового эфира—2-метокси-2-пропен-1-ола.

При повторении опыта Гениона нами было обнаружено, что получающееся вещество, по данным ТСХ, при хроматографировании на пластинке силуфол проявляется в виде двух пятен, что, по-видимому, свя-