

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. B. Wiberg, *Oxidation in Organic Chemistry*, Part A, Academic Press, New York, 1965, p. 69.
2. Ш. О. Баданян, Т. Т. Минасян, Арм. хим. ж., 31, 452 (1978).
3. Т. Т. Минасян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 32, 542 (1979).
4. Т. Т. Минасян, Ф. С. Киолян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 448 (1982).
5. Т. Т. Минасян, Ф. С. Киолян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 579 (1982).
6. Ш. О. Баданян, Т. Т. Минасян, Ж. А. Чобанян, Авт. свид. СССР № 7035221 (1979): Бюлл. изобр. № 46 (1979).
7. Ш. О. Баданян, 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. Hamachka, J. Am. Chem. Soc., 94, 1214 (1972).
12. K. B. Sharpless, A. Y. Terantshl, J. E. Bachvole, 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 пропаргилового 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 ртутью.

Рис. 1, библиографические ссылки 5.

Назаровым [1] исследовано присоединение первичных спиртов к диметиламинилкарбинолу 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 кеталей с отщеплением спирта образуются также соответствующие 2,2,3,5,5,6-гексаметил-3,6-алкокси-1,4-диоксаны с выходом 10—15%. Геннион [2], а позднее и Реппе [3] при исследовании реакции пропаргилового спирта с метанолом вместо ожидаемого кеталей ацетола получили 2,5-диметил-2,5-диметокси-1,4-диоксан. По мнению Генниона [2], последний образуется в результате димеризации двух молекул промежуточного винилового эфира—2-метокси-2-пропен-1-ола.

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

зано с наличием пространственных изомеров. При дальнейшем исследовании этой реакции найдено, что наибольший выход 2,5-диметил-2,5-диметокси-1,4-диоксана наблюдается при соотношении ПС : метанол 1 : 1 (рис.). С увеличением количества метанола выход продукта мало меняется, а уменьшение его приводит к образованию ранее не описанного соединения 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропилилокси)-1,4-диоксана. Последний является основным продуктом превращения ПС в отсутствие метанола. В этом случае во избежание осмоления реакция проводится при температурах не выше 20° в инертном растворителе.

В спектре ПМР 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропилилокси)-1,4-диоксана присутствуют сигналы протонов OCH_2 групп кольца в виде двух дублетов в областях δ , м. д.: 3,44 и 3,63 с $J=11,8$ Гц (спиновая система AX),

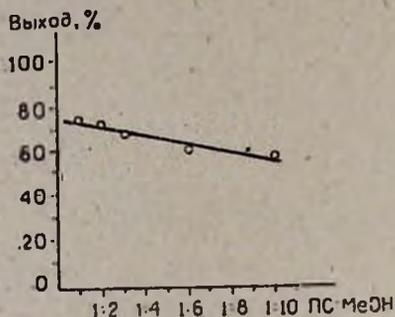


Рис. Зависимость выхода 2,5-диметил-2,5-диметокси-1,4-диоксана от соотношения исходных реагентов (ПС : метанол).

что является следствием неравноценности атомов водорода (два аксиальных и два экваториальных). Протоны боковых OCH_2 групп проявляются в виде мультиплета в области 4,11 м. д. с центральным сигналом в виде триплета, являющегося результатом наложения двух дублетов. Это подтверждается тем, что при подавлении протонов терминальных ацетиленовых групп методом двойного резонанса, протоны боковых OCH_2 групп проявляются в виде мультиплета АВ системы.

Наличие двух пиков с R_f 0,3 и 0,7, наблюдаемых на пластинках силуфол UV-254 при элюировании тетрамера ПС смесью бензол-эфир (2 : 1), вероятно, связано с присутствием пространственных изомеров, ИК и ПМР спектры которых оказались идентичными.

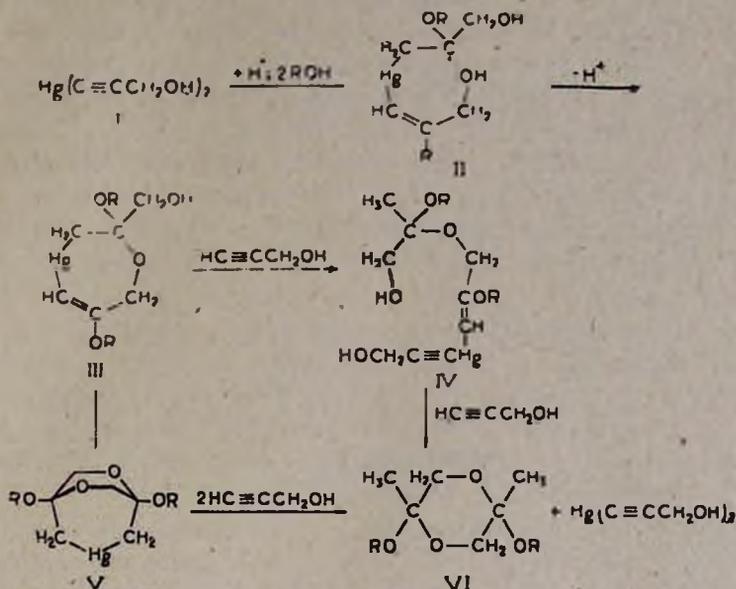
Отсутствие кетала ацетала даже при 10-кратном избытке метанола предполагает необходимость фиксации двух молекул ПС в промежуточное соединение. В частности, таким интермедиагом мог быть ацетиленид ртути. Действительно, оказалось, что специально синтезированный из окиси ртути и ПС ацетиленид, идентичный продукту, полученному ранее по методу [4], более активно катализирует реакцию тетрамеризации ПС.

Нами предлагается наиболее вероятный путь циклического превращения ПС в производное 1,4-диоксана, включающий электрофильное присоединение спирта к ацетилениду I, с дальнейшим протонированием в карбокатон II, циклизующийся в III.

Демеркурирование III через IV приводит к диоксану VI (см. схему). Альтернативный путь перехода III в VI может включать бициклическое соединение V. Поскольку демеркурирование V приводит исключительно к *цис*-изомеру, мы предпочтение отдаем первому пути.

В пользу предложенной схемы свидетельствует факт преимущественного образования циклических продуктов даже при сильном разбавлении метанолом, а также то, что модельное соединение — метил-

пропаргиловый эфир, в котором отсутствует спиртовая группа, в аналогичных условиях образует со значительным выходом кеталь метоксиацетона—1,2,2-триметоксипропан.



Следует отметить, что добавление воды, замедляя образование ацетиленида ртути, ингибирует реакцию, а 2-бутин-1-ол и 1-фенил-1-пропил-3-ол, в которых отсутствует терминальная ацетиленовая группа, не образуют циклических производных. β -Ацетиленовый спирт—1-бутин-4-ол образует в аналогичных условиях линейные продукты присоединения—соответствующий кеталь и простой виниловый эфир [2] из-за менее выгодного образования восьмичленного цикла. Дополнительным подтверждением приведенной схемы является образование полимера ПС линейной структуры, который является продуктом дальнейшего превращения 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропэнилокси)-1,4-диоксана. Метанол же, обрывая рост цепи, приводит преимущественно к димерному продукту—2,5-диметил-2,5-диметокси-1,4-диоксану.

Экспериментальная часть

2,5-Диметил-2,5-диметокси-1,4-диоксан [2, 3] и метилпропаргиловый эфир [5] синтезированы по известным методикам. Все исходные соединения предварительно осушались.

ИК спектры образцов сняты на спектрометре UR-20 в таблетках с KBr и в тонком слое; ПМР спектры—на спектрометрах «Perkin-Elmer В-12В» с рабочей частотой 60 МГц и «Bruker» с рабочей частотой 360 МГц с внутренним эталоном ТМС, УФ спектры—на спектрометре «Spekord UV-Vis». Чистоту и идентичность синтезированных продуктов определяли методом ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, колонка 1,5 м × 3 мм, наполненная 15% ПЭГ-2000 на хроматоне N-AW, газ-носитель—гелий, 40—60 мл/мин; температура колонки—60—180°, испарите-

ля—250°. Тонкослойная хроматография осуществлена на пластичках силуфол UV-254, подвижная фаза бензол—эфир (2 : 1), проявитель—пары йода.

бис(3-Гидрокси-1-пропинил)рту́ть. Смесь, состоящую из 5 г (0,023 моля) оксида ртути и 40 мл абс. ПС перемешивают при 40° 4 ч. После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают и промывают 20 мл эфира. 2-кратной перекристаллизацией свежеполученного осадка из диоксана выделяют 2,1 г (29,5%) *бис-оксипропаргилида* ртути. Найдено %: С 23,28; Н 1,99; Hg 63,94. $C_6H_6O_2Hg$. Вычислено %: С 23,19; Н 1,94; Hg 64,56. ПМР спектр, δ , м. д.: 4,06 д (CH_2), 5,0 т (ОН), в дейтерированном ДМСО.

2,5-Диметил-2,5-бис(2-пропилокси) - 1,4-диоксан. а) Смесь 14 г (0,25 моля) ПС, 0,05 г (0,00023 моля) оксида ртути, 0,25 мл $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ перемешивают и поддерживают температуру реакционной смеси не выше 22° в течение 5 ч. Затем добавляют 25 мл эфира, нейтрализуют безводным углекислым калием, отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают 15 мл эфира. Выход смеси изомеров 8 г (57%), т. пл. 125; 5—126,5° (из этанола). Найдено %: С 64,43; Н 7,46. $C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 64,27; Н 7,23.

б) Синтез осуществляют в присутствии *бис-оксипропаргилида* ртути при 2-кратном разбавлении. 7 г ПС и 7 мл бензола перемешивают в течение 0,5 ч 0,03 г (0,0001 моля) *бис(3-гидрокси-1-пропинил)ртути*. Затем, поддерживая температуру $20^\circ \pm 1^\circ$, добавляют 0,125 мл $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. После прекращения экзотермии смесь выдерживают при 20° еще 0,5 ч (всего около 1,5 ч), прибавляют 10 мл эфира и нейтрализуют 0,5 г K_2CO_3 . Отфильтровывают осадок, промывают несколькими порциями воды по 20 мл и сушат. Продукт очищают вакуумной вазгонкой. Выход смеси изомеров 4,9 г (70%).

1,2,2-Триметоксипропан. К смеси 100 мл метанола, 2,5 г оксида ртути, 1 мл $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при 60—65° в течение 1 ч добавляют 35 г (0,5 моля) метилпропаргилового эфира. Реакционную смесь нагревают при 60—65° 6 ч, при этом осаждается мелкодисперсная ртуть. После охлаждения отделяют бесцветный раствор от ртути, нейтрализуют безводным углекислым калием, фильтруют, отгоняют метанол и фракционируют остаток. Выход 29 г (43%), т. кип. 133—134°/690 мм, n_D^{20} 1,4010, d_4^{20} 1,0409. Найдено %: С 53,46; Н 10,6. $C_6H_{14}O_3$. Вычислено %: С 53,70; Н 10,5. M_{rD} 34,569, выч. 34,834. ПМР, δ , м. д.: 1,12 с (3Н, CH_3), 3,06 с [6Н, $(OCH_2)_2$], 3,16 с (2Н, CH_2), 3,25 с (3Н, OCH_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1058, 1135 (эфирн. гр.). УФ (CH_3OH), λ_{max} , нм: 230 ($\epsilon=4,8$).

ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ԵՎ ԵՐԱ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՄԱՆԻՇՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՉԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Մ. Մ. ԴԱՎԻՅԱՆ, Մ. Ք. ՄԱՐԳՈՅԱՆ Ե Վ. Ե. ԵՆԿՈՂՍՈՒՎ

Ուսումնասիրված են պրոպարգիլային սպիրտի փոխարկման օրինաշար-
փությունները $HgO + BF_3O(C_2H_5)_2$ կատալիտիկ սիստեմի ներկայությամբ:

Յուլյո է տրված, որ փոխարկման հիմնական արդյունքներն են հանդիսանում 1,4-դիօքսանի ածանցյալները: Առաջարկված է պրոպարգիլային սպիրտի ցիկլիկ փոխարկման մեխանիզմ:

SYNTHESIS OF DIOXANE DERIVATIVES AND THEIR PROPERTIES

A. A. MATNISHIAN, S. G. GRIGORIAN, G. A. PANOSSIAN, A. V. ARUTUYNIAN, M. M. DAVTYAN, M. K. MARDOYAN and V. N. NIKOGOSOV

It has been found that 1,4-dioxane derivatives are formed by the cyclic dimerization and tetramerization reactions of halogen containing derivatives of propargyl alcohol. The chemical and physico-chemical properties of the synthesised compounds have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 3.
2. G. H. Henning, W. S. Murry, J. Am. Chem. Soc., 64, 1220 (1942).
3. W. Reppe, Lieb. Ann., 596, 62 (1955).
4. I. Hanna, S. Sldgia, Analyt. Chem., 21, 1469 (1949).
5. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацолян, ВМС, А19, 1068 (1977).

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 237—241 (1984 г.)

УДК 547.589—547.78

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ β-АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

III. РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 5-АРОИЛМЕТИЛТИОГИДАНТОИНОВ В 5-АРОИЛМЕТИЛТИАЗОЛИДИНДИОНЫ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН, С. М. АТАШЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и С. Г. АГБАЛЯН

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

Поступило 3 III 1983

Установлено, что 5-ароилметилтиогидантоины в отличие от тиогидантоина в водном растворе серной и хлоруксусной кислот рециклизуются в 5-ароилметилтиазолидиндионы. В тех же условиях 5-ароилметил-N,N'-дифенилтиогидантоины не входят в реакцию.

Табл. 3, библи. ссылок 7.

Согласно литературным данным, тиогидантоин при действии окислителей [1—3], а также монохлоруксусной кислоты превращается в гидантоин [4].

