

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Головина А. П., Левшин П. В. — Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М., Химия, 1978, 246 с.
2. Иванкова Б. Т., Щербов Д. П. — Труды Каз. НИИ мин. сырья. Алма-Ата, 1962. вып. 7, с. 227.
3. Тананайко М. М., Биленко Н. С. — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 9, с. 1049.
4. Щербов Д. П., Плотникова А. Н. — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 12, с. 1249.
5. Oshima (Ien ichiro, Na₂asawa Cinzo — Chem. And. Pharm. Bull., 1970, v. 18., № 4, p. 687.
6. Блюм И. А., Бруштейн Н. А., Опарина Л. М. ЖАХ, 1971, т. 26, № 1, с. 43.
7. Бочкарева И. А., Блюм И. А. — ЖАХ, 1975, т. 30, № 5, с. 874.
8. Viayakumar H., Rama²rishna T. V., Aravanudun G. — Talanta, 1980, v. 27, № 11A, p. 911.
9. G. Naganuma Tareshi — Bunseki Kagaku. 1978, v. 27, № 10, p. 641.
10. Capellin B. C., Ingram G. — Talanta, 1970, v. 17, № 13, p. 187.
11. Perez-Rutz T., Ortuno J. A., Saucher-Pedreno C. — Analyst, 1984, v. 109, № 12, p. 1581.
12. Григорян Л. А., Мирзоян Ф. М., Тараян В. М. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 10, с. 1962.
13. Тараян В. М., Григорян Л. А., Мирзоян Ф. М., Саркисян Ж. В. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 12, с. 996.
14. Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М. — ЖАХ, 1980, т. 35, № 1, с. 45.
15. Григорян Л. А., Лебедева С. П., Саркисян К. В., Григорян Р. А. — ЖАХ, 1988, т. 43, № 6, с. 999—1003.
16. Сусленкова В. М., Киселева Е. К. — Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л., Химия, 1968, с. 109.
17. Булатов М. И., Калинин И. П. — Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л., Химия, 1986, 432 с.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 649—664 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.942.4+542.942.6+542.947+547.235/335+547.38

ХИМИЯ АММОНИЕВЫХ ИЛИДОВ. I*

Т. Л. РАЗИНА

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 12 VII 1990

В работе предпринята попытка обобщить в систематизировать накопленный к настоящему времени материал по методам синтеза, свойствам, химическим превращениям и применению аммониевых илидов.

В в е д е н и е

Илиды, как и большинство других реакционноспособных соединений, давно интересуют химиков-органиков как с теоретической, так

* Вторая часть настоящего обзора будет опубликована в ближайшем номере «Арм. хим. журнала».

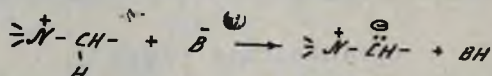
и с практической точек зрения. Так, фосфониевые илиды привлекли внимание как реактивы в реакции Виттига—важного метода получения олефинов конденсацией карбонильных соединений с илидами фосфора. Основное практическое значение сульфониевых илидов состоит в синтезе эпоксидов из карбонильных соединений. Накоплена значительная информация о способах получения илидов разного строения, их электронных и физических свойствах, о реакциях, в которые они вступают. Однако большинство работ посвящено химии фосфониевых илидов—довольно устойчивых соединений, которые можно выделить в свободном состоянии, что позволяет детально изучать их свойства.

Неменьший интерес представляют и илиды азота—очень реакционноспособные соединения, в связи с чем выделение их в свободном виде и изучение свойств представляет определенную трудность.

Целью настоящего обзора является систематизация имеющихся в литературе данных о методах получения, свойствах, реакциях и практическом применении аммониевых илидов. На эту тему имеется ряд работ [1—5], однако в них рассматривается материал, опубликованный до 1970 года. Поэтому мы акцентируем свое внимание, главным образом, на исследованиях последующих лет.

I. Получение и свойства аммониевых илидов

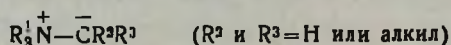
Обычно илиды азота образуются из аммониевых солей путем отрыва α -протона под действием оснований («солевой способ»), таких как алкокси- или гидроксид-анионы, литийорганические соединения, амиды щелочных металлов [5—9]; реже используется поташ [10 12].



Спецификой аммониевых илидов является частичная стабилизация карбаниона соседней аммониевой группой за счет электростатического взаимодействия разноименных зарядов. Необходимо отметить, что такая стабилизация в общем-то мало эффективна, поэтому получение илидов азота вызывает большие затруднения. Илиды эти чрезвычайно реакционноспособны и моментально подвергаются дальнейшим превращениям даже при низких температурах.

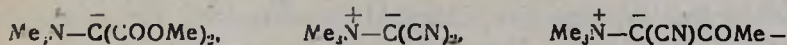
Однако в последние годы был выделен целый ряд аммониевых илидов в виде устойчивых веществ, которые можно достаточно долго хранить на воздухе. Такие илиды, как правило, имеют дополнительно одну или две мощные электроноакцепторные группы при илидном атоме углерода. Распределение зарядов в стабилизированных илидах указывает на значительный перенос отрицательного заряда от илидного углерода к электроотрицательным группам.

В. Крал и З. Арнольд рядом эмпирических и полуэмпирических методов (CNDO/2, INDO, MINDO/2, PCILO и др.) показали [13], что нестабилизированные аммониевые илиды



имеют пирамидальное строение связей при илидном углероде и реагируют как обычные карбанионы, т. к. большая часть отрицательного заряда сконцентрирована на илидном углероде. Такого же мнения придерживаются Ф. Бернарди [14] и М. Дивар [15].

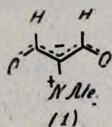
Аммониевые илиды, стабилизированные одной электроотрицательной группой, сохраняют свои нуклеофильные свойства [16]. Соединения с двумя электроотрицательными группами, такие как



имеют плоскую структуру при илидном углероде, не сохраняют нуклеофильные свойства и теряют свой карбанионный характер за счет заметного переноса отрицательного заряда к электроотрицательным атомам стабилизирующих групп [13, 17].

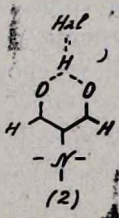
Интересные результаты были получены при изучении распределения заряда в асимметрических илидах [13]. Так, степень переноса заряда от илидного углерода к стабилизирующим группам зависит от электронного характера этих групп. Авторы пришли к выводу, что сложноэфирная группа вызывает меньший перенос заряда, чем формильная или ацетильная.

Недавно синтезированный триметиламмонийдиформилметирид (I) [17] принадлежит к наиболее стабильным аммониевым илидам, которые известны в настоящее время [18]. Понижение заряда на илидном углероде согласуется с экспериментально найденной реакционной способностью: нуклеофильность значительно ниже, чем у нестабилизированных и монокарбонилстабилизированных илидов [16]. Соединение конформационно гомогенно и существует в виде конформера:



Эта конформация фиксируется электростатическим взаимодействием между отрицательными атомами кислорода и триметиламмониевой группой и является лучшей относительно перехода отрицательного заряда от илидного углерода к атомам кислорода формильных групп [18].

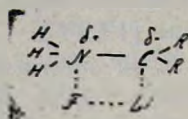
Диформилметирид представляет собой кристаллическое вещество (т. пл. 117—118°), хорошо растворимое в полярных растворителях; его водный раствор нейтрален. Илид образует стабильный аддукт с хлористым водородом (2) [17], причем наличие Н-Нal связи в малоальдегидной части молекулы, по мнению авторов, предполагает циклическую структуру [18]:



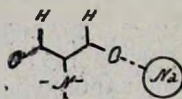
Этот аддукт можно перекристаллизовать из этанола и сублимировать при пониженном давлении без разложения (т. пл. 192—195°) [17].

Диформилметирид образует аддукты и с неорганическими солями (NaClO_4 , NaJ , ZnJ_2 , AgNO_3). Все они растворимы и полностью диссоциированы в воде [17].

Для определения геометрии соединений такого типа в качестве модельного был использован аддукт $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{LiF}$. Оказалось, что в этом случае атом лития взаимодействует с электронной парой илидного углерода, тогда как фторид-анион взаимодействует электростатически с атомами водорода аммониевой группы.



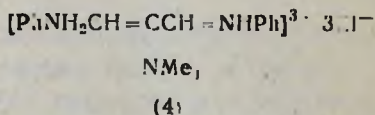
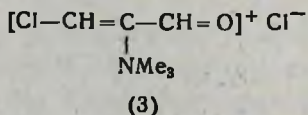
Исследования же аддукта диформилметирида с перхлоратом натрия— $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{C}(\text{CHO})_2\cdot\text{NaClO}_4$, т. пл. 233—234°, привели к структуре, контрастирующей с аддуктом этого илида с H-Hal (2). В этом случае не было обнаружено цикла как оптимальной формы, по-видимому, вследствие большего размера атома натрия [18].



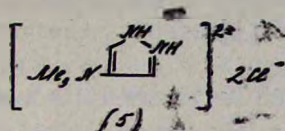
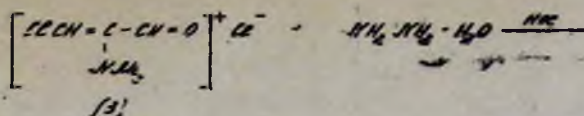
Вообще образование подобных аддуктов зависит от собственного размера одного из компонентов неорганической соли, т. е. катиона или аниона [17].

Пиролиз диформилметирида при 265° в присутствии окиси меди дает в небольшом количестве α -метилпроизводное N,N -диметиламиномалональдегида [17].

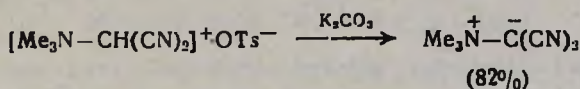
В виду низкой реакционной способности непосредственное использование илида (1) сильно затруднено. Известно только его взаимодействие с фосгеном и фенолкарбамоилхлоридом с образованием солей (3) и (4), соответственно.



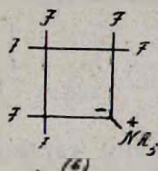
Заслуживает внимания то обстоятельство, что эти соли могут быть использованы в синтезе 5-, 6- и 7-членных гетероциклических соединений. Так, при нагревании соли (3) с гидразингидратом в этаноле с одновременным насыщением реакционной смеси хлористым водородом получается 5-членный гетероцикл (5) [17].



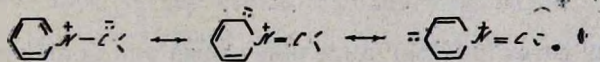
К числу стабильных аммониевых илидов относится и полученный в 1961 году первый алифатический, совершенно устойчивый при комнатной температуре и в присутствии кислорода и воды триметил-аммонийдицианометилд, плавящийся при 151—153° без разложения [12].



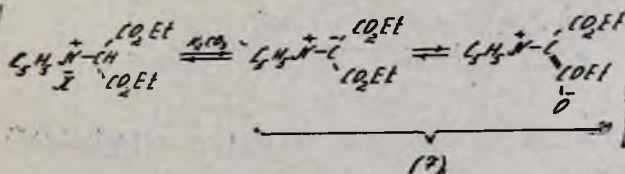
Совсем недавно был описан высокофторированный илид (6) [19].



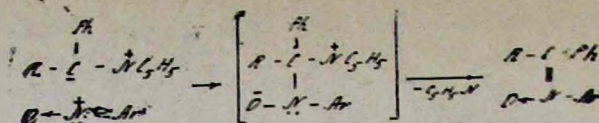
К устойчивым илидам относятся и давно известные пиридиниевые илиды [10]. Пиридиниевая группа в соответствующих исходных системах оказывает большее влияние на протоноподвижность α-Н атомов, чем триалкиламмониевая группа. Это может быть обусловлено стабилизацией образующегося карбаниона за счёт как электростатического, так и резонансного взаимодействия между карбанионом и пиридиниевым кольцом [1].



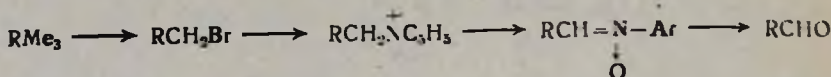
Примером такого илида может служить выделенный Кронке кристаллический енолбетаин (7) (т. пл. 170—171°) [11].



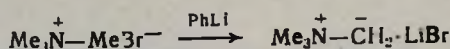
Пиридиниевые илиды вступают в большое число реакций, типичных для карбанионов [16, 20]. Специфическим можно считать лишь взаимодействие с ароматическими нитрозосоединениями с образованием нитронов [21].



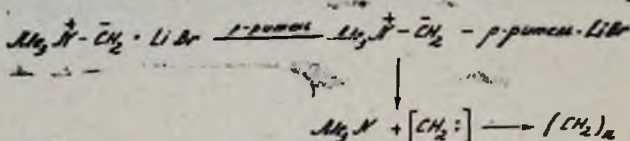
поскольку эта реакция в конечном итоге позволяет превратить алкильную группу в карбонильную [1].



В 1947 году Виттиг и Ватерлинг при изучении взаимодействия фениллития с тетраметиламмонийбромидом выделили бензол и не растворимый в эфире комплекс бромида лития с триметиламмонийметилидом.



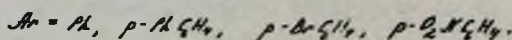
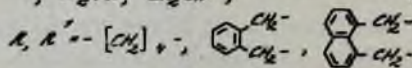
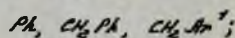
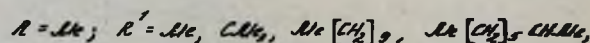
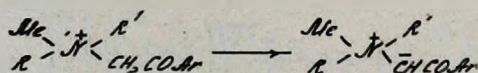
Полученный комплекс вполне устойчив; илид же в свободном виде быстро распадается на амин и полиметилен [22].



Подтверждением образования карбена является и факт выделения с 5—18% выходом норкарана при проведении реакции в циклогексене [23].

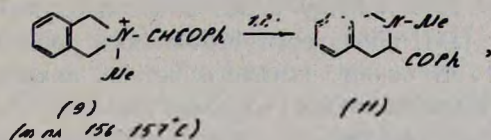
Среди илидов аммония триметиламмонийметилид является наиболее изученным. Этот илид, обладающий типичными нуклеофильными свойствами, успешно реагирует с карбонильными соединениями [22], хлорангидридами кислот [24], двуокисью углерода, нитрилами, эфирами, галогидными соединениями [25] и соединениями бора [26], алюминия, кремния и германия [27]. Необходимо отметить, что триметиламмонийметилид не перегруппировывается ни при каких условиях.

Оллис с сотрудниками выделили целый ряд устойчивых карбонил-стабилизированных аммониевых илидов при обработке водного раствора соответствующих четвертичных солей аммония водным раствором гидроксида натрия при 0° [6, 19, 28].

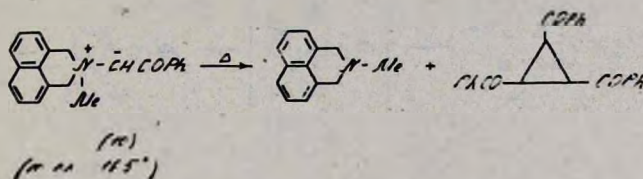


Например, бензилдиметилфенациламмонийметирид ($R = \text{Me}$, $R' = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$) (8) получен в виде кристаллического моногидрата (т. пл. $75-82^\circ$), который можно хранить при 0° в течение одного года без заметного разложения [28].

Необходимо отметить, что фенациламмониевые илиды обычно термически нестабильны и при незначительном повышении температуры подвергаются либо перегруппировке Стивенса, либо фрагментации с образованием третичного амина и продуктов, формально полученных от PhCOCH : фрагмента. Исключение составляют илиды (9) и (10) [19]. Так, изоиндолиниевый илид (9) перегруппировывается только при 150° с образованием с хорошим выходом кетоамина (II),

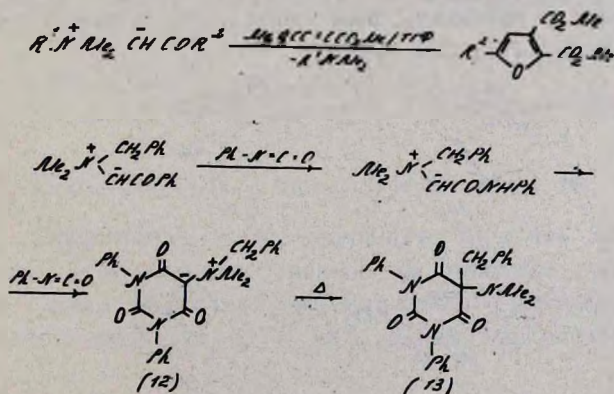


а илид (10) не способен перегруппировываться вообще и при плавлении подвергается фрагментации, приводящей к третичному амину и *транс*-1,2,3-трибензоилциклопропану.



Такая устойчивость илидов, по мнению авторов, объясняется стерическими препятствиями для достижения резонансной стабилизации бирадикалов, предложенных в качестве промежуточных продуктов для 1,2-перегруппировки и получающихся при гомолитическом разрыве CH_2-N^+ связи.

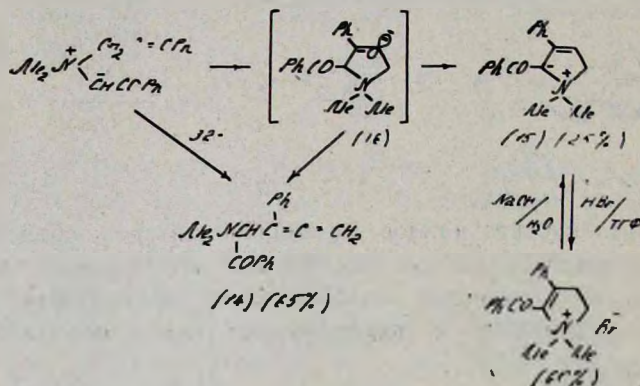
Все полученные Оллисом илиды идентифицированы по их ИК и ПМР спектрам; обработка галогенводородными кислотами приводит к соответствующим четвертичным аммониевым солям. Илиды реагируют с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты и фенилизотиоанатом с образованием производных фурана и пиримидина, соответственно [6, 19].



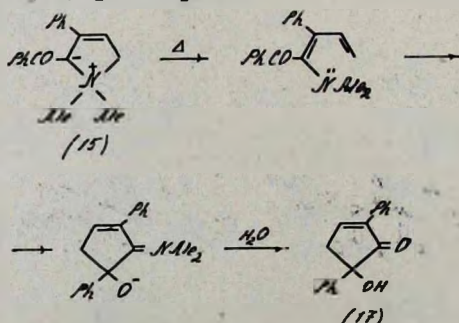
Образовавшийся в результате реакции илид (12) при взаимодействии с бромистоводородной кислотой дает соответствующую четвертичную соль аммония, а при нагревании (200°) образует продукт 1,2-перегруппировки Стивенса (13) [19].

Из всех вышеприведенных аммониевых илидов лишь илиды (8—10) при взаимодействии с метилдиодом дают ожидаемые С-метилированные четвертичные соли. В свою очередь, илид (10) реагирует с бензоилхлоридом, приводя с хорошим выходом к продукту О-алкилирования [19].

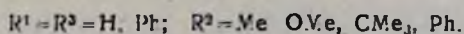
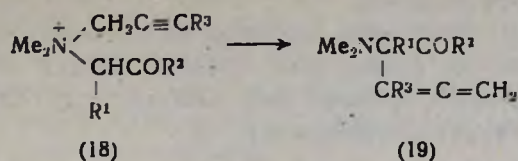
Неожиданным оказались результаты взаимодействия 3-фенилпропин-2-иламмониевой соли с водным раствором гидроксида натрия при 0° [29]. При этом наряду с основным продуктом реакции алленового строения (14) образуется стабильный кристаллический илид (15) (т. пл. 80°), строение которого четко доказано ИК, ПМР и масс-спектрами. Одновременное образование этих соединений авторы объясняют внутримолекулярным нуклеофильным присоединением к тройной связи, приводящим к виниланиону (16), который подвергается прототропной изомеризации с образованием циклического илида (15) и расщеплению, приводящему к аллену (14).



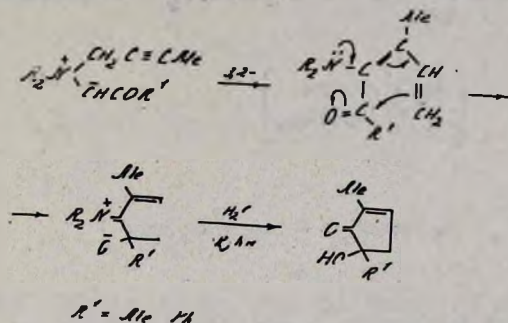
Взаимодействие илида (15) с разбавленной бромистоводородной кислотой в ТГФ при 0° дает соответствующую пирролиниевую четвертичную аммониевую соль (т. пл. 174—175°). Дальнейшее подтверждение строения этого илида было получено его термоллизом (5 ч, кипящий бензол), включающим разрыв кольца с образованием диенамина с последующей циклизацией, приводящей к бетайну, гидролиз которого в процессе выделения дает 5-гидрокси-2,5-дифенилциклопентен-2-он-1 (17) [29, 30].



Взаимодействие целого ряда аналогичных пропиониламмониевых солей (18) либо с водной гидроокисью натрия, либо с метилатом натрия в метаноле привело только к аллену (19) [30].

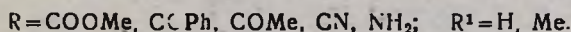
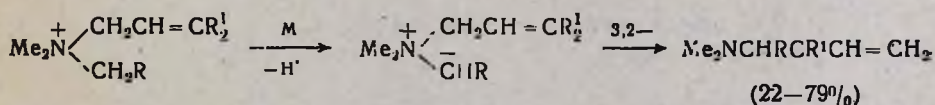


В то же время А. Т. Бабаян с сотрудниками показали, что диалкиламмониевые соли, содержащие бутин-2-ильную и ацетонильную или фенацильную группы, взаимодействуя с суспензией алкоголята натрия или гидроксида калия в кипящем эфире, также образуют производное цикlopентенона (40—70%). Однако среди побочных продуктов реакции были выделены лишь соответствующие диалкиламины и продукты расщепления—диалкил(бутин-2-ил)амины [31].



Согласно приведенному механизму, первоначально образованный илид претерпевает 3,2-перегруппировку до аминокетона, который в условиях реакции подвергается внутримолекулярной, типа альдольной, конденсации и превращается в иммониевую соль, дальнейший гидролиз которой приводит к продукту реакции.

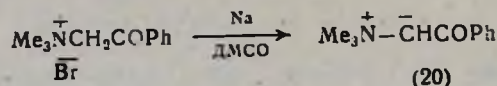
Из всего сказанного выше видно, что в качестве основных агентов при получении аммониевого илида применяются, главным образом, сильные основания. Недавно предложен оригинальный метод получения илидов при использовании щелочных металлов, таких как калий, натрий и литий; наилучшими растворителями реакции являются ДМСО, ДМФА и диоксан [32].



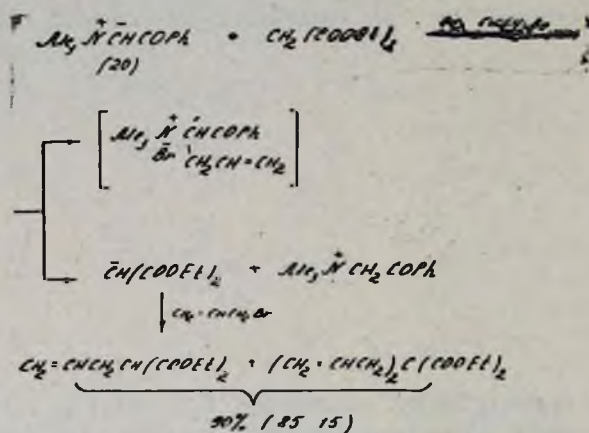
В ходе эксперимента, кроме основного продукта 3,2-перегруппировки Стивенса, был обнаружен целый ряд побочных продуктов реакции. Так, в случае аллилдиметилфенациламмонийбромида было выделено основного продукта 51%, 28% аллилдиметиламина, 16% ди-

метилфениламина, 4% ацетофенона, а также 1,2% пропилена. Авторы считают, что побочные продукты могут образоваться за счет восстановления-расщепления по Эмде. Специальным опытом было доказано образование водорода.

Были изучены некоторые особенности илидов, полученных с помощью щелочных металлов. Для предотвращения перегруппировки в качестве модельного примера был выбран илид (20), полученный из триметилфениламмонийбромид.

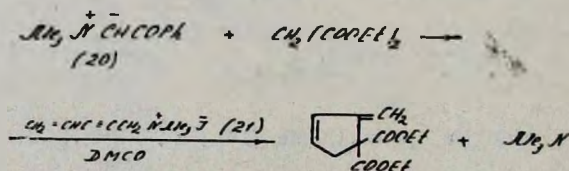


При обработке 40% бромистоводородной кислотой при 0° илид (20), протонируясь, переходит в исходную соль. При действии аллилбромид на заранее приготовленную смесь илида (20) и диэтилмалонового эфира в основном алкилируется малоновый эфир.



Спектральные исследования реакционного остатка свидетельствуют о частичном алкилировании и самого илида (20). Следовательно, реакция эта равновесная.

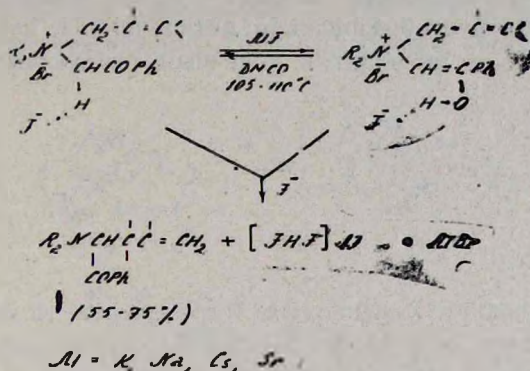
Интересные результаты получены при алкилировании смеси илида (20) и малонового эфира по реакции Михаэля взаимодействием с триметил-(пентен-4-ин-2-ил)аммониййодидом (21). В результате из реакционной смеси неожиданно был выделен 1,1-дикарбэтоксид-2-метиленициклопентен-3 (35%) [33, 34].



По всей вероятности, в условиях реакции происходит промежуточное образование малонат-аниона, последующее взаимодействие которого с исходной солью (21) приводит к производному циклопенте-

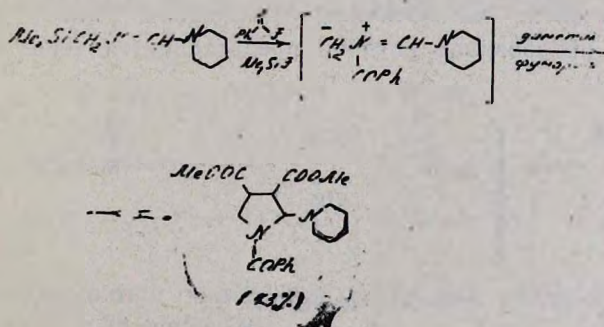
на [35]. Подтверждением этого является взаимодействие в аналогичных условиях той же соли (21) с малонат-анионом в отсутствие илида (20). Циклопентен получается с более высоким выходом (до 67%) [34]. Реакция успешно идет и при замене диэтилмалонного эфира на диметил- или дибутилмалоновый эфир, а также при использовании вместо соли (21) ее диэтилметильного аналога. Показано, что в качестве СН-кислоты в реакции алкилирования можно использовать и ацетоуксусный эфир.

Новостью при получении аммониевых илидов является также использование в качестве основания фторид-аниона [36]. Поскольку фторид-анион способен прочно связываться водородной связью с наиболее кислым протоном органической молекулы [37, 38], образование илида можно представить следующим образом:



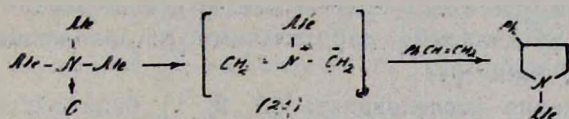
По-видимому, первым актом реакции является возникновение водородной связи между фторид-анионом и водородами таутомерных форм исходной соли (как СН- и ОН-кислот), соответственно, а затем имеет место образование конечного продукта по синхронному механизму.

Как аналогию можно привести пример взаимодействия силилформамидинов с ацилфторидами, приводящего к N-ацилимидатметииду, который успешно улавливается некоторыми диполярфилами, давая производные пирролидина [39].

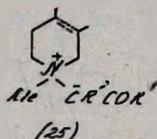
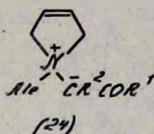


Реакцию изоцианида с *p*-нитробензоилфторидом в толуоле при 90° можно использовать как метод получения нитрильных илидов [39].

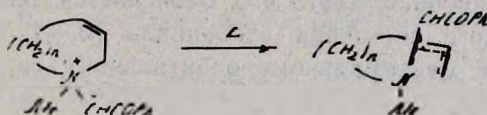
ные связи) или, в меньшей степени, депротонизацией иммониевых солей [42, 43]. Однако при обработке триметиламин-N-оксида ди(изопропил)амидом лития Бьюгельманс с сотрудниками впервые получили азометиновый илид (23), лишенный стабилизирующей группы [44]. Строение этого илида строго подтверждается целым рядом реакций [3+2]-циклоприсоединения с различными простыми алкенами, приводящих к соответствующим пирролидинам с высокими выходами.



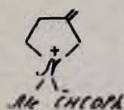
Заслуживает внимания и рассмотрение полученных недавно устойчивых аммониевых илидов (24) и (25), образующихся при взаимодействии соответствующих солей с водным раствором гидроксида натрия при 0° [45].



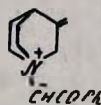
В отличие от ациклических аммониевых илидов, которые обычно перегруппировываются моментально даже при низких температурах, вышеприведенные илиды выделяются в виде относительно стабильных соединений, устойчивость которых объясняется неблагоприятной геометрией предложенных для перегруппировки [1, 2, n] бициклических переходных состояний, требующих возникновения мостиковой π -связи между N и C-центрами илида.



Аналогично были выделены и охарактеризованы илиды (26) и (27) —



(26) (m.p. 120–122°C)

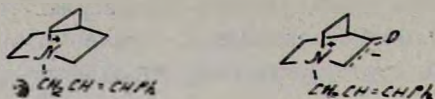


(27) (m.p. 147–150°C),

которые подвергаются изменению лишь при температурах, близких к температурам плавления [46].

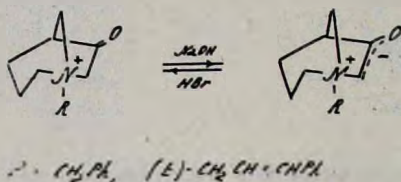
N-(3-Фенилаллил)амониевый илид, полученный из 1-азабицикло-[2,2,2]октан-3-она при обработке водным раствором гидроксида нат-

рия, заслуживает особенного внимания, поскольку является первым карбонилстабилизированным аммониевым илидом, имеющим аллильный заместитель, который быстро не перегруппировывается.



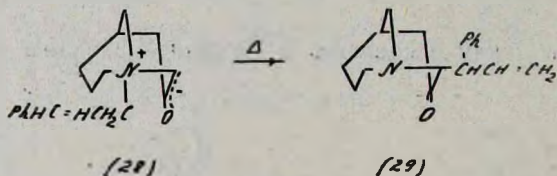
По-видимому, и здесь стерические факторы мостиковой системы препятствуют правильному орбитальному расположению π -связей в переходном состоянии [47].

Для сравнения исследовалась [3, 2, 1] бициклическая система, поскольку искажение π -системы в переходном состоянии здесь значительно меньше [48]. Илид, полученный при обработке соответствующей соли водным раствором гидроксида натрия, был охарактеризован по ИК спектру и регенерацией в четвертичную соль при действии бромистоводородной кислоты.



Несмотря на уменьшение торсионного напряжения в переходном состоянии [3, 2, 1] бициклической системы по сравнению с [2, 2, 2] системой, и этот илид не подвергается перегруппировке, а при температуре выше 80° образует смесь неидентифицированных продуктов.

В отличие от этого илид (28) гладко перегруппировывается при 120° , образуя с хорошим выходом (85%) только продукт 3,2-сигматропной перегруппировки (29), что объясняется благоприятной геометрией переходного состояния азибицикло [3,3,1] нонановой системы, приводящей к максимальному орбитальному перекрыванию [47].



В то же время аналогичный бензиламмониевый илид при нагревании разлагается с образованием смеси неидентифицированных продуктов. Здесь, вероятно, главную роль играет стерическая дестабилизация одного из участвующих в перегруппировке радикалов.

1. Джонсон А. — Химия илидов. М., Мир, 1969, 265 с.
2. Musker W. K. — Fortschr. chem. Forsch., 1970, v. 14, № 3, p. 295.
3. Pine S. H. — Organic Reactions/ed. Dauben W. G. — N. Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1970, v. 18, p. 403.
4. Lepley S., Glamanini A. — Mechanisms of Molekular Migrattons,/ed. Thyagarajan B. S. — N. V. Interscience, 1971, v. 3, p. 297.
5. Iwai I. — Mechanisms of Molekular Migrations,/ed. Thyagarajan B. S. — N. Y.: Interscience, 1969, v. 2, p. 73.
6. Jemison R. W., Mageswaran S., Ollis D., Potter S. E., Pretty A. J., Sutherland J. O., Thebtaranonth Y. — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1970, № 18, p. 1201.
7. Бабян А. Т., Тагмазян К. Ц., Карапетян Л. Н. — ДАН АрмССР, 1975, т. 60, № 1, с. 51.
8. Jemison R. W., Latrd T., Ollis W. D., Sutherland J. O. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, p. 1436.
9. Felkin H., Frajerman C. — Tetrah. letters, 1977, № 39, p. 3485.
10. Krohnke F. — Ber., 1935, B. 68, S. 1177.
11. Krohnke F. — Chem. Ber., 1937, B. 70, № 3, S. 543.
12. Arnold Z. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1961, v. 26, № 4, P. 1113.
13. Kral V., Arnold Z. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1980, v. 45, № 1, p. 92.
14. Bernardi F., Schlegel H. B., Whangbo M. H., Wolfe S. — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 17, p. 5633.
15. Dewar M., Ramsden Ch. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1974, p. 1839.
16. Krohnke F., Heffe W. — Ber., 1937, B. 70, № 8, S. 1720.
17. Kral V., Arnold Z. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1977, v. 42, № 12, p. 3455.
18. Kral V., Arnold Z. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1980, v. 45, № 1, p. 80.
19. Jemison R. N., Mageswaran S., Ollis W. D., Stutherland J. O., Thebtaranonth Y. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, p. 1154.
20. Krohnke F., Knblen H. — Ber., 1937, B. 73, № 3, S. 538.
21. Krohnke F. — Chem. Ber., 1950, B. 83, № 3, S. 253.
22. Wittig G., Polster R. — Ann., 1956, B. 599, S. 1.
23. Franzen V., Wittig G. — Angew. Chem., 1960, B. 72, № 6, S. 417.
24. Weygand F., Daniel H. — Chem. Ber., 1961, B. 94, № 11, S. 3147.
25. Weygand F., Daniel H., Schroe A. — Chem. Ber., 1964, B. 97, № 5, S. 1217.
26. Musker W. K., Stevens R. R. — Tetrah. Letters, 1967, № 11, p. 995.
27. Musker W. K., Stevens R. R. — Inorgan. Chem., 1969, v. 8, № 2, p. 255.
28. Ollis W. D., Rey M., Sutherland J. O. — J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983, p. 1009.
29. Mageswaran S., Ollis W. D., Sutherland J. O. — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1971, № 22, p. 1493.
30. Mageswaran S., Ollis W. D., Southam D. A., Sutherland J. O., Thebtaranonth Y. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, p. 1969.
31. Бабян А. Т., Кочарян С. Т., Восканян В. С. — ДАН АрмССР, 1977, т. 64, № 1, с. 49.
32. Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Оганджян С. М., Бабян А. Т. — ЖОрХ, 1981, т. 17, вып. 7, с. 1413.
33. Авт. свид. 925934, СССР/Кочарян С. Т., Гамбурян Л. Х., Разина Т. Л., Бабян А. Т. — Бюлл. изобр., 1982, № 17.
34. Кочарян С. Т., Гамбурян Л. Х., Разина Т. Л., Оганджян С. М., Бабян А. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 294.
35. Маэров М. В., Держинский А. Р., Кучеров В. Ф. — Изв. АН СССР, ХИ, 1965, № 8, с. 1460.
36. Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Бабян А. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 5, с. 409.
37. Glark J. H., Millen J. M. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 2, p. 498.
38. Emslev Y., Houte O., P. A., Overill R. E. — Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 11, p. 3303.

39. *Livinghouse T., Smith R.* — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1983, № 5, p. 210.
40. *Бабаян А. Г.* — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 8, с. 596.
41. *Epsztein R., Le Goff N.* — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1977, № 19, p. 679.
42. *Hulsgen R.* — J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 3, p. 403.
43. *Hulsgen R.* — Angew Chem., 1980, B. 92, S. 979.
44. *Beugelmans R., Negron G., Roussi G.* — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, № 1, p. 31.
45. *Mageswaran S., Ollis W. D., Sutherland J. O.* — J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, p. 1953.
46. *Ollis W. D., Rey M., Sutherland Y. O.* — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1978, № 15, p. 675.
47. *Mageswaran S., Ollis W. D., Sutherland J. O., Thebtaranonth J.* — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1971, № 22, p. 1494.
48. *Ollis W. D., Sutherland J. O., Thebtaranonth Y.* — J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, p. 1963.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 664—668 (1990 г.)

УДК 547.314+547.841

СИНТЕЗ 3-АЛКИЛ-6-МЕТАН-2-ОКСО-1,4-ДИОКСАНОВ И ДИОКСЕНОВ.

С. М. АКОПЯН и М. Г. ЗАЛИНЯН

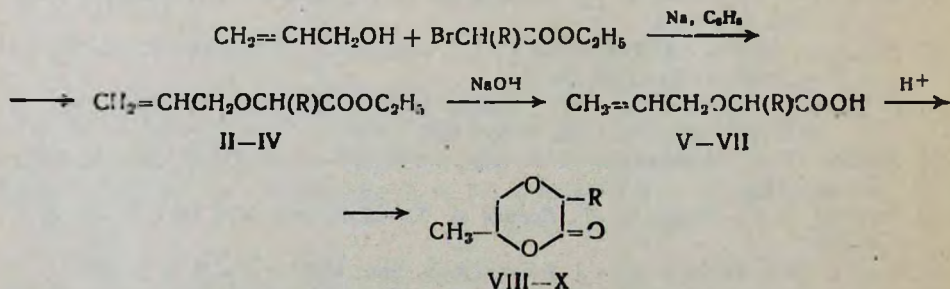
Институт народного хозяйства, Ереван

Поступило 15 IV 1987

Взаимодействием этиловых эфиров α -бром(хлор)- α -алкилуксусных кислот и аллилового спирта в среде абсолютного бензола получены этиловые эфиры α -алкилаллилоксиуксусных кислот. Гидролиз и дальнейшая циклизация последних привели к 3-алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксанам. Взаимодействием пропаргилового спирта с этиловыми эфирами α -алкил- α -бром(хлор)уксусных кислот получены этиловые эфиры α -алкилпропаргилоксиуксусных кислот, гидролиз и циклизация которых привели к 3-алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксенам.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

В продолжение работ [1] по синтезу и изучению некоторых экологических свойств и параметров замещенных 1,4-диоксанонов нами исследовано взаимодействие аллилового спирта с этиловыми эфирами α -алкил- α -бром(хлор)уксусных кислот в присутствии натрия в среде абсолютного бензола, приводящее к образованию соответствующих эфиров II—IV (табл. 1).



II, V, VIII. R=CH₃; III, VI, IX. R=C₂H₅; IV, VII, X. R=C₃H₇.