

ՀԵՏԵՐՈՆԵԹՅԻԿԻԿ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ α -(3'-ՔԼՈՐ-2'-ԲՈՒՏԵՆԻԼ)-
ԱՑԵՏՈՔԱՑԱԽԱԹԹՎԻ ԱՐԻԼԱՄԻԴՆԵՐԻՑ

Լ. Վ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳՅԱՆ, Ի. Լ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Մշակված է հետերոցիկլիկ միացությունների սինթեզի հղանակ α -(3'-քլոր-2'-բուտենիլ) ացետոքացախաթթվի արիլամիդների հիմքի վրա: Ստացվել են 2,5-դիմեթիլ-2,3-դիհիդրո-4H-պիրանո (թիոպիրանո) (2,3-*b*) խինոլիններ:

HETEROCYCLIC COMPOUNDS FROM ARYLAMIDES OF
 α -(3'-CHLORO-2'-BUTENYL)-ACETO ACETICACID

L. V. GYULBUDAGIAN, I. L. ALEKSANIAN and A. A. AVETISSIAN

A method of synthesis of heterocyclic compounds on the basis arylamides of α -(3'-chloro-2'-butenyl)-aceto acetic acid has been worked out 2,5-dimethyl-2,3-dihydro-4H-pirano(tiopirano)/2,3-b/quinolines have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гюльбудагян Л. В., Дургарян В. Г.—ХГС, 1972, № 4, с. 534.
2. Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Асрян Р. С.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 493:
3. Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 8, с. 540:
4. Fierz-David, Ziegler — Helv. Chim. Acta, 1928. № 11, с. 779, 780.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 54—60 (1994 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.724.391.1.37

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИЮ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА
ФУРФУРИЛОВОГО ЭФИРА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ.

Г. О. ТОРОСЯН, А. А. АКОПЯН, и А. М. ГЛАОЯН

Ереванский университет «Грачя Ачарян»

Поступило 29 IV 1994

Недавно было установлено, что продолжительное нагревание фурфурилакрилата (100 μ , при 90—92°, в присутствии неозона Д) приводит к образованию продукта циклизации-3-6-эпокси-3 α ,6,7,7 α -тетрагидро-3H-бензо[с]фуран-1-она с выходом 10%. Циклизация проходит с высоким выходом (50%) на диатомите. В присутствии AlCl₃ имеет место полимеризация [1].

Согласно данным Зауера и Зустмана, реакция Дильса-Альдера проходит по согласованному механизму, однако две новые связи обра-

зуются несинхронно [2]. Известен пример изменения соотношения эндо/экзо-изомеров продукта диенового синтеза метилакрилата с циклопентадиеном в различных растворителях [3].

Нами исследовано влияние растворителей на циклизацию фурфурилакрилата. Оказалось, что изменение диэлектрической проницаемости растворителя влияет на выход продукта циклизации (табл.).

Таблица

Циклизация фурфурлакрилата
(100 ч при 90—92°)

Растворитель	ϵ [4]	Выход, %
Толуол	2,4	10
Дибензиловый эфир	—	10
Метилцеллозольв	15,9	12
Проганол	20,1	12
ДМФА	36,7	15
Этиленгликоль	37,7	15
ДМСО	48,9	20
Формамид	109,5	22
N-метилформамид	182,4	26

Увеличение полярности растворителя приводит к увеличению выхода продукта циклизации. По всей вероятности, реакция проходит через полярное состояние, которое стабилизируется полярным растворителем. Об этом свидетельствует также увеличение выхода продукта циклизации при проведении реакции на диатомите.

Таким образом, нами обнаружен эффект растворителя при внутримолекулярной термической циклизации фурфурилакрилата.

Экспериментальная часть

3 α ,6-Эпокси-3 α ,6,7,7 α -тетрагидро-3H-бензо[с]фуран-1-он. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 1 г. (6,6 ммоль) фурфурилакрилата в 10 мл растворителя. Смесь выдерживали при 90—92° 100 ч, после чего экстрагировали в аппарате Сокслета 200 мл хлороформа в течение 6 ч. После удаления хлороформа в роторном испарителе из экстракта получили маслянистую вязкую массу. При медленном (по каплям) осаждении ее 150 мл абс. эфира образовались светло-желтые кристаллы, т. пл. 119—121°, R_f 0,69 (хлороформ-гексан, 1:1).

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1740 (C=O), 1630 (CH=CH). -Спектр ПМР: δ , м. д.: 1,1—1,45 м (3H, CH=CH₂); 3,32 м (2H, CH₂O); 5,12 м (1H, OCH); 6,50 м (2H, CH=CH). Найдено, %: C 63,46; H 5,55. C₈H₈O₃. Вычислено, %: C 63,26; H 5,26:

ЛИТЕРАТУРА

1. Торосян Г. О., Акопян А. А., Торосян А. Т., Бабаян А. Т. — ХГС, 1990, № 4, с. 457.
2. Sauer J., Sastmann R. — Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1980, v. 19, p. 779.
3. Berson J. A., Hamlet Z., Mueller W. A. — J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 84, p. 297.
- 4: Райхардт Х. — Растворители в органической химии. Л., Химия, 1973.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3 стр. 56—60 (1994 г.)

УДК 542.947+542.951.8+547.333

О МЕХАНИЗМЕ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ 1,5-БИС
(ТРИАЛКИЛАММОНИИ)ПЕНТИН-2-ГАЛОГЕНИДОВ

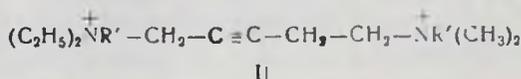
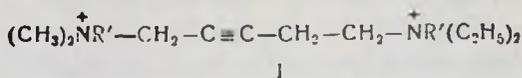
А. Т. БАБАЯН и Л. А. БАБАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 VII 1992

Изучение водно-щелочного расщепления 1,5-бис(триалкиламмоний) пентин-2-галогенидов было продиктовано желанием выяснить, какая из реакций отщепления окажется предпочтительной при одинаковой степени протонной подвижности водородных атомов, ответственных за расщепление [1, 2].

Синтезированы соли общей формулы I и II [3].



Выбор солей I и II обеспечивал следующие три необходимых условия: 1. как при β-, так и при δ-отщеплениях уходит протонподвижный атом водорода в положении 4; 2. расщепление происходит ступенчато: отщепление первой молекулы третичного амина происходит при комнатной температуре, отщепление второй молекулы требует нагревания; 3. по природе отщепившегося амина можно судить о направлении реакции.

Результаты водно-щелочного расщепления изучаемых солей указывают на определенное влияние на ход реакции состава и положения аммонийных групп. В солях I, содержащих в положении I две метильные группы, независимо от природы R' (метил, аллил, бензил), происходит 100% отщепление (C₂H₅)₂NR', т. е. имеет место β-отщепление (4,5-отщепление). В случае солей II с обратным расположением триалкиламмонийных групп имеет место также δ-отщепление (4,1-отщепление). Наличие