

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №4, 2003 Химический журнал Армении

УДК 546.492.547.3.547.442.3

**ПРОПИЛАЦЕТИЛЕН В РЕАКЦИЯХ С СН-КИСЛОТАМИ**

**Ж. А. ЧОБАНЯН, Н. Г. ОБОСЯН, Г. Х. АСЛАНЯН и А. О. ДАНИЕЛЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 V 2003

Исследована реакция взаимодействия пропилацетилена с СН-кислотами в присутствии эквимольного количества ацетата ртути. Изучена реакция щелочного расщепления дикетонов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Реакции сопряженного присоединения нуклеофилов к непредельным системам с применением электрофильного содействия солей ртути в последние годы явились объектом детального изучения [1-4]. В частности, ранее было показано, что бутил- и фенилацетилены гладко реагируют с СН-кислотами (ацетилацетоном, ацетоуксусным эфиром и димедоном); найдены условия для осуществления внутримолекулярной циклизации промежуточных ненасыщенных дикарбонильных соединений в производные фурана [5]. Однако все предыдущие попытки вовлечения пропилацетилена во взаимодействие с СН-кислотами оказались тщетными

Исходя из данных соображений, нам казалось целесообразным найти условия вовлечения указанного соединения в реакцию с СН-кислотами. И действительно, варьированием условий реакции (молярное соотношение реагентов, температура и полярность растворителя) было найдено, что, судя по выходам продуктов, оптимальным следует считать проведение процесса в присутствии эквимольного количества ацетата ртути при 65-70°C в ДМСО.

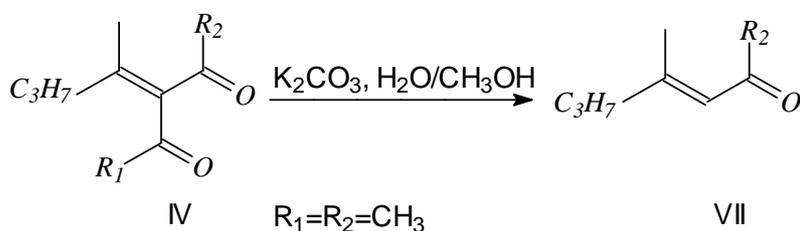


группой [6]. Структуры соединений IV и VI установлены методами ИК спектроскопии и ЯМР <sup>1</sup>H. Критерии структурного отнесения соединений, подобных IV и VI, описывались ранее [5,7].

Таблица 1

Реагирующая СН-кислота	Соотношение продуктов восстановления соляной кислотой по ГЖХ, %	
	VI	IV
Ацетилацетон	40	60
Ацетоуксусный эфир	15	85
Димедон	7	93

Далее оказалось целесообразным изучить поведение непредельных дикетонов (IV) в условиях щелочного расщепления. Было установлено, что эти соединения подвергаются расщеплению поташом в водно-метанольной среде, приводя преимущественно к соединениям (VII).



### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H сняты на спектрометре “Mercury-300” (Varian, 300 МГц), ИК спектры сняты на спектрометре “UR-20”. ГЖХ анализ осуществлен на приборе “Chrom-5” с пламенно-ионизационным детектором, стеклянная капиллярная колонка 25 м x 0,2 мм, с SE-30, газ-носитель-азот, скорость газа – 30 мл/мин.

*Взаимодействие пропилацетилена с СН-кислотами.* Ацетат ртути (0,05 моля) растворили в 60 мл ДМСО, медленно добавляя пропилацетилен (0,05 моля). Перемешали, добавили свежеприготовленную натриевую соль соответствующей СН-кислоты (0,05 моля), растворенную в ДМСО и нагревали при 65-70° в течение 8-20 ч (продолжительность нагрева приводится в табл. 2). Промежуточное ртутьорганическое соединение восстанавливали двумя путями: а) к реакционной смеси прибавили порошкообразный NaBH<sub>4</sub>, перемешивали 2 ч и добавили водно-эфирную смесь (2:1), экстрагировали эфиром и перегоняли;

б) к реакционной смеси прибавили HCl (60 мл), интенсивно перемешивали, экстрагировали эфиром и перегоняли.

**Получение 3-гептен-4-метил-2-она.** 0,01 моля (1,4 г) поташа, 0,03 моля воды (5,4 г) и 2,5 мл метанола перемешивали до растворения поташа и по каплям прибавляли 1,68 г (0,01 моля) дикетона (IVa). Реакционную смесь кипятили до полного расщепления исходного соединения. Контроль за ходом реакции проводили по ТСХ на пластинках "Silufol UV-254" в системе гептан – эфир, 1:1, проявка проводилась раствором KMnO<sub>4</sub>. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, экстракты сушили над MgSO<sub>4</sub>. После отгонки эфира остаток (0,5 г) очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (40-100 мкм), элюент – гептан-эфир, 4:1, контроль по ТСХ – гептан – эфир, 1:1 (R<sub>f</sub> = 0,38). Выходы продуктов и физико-химические параметры полученных продуктов приведены в табл. 2.

### ՊՐՈՊԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՇՆ-ԹՅՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ճ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ, Ն. Գ. ՀՈԲՈՍՅԱՆ, Գ. Խ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ և Ա. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ

Հետազոտվել է պրոպիլացետիլենի փոխազդեցությունը ՇՆ-թյունների հետ սնդիկի ացետատի համարժեք մոլային քանակների ներկայությամբ: Ուսումնասիրվել է չհագեցած դիկետոնների հիմնային ճեղքման փոխարկումը:

### **THE TREATMENT OF PROPYLACETYLENE WITH CH-ACIDS**

**J. A. CHOBANYAN, N. G. HOBOSYAN, G. Kh. ASLANYAN and A. H. DANIELYAN**

*The treatment of some CH-acids with propylacetylene promoted by mercuric acetate and basic decomposition of diketones was investigated. The corresponding furane derivatives and unsaturated ketones were isolated and characterized.*

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баданян Ш.О., Давтян С. Ж., Чобанян Ж. А., Вардапетян С.К. // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, 17, с. 407.
- [2] Seyfert D.M. J.Organomet. Chem., 1977, v. 143, p. 153.
- [3] Карташов В.Р., Соколова Т.И., Фроловская О.А., Малисова И. В., Гришин Ю.К., Зефиоров Н.С. // Изв. Акад. наук, Сер. хим., 1995, №9, с. 1843.
- [4] Bassetti M., Floris B., Spadafora G. // J.Org.Chem., 1989, v. 54, p. 5934.
- [5] Баданян Ш.О., Чобанян Ж. А., Тиракян М.Р., Даниелян А.О. // ЖОрХ, 1997, т. 53, вып. 1, с. 27.
- [6] Gero A. // J.Org.Chem., 1954, v. 19, p. 1960.
- [7] Баданян Ш.О., Чобанян Ж.А., Тиракян М.Р., Баданян Т.Л. // ЖОрХ, 1993, т. 29, вып. 5, с. 106.