

39. *Livinghouse T., Smith R.* — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1983, № 5, p. 210.
 40. *Бабаян А. Т.* — 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 P., 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

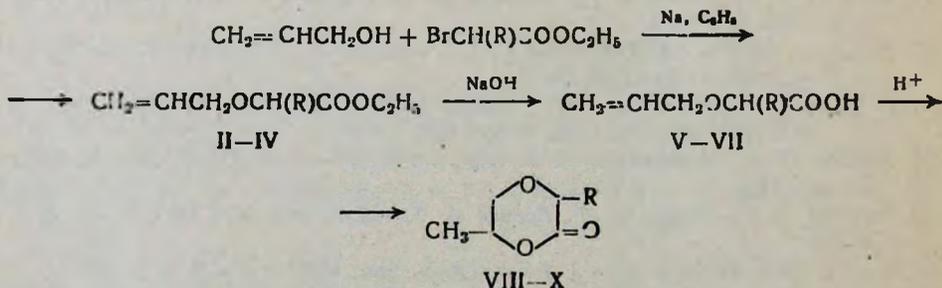
Институт народного хозяйства, Ереван

Поступило 15 IV 1987

Взаимодействием этиловых эфиров α -бром(хлор)- α -алкилукусных 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.

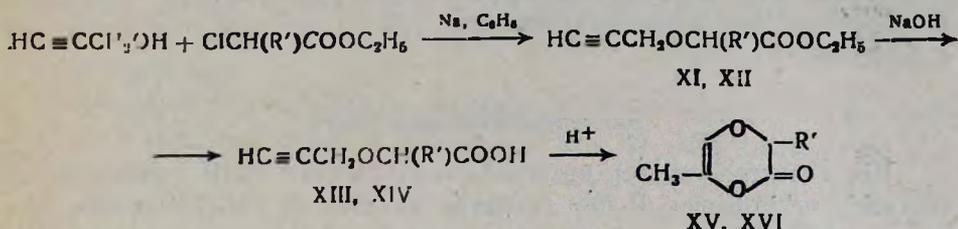
В продолжение работ [1] по синтезу и изучению некоторых экологических свойств и параметров замещенных 1,4-диоксанонов нами исследовано взаимодействие аллилового спирта с этиловыми эфирами α -алкил- α -бром(хлор)уксусных кислот в присутствии натрия в среде абсолютного бензола, приводящее к образованию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



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

Исследования показали, что, по сравнению с аллилоксиуксусной кислотой [1], α -замещенные аллилоксиуксусные кислоты (табл. 1) мало растворимы в воде. Последние в присутствии 24—30% серной кислоты циклизуются в 3-алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксаны (VIII—X) (табл. 2). Продолжительность реакции циклизации α -замещенных аллилоксиуксусных кислот больше, чем аллилоксиуксусной кислоты.

В плане активации экосвойств диоксанового кольца нами синтезированы 3,6-замещенные-2-оксо-1,4-диоксаны, которые мало изучены [2, 3]. Синтез осуществили взаимодействием пропаргилового спирта с этиловыми эфирами α -алкил- α -бром(хлор)уксусных кислот в присутствии натрия в абсолютном бензоле по следующей схеме:



В отличие от этиловых эфиров α -алкилаллилоксиуксусных эфиров (II—IV) эфиры α -алкилпропаргилоксиуксусных кислот (XI, XII) получаются с трудом, продолжительность реакции больше. Установлено, что оптимальной температурой гидролиза XI, XII является температура 65—75°.

Характеристики соединений II—VII

Таблица 1

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
					C	H	C	H
II	96,0	54—56/7	1,4420	1,0135	60,32	8,43	60,76	8,86
III	93,3	63*	—	—	63,04	9,18	62,79	9,30
IV	95,6	64—65*	—	—	64,61	9,71	64,52	9,68
V	97,6	83—85/4	1,4247	1,0134	55,56	8,11	55,38	7,69
VI	96,8	94—95/6	1,4300	1,0140	58,61	8,44	58,33	8,34
VII	97,3	98—100/6	1,4412	1,0147	60,35	8,53	60,76	8,86

* Перекристаллизация из смеси этанол + эфир.

При обработке 24—30% серной кислотой соединения XIII, XIV циклизуются в замещенные диоксаны XV, XVI. ГЖХ анализ реакционного продукта XV показывает наличие двух соединений в соотношении 32:68, которое при ГЖХ анализе на твердом носителе кислотного характера меняется на 25:75.

В спектре ПМР соединения XV наблюдаются два сигнала δ , м. д.: 4,45 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) и 1,9 ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}$) с соотношением интенсив-

костей 36:65, что объясняется протеканием прототропной изомеризации по диоксеновому кольцу. Можно предположить, что прототропная изомеризация с переносом протона в основном протекает в растворе серной кислоты при циклизации пропаргилоксиуксусной кислоты.

Исследования показали, что соединение VIII селективно удерживает CO в выхлопных газах. С этой целью в конце выхлопной трубы двигателя внутреннего сгорания сконструирован фильтр из кизергула, пропитанного VIII. Измерения показали, что такой фильтр в 1,30—1,45 раз уменьшает количество выброса CO в атмосферу. Специальным опытом показано, что только кизергульный фильтр без соединения VIII не обладает эффективным удерживанием CO. Нам установлено, что продолжительность работы фильтра составляет от 2 до 2,5 ч.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20», ПМР спектры—на «Hitachi-Perkin-Elmer R-20» (рабочая частота 60 МГц). Чистоту исходных соединений и состав полученных продуктов определяли методом ГЖХ. Хроматографический анализ проводили на хроматографе марки «ЛХМ-72М» методом абсолютной калибровки. Колонка 2000 × 4 мм, насадки: хроматон—N+7% SE-30, хромосорб-PAW+5% SE-30. Температура колонки 180—260°, детектор по теплопроводности, газ-носитель (гелий) 50—60 мл/мин. Количество CO измерено на приборе «Infralyt-2». Синтез 3-алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксанов (табл. 3) осуществляли по [1].

Таблица 2

3-Алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксаны (VIII—X)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹
					С	Н	С	Н	
VIII	87,3	86—88/6	1,4233	1,0546	55,31	8,02	55,31	7,69	1752 (C=O лактон) 1100 (COC)
IX	88,1	97—99/6	1,4243	1,0548	58,42	8,11	58,33	8,33	1750 (C=O лактон) 1130 (COC)
X	87,6	103—105/6	1,4368	1,0551	60,81	9,12	60,76	8,86	1750 (C=O лактон) 1145 (COC)

Этиловый эфир пропаргилоксиуксусной кислоты (XI). К 12,32 г (0,22 моля) пропаргилового спирта в 25 мл абс. бензола без следов тиофена добавляли 2,3 г (0,1 г-ат.) натрия. После полного растворения натрия смесь нагревали 1 ч на водяной бане. Затем добавляли 12,25 г (0,1 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты с такой скоростью, чтобы смесь медленно кипела. Реакционную массу нагревали на водяной бане до исчезновения щелочной реакции. По

окончании реакции растворитель и избыток пропаргилового спирта отгоняли, добавляли воду до полного растворения соли. Маслянистый слой отделяли от водной, экстрагировали несколько раз эфиром, после чего эфирные вытяжки присоединяли к маслянистому слою. Эфирный раствор сушили над безводным сернистым натрием. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 9,2 г (64,8%) соединения XI, т. кип. 70—75°/4 мм, n_D^{20} 1,0275; d_4^{20} 1,4411; M_{RD} 36,49; выч. 35,76. Найдено, %: С 59,62; Н 10,74. $C_7H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 59,15; Н 10,42.

Этиловый эфир α -метилпропаргилоксиуксусной кислоты (XII). Получен вышеуказанным способом. Выход соединения XII 10,34 г (66,3%), т. кип. 80—82°/4 мм; n_D^{20} 1,4452; d_4^{20} 1,0373; M_{RD} найд. 40,04; выч. 40,37. Найдено, %: С 56,87; Н 6,32. $C_8H_{12}O_3$. Вычислено, %: С 56,25; Н 6,25.

Пропаргилоксиуксусная кислота (XIII). Гидролиз осуществляли по методике, описанной в работе [1], при 65—75°, реакцию массу нагревали 12—14 ч. Получено 5,8 г (72,2%) соединения XIII, т. кип. 91—95°/5 мм, n_D^{20} 1,4225, d_4^{20} 1,0804, M_{RD} найд. 26,84; выч. 26,40. Найдено, %: С 52,88; Н 5,34. $C_6H_8O_3$. Вычислено, %: 52,63, Н 5,26.

α -Метилпропаргилоксиуксусная кислота (XIV). Получена по вышеуказанному способу в тех же условиях. Выход соединения XIV 6,61 г (80,6%), т. кип. 101—103°/5 мм, n_D^{20} 1,4280, d_4^{20} 1,0851, M_{RD} найд. 30,35; выч. 31,02. Найдено, %: С 56,13; Н 6,19. $C_6H_8O_3$. Вычислено, %: С 56,25; Н 6,21.

6-Метил-2-оксо-1,4-диоксен (XV) получен по методике, описанной в работе [1]. Получено 4,13 г (86,5%) XV, т. кип. 88—92°/4 мм, n_D^{20} 1,4202, d_4^{20} 0,818, M_{RD} найд. 26,39; выч. 25,92. Найдено, %: С 56,13; Н 6,19. Вычислено, %: С 56,25; Н 6,25. $C_6H_8O_3$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1110—1160 (СОС), 1665 (С=С), 1750 (С=О лакт.).

3,6-Диметил-2-оксо-1,4-диоксен (XVI) получен по методике [1]. Выход 3,68 г (69,6%), т. кип. 102—108°/4 мм; n_D^{20} 1,4232, d_4^{20} 1,0836, M_{RD} найд. 30,10; выч. 30,54. Найдено, %: С 56,87; Н 6,32. $C_8H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 56,25; Н 6,25. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1110—1160 (СОС). 1665 (С=С), 1750 (С=О лакт.).

3-ԱԿԻԼ-6-ՄԵԹԻԼ-2-ՕՔՍՈ-1,4-ԴԻՕՔՍԱՆՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻՕՔՍԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Մ. ՀԱՎՈՐՁԱՆ Ե Մ. Գ. ԶԱԼԻՅԱՆ

α -Բրոմ- α -ալկիլքացախաթթվի էթիլէսթերների և ալիլապիրտի փոխազդեցությունը բացարձակ բենզոլի միջավայրում ստացված են α -ալկիլալիլ օքսիքացախաթթվի էսթերներ, որոնք հիդրոլիզելիս և ցրկելիս բերում են 3-ալկիլ-6-մեթիլ-2-օքսո-1,4-դիօքսանների առաջացման: Ուսումնասիրված է նաև α -ալկիլ- α -բրոմ(բրոմ)քացախաթթվի էթիլէսթերների փոխազդեցությունը պրոպարգիլապիրտի հետ: Ստացված α -ալկիլպրոպարգիլօքսիքացախաթթվի էթիլէսթերը հաջորդաբար հիդրոլիզի և ցրկման ենթարկելիս ստացվում են 3-ալկիլ-6-մեթիլ-2-օքսո-1,4-դիօքսաններ: Վերջիններիս մոտ ցույց է տրված պրոտոտրոպ իզոմերիզացիայի առկայությունը:

THE SYNTHESIS OF 3-ALKYL-5-METHYL-1,4-DIOXANES AND DIOXENES

S. M. HAKOPIAN and M. G. ZALINIAN

It has been shown that ethyl α -alkylallyloxyacetate is obtained in good yields by the reaction ethyl α -alkylbromoacetate with allyl alcohol in absolute benzene. Its hydrolysis and further cyclization leads to the formation of 3-alkyl-6-methyl-2-oxo-1,4-dioxane.

It has been also shown that ethyl α -alkylpropargyloxyacetate is obtained by the reaction of ethyl α -alkylbromoacetate with propargyl alcohol in absolute benzene. Its hydrolysis and further cyclization leads to the formation of 3-alkyl-6-methyl-2-oxo-1,4-dioxene. The latter undergoes prototropic isomerization.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акопян С. М., Татевосян А. М., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 32, № 12, с. 751.
2. Bottini A. T., Corson F. P., Böttner E. F. — J. Org. Chem., 1965, v. 30, № 9, p. 2988.
3. Faure R., Desotz G. — Bull. soc. chim. France, 1966, v. 11, № 5, p. 1569.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 668—672 (1990 г.)

УДК 547.4.91.8.07/088.8

РЕАКЦИЯ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ЦИАНАМИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫМИ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫМИ

Г. С. АМАЗАСПЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 8 II 1990

Показано, что при взаимодействии цианаминно-симм-триазинов с этилендигидрином образуются оксиэтилцианаминпроизводные. Последние под действием хлористого тионила превращаются в соответствующие хлорэтилпроизводные, которые получены также с применением галогенпроизводных.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

При изучении взаимодействия калиевых солей цианаминно-симм-триазинов с функционально замещенными галогенпроизводными [1, 2] нами было показано, что из числа галогенгидринов с указанными солями гладко реагирует только этилендигидрин с образованием ожидаемых N-оксиэтилпроизводных. Реакция протекает только в среде диметилформамида и в присутствии каталитических количеств катамина АБ. Полученные N- β -оксиэтиламинопроизводные под действием хлористого тионила превращаются в производные N- β -хлорэтил-N-цианаминно-симм-триазинов, которые были синтезированы также с применением соответствующего тозилата.