

М. Г. Велиев*, М. И. Шатирова, О. В. Аскеров

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-ДИОКСАНА

Показана возможность синтеза ацетиленовых производных 1,4-диоксана с высокими выходами взаимодействием глицидиловых эфиров ацетиленовых спиртов с этиленбромгидрином в присутствии эфирата трехфтористого бора и дальнейшим дегидробромированием соответствующих бромгидринов в присутствии металлического натрия в среде абсолютного диэтилового эфира. Ацетиленовые производные 1,4-диоксана вступают в реакции гидросилилирования, аминотетилирования и диеновой конденсации с образованием новых производных 1,4-диоксана.

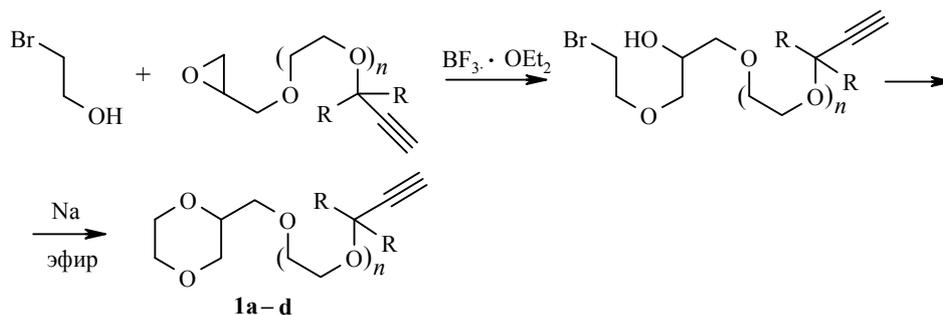
Ключевые слова: ацетиленовые спирты, диацетиленовые производные, 1,4-диоксаны, этиленбромгидрин, аминотетилирование, гидросилилирование, диеновая конденсация.

Известно, что кислородсодержащие гетероциклические соединения с кратными связями являются реакционноспособными и могут быть широко использованы в органическом синтезе для получения полифункциональных соединений с практически полезными свойствами, в частности биологически активных [1–5]. При этом получение непредельных производных 1,4-диоксана на основе глицидиловых эфиров непредельных спиртов изучено недостаточно [5–9]. Продолжая ранее начатые исследования [10], мы синтезировали ряд ацетиленовых производных 1,4-диоксана на основе глицидиловых эфиров первичных и третичных ацетиленовых спиртов и изучили некоторые их химические превращения.

Установлено, что при взаимодействии глицидиловых эфиров ацетиленовых спиртов с этиленбромгидрином в присутствии эфирата трехфтористого бора при 0–5 °С образуются бромгидрины, которые в дальнейшем в присутствии металлического натрия в среде серного эфира (при 25–30 °С) дегидробромируются и в результате внутримолекулярной циклизации с высокими выходами (75–85%) образуются соответствующие 1,4-диоксаны ацетиленового ряда **1a–d**.

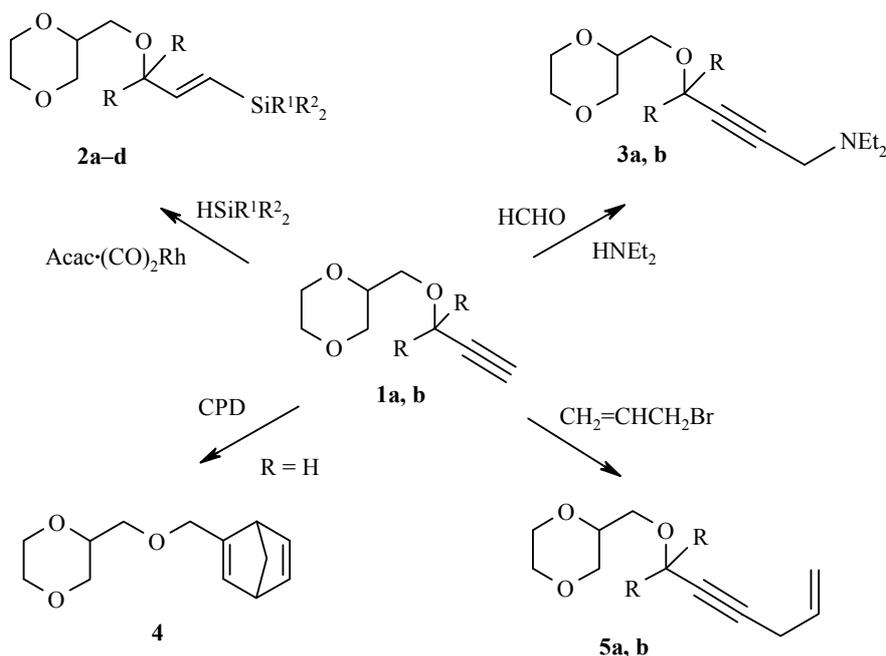
Синтезированные 1,4-диоксаны ацетиленового ряда **1a–d** являются весьма реакционноспособными соединениями и вступают в различные реакции по ацетиленовой связи, в частности, в реакцию гидросилилирования, диеновой конденсации и нуклеофильного замещения с образованием новых производных 1,4-диоксана.

Показано, что метилдиэтил- и триэтоксисиланы в присутствии ацетил-ацетонатдикарбонила родия вступают в реакцию гидросилилирования (55–60 °С) с ацетиленовыми производными 1,4-диоксана **1a,b** по тройной связи по правилу Фармера с образованием (80–85%) *транс*-изомеров **2a–d**.



1 a, c R = H, b, d R = Me; a, b n = 0, c, d n = 1

Реакция аминотетирования ацетиленовых производных 1,4-диоксанов **1a,b** протекает при действии формальдегида и диэтиламина с образованием соответствующих аминопроизводных **3a,b**. 2-(2-Оксапент-4-инил)-1,4-диоксан (**1a**) вступает в реакцию диеновой конденсации с циклопентадиеном (CPD) при 180–185 °С с образованием 1,4-диоксана норборнадиенового ряда **4**. Ацетиленовые производные 1,4-диоксана **1a,b** вступают в реакцию замещения с аллилбромидом в присутствии CuI, триэтиламина и K₂CO₃ в ДМФА, при этом образуются 1,4-диоксаны аллилацетиленового ряда **5a,b** с выходами 85 и 88% соответственно.

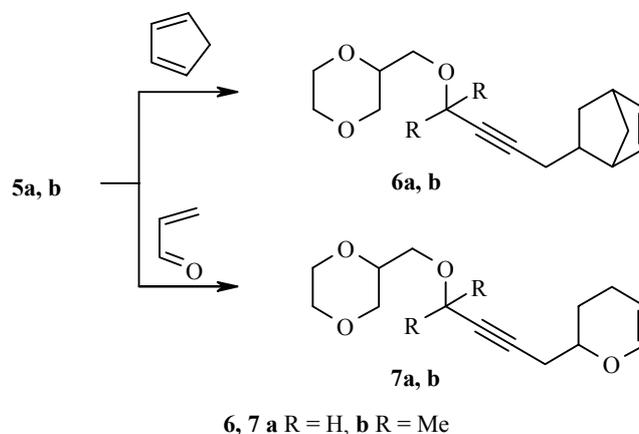


2 a R = H, R¹ = Me, R² = Et, b R = H, R¹ = R² = OEt, c R = R¹ = Me, R² = Et, d R = Me, R¹ = R² = OEt; 3, 5 a R = H, b R = Me

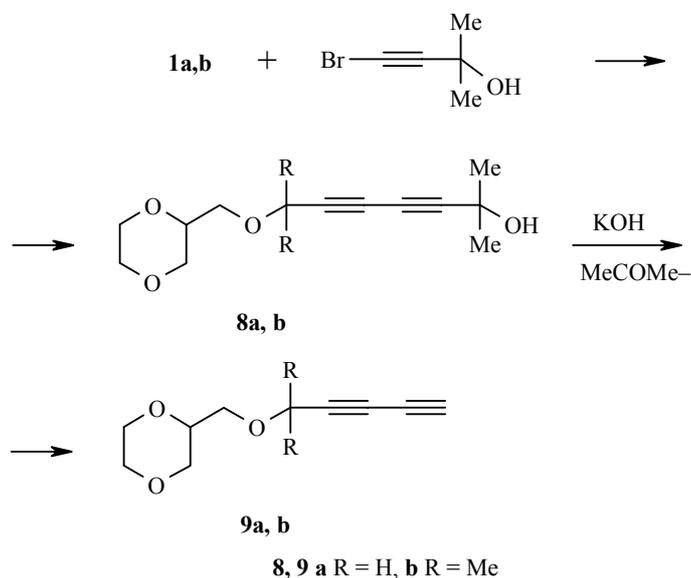
Установлено, что синтезированные аллилацетиленовые производные 1,4-диоксана **5a,b** вступают в реакцию диеновой конденсации с

1486

циклопентадиеном при 180–185 °С и в гетеродиеновую конденсацию с акролеином при 175–180 °С с образованием производных норборнена **6a,b** и дигидропирана **7a,b** с выходами 50–65%.



Ацетиленовые производные 1,4-диоксана **1a,b** в условиях реакции Ходкевича–Кадио [11] (в присутствии однохлористой меди, бутиламина, гидроксилана) вступают в реакции с 1-бром-3-метилбутин-1-олом-3 с образованием соответствующих третичных диацетиленовых спиртов **8a,b**, которые в дальнейшем под действием порошкообразного гидроксида калия подвергаются обратной реакции Фаворского с образованием сопряженных диацетиленовых производных 1,4-диоксана **9a,b**.



Строение синтезированных соединений **1–9** подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H спектров [12–14]. Физико-химические и спектральные данные приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Характеристики синтезированных 1,4-диоксанов 1–9

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. кип., °С (мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %
		C	H	Si				
1a	$C_8H_{12}O_3$	61.45 61.52	7.86 7.75	–	111–112 (2)	1.4625	1.0761	77.6
1b	$C_{10}H_{16}O_3$	65.30 65.19	8.61 8.76	–	108–109 (2)	1.4645	1.0310	74.9
1c	$C_{10}H_{16}O_4$	59.81 59.98	8.13 8.06	–	121–122 (2)	1.4877	1.1388	85.2
1d	$C_{12}H_{20}O_4$	63.29 63.13	8.94 8.83	–	117–118 (2)	1.4885	1.0896	80.7
2a	$C_{13}H_{26}O_3Si$	60.28 60.42	10.26 10.14	10.60 10.87	132–133 (1.5)	1.4790	0.9931	82.6
2b	$C_{14}H_{28}O_6Si$	52.60 52.47	8.68 8.81	8.84 8.76	138–139 (1.5)	1.4498	1.0628	84.8
2c	$C_{15}H_{30}O_3Si$	62.70 62.89	10.37 10.56	9.95 9.80	130–131 (1.5)	1.4810	0.9806	80.4
2d	$C_{16}H_{32}O_6Si$	55.30 55.14	9.40 9.26	7.89 8.06	135–136 (1.5)	1.4518	1.0432	83.3
3a*	$C_{13}H_{23}NO_3$	64.58 64.70	9.76 9.61	–	127–128 (1)	1.4955	1.0494	75.2
3b**	$C_{15}H_{27}NO_3$	66.71 66.88	10.05 10.10	–	124–125 (1)	1.4980	1.0351	73.8

4	$C_{13}H_{18}O_3$	$\frac{70.39}{70.24}$	$\frac{8.04}{8.16}$	-	154-155 (1)	1.5070	1.0872	60.3
5a	$C_{11}H_{16}O_3$	$\frac{67.48}{67.32}$	$\frac{8.36}{8.22}$	-	135-136 (1)	1.4985	1.0706	85.1
5b	$C_{13}H_{20}O_3$	$\frac{69.52}{69.61}$	$\frac{8.83}{8.99}$	-	131-132 (1)	1.5025	1.0550	88.2
6a	$C_{16}H_{22}O_3$	$\frac{73.38}{73.25}$	$\frac{8.32}{8.45}$	-	148-149 (1)	1.5395	1.1360	64.3
6b	$C_{18}H_{26}O_3$	$\frac{74.58}{74.44}$	$\frac{8.88}{9.03}$	-	145-146 (1)	1.5449	1.1234	66.7
7a	$C_{14}H_{20}O_4$	$\frac{66.50}{66.64}$	$\frac{8.22}{7.99}$	-	140-141 (1)	1.5101	1.1028	50.6
7b	$C_{16}H_{24}O_4$	$\frac{68.21}{68.54}$	$\frac{8.83}{8.63}$	-	137-138 (1)	1.5135	1.0860	55.4
8a	$C_{13}H_{18}O_4$	$\frac{65.66}{65.53}$	$\frac{7.54}{7.61}$	-	143-144 (1)	1.5066	1.1007	70.5
8b	$C_{15}H_{22}O_4$	$\frac{67.78}{67.64}$	$\frac{8.46}{8.33}$	-	140-141 (1)	1.5106	1.0836	73.8
9a	$C_{10}H_{12}O_3$	$\frac{66.53}{66.65}$	$\frac{6.88}{6.71}$	-	131.5-132.5 (1)	1.5150	1.1104	88.9
9b	$C_{12}H_{16}O_3$	$\frac{69.16}{69.21}$	$\frac{7.68}{7.75}$	-	129-130 (1)	1.5195	1.0948	90.1

* Найдено, %: N 5.72. Вычислено, %: N 5.81.

** Найдено, %: N 5.35. Вычислено, %: N 5.20.

Спектры соединений 1–9

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)
1	2	3
1a	850, 1080, 1126, 1190, 1260, 2110, 3300	3.45–3.75 (6H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в цикле и CH_2O); 2.46–2.75 (2H, м, CH_2 в цикле); 2.80–3.10 (1H, м, CH в цикле); 4.10 (2H, с, OCH_2); 2.28 (1H, т, $J = 2.45$, $\equiv\text{CH}$)
1b	860, 1075, 1126, 1185, 1250, 2120, 3285	3.47–3.73 (6H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в цикле и CH_2O); 2.48–2.76 (2H, м, CH_2 в цикле); 2.85–3.10 (1H, м, CH в цикле); 1.40 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.30 (1H, т, $J = 2.52$, $\equiv\text{CH}$)
1c	865, 1075, 1126, 1190, 1255, 1300, 2115, 3305	3.55–3.84 (10H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в цикле, CH_2O и $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 2.45–2.70 (2H, м, CH_2 в цикле); 2.80–3.05 (1H, м, CH в цикле); 4.12 (2H, с, OCH_2); 2.25 (1H, т, $J = 2.50$, $\equiv\text{CH}$)
1d	855, 1070, 1126, 1195, 1270, 1310, 2130, 3295	3.56–3.85 (10H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в цикле, CH_2O и $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 2.40–2.68 (2H, м, CH_2 в цикле); 2.82–3.15 (1H, м, CH в цикле); 1.38 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.32 (1H, т, $J = 2.47$, $\equiv\text{CH}$)
2a	862, 965, 1076, 1126, 1186, 1265, 1280, 1615	3.43–3.70 (6H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в цикле и CH_2O); 2.46–2.72 (2H, м, CH_2 в цикле); 2.86–3.00 (1H, м, CH в цикле); 4.10 (2H, с, OCH_2); 6.05 (1H, д, т, $J = 19.0$, $J = 5.5$, $\text{CH}=\text{CHSi}$); 5.70 (1H, д, д, $J = 19.0$, $J = 5.5$, $\text{CH}=\text{CHSi}$); 0.25–1.00 (13H, м, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$)
2b	855, 966, 1074, 1126, 1192, 1258, 1282, 1620	3.50–3.80 (6H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в цикле и CH_2O); 2.38–2.65 (2H, м, CH_2 в цикле); 2.80–3.06 (1H, м, CH в цикле); 4.06 (2H, с, OCH_2); 5.10 (1H, д, д, $J = 18.5$, $J = 5.5$, $\text{CH}=\text{CHSi}$); 5.42 (1H, д, д, $J = 18.5$, $J = 5.5$, $\text{CH}=\text{CHSi}$); 3.45 (6H, к, $J = 6.9$, OCH_2CH_3); 1.05 (9H, т, $J = 6.9$, OCH_2CH_3)
2c	860, 965, 1075, 1125, 1190, 1245, 1280, 1625	3.48–3.76 (6H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в цикле и CH_2O); 2.45–2.70 (2H, м, CH_2 в цикле); 2.83–3.03 (1H, м, CH в цикле); 1.48 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 5.95 (1H, д, $J = 19.0$, $\text{CH}=\text{CHSi}$); 5.64 (1H, д, $J = 19.0$, $\text{CH}=\text{CHSi}$); 0.37–1.06 (13H, м, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$)
2d	755, 855, 960, 1080, 1126, 1195, 1256, 1285, 1605	3.53–3.87 (6H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в цикле и CH_2O); 2.40–2.72 (2H, м, CH_2 в цикле); 2.83–3.12 (1H, м, CH в цикле); 1.45 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 5.16 (1H, д, $J = 18.4$, $\text{CH}=\text{CHSi}$); 5.56 (1H, д, $J = 18.4$, $\text{CH}=\text{CHSi}$); 3.38 (6H, к, $J = 6.8$, OCH_2CH_3); 1.10 (9H, т, $J = 6.8$, OCH_2CH_3)
3a	856, 1074, 1125, 1192, 1254, 2230, 2785	3.60–3.90 (6H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в цикле и CH_2O); 2.42–2.70 (2H, м, CH_2 в цикле); 2.86–3.12 (1H, м, CH в цикле); 4.12 (2H, с, OCH_2); 3.23 (2H, м, $\equiv\text{CCH}_2$); 2.30 (4H, к, $J = 6.8$, NCH_2CH_3); 0.92 (6H, т, $J = 6.8$, NCH_2CH_3)
3b	864, 1080, 1126, 1187, 1260, 2235, 2786	3.57–3.88 (6H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в цикле и CH_2O); 2.40–2.72 (2H, м, CH_2 в цикле); 2.84–3.08 (1H, м, CH в цикле); 1.43 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 3.26 (2H, м, $\equiv\text{CCH}_2$); 2.23 (4H, к, $J = 7.3$, NCH_2CH_3); 0.88 (6H, т, $J = 7.3$, NCH_2CH_3)
4	860, 1073, 1124, 1192, 1253, 1615	3.63–3.95 (8H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в цикле и CH_2O и CH , CH в голове мостика); 2.40–2.70 (2H, м, CH_2 в цикле); 2.86–3.13 (1H, м, CH в цикле); 4.15 (2H, с, OCH_2); 6.50–6.95 (2H, м, $\text{CH}=\text{CH}$); 6.35 (1H, м, $\text{CH}=\text{C}$); 2.05 (2H, м, CH_2 в мостике)
5a	850, 1020, 1075, 1110, 1280, 1655, 2240	3.55–3.80 (6H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в цикле и CH_2O); 2.43–2.72 (2H, м, CH_2 в цикле); 2.80–3.15 (3H, м, CH в цикле, CH_2); 4.10 (2H, с, OCH_2); 4.90–5.40 (2H, м, $\text{CH}_2=\text{C}$); 5.46–5.98 (1H, м, $\text{CH}=\text{C}$)

1	2	3
5b	840, 1005, 1050, 1125, 1260, 1660, 2235	3.48–3.73 (6H, м, OCH ₂ CH ₂ O в цикле и CH ₂ O); 2.40–2.70 (2H, м, CH ₂ в цикле); 2.86–3.11 (3H, м, CH в цикле и CH ₂); 1.37 (6H, с, C(CH ₃) ₂); 4.86–5.35 (2H, м, CH ₂ =C); 5.48–6.05 (1H, м, CH=C)
6a	845, 1015, 1074, 1120, 1275, 1645, 2245	3.50–3.78 (6H, м, OCH ₂ CH ₂ O в цикле и CH ₂ O); 2.40–2.85 (4H, м, 1,4-CH в голове мостика и CH ₂ в цикле); 2.96–3.15 (1H, м, CH в цикле); 4.05 (2H, м, OCH ₂); 2.05 (2H, м, C≡CCH ₂); 2.15 (1H, м, H-5 в цикле); 0.53 (1H, м, H-6); 1.68–1.95 (1H, м, H-6'); 1.10–1.50 (2H, м, CH ₂ в мостике); 5.90–6.15 (2H, м, CH=CH)
6b	865, 990, 1070, 1130, 1265, 1650, 2230	3.56–3.85 (6H, м, OCH ₂ CH ₂ O в цикле и CH ₂ O); 2.36–2.80 (2H, м, 1,4-CH в голове мостика и CH ₂ в цикле); 2.95–3.10 (1H, м, CH в цикле); 1.50 (6H, с, (CH ₃) ₂); 2.00 (2H, м, C≡CCH ₂); 2.12 (1H, м, H-5 в цикле); 0.53 (1H, м, H-6); 1.70–1.90 (1H, м, H-6'); 1.05–1.40 (2H, м, CH ₂ в мостике); 5.86–6.10 (2H, м, CH=CH)
7a	882, 1020, 1075, 1095, 1160, 1245, 1300, 1615, 2245	3.56–3.85 (6H, м, OCH ₂ CH ₂ O в цикле и CH ₂ O); 2.43–2.67 (2H, м, CH ₂ в цикле); 2.85–3.10 (4H, м, CH и CH в цикле, CH ₂); 4.06 (2H, с, OCH ₂); 2.20 (2H, м, CH ₂ C≡); 3.20–3.45 (4H, м, CH ₂ CH ₂ в цикле); 5.90–6.10 (2H, м, CH=CH в цикле)
7b	860, 1010, 1070, 1096, 1126, 1240, 1300, 1625, 2240	3.52–3.80 (6H, м, OCH ₂ CH ₂ O в цикле и CH ₂ O); 2.40–2.72 (2H, м, CH ₂ в цикле); 2.80–3.03 (4H, м, CH и CH в цикле, CH ₂); 1.46 (6H, с, C(CH ₃) ₂); 2.18 (2H, м, CH ₂ C≡); 3.17–3.42 (4H, м, CH ₂ CH ₂ в цикле); 5.86–6.04 (2H, м, CH=CH в цикле)
8a	870, 1015, 1076, 1130, 1246, 1290, 2235, 3400	3.43–3.70 (6H, м, OCH ₂ CH ₂ O в цикле и CH ₂ O); 2.37–2.69 (2H, м, CH ₂ в цикле); 2.81–3.08 (3H, м, CH в цикле); 4.13 (2H, с, OCH ₂); 1.49 (6H, с, C(CH ₃) ₂); 3.86 (1H, с, OH)
8b	865, 1025, 1060, 1120, 1250, 1300, 2246, 3450	3.50–3.79 (6H, м, OCH ₂ CH ₂ O в цикле и CH ₂ O); 2.41–2.70 (2H, м, CH ₂ в цикле); 2.80–3.00 (1H, м, CH в цикле); 0.92 (6H, с, C(CH ₃) ₂); 1.42 (6H, с, C(CH ₃) ₂); 4.02 (1H, с, OH)
9a	845, 1020, 1075, 1125, 1230, 1305, 2120, 2238, 3300	3.56–3.87 (6H, м, OCH ₂ CH ₂ O в цикле и CH ₂ O); 2.38–2.72 (2H, м, CH ₂ в цикле); 2.86–3.04 (1H, м, CH в цикле); 4.08 (2H, с, OCH ₂); 1.87 (1H, т, <i>J</i> = 2.55, C≡CH)
9b	860, 1005, 1075, 1126, 1245, 1300, 2130, 2250, 3295	3.50–3.82 (6H, м, OCH ₂ CH ₂ O в цикле и CH ₂ O); 2.35–2.63 (2H, м, CH ₂ в цикле); 2.78–2.96 (1H, м, CH в цикле); 1.42 (6H, с, C(CH ₃) ₂); 1.96 (1H, т, <i>J</i> = 2.50, C≡CH)

Синтезированные в представленной работе ацетиленовые производные 1,4-диоксана открывают большие перспективы их использования в направленных синтезах практически ценных органических, в том числе природных, веществ и их аналогов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрофотометре UR-20 в диапазоне 400–4000 см⁻¹ в тонком слое, спектры ЯМР ¹H – на спектрометре Tesla BS-487 В (80 МГц) в CCl₄, внутренний стандарт ГМДС, δ 0.05 м. д. Индивидуальность и чистота полученных соединений контролировались методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент бензол–диэтиловый эфир, 5:1.

2-(2-Оксапент-4-инил)-1,4-диоксан (1a). К смеси, состоящей из 50 мл сухого эфира и 9.6 г (5 ммоль) 10-бром-4,8-диоксадец-1-ин-6-ола, полученного взаимодействием 1-глицидилокси-2-пропина с этиленбромгидрином, порциями добавляют 1.5 г металлического натрия и смесь перемешивают 20 ч при 25–30 °С. После фильтрации смеси и отгонки растворителя получают соединение **1a**.

Соединения 1b–d синтезируют аналогично.

2-(5-Метилдиэтилсиллил-2-оксапент-4-енил)-1,4-диоксан (2a). Смесь 3.3 г (3.2 ммоль) метилдиэтилсилана и 5 г (3.2 ммоль) 2-(2-оксапент-4-инил)-1,4-диоксана (**1a**) в присутствии 0.01 г ацетилацетонатдикарбонила родия перемешивают в течение 6 ч при температуре 55–60 °С и подвергают вакуумной разгонке.

Соединения 2b–d синтезируют аналогично.

2-(6-Диэтиламино-2-оксагекс-4-инил)-1,4-диоксан (3a). Смесь 3.7 г (5 ммоль) диэтиламина, 1.5 г параформа и 7.8 г (5 ммоль) соединения **1a** в 25 мл диоксана нагревают в течение 5 ч. Добавляют 20 мл воды, отделяют органический слой, а водный экстрагируют эфиром. Объединенный органический раствор встряхивают с 20 мл 5 н. HCl, эфирный слой отделяют, а кислый раствор нейтрализуют при охлаждении 7 мл конц. NH₄OH и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат поташом. После отгонки эфира и перегонки в вакууме получают соединение **3a**.

Соединение 3b синтезируют аналогично из 2-(3,3-диметил-2-оксапент-4-инил)-1,4-диоксана (**1b**).

2-[3-(Бицикло[2.2.1]гепта-2.5-диенил)-2-оксапропил]-1,4-диоксан (4). Смесь 3.3 г (5 ммоль) циклопентадиена и 7.8 г (5 ммоль) соединения **1a** нагревают 8–10 ч в присутствии 0.05 г гидрохинона в запаянной ампуле при 170–180 °С. По окончании реакции реакцию подвергают вакуумной разгонке. При этом отгоняют непрореагировавшие исходные компоненты, а остаток подвергают повторной разгонке и выделяют соединение **4**.

2-(2-Оксаокт-7-ен-4-инил)-1,4-диоксан (5a). В трехгорлую колбу помещают 100 мл ДМФА, 1.5 г K₂CO₃, 9.5 г (5 ммоль) CuI, 0.5 мл Et₃N и перемешивают при нагревании в токе азота при 50 °С. Через 15–20 мин к смеси добавляют 3.7 г (5 ммоль) соединения **1a**. После перемешивания в течение 2 ч по каплям добавляют 12.1 г (10 ммоль) аллилбромид и продолжают перемешивать еще 8 ч при 50–55 °С. Затем охлажденную смесь промывают водой и экстрагируют эфиром. Эфирный слой сушат над MgSO₄. После упаривания растворителя в вакууме выделяют перегонкой целевой продукт **5a**.

2-(3,3-Диметил-2-оксаокт-7-ен-4-инил)-1,4-диоксан (5b) получают аналогично из соединения **1b** и аллилбромид.

2-[6-(Бицикло[2.2.1]гепт-2-енил)-2-оксагекс-4-инил]-1,4-диоксан (6a) синтезируют аналогично методу получения соединения **4** из 5 ммоль циклопентадиена и 5 ммоль 1,4-диоксана **5a**.

Соединение 6b синтезируют аналогично из 1,4-диоксана **5b** и циклопентадиена.

2-[6-(2,3-Дигидро-4Н-пиранил)-2-оксагекс-4-инил]-1,4-диоксан (7a). Смесь 9.8 г (5 ммоль) соединения **5a**, 2.8 г (5 ммоль) акролеина, 10 мл толуола в присутствии 0.05 г гидрохинона нагревают в запаянной ампуле при 175–180 °С в течение 8 ч. После двукратной разгонки получают вещество **7a**.

Соединение 7b синтезируют аналогично из 1,4-диоксана **5b**.

2-(8-Гидрокси-8-метил-2-оксанона-4,6-диинил)-1,4-диоксан (8a). К 12.5 мл 40% водного раствора этиламина, содержавшего 0.5 г хлористой меди и 0.35 г солянокислого гидроксилана, прибавляют при перемешивании раствор 3.7 г (5 ммоль) 1,4-диоксана **1a** в 10 мл MeOH, а затем по каплям добавляют раствор 8.2 г (5 ммоль) 1-бром-3-метилбутин-1-ола-3 в 12.5 мл MeOH так, чтобы

температура реакционной массы не превышала 35 °С. Смесь перемешивают 1 ч при 30 °С, затем 2–3 ч при 20 °С, обрабатывают 10% HCl, экстрагируют эфиром. Экстракт промывают разбавленной HCl (1:3), водой и высушивают над MgSO₄. После удаления эфира и вакуумной перегонки выделяют соединение **8a**.

Соединение 8b синтезируют аналогично из 1,4-диоксана **1b**.

2-(2-Оксагепта-4,6-диинил)-1,4-диоксан (9a). В токе азота нагревают (110–115 °С) 12 г (5 ммоль) 1,4-диоксана **8a** в присутствии 0.02 г порошкообразного гидроксида калия. Нагревание проводят так, чтобы продукты расщепления медленно перегонялись в змеевиковый приемник. Получают эквимольную смесь ацетона и 1,4-диоксана **9a**.

Соединение 9b синтезируют аналогично из 1,4-диоксана **8b**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. М. Гусейнов, И. М. Ахмедов, М. Г. Велиев, А. с. СССР 445655; *Б. И.*, № 37, 62 (1974).
2. М. М. Гусейнов, М. Г. Велиев, И. М. Ахмедов, И. М. Мамедов, Р. А. Манатова, Д. Д. Гусейнова, *Азерб. хим. журн.*, № 5, 54 (1975).
3. Н. В. Кузнецов, И. И. Красавцев, *Укр. хим. журн.*, **46**, 518 (1980).
4. М. Г. Велиев, М. И. Шатинова, Ч. А. Чалабиев, И. М. Мамедов, А. М. Мустафаев, *ЖОРХ*, **31**, 58 (1995).
5. С. Ф. Караев, Ш. В. Гараева, Ф. В. Мамедов, *Химия гетероатомных пропаргильных соединений*, Химия, Москва, 1993.
6. М. В. Кузнецов, О. А. Свищук, Н. И. Красавцев, *ДАН УССР*, Сер. Б., № 11, 1016 (1969).
7. А. В. Домбровский, *1,4-Диоксаны*, Наукова Думка, Киев, 1984.
8. М. И. Шатинова, Автореф. дис. канд. хим. наук, Баку, 1999.
9. Н. В. Кузнецов, Н. К. Махновский, *Укр. хим. журн.*, **47**, 746 (1981).
10. М. Г. Велиев, М. И. Шатинова, Э. Г. Акперова, А. З. Чалабиева, М. Ф. Хыдырова, *Азерб. хим. журн.*, № 4, 173 (2003).
11. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, А. Б. Фишер, *Реакции ацетиленовых соединений*, Наука, Новосибирск, СО АН СССР, 1967.
12. А. П. Килимов, М. А. Свечникова, В. И. Шевченко, В. В. Смирнов, С. Б. Зотов, Ф. А. Кваснюк-Мудрый, *ХГС*, 208 (1969). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **5**, 156 (1969)].
13. Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Морил, *Спектрометрическая идентификация органических соединений*, Мир, Москва, 1977.
14. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1974.

Институт полимерных материалов
НАН Азербайджана,
Сумгайыт Az5004, Азербайджан
e-mail: ipoma@science.az
e-mail: mvelijev@mail.ru

Поступило 26.07.2006