

УДК 542.91+542.953+543.852.6+547.455+547.461.1

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XVI. СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ δ -ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ВТОРИЧНЫХ α -КЕТОСПИРТОВ С ДИЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

А. А. АВЕТИСЯН, К. Г. АКОПЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 X 1971

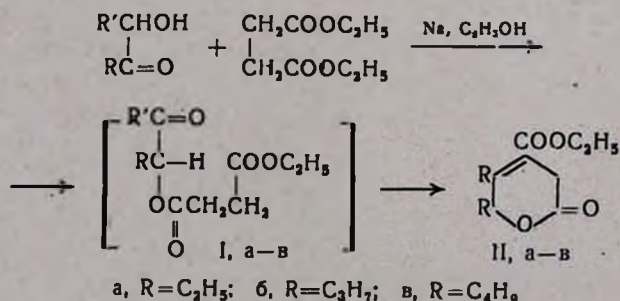
Конденсацией вторичных α -кетоспиртов с диэтиловым эфиром янтарной кислоты в присутствии основных катализаторов получены 4-карбэтокси-5,6-диалкил-3,6-дигидропираны-2.

Строение полученных соединений доказано встречным синтезом, химическими превращениями и данными ИК спектроскопии.

Библ. ссылок 1.

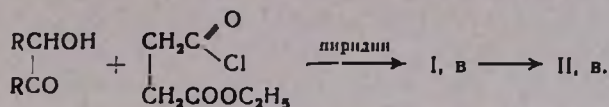
Ранее нами был описан способ получения ненасыщенных пиранов-2 путем конденсации третичных α -кетоспиртов с диэтиловым эфиром янтарной кислоты в присутствии основных катализаторов [1].

С целью дальнейшего расширения этой реакции и синтеза новых производных ненасыщенных пиранов-2 в настоящей работе исследована реакция вторичных α -кетоспиртов с диэтиловым эфиром янтарной кислоты. Оказалось, что вторичные α -кетоспирты в присутствии этилата натрия также легко вступают в конденсацию с диэтиловым эфиром янтарной кислоты, образуя соответствующие 4-карбэтокси-5,6-диалкил-3,6-дигидропираны-2 с 40—45% -ным выходом.



Реакция протекает с образованием смеси промежуточных кетоэфиров I и 4-карбэтокси-5,6-диалкил-3,6-дигидропиранов-2 (II). По-видимому, в этом случае перезэтерификация также предшествует циклизации [1].

Промежуточные кетозэфиры I были получены нами в реакции вторичных α -кетоспиртов с моноклорангидридом моноэфира янтарной кислоты. Далее полученные кетозэфиры I в присутствии этилата натрия полностью превращаются в ненасыщенные δ -лактоны II.



Строение полученных ненасыщенных δ -лактонов доказано спектральным исследованием и химическими превращениями (бромирование и гидрирование двойной связи, раскрытие пиронового кольца титрованием раствором щелочи).

В ИК спектрах 4-карбэтоксн-5,6-диалкил-3,6-дигидропиринов-2 найдены характерные частоты поглощения шестичленного лактонного кольца в области 1735—1741, двойной связи 1675—1681 и эфирной группы 1705—1722 см^{-1} .

Чистота полученных продуктов контролировалась методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия.

Экспериментальная часть

4-Карбэтоксн-5,6-диалкил-3,6-дигидропирон-2. К раствору этилата натрия из 2 г натрия в 50 мл абс. этанола добавляют 0,1 г моля соответствующего ацилоина и 0,1 г моля диэтилового эфира янтарной кислоты и смесь нагревают на кипящей водяной бане 20—25 час. Спирт отгоняют, твердый остаток подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1), экстрагируют эфиром и сушат безводным сульфатом магния. После удаления эфира продукт перегоняют в вакууме. Получают: а) 4-карбэтоксн-5,6-диэтил-3,6-дигидропирон-2 (IIa), 20 г (44,25%); т. кип. 187—191°/3 мм; d_4^{20} 1,1103; n_D^{20} 1,4852; M_{R_D} найдено 58,28, вычислено 58,27. Найдено %: С 63,2; Н 8,3. $C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 63,7; Н 8,8. R_f 0,75 (в диэтиловом эфире); б) промежуточный кетозэфир Ia с т. кип. 168—171°/3 мм; n_D^{20} 1,4592. R_f 0,91 (в диэтиловом эфире). Найдено %: С 58,4; Н 7,9. $C_{12}H_{20}O_5$. Вычислено %: С 59,01; Н 8,2. в) 4-карбэтоксн-5,6-дипропил-3,6-дигидропирон-2 (IIб); выход 15,7 г (41,93%); т. кип. 203—209°/3 мм; d_4^{20} 1,04; n_D^{20} 1,482; M_{R_D} найдено 68,14, вычислено 67,52. С 66,06; Н 8,24. $C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 61,61; Н 8,6. R_f 0,79 (в диэтиловом эфире). г) получен также промежуточный кетозэфир Ib с т. кип. 160—163°/3 мм; n_D^{20} 1,448; R_f 0,9 (в диэтиловом эфире). Найдено %: С 61,35; Н 8,5. $C_{14}H_{24}O_5$. Вычислено %: С 61,72; Н 8,82. д) 4-карбэтоксн-5,6-дибутил-3,6-дигидропирон-2 (IIв); выход 11,4 г (39,5%); т. кип. 215—220°/2 мм; d_4^{20} 1,042; n_D^{20} 1,4815. Найдено %: С 68,3; Н 9,6. $C_{16}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 68,4; Н 9,2. R_f 0,7 (в диэтиловом эфире). е) получен также промежуточный кетозэфир с т. кип. 154—

157°/3 мм; выход 6,3 г (21,1%); d_4^{20} 1,0015; n_D^{20} 1,447; MR_D найдено 80,0, вычислено 79,44. R_f 0,89 (в диэтиловом эфире). Найдено %: С 64,4; Н 9,1. $C_{10}H_{18}O_5$. Вычислено %: С 64,0; Н 9,3.

Конденсация валериоина с монохлорангидридом моноэтилового эфира янтарной кислоты. К смеси 17,2 г (0,1 г-моля) валериоина, 16,4 г (0,1 г-моля) этилового эфира монохлорангидрида янтарной кислоты в 20 мл безводного бензола добавляют порциями 8 мл пиридина в 10 мл безводного бензола. Смесь нагревают при 40° в течение часа. Реакционную массу нейтрализуют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После удаления эфира получают 15,9 г (55%) кетозфира Ів.

Циклизация сложного кетозфира Ів. К раствору этилата натрия из 0,6 г натрия в 20 мл абс. этанола добавляют 13,5 г сложного эфира Ів и нагревают на кипящей водяной бане 10—15 час. Спирт отгоняют, остаток подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1), экстрагируют эфиром и сушат безводным сульфатом магния. После отгонки эфира продукт перегоняют в вакууме и собирают фракцию 175—177/0,5 мм; d_4^{20} 1,0023; n_D^{20} 1,4736; MR_D найдено 77,4, вычислено 76,73. Найдено %: С 68,3; Н 9,14. Вычислено %: С 68,4; Н 9,2. R_f 0,7 (в диэтиловом эфире).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XVI. ԶՀԱԳԵՑԱՄ Զ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՐԿՐՈՐԴԱՑԻՆ α -ԿԵՏՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ՍԱԹԱԹՔՎԻ ԴԻԷԹԻԼՍԱԿՆԱՏԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՐԵՐՈՎ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ժ. Գ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Սաթաթթվի դիէթիլէսթերի հետ հիմնային կատալիզատորների ներկայությամբ երկրորդային α -կետոսպիրտների կոնդենսումով ստացվել են 4-կարբէթօքսի-5,6-դիալկիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ները: Ստացված միացությունների կառուցվածքն ապացուցվել է հանդիպակաց սինթեզով, քիմիական փոխարկումներով և իհ սպեկտրի տվյալներով:

STUDIES IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES COMMUNICATION

XVI. THE SYNTHESIS OF UNSATURATED δ -LACTONES BY MEANS OF CONDENSATION OF SECONDARY α -KETOALKOHOLS WITH DIETHYL SUCCUNATE ACID

A. A. AVETISSIAN, K. G. HAKOPIAN and M. T. DANGHIAN

Condensation of Secondary α -ketoalcohols with diethylsuccinate acid in the presence of basic catalysts leads to the formation of 5,6-dialkyl-3,6-dihydropirones-2. The structure of the products obtained is confirmed by independent synthesis, chemical transformations and infrared spectroscopy.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, ХГС, (в печати).