

УДК 542.91+542.953+543.852.6+547.455+661.731.9

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
 ЛАКТОНОВ

VIII. СИНТЕЗ 3-БЕНЗОИЛ- Δ^3 -БУТЕНОЛИДОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ
 α -КЕТОСПИРТОВ С БЕНЗОИЛУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

А. А. АВЕТИСЯН, Ц. А. МАНГАСАРЯН, М. Т. ДАНГЯН, Г. Е. ТАТЕВОСЯН
 и С. Г. МАЦОЯН

Ереванский государственный университет
 Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 3 11 1971

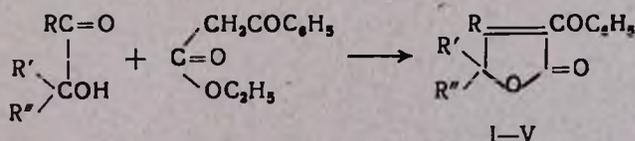
Показано, что при нагревании вторичных и третичных α -кетоспиртов пропионоина, бутироина, диметил- и метилэтилацетилкарбинола, 1-ацетилциклогексанола с бензоилуксусным эфиром в растворе этилового спирта в присутствии этилата натрия происходит циклическая конденсация с образованием 3-бензоил- Δ^3 -бутенолидов с выходом до 55%.

Библ. ссылок 5.

Ранее был описан синтез ненасыщенных 3-функциональнозамещенных γ -лактонов путем конденсации α -кетоспиртов с малоновым, ацето-, циан- и фенилуксусным эфирами в присутствии щелочных катализаторов [1—5].

В продолжение этих работ представляло интерес в качестве вещества, содержащего активную метиленовую группу, использовать бензоилуксусный эфир.

В настоящей работе изучена конденсация вторичных и третичных α -кетоспиртов пропионоина, бутироина, диметилацетилкарбинола, метилэтилацетилкарбинола и 1-ацетилциклогексанола с бензоилуксусным эфиром. Найдено, что эта реакция в присутствии этилата натрия в среде безводного этилового спирта, как и следовало ожидать, протекает перэтерификацией с последующей внутримолекулярной циклизацией и образованием соответствующих 3-бензоил- Δ^3 -бутенолидов с выходом до 55%.



- I. R=R'=C₆H₅, R''=H; II. R=R'=C₂H₅, R''=H; III. R=R'=R''=CH₃;
 IV. R=R'=CH₃; R''=C₂H₅; V. R'=R''=CH₃, R''=(CH₃)₃.

При конденсации α -кетоспиртов с бензоилуксусным эфиром в растворе пиридина, содержащем каталитическое количество уксусной кислоты, также получают ненасыщенные γ -лактоны, однако с сравнительно низкими выходами (10—36%).

Строение синтезированных ненасыщенных γ -лактонов подтверждается спектральными и химическими данными. В ИК спектрах найдены характерные частоты поглощения карбонильной группы пятичленного лактонного кольца в области 1735—1750 см^{-1} . Полосы поглощения дважды сопряженной двойной связи и фенильной группы накладываются в области 1599, 1584; поглощение сопряженной кетогруппы в области 1660—1665 см^{-1} .

Наличие двойной связи и кетогруппы в полученных лактонах подтверждается обычными реакциями с образованием кристаллических дибромидов и 2,4-динитрофенилгидразонов, соответственно.

Экспериментальная часть

Конденсация α -кетоспиртов с бензоилуксусным эфиром в присутствии этилата натрия. К раствору этилата натрия из 1 г натрия в 25 мл абс. этанола добавляют 0,15 моля бензоилуксусного эфира и 0,1 моля α -кетоспирта. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 час. Спирт отгоняют, остаток подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1), экстрагируют бензолом и сушат безводным сульфатом магния. После удаления бензола остаток перекристаллизовывают из растворителей или перегоняют.

3-Бензоил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолид, выход 5,7 г (50%), т. пл. С 73,04; Н 6,08. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 219—220°. Найдено %: С 73,04; Н 6,08. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 219—220°. Найдено %: Н 13,3. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено %: Н 13,65. Дибромид (получен действием на лактон брома в растворе CCl_4), т. пл. 153—155° (из смеси эфира и бензола). Найдено %: Вг 40,27. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_3$. Вычислено %: Вг 41,02.

3-Бензоил-4,5-диэтил- Δ^3 -бутенолид, выход 10,04 г (41%); т. кип. 164—165°/1 мм; n_D^{20} 1,5420; d_4^{20} 1,1349; M_{R}^D 67,65, вычислено 66,88. Найдено %: С 73,40; Н 6,89. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено %: С 73,77; Н 6,57.

3-Бензоил-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолид, выход 13,6 г (55,0%); т. кип. 172—174°/1 мм; n_D^{20} 1,5460; d_4^{20} 1,1411; M_{R}^D 76,89, вычислено 76,12. Найдено %: С 75,21; Н 7,42. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено %: С 75,00; Н 7,35.

3-Бензоил-4-метил-5,5-пентаметилен- Δ^3 -бутенолид, выход 7,8 г (30,0%); т. пл. 130—131° (из спирта). Найдено %: С 75,25; Н 6,56. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено %: С 75,55; Н 6,07. 2,5-Динитрофенилгидразон, т. пл. 261—262°. Найдено %: Н 12,56. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$. Вычислено %: Н 12,44. Дибромид, т. пл. 176—177° (из смеси эфира и бензола). Найдено %: Вг 37,15. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Br}_2$. Вычислено %: Вг 37,21.

3-Бензоил-4,5-диметил-5-этил- Δ^3 -бутенолид. Смесь 9,3 г метилэтил-ацетилкарбинола, 15,6 г бензоилуксусного эфира, 70 мл пиридина, 1 мл

ледяной уксусной кислоты кипятят на масляной бане (180°) в течение 30 час. Пиридин отгоняют в небольшом вакууме, остаток промывают водой, экстрагируют бензолом, сушат безводным сульфатом магния. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме. Получено 6,0 г (30,7%) лактона с т. кип. 179—180°/2 мм; т. пл. 61—62° (из смеси петролейного эфира и бензола). Найдено %: С 73,98; Н 7,01. $C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 73,77; Н 6,54. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 215—216°. Найдено %: N 12,31. $C_{21}H_{20}O_6N_4$. Вычислено %: N 12, 68.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VIII. 3-ԲԵՆԶՈՒԼ-Δ³-ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ α-ԿԵՏՈԱԿՈԼՆԵՐԻ ԵՎ ԲԵՆԶՈՒԼՔԱՑԱԿԵԹՎԻ ԷՍԹԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄՈՎ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Մ. Ա. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ,
Գ. Ե. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ բենզոլիլքացախաթթվի էսթերի հետ, էթիլալկոհոլի միջավայրում նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ երկրորդային և երրորդային կետոսպիրտների՝ պրոպիոնոնի, բուտիրոնի, դեմեթիլ- և մեթիլէթիլացետիլկարբինոլների, 1-ացետիլցիկլոհեքսանի փոխազդմամբ մինչև 55% Լըրով ստացվում են 3-բենզոլիլ-Δ³-բուտենոլիդներ:

STUDIES IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

VIII. SYNTHESIS OF 3-BENZOYL-Δ³-BUTENOLYDES BY MEANS OF CONDENSATION OF α-KETOALCOHOLS WITH BENZOYLACETATE ETHERS

A. A. AVETISSIAN, Tz. A. MANGASSARIAN, M. T. DANGHIAN,
G. E. TATEVOSSIAN and S. G. MATZOYAN

It has been shown that when a number of secondary and tertiary α-ketoalcohols are heated with Benzoylacetate ethers in a solution of ethylalcohol in the presence of sodium ethylate as a result of cyclic condensation 3-benzoyl-Δ³-butenolydes are produced with 55% yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 5, 962 (1970).
2. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 5, 962 (1970).
3. J. Colonge, H. Dreux, С. г., 243, 498 (1956).
4. А. А. Павлова, В. В. Белгородский, Э. Д. Венус-Данилова, ЖОХ, 8, 1986 (1966).
5. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, Г. Е. Татевосян, ЖОрХ, 8, 876 (1972).