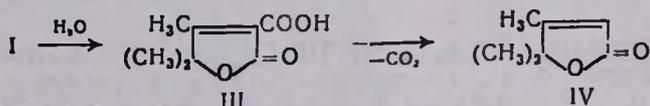


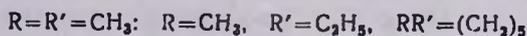
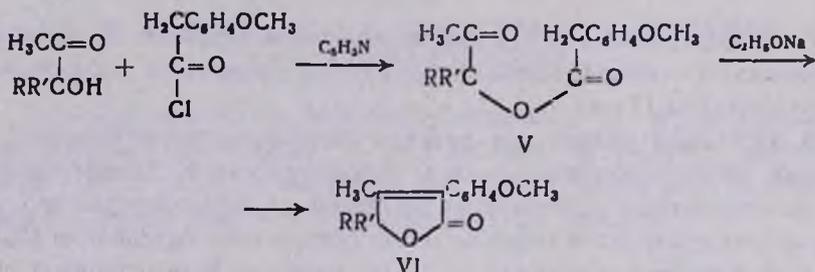


В продуктах реакции наряду с 2-карбэтокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидом (I) обнаруживается также 2-гидро-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (IV), получение которого можно объяснить частичным гидролизом 2-карбэтоксипутенолида в условиях реакции с последующим декарбоксилированием образующегося 2-карбокситбутенолида [5,6].



Нами изучена также реакция  $\alpha$ -кетоспиртов с хлорангидридом *n*-метоксифенилуксусной кислоты.

Найдено, что при нагревании  $\alpha$ -кетоспиртов—диметилацетилкарбинола, метилэтилацетилкарбинола и 1-ацетилциклогексанола, с хлорангидридом *n*-метоксифенилуксусной кислоты при 40° в течение 1 часа в среде бензола в присутствии пиридина образуются соответствующие кетоэфиры (V), дальнейшей циклизацией которых в присутствии этилата натрия в этаноле образуются 2-(*n*-метоксифенил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олиды (VI) с выходом 45—46%\*. В присутствии других основных катализаторов—гидроокиси калия, триэтиламина, циклизация либо не происходит, либо происходит с незначительными выходами.



С целью повышения выходов бутенолидов циклизацию кетоэфиров проводили без их выделения, кипячением реакционной смеси в присутствии этилата натрия в этаноле. Выход 2-(*n*-метоксифенил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидов составляет 45—46%.

В ИК спектрах бутенолидов найдены характерные частоты поглощения в области 1730—1736 (C=O), 1670 (C=O), 1605  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

### Экспериментальная часть

2-Карбэтокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (I) получают кипячением в течение 8—9 час. смеси раствора 0,25 г натрия в 12,5 мл абс. этанола, 5,1 г (0,05 моля) диметилацетилкарбинола и 11,5 г (0,07 моля) ма-

\* В аналогичных условиях соответствующие бутенолиды из хлорангидрида фенилуксусной кислоты получаются с выходом 63—94% [1].

лонового эфира. После удаления спирта остаток подкисляют HCl (1:1) и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над  $MgSO_4$ , удаляют растворитель, остаток фракционируют в вакууме. Получают 6,3 г (63,2%) I с т. кип.  $111-112^\circ/0,5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4765, т. пл.  $34^\circ$  (из петр. эфира) [2].

*Этиловый диметилацетилкарбиноловый эфир малоновой кислоты (II)*. Смесь 10,2 г (0,1 моля) диметилацетилкарбинола, 16 г (0,1 моля) малонового эфира и 0,5 мл пиридина, перемешивая, нагревают при  $160-170^\circ$  4 часа, после чего удаляют низкокипящие фракции с помощью водоструйного насоса, остаток фракционируют в вакууме. Получают 2,5 г (11,5%) II с т. кип.  $112-114^\circ/2,5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4335 [2].

*2-Карбокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (III)*. Смесь 4 г (0,02 моля) эфиролактона I и 10 мл 20% раствора  $H_2SO_4$  нагревают на водяной бане до исчезновения маслянистого слоя, раствор насыщают аммиаком и экстрагируют эфиром. После высушивания эфирных экстрактов над  $MgSO_4$  и удаления растворителя получают 2,3 г (65%) III с т. пл.  $113^\circ$  (из бензола) [5,6].

*2-Гидро-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (IV)*. Смесь 2 г (0,012 моля) бутенолида III и бронзы нагревают при  $200^\circ$  до прекращения выделения  $CO_2$ . Получают 1,4 г (96%) IV с т. пл.  $41-42^\circ$  [6].

*n-Метоксифенилацетаты  $\alpha$ -кетоспиртов (V)*. К смеси 0,033 моля хлорангидрида *n*-метоксифенилуксусной кислоты и 0,033 моля  $\alpha$ -кетоспирта в 5 мл абс. бензола при перемешивании прикапывают раствор 5 мл пиридина в 5 мл абс. бензола с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала  $40^\circ$ . Реакционную смесь перемешивают еще 1 час при  $40^\circ$ , после чего обрабатывают HCl (1:1), экстрагируют бензолом и сушат над  $MgSO_4$ . После удаления растворителя оставшуюся вязкую массу подвергают циклизации. Перегонкой выделяют *n*-метоксифенилацетоуксусный эфир диметилацетилкарбинола (V,  $R=R'=\text{CH}_3$ ) с т. кип.  $125-130^\circ/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,5279. Выход 31%. Найдено %: С 66,83; Н 7,03.  $C_{14}H_{18}O_4$ . Вычислено %: С 67,20; Н 7,20. Значительная часть вещества осмоляется.

*2-(n-Метоксифенил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олиды (VI)*. К раствору кетозэфира, полученного выше, в 12 мл абс. этанола прикапывают раствор 0,2 г натрия в 5 мл абс. спирта. Смесь кипятят при перемешивании 5 час. После отгонки спирта остаток подкисляют HCl (1:1), экстрагируют бензолом и сушат над  $MgSO_4$ . Бензол удаляют, остаток перегоняют в вакууме и перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа полученных бутенолидов VI приведены в таблице.

ИК спектры сняты на спектрофотометре ИКС-14 в вазелиновом масле. Хроматографические анализы проведены на хроматографе ЛХМ-7А с катарометром, колонка  $2 \times 4$  мм, жидкая фаза SE-301 и ПЭГА в количестве 5% на хроматоне NAW, температура термостата колонок  $200^\circ$ , скорость газа-носителя 60 мл/мин.

Таблица

2-(*п*-Метоксифенил)-2-бутен-4-олиды (VI)

R	R'	Выход, %	$n_D^{20}$	Т. пл., °C	Анализ, %			
					C		H	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	45	1,5560	52—53	72,08	72,41	7,25	6,85
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46	1,5530	69—70	72,68	73,17	7,50	7,32
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	46,3	1,5365	126	74,83	75,00	7,68	7,35

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՂԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVII.  $\alpha$ -Կետոլների եվ ԱԿՏԻՎ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅԱՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ն. ՃԱՆՃԱՊԱՆՅԱՆ, Բ. Է. ԲԱՅԱԹՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Դիմեթիլացետիլկարբիտիլի և մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի օրինակի վրա կատարված է փոխազդեցության ռեակցիայի քրոմատոգրաֆիական հետազոտություն, ճույց է տրված, որ  $\alpha$ -կետոսպիրտները պարա-մեթօքսիֆենիլքացախաթթվի քլորանհիդրիդի հետ պիրիդինի ներկայությամբ տաքացնելիս գոյացնում են համապատասխան կետոէսթերներ, որոնց ցիկլացումից՝ նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ, ստացվում են 2-(պարա-մեթօքսիֆենիլ)-2-բուտեն-4-օլիդներ:

## STUDIES ON UNSATURATED LACTONES

XXVII. THE INTERACTION OF COMPOUNDS CONTAINING ACTIVE METHYLEN GROUP AND  $\alpha$ -KETOLS

A. A. AVETISSIAN, A. N. JANJAPANIAN, B. E. BAYATYAN  
and M. T. DANGHIAN

The interaction between  $\alpha$ -ketoalcohols and compounds containing active methylen group has been chromatographically studied.

It has been found that when  $\alpha$ -ketoalcohols are heated with chloranhydride of the para-methoxyphenylacetic acid in the presence of pyridine the corresponding ketoesters are formed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, Г. Е. Татевосян, ЖОрХ, 8, 876 (1972).
2. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
4. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
5. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 688 (1971).
6. Г. Е. Татевосян, Канд. дисс., Ереван, 1974.