

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $\alpha$ -КЕТОСПИРТОВ С МАЛОНЫМ ЭФИРОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОТАША

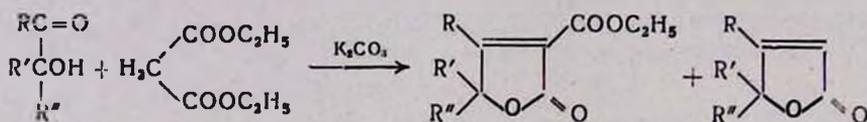
А. А. АВЕТИСЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН, С. Х. КАРАГЕЗ и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 VII 1976

Ранее был описан синтез  $\alpha$ -карбэтокси- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов конденсацией  $\alpha$ -кетоспиртов с малоновым эфиром в присутствии этилата натрия [1, 2].

В настоящей работе установлено, что третичные  $\alpha$ -кетоспирты успешно конденсируются с малоновым эфиром также в присутствии 4 мол. % поташа, образуя при комнатной температуре или на кипящей водяной бане исключительно  $\alpha$ -карбэтокси- $\beta,\gamma,\gamma$ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды с выходами 65—70 %.

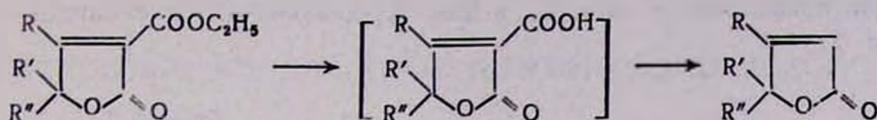


I, VII, R=R'=R''=CH<sub>3</sub>; II, R=R'=CH<sub>3</sub>, R''=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; III, R=CH<sub>3</sub>, R'R''=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>;  
 IV, VIII, R=R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''=H; V, R=R'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R''=H; VI, X, R=R'=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R''=H.

Повышение температуры реакции, а также применение большего количества поташа способствуют протеканию побочной реакции—образованию  $\beta,\gamma,\gamma$ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов. Так, при взаимодействии диметилацетилкарбинола с малоновым эфиром при комнатной температуре в присутствии эквимольного количества поташа было получено 60%  $\alpha$ -карбэтокси- $\beta,\gamma,\gamma$ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида и 31%  $\beta,\gamma,\gamma$ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида (VII). При 120—130° и 4 мол. % поташа выходы тех же продуктов составили 35 и 46%.

Вторичные  $\alpha$ -кетоспирты (ацилоины) успешно реагируют с малоновым эфиром лишь в присутствии эквимольного количества поташа при комнатной температуре, образуя  $\alpha$ -карбэтокси- $\beta,\gamma$ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды с выходами 63—65%. Одновременно получают функционально незамещенные  $\beta,\gamma$ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды с выходами 20—22%. При переходе к 4 мол. % поташа общий выход продуктов реакции значительно понижается (26—30%).

Образование функционально незамещенных бутенолидов можно объяснить частичным гидролизом карбэтоксилактонов и дальнейшим декарбоксилированием полученных  $\alpha$ -карбоксиипроизводных бутенолидов, что было установлено ранее отдельными экспериментами [3—5].



### Экспериментальная часть

#### Взаимодействие третичных $\alpha$ -кетоспиртов с малоновым эфиром.

а. Смесь 0,1 моля  $\alpha$ -кетоспирта, 0,1 моля малонового эфира и 4 мол. % поташа перемешивают при комнатной температуре или на кипящей водяной бане 3—4 дня. Реакционную смесь подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и после удаления растворителя перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы полученных  $\alpha$ -карбэтокси- $\beta,\gamma,\gamma$ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

 $\alpha$ -Карбэтокси- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	Т. пл., °С	Литература
I	70	122—123/1	1,4776	34	[1]
II	65	126—127/1	1,4797	—	[1]
III	68	154—155/1	—	65—66	[1]
IV	63	133—134/0,5	1,4710	—	[2]
V	65	141—142/0,5	1,4710	—	[2]
VI	63	155—158/0,5	1,4720	—	[2]

б. Смесь эквимольных количеств (по 0,1 моля) диметилацетилкарбинола, малонового эфира и поташа перемешивают при комнатной температуре 2 дня. После обработки, аналогичной вышеописанной, получают  $\beta,\gamma,\gamma$ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолид с выходом 31% (табл. 2) и  $\alpha$ -карбэтокси- $\beta,\gamma,\gamma$ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолид с выходом 60%, т. кип. 122—123°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4776.

в. Смесь 0,1 моля диметилацетилкарбинола, 0,1 моля малонового эфира и 4 мол. % поташа перемешивают при 120—130° 10 час. После обработки получают 45,5%  $\beta,\gamma,\gamma$ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида (табл. 2) и 35%  $\alpha$ -карбэтокси- $\beta,\gamma,\gamma$ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида с т. кип. 127—129°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4778.

Взаимодействие ацилоинов с малоновым эфиром. Смесь эквимольных количеств (по 0,05 моля) малонового эфира, ацилоина и поташа

перемешивают при комнатной температуре 10 дней, затем подкисляют HCl (1:1) и экстрагируют эфиром. Объединенные экстракты высушивают над сульфатом магния и после удаления растворителя остаток разгоняют в вакууме. Данные для  $\alpha$ -карбэтокси- $\beta,\gamma$ -диалкил- $\Delta^{2,3}$ -бутенолидов приведены в табл. 1, а для  $\beta,\gamma$ -диалкил- $\Delta^{2,3}$ -бутенолидов — в табл. 2.

Таблица 2

 $\alpha$ -Незамещенные  $\Delta^{2,3}$ -бутенолиды

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	Т. пл., °С	Литература
VII	31,0* 45,5**	77—79/1	—	41—42	[3]
VIII	21,5	115—116/0,5	1,4560	—	[5]
IX	22,0	121—123/0,5	1,4560	—	[5]
X	20,3	135—137/0,5	1,4570	—	[5]

\* При эквимольном количестве поташа.

\*\* При 4 мол. % поташа и 120—130°.

## 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, 8, 962 (1970).
2. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
3. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 688 (1971).
4. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 777 (1971).
5. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 8, 961 (1972).