ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXX, № 10, 1977

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXI. НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АЦЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

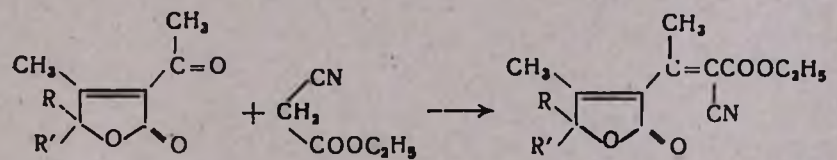
А. А. АВЕТИСЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 VII 1976

Осуществлены реакции 2-ацетил-2-бутен-4-олидов с циануксусным эфиром, параформальдегидами и гидрохлоридами диалкиламинов, уксусным ангидридом. Табл. 2.

В продолжение предыдущих исследований в настоящей работе исследованы реакции 2-ацетил-2-бутенолидов с циануксусным эфиром, параформальдегидом и гидрохлоридами диалкиламинов, а также с уксусным ангидридом. Конденсацией 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидов с циануксусным эфиром в присутствии триэтиламина получены этиловые эфиры 2-циано-3-(3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидил-2)-2-бутеновых кислот I. Те же продукты с более высокими выходами получаются проведением реакции в бензоле в присутствии ледяной уксусной кислоты и β-аланина.

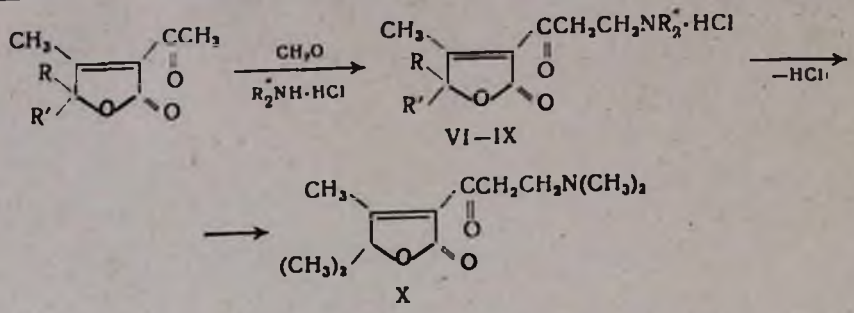


I—III

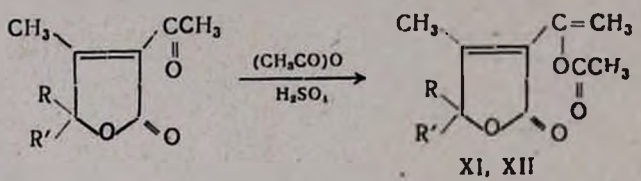
В ИК спектрах продуктов найдены характерные частоты поглощения карбонильной группы ненасыщенного γ-лактона (1754—1760 $см^{-1}$), сложноэфирного карбонила (1728 $см^{-1}$), сопряженной двойной связи (1604—1610 $см^{-1}$) и нитрильной группы (2240 $см^{-1}$).

В спектре ЯМР I ($R=R'=CH_3$) имеются сигналы протонов метильных групп, находящихся в положениях 3 (2,08 м. д.) и 4 (1,53 и 1,50 м. д.) бутенолидного кольца, метильной группы боковой цепи (2,55 м. д.—*транс* и 2,45 м. д.— *цис*) и CH_2 и CH_3 групп сложного эфира (4,28 м. д. и 1,36 м. д.).

Конденсацией 2-ацетил-2-бутен-4-олидов с параформальдегидом и гидрохлоридами диалкиламинов получены соединения IV—IX и X.



Взаимодействием 2-ацетил-2-бутен-4-олидов с уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств конц. серной кислоты получены 1-бутенолидилвинилацетаты.



В ИК спектрах имеются поглощения в областях 1765 (лактонный карбонил), 1710 (сложноэфирный карбонил), 1660 (C=C связь), 1035 и 1280 (C-O-C связь) и 880 и 3075 $см^{-1}$ (винил).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометрах ИКС-14 и UR-20 в вазелиновом масле.

Этиловые эфиры 2-циано-3-(3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидил-2)-2-бутеновых кислот (I—III). а) Смесь 5 *г* (0,03 моля) 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида, 3,4 *г* (0,05 моля) циануксусного эфира, 0,3 *мл* триэтиламина и 35 *мл* абс. C_2H_5OH кипятят 20 час. Спирт отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,2 *г* (40,5%) этилового эфира 2-циано-3-(3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидил-2)-2-бутеновой кислоты (I) с т. кип. 185—187°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5028, т. пл. 76—77° (из эфира).

б) Смесь 0.024 моля 2-ацетил-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олида, 0,024 моля циануксусного эфира, 0,09 *г* β-аланина и 2,5 *мл* ледяной уксусной кислоты в 20 *мл* безводного бензола кипятят до полного выделения воды в водоотделителе (17—25 час.). Жидкий слой декантируют или отфильтровывают от осадка, из фильтрата удаляют растворитель, остаток перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают (табл. 1).

Гидрохлориды 1-(3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидил-2)-1-пропанон-3-N,N-диалкиламинов (IV—IX). Смесь 0,025 моля 2-ацетил-2-бутен-4-олида, 0,038 моля параформальдегида, 0,028 моля гидрохлорида диметил- или диэтиламина, 0,12 *мл* конц. соляной кислоты и 10 *мл* абс. этилового спирта кипятят 1 час и к горячему раствору добавляют еще

0,025 моля параформальдегида. Реакционную смесь кипятят 4—6 час. Раствор отфильтровывают от осадка, от фильтрата удаляют растворитель, остаток перекристаллизовывают из ацетона (табл. 2).

Таблица 1

Этиловые эфиры 2-циано-3-(3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидил-2)-2-бутеновых кислот

Соединение	R	R′	Выход, %	Т. кип., °С/ *мм*	n_D^{20}	Т. пл., °С	C, % найдено	C, % вычислено	H, % найдено	H, % вычислено	N, % найдено	N, % вычислено
I	CH_3	CH_3	81	185—187/3	1,5030	75—76	64,18	63,88	6,13	6,46	5,21	5,32
II	CH_3	C_2H_5	72	195—197/2,5	1,5049	69—70	65,15	64,98	6,67	6,86	5,12	5,05
III	$(CH_2)_5$		80	—	—	115—116	67,52	67,33	6,74	6,93	4,90	4,62

Таблица 2

Гидрохлориды 1-(3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидил-2)-1-пропанон-3-N,N-диалкиламинов

Соединение	R	R′	R″	Выход, %	Т. пл., °С	Cl, % найдено	Cl, % вычислено
IV	CH_3	CH_3	CH_3	61,5	126—128	13,99	13,57
V	CH_3	C_2H_5	CH_3	46,7	151—152	13,36	12,89
VI	$(CH_2)_5$		CH_3	40,7	159—161	12,20	11,77
VII	CH_3	CH_3	C_2H_5	62,5	197—198	12,48	12,26
VIII	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	59,7	222—223	11,83	11,70
IX	$(CH_2)_5$		C_2H_5	63,6	235—237	11,20	10,77

1-(3,4,4-Триметил-2-бутен-4-олидил-2)-1-пропанон-3-N,N-диметиламин (X). Получен подщелочением гидрохлорида IV. Т. кип. 171—174°/2 *мм*, т. пл. 108—110° (из ацетона). Найдено %: C 63,98; H 8,41; N 6,18. $C_{12}H_{19}NO_3$. Вычислено %: C 64,00; H 8,44; N 6,22.

1-(3,4,4-Триметил-2-бутен-4-олидил-2)винилацетат (XI). К смеси 5 *г* (0,03 моля) 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида прибавляют 2—3 капли конц. H_2SO_4 и через несколько минут 3,3 *г* (0,032 моля) уксусного ангидрида. Смесь кипятят 1 час и после охлаждения перекристаллизацией выделяют 2,6 *г* (42%) XI. Т. пл. 60—62° (из петр. эфира). Найдено %: C 62,53; H 6,48. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 62,86; H 6,67.

1-(3,4-Диметил-4-этил-2-бутен-4-олидил-2)винилацетат (XII) получен аналогично предыдущему. Выход 45%, т. кип. 74°/1 *мм*, n_D 1,4800. Найдено %: C 64,64; H 7,21. $C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,27; H 7,14.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXI. 2-ԱՑԵՏԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԴՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ն. ՃԱՆՃԱՊԱՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 2-ացետիլ-2-բուտեն-4-օլիդների կոնդենսման ռեակցիաները ցիանքացախաթթվի էթիլէսթերի, պարաֆորմալդեհիդի ու դիալկիլամինների քլորհիդրատների և քացախաթթվի անհիդրիդի հետ։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

XXXI. SOME CHEMICAL CONVERSIONS OF 2-ACETYL-2-BUTEN-4-OLIDES

A. A. AVETISSIAN, A. N. JANJAPANIAH and M. T. DANGHIAN

The condensation reactions of 2-acetyl-2-buten-4-olides have been investigated with ethyl cyanoacetate, paraformaldehyde, dialkylamine hydrochlorides and acetic anhydride.