

СИНТЕЗ 2-БРОМ-3-МЕТИЛ-4-ЗАМЕЩЕННЫХ
 4,4-ДИКАРБЭТОКСИБУТАНАЛЕЙ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Л. О. РОСТОМЯН, В. С. АРУТЮНЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

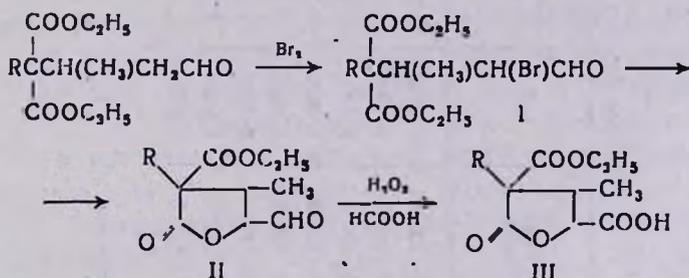
Ереванский государственный университет

Поступило 11 VI 1976

Синтезированы 2-бром-3-метил-4-замещенные 4,4-дикарбэтоксипутаналы, цикли-
 зующиеся в α -замещенные α -карбэтокси- β -метил- γ -формилбутиролактоны. Последние
 окислением превращены в соответствующие γ -карбоксилактоны.

Табл. 3, библиографические ссылки 4.

В настоящей работе осуществлен синтез α -замещенных α -карб-
 этокси- β -метил- γ -формилбутиролактонов (II), аналоги которых обла-
 дают биологическим действием [1—3], исходя из 4-метил-4-замещен-
 ных 4,4-дикарбэтоксипутаналей [4]. Последние бромированы в среде
 сухого четыреххлористого углерода при 25—30° в 2-бром-3-метил-4-за-
 мещенные 4,4-карбэтоксипутаналы I. Соединения I термической цикли-
 зацией превращены в II, которые при окислении перекисью водорода в
 муравьиной кислоте переходят в α -замещенные α -карбэтокси- β -метил-
 γ -карбоксивутиролактоны (III) с высокими выходами.



В ИК спектре формиллактонов II обнаружены характерные
 поглощения: 1770 (C=O, лактон), 1738 (C=O, сл. эф.), 1720 (C=O,
 карбонил), 1250 см^{-1} (C—O—C).

Экспериментальная часть

2-Бром-3-метил-4-замещенные 4,4-дикарбэтоксипутаналы (I). К 0,1
 моля 3-метил-4-замещенного 4,4-дикарбэтоксипутанала в 200—250 мл
 сухого четыреххлористого углерода, нагретого до 25—30°, медленно, в
 течение 3—3,5 час. прикапывают 0,1 моля сухого брома в 50 мл четы-

Таблица 1

2-Бром-3-метил-4,4-дихлорокси 4-замещенные бутаналы I

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			R _f	ДНФГ ⁺ , т. пл., °C
					C	H	Br	C	H	N		
C ₂ H ₅	83	136—137/5	1,4720	1,2780	46,10	6,00	23,55	46,35	6,21	23,73	0,60	111,5—112,5
C ₃ H ₇	71	138—140/5	1,4700	1,2600	47,45	6,38	22,48	47,86	6,55	22,79	0,57	115—117
C ₄ H ₉	84	155—157/6	1,4705	1,2390	49,21	6,80	22,00	49,31	6,84	21,91	0,56	148—149
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	80	154—156/6	1,4682	1,2290	49,00	6,57	21,67	49,31	6,84	21,91	0,60	153—154
C ₅ H ₁₁	93	160—162/6	1,4685	1,2100	50,28	7,00	20,90	50,65	7,15	21,10	0,65	122—123
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	85	158—160/6	1,4683	1,2070	50,30	7,02	20,85	50,65	7,15	21,10	0,51	128—129
C ₆ H ₅	81	169—172/5	1,5250	1,3150	52,74	5,40	20,35	52,99	5,44	20,77	0,52	89—90
C ₆ H ₅ CH ₂	91	175—178/5	1,5320	1,3010	54,10	5,70	19,90	54,13	5,76	20,05	0,60	масло

* 2,4-Динитрофенилгидразон

рехлористого углерода, поддерживая указанную температуру. Затем при перемешивании пропускают сухой ток азота до обесцвечивания и заметного прекращения выделения бромистого водорода. Растворитель отгоняют под водоструйным насосом, а остаток перегоняют в вакууме (табл. 1). Чистота соединений I проверена методом ТСХ, твердая фаза Silufol UV-254, система опрт: гексан:бензол, 1:5:1.

α-Замещенные α-карбэтокси-β-метил-γ-формилбутиролактоны (II). В колбу Клайзена помещают 2-бром-3-метил-4-алкил(арил)-4,4-дикарбэтоксibuтаналь и нагревают 30—40 мин. под низким давлением (15—20 мм) при 120—130°. Затем дважды перегоняют в вакууме (табл. 2). Чистота полученных соединений проверена на той же твердой фазе в системе бутанол: гексан: бензол, 1:3:1, проявитель—йод.

Таблица 2

α-Замещенные α-карбэтокси-β-метил-γ-формилбутиролактоны II

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		R _f	ДНФГ т. пл., °С
					С	Н	С	Н		
C ₂ H ₅	74	138—140/3	1,4640	1,1700	57,89	7,20	57,89	7,00	0,49	120—121
C ₃ H ₇	78	140—142/3	1,4620	1,1460	59,39	7,15	59,50	7,40	0,48	98—99
C ₄ H ₉	80	151—153/4	1,4630	1,1250	60,59	7,70	60,94	7,80	0,50	149—150
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	70	150—152/4	1,4615	1,1180	60,60	7,61	60,94	7,80	0,58	155—156
C ₅ H ₁₁	83	155—157/4	1,4580	1,0760	62,00	8,00	62,22	8,14	0,47	128—130
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	84	153—155/4	1,4540	1,0740	62,08	8,02	62,22	8,14	0,50	133—135
C ₆ H ₅	80	168—170/3	1,5080	1,2010	65,01	5,48	65,21	8,79	0,61	72—73
C ₆ H ₅ CH ₂	77	173—175/3	1,5090	1,1903	65,92	5,84	66,20	6,02	0,58	77—78

α-Замещенные α-карбэтокси-β-метил-γ-карбоксивутиролактоны (III). К смеси 0,1 моля α-алкил-α-карбэтокси-β-метил-γ-формилбутиролактона и 100 мл 85% муравьиной кислоты при перемешивании прикапывают 15,2 мл (0,15 моля) 35% перекиси водорода с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40—45°. Смесь нагревают 4—5 час. при 50—60°, затем под низким давлением (20—30 мм) отгоняют муравьиную кислоту и воду, а остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Таблица 3

α-Замещенные α-карбэтокси-β-метил-γ-карбоксивутиролактоны III

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
C ₂ H ₅	84	178—180/4	1,4635	53,95	6,42	54,09	6,55
C ₃ H ₇	80	193—194/5	1,4640	55,60	6,90	55,80	6,97
C ₅ H ₁₁	79	193—194/3	1,4670	58,50	8,00	58,74	7,69
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	81	182—183/3	1,4677	59,00	7,90	58,74	7,69

2-ԲՐՈՄ-3-ՄԵԹԻԼ-4-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 4,4-ԴԻԿԱՐԲԷԹՕՔՍԻ-
ԲՈՒՏԱՆԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Լ. Ն. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Մ. Դ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ Ե Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Սինթեզված են 2-բրոմ-3-մեթիլ-4-տեղակալված 4,4-դիկարբէթօքսիբուտանալներ, որոնց ցիկլմամբ ստացվել են α -տեղակալված α -կարբէթօքսի- β -մեթիլ- γ -ֆորմիլբուտիրալակտոններ: Վերջիններս օքսիդացմամբ փոխարկված են համապատասխան γ -կարբօքսիլակտոններ:

SYNTHESIS OF 2-BROMO-3-METHYL-4-SUBSTITUTED
4,4-DICARBETHOXYBUTANALS AND THEIR TRANSFORMATIONS

L. H. ROSTOMIAN, V. S. HAROUTYUNIAN, M. G. ZALINIAN
and M. T. DANGHIAN

The synthesis of the title compounds and their cyclization to α -substituted α -carbethoxy- β -methyl- γ -formylbutyrolactones have been described. The latter were transformed by oxydation into the corresponding γ -carbonylactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Wacer, R. Fidler, Monatsch, 80, 170 (1949); С. А., 44, 3899с (1950).
2. Ам. пат. 2624723 (1953); С. А. 47, 11232 (1953).
3. К. В. Левшина, Е. И. Юмашева, Т. С. Сафонова, ЖОрХ, 3, 2132 (1967); Авт. свид. СССР 194102 (1967), РЖХ, 15Н273 п (1968).
4. М. Г. Залинян, Л. О. Ростомян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 29, 914 (1975).