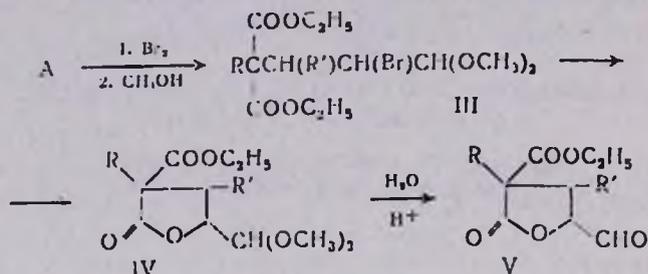


сыром виде вводились во взаимодействие с бромом, затем с метиловым спиртом. Полученные диметилацетали III при перегонке в вакууме частично циклизуются. При проведении перегонки после 30—40-минутного нагревания при 30—50 мм рт. ст. получают исключительно диметилацетали 2,3-дизамещенных 2-карбэтоксид-4-формилбутанолидов-4 (IV). Гидролиз последних в присутствии 5—8% серной кислоты в среде ацетона приводит к соответствующим 4-формилбутанолидам V [4].



Экспериментальная часть

Чистота соединений II и IV проверена методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-72 (газ-носитель—гелий, твердая фаза Chromaton N-Aw-DMCS, пропитанный 5% Silicone SE-30, размер колонки 1000×4 мм. температура колонки 200—250°. Чистота III проверена методом ТСХ на твердой фазе Silufol UV-254. Система этиловый спирт: гексан: бензол, 1:4:2, проявитель—пары йода.

Замещенные 3-карбэтоксид-3,4-дигидропироны-2 (I). Смесь 0,05 моля 4-алкил-4,4-дикарбэтоксид-3-метилбутанала или 4-алкил-4,4-дикарбэтоксидбутанала, 12,7 г (0,125 моля) уксусного ангидрида и 0,7 г (0,0076 моля) безводного ацетата калия нагревают 10—12 час. при умеренном кипении. Отгоняют уксусный ангидрид при 40—60 мм, к остатку прибавляют ледяную воду и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают 5% раствором соды, водой и сушат над безводным серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Диметилацетали 2-бром-3,4-замещенных 4,4-дикарбэтоксидбутаналей II. Смесь 0,09 моля замещенного 4,4-дикарбэтоксидбутанала, 25,5 г (0,25 моля) уксусного ангидрида и 1,5 г (0,0154 моля) безводного ацетата калия нагревают 6—8 час. при умеренном кипении. Затем обрабатывают по прописи получения пиранов-2 (I). После отгонки эфира под водоструйным насосом остаток с помощью 60 мл сухого четыреххлористого углерода переносят в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой. К смеси при —4—(+5°) прикапывают 16 г (0,1 моля) брома в 20 мл четыреххлористого углерода. Прибавление брома прекращают, как только раствор принимает непроходящий темно-красный цвет, даже если при этом остается некоторый излишек брома. К смеси при 0—20° прибавляют

50 мл абс. метилового спирта и оставляют на 20—40 час. Под водоструйным насосом отгоняют большую часть спирта и растворителя, к остатку прибавляют 80—100 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают 5% раствором соды, водой и сушат над безводным сульфатом магния. После отгонки эфира остаток дважды перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 1

Замещенные 3-карбэтокси-3,4-дигидропироны-2 I

R'	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
						C	H	C	H
C ₂ H ₅	CH ₃	97	143—144/5	1,4530	1,0650	62,10	7,30	62,20	7,50
C ₃ H ₇	CH ₃	94	145—147/5	1,4510	1,0480	63,48	7,78	63,71	7,90
C ₄ H ₉	CH ₃	96	148—149/5	1,4530	1,0350	64,90	8,30	65,00	8,30
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	95	146—147/5	1,4520	1,0320	64,75	8,15	65,00	8,30
C ₅ H ₁₁	CH ₃	92	154—155/5	1,4540	1,0260	66,00	8,55	66,10	8,60
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₃	92	151—153/5	1,4520	1,0210	65,90	8,35	66,10	8,50
C ₆ H ₅	CH ₃	92	160—161/5	1,5040	1,1230	69,00	6,16	69,23	6,10
C ₆ H ₅ CH ₃	CH ₃	90	164—165/5	1,5080	1,1180	69,80	6,15	70,00	6,20
C ₂ H ₅	H	90	125—127/1	1,4495	1,0860	60,40	7,60	60,60	7,70
C ₃ H ₇	H	87	132—133/1	1,4485	1,0653	62,40	7,40	62,20	7,50
C ₄ H ₉	H	88	132—135/1	1,4430	1,0379	63,40	8,00	63,71	7,90

Таблица 2

Диметилацетали 2-бром-3,4-замещенных 4,4-дикарбэтоксипутаналей II

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
						C	H	Br	C	H	Br	
C ₂ H ₅	H	42	138—140/1	1,2483	1,4619	45,50	6,63	21,22	45,52	6,77	21,67	0,50
C ₃ H ₇	H	52	143—145/1	1,2254	1,4600	46,80	7,10	21,51	46,99	7,05	20,96	0,52
C ₃ H ₉	H	60	152—154/2	1,2050	1,4590	48,22	7,18	19,83	48,36	7,30	20,20	0,54
C ₂ H ₅	CH ₃	54	139—141/2	1,2530	1,4734	46,94	7,06	20,90	46,99	7,05	20,80	0,45
C ₃ H ₇	CH ₃	54	143—144/2	1,2295	1,4700	48,25	7,15	19,95	48,36	7,30	22,20	0,46
C ₄ H ₉	CH ₃	60	148—150/1	1,2037	1,4682	50,00	7,40	20,00	49,60	7,54	19,46	0,48

Диметилацетали замещенных 2-карбэтокси-4-формилбутанолидов-4 III. В колбу Клайзена помещают 0,02 моля I и под низким давлением (30—50 мм) нагревают 30—40 мин. так, чтобы вещество не перегонялось, затем, постепенно углубляя вакуум, подвергают перегонке (табл. 3).

Таблица 3

Диметилацетали замещенных 2-карбэтокси-4-формилбутанолидов-4 III

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
						C	H	C	H
C ₂ H ₅	H	60	111—113/1	1,087	1,4479	55,50	7,40	55,30	7,60
C ₃ H ₇	H	64	119—121/1	1,1140	1,465	56,58	8,00	56,90	8,02
C ₄ H ₉	H	65	123—125/1	1,0824	1,4470	58,10	8,12	58,30	8,30
C ₂ H ₅	CH ₃	54	113—115/1	1,1177	1,4540	56,80	7,88	56,90	8,02
C ₄ H ₉	CH ₃	68	129—131/2	1,0890	1,4550	59,44	8,55	59,60	8,67

2-Этил-2-карбэтокси-3-метил-4-формилбутанолид-4 IV. Смесь 6,5 г (0,025 моля) диметилацетала 2-этил-2-карбэтокси-4-формилбутанолида-4, 20 мл ацетона и 10 мл 5—8% серной кислоты оставляют на ночь, затем при перемешивании нагревают на водяной бане при 30—40° 40—50 мин. Отгоняют ацетон под водоструйным насосом, остаток экстрагируют, промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира вещество перегоняют в вакууме. Получено 4,5 г (80%) формиллактона IV с т. кип. 137—139/3 мм, n_D²⁰ 1,4632 [5].

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 4,4-ԴԻԿԱՐԲԷԹՕՐՍԻԲՈՒՏԱՆԱԼՆԵՐԻ
ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Օ. Հ. ՍԱՐԿՅԱՆ, Լ. Օ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Մ. Դ. ՉԱԼԻՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Տեղակալված 4,4-դիկարբէթօքսիբրոսիբրուտանալնների էնոլացետատների (Б) ցիկլիմաք ստացված են 3,4-տեղակալված 3-կարբէթօքսի-2-պիրոնների էնոլացետատների (Б) բրոմացվածք և արդյունքը մեթանոլով մշակելով սինթեզված են 2-բրոմ-3,4-տեղակալված 4,4-դիկարբէթօքսիբրուտանալնների դիմեթիլացետատները վերջինները ցիկլված են 2,3-տեղակալված 2-կարբէթօքսի-4-ֆորմիլ-4-բրուտանոլիդների դիմեթիլացետատները, որոնց հիդրոլիզը հանգեցնում են համապատասխան ֆորմիլլակտոններին:

SOME TRANSFORMATIONS OF SUBSTITUTED
4,4-DICARBETHOXYBUTANALS

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

3,4-Substituted 3-carbethoxy 2-pyrones have been synthesised by the cyclization of enolacetates of substituted 4,4-dicarbethoxybutanals. Further 2-bromo-3,4-substituted 4,4-dicarbethoxybutanaldimethylacetals

have been obtained by bromination of the enolacetates and treating the products thus obtained with methanol. The former were cyclized into 2,3-substituted 2-carbethoxy-4-formyl-4-butanoliddimethylacetals, whose hydrolysis lead to the formation of the corresponding formyl lactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, Усп. хим., 37, 409 (1968).
2. О. А. Саркисян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 130 (1971).
3. М. Г. Залинян, Л. О. Ростомян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 28, 914 (1975).
4. М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 643 (1971).
5. Л. О. Ростомян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 30, 409 (1977).