

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXVI. ВОССТАНОВЛЕНИЕ 2-АЦЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ ИЗОПРОПИЛАТОМ АЛЮМИНИЯ

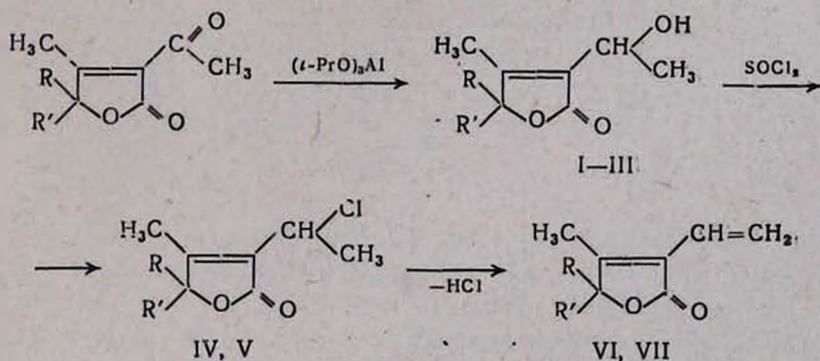
А. А. АВЕТИСЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН,
 Ж. А. АНДРЕАСЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 I 1977

В литературе отсутствуют работы по восстановлению ненасыщенных кетолактонов изопропилатом алюминия.

В настоящей работе нами приводятся результаты восстановления 2-ацетил-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидов эквимолярным количеством изопропилата алюминия кипячением в абсолютном изопропиловом спирте с одновременной отгонкой смеси изопропилового спирта и ацетона. В результате получены соответствующие окситиолизированные—2-(1-оксиэтил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олиды (I—III) с выходами: 56—82%.



I, IV, VI $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; II $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; III, V, VII $\text{RR}'=(\text{CH}_2)_5$

В ИК спектрах полученных соединений имеются четко выраженные полосы поглощения γ -лактонного карбонила (1750—1760), $\text{C}=\text{C}$ связи (1610—1618) и OH -группы (3370—3480 см^{-1}).

Полученные оксиэтилбутенолиды при смешении с хлористым тионом образуют хлорэтильные производные IV, V с выходами 53—63%. Дегидрохлорированием последних получены 2-винил-2-бутен-4-олиды (VI, VII, 59—62%), которые были подвергнуты полимеризации и сополимеризации с виниловыми мономерами в присутствии свободнорадикальных инициаторов.

Экспериментальная часть

2-(1-Оксиэтил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олиды (I—III). 2,7 г очищенных алюминиевых стружек, 70—80 мл абс. изопропилового спирта и 50 мг HgCl_2 кипятят с обратным холодильником до полного растворения алюминия. После этого смесь охлаждают, добавляют 0,1 моля 2-ацетил-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олида в 20—50 мл абс. изопропилового спирта, к колбе присоединяют 15—20 см дефлегматор, соединенный с нисходящим холодильником. Смесь нагревают на водяной бане 30 мин. так, чтобы ничего не перегонялось, затем нагревают до слабой отгонки растворителя. Конец реакции определяют по отрицательной реакции отгонки с 2,4-динитрофенилгидразином. Большую часть растворителя отгоняют, остаток охлаждают, добавляют воду. Полученную твердую массу при охлаждении разлагают 6—8% H_2SO_4 . Маслянистый слой экстрагируют эфиром, промывают водой, высушивают над сульфатом магния и после удаления растворителя перегоняют. Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

2-(1-Оксиэтил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олиды

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	С, %		Н, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	CH_3	CH_3	69	102—104/0,5	1,4810	63,10	63,53	8,61	8,24
II	CH_3	C_2H_5	56	111—113/0,5	1,4800	65,61	65,22	8,48	8,70
III*		$(\text{CH}_2)_3$	82	—	—	68,10	68,57	8,45	8,57

* Т. пл. 45—50°.

2-(1-Хлорэтил)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (IV). К 3,4 г (0,02 моля) I при охлаждении прибавляют 3,6 г (0,03 моля) хлористого тионила. Смесь оставляют стоять при комнатной температуре 3—4 часа. Образовавшиеся кристаллы выделяют перекристаллизацией из гексана. Получают 2 г (53%) IV с т. пл. 88—90°. Найдено %: С 57,46; Н 7,01; Cl 18,66. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClO}_2$. Вычислено %: С 57,29; Н 6,89; Cl 18,83.

2-(1-Хлорэтил)-3-метил-4,4-пентаметилен-2-бутен-4-олид (V). Аналогично взаимодействием 3 г (0,014 моля) III и 2,4 г (0,02 моля) хлористого тионила получают 2,9 г (63%) V с т. пл. 94—96° (из гексана). Найдено %: С 63,11; Н 7,80; Cl 13,21. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClO}_2$. Вычислено %: С 63,02; Н 7,44; Cl 13,54.

2-Винил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (VI). К раствору 0,25 г (0,011 г-ат) натрия в 6 мл абс. спирта приливают раствор 2 г (0,11 моля) IV в 6 мл абс. спирта. Смесь кипятят 2 часа, спирт отгоняют, остаток обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, перегоняют в вакууме.

Получают 1 г (58,8%) VI с т. кип. $98-100^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4638. Найдено %: С 69,44; Н 7,80. $C_9H_{12}O_2$. Вычислено %: С 69,23; Н 7,69. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1762 ($C=O$), 1639 и 933 ($=CH_2$).

2-Винил-3-метил-4,4-пентаметилен-2-бутен-4-олид (VIII). К раствору 0,14 г (0,006 г-ат) натрия в 4 мл абс. спирта прибавляют раствор 1,4 г (0,006 моля) V в 5 мл абс. спирта, смесь кипятят 2 часа и после обработки, аналогичной предыдущей, получают 0,7 г (62%) VII с т. кип. $130-132^{\circ}/1,5$ мм, n_D^{20} 1,4672. Найдено %: С 75,21; Н 8,57. $C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 8,33. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1760 ($C=O$), 1635 и 938 ($=CH_2$).

Полимеризация 2-винил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида. 0,4 г (2,6 ммоль) VI и 0,0043 г (1 мол.%) ДИНИЗа (динитрил азобисизомасляной кислоты) нагревают в ампуле 8 час. при 80° . Полученный полимер очищают растворением в ацетоне и переосаждением эфиром. Белый порошок, выход 95%, т. разл. $214-218^{\circ}$. Средний мол. вес $\bar{M}_n$ 21300. Степень полимеризации Р 137.

Сополимеризация 2-винил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида с акрилонитрилом. Аналогично смесь 0,5 г (3,2 ммоль) VI, 0,1696 г (3,2 ммоль) АКИ и 0,0105 г (1 мол.%) ДИНИЗа нагревают в запаянной ампуле 8 час. при 80° . Полученный сополимер очищают переосаждением эфиром из бензольного раствора. Белые кристаллы, выход 43,3%, т. разл. $202-208^{\circ}$. Найдено %: 13,06; 12,90. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1765 ($C=O$), 1642 ($C=C$), 2245 ($C\equiv N$).