

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXVIII. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ  $\gamma$ -ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ТРЕТИЧНЫХ  $\alpha$ -КЕТОСПИРТОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ МАЛОНОВЫМИ ЭФИРАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Р. Г. НАЗАРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 V 1977

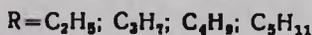
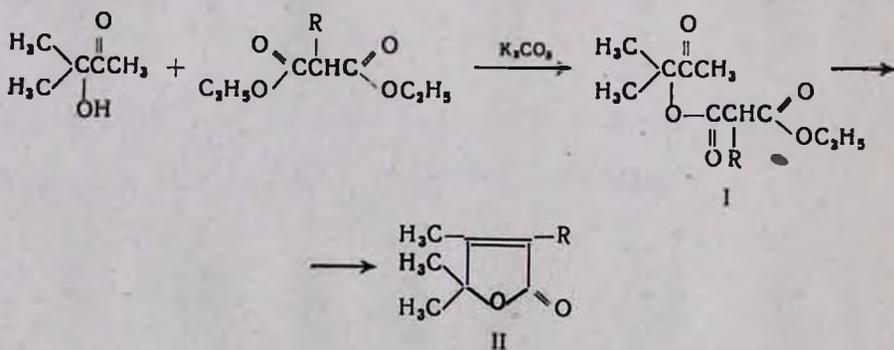
Изучено взаимодействие третичных  $\alpha$ -кетоспиртов с замещенными малоновыми эфирами в присутствии основных агентов. Показано, что указанные эфиры в присутствии поташа легко вступают в конденсацию с третичными  $\alpha$ -кетоспиртами с образованием соответствующих 2-алкил-2-бутен-4-олидов с выходами 55—80%.

Табл. 2, библиографические ссылки 5.

Ранее был разработан препаративный метод получения ненасыщенных  $\gamma$ -лактонов с заместителями в положении 3 конденсацией  $\alpha$ -кетоспиртов со сложными эфирами, содержащими активные метиленовые группы [1—5].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучена реакция третичных  $\alpha$ -кетоспиртов с алкилзамещенными малоновыми эфирами в присутствии основных агентов (табл. 1).

Показано, что при нагревании до 200° диметилацетилкарбинола с алкилзамещенными малоновыми эфирами в присутствии поташа с выходами до 80% образуются соответствующие 3-алкил-4,5,5-триметил- $\Delta^3$ -бутенолиды (II) (табл. 1).



На выходы конечных продуктов сильно влияют чистота и степень безводности в присутствии следов катализатора. В присутствии слабых



на и 7 мл бензола, поддерживая температуру реакции 40°. Реакционную смесь отфильтровывают и после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 1

3-Алкил-4,5,5-триметил- $\Delta^3$ -бутенолиды

R	Выход, %		Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %	
	метод А	метод Б			С	Н	С	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52,6	29,2*	100—101,5/2	1,4610	69,90	9,10	70,13	9,09
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	80,5	35,5	84—85/1	1,4600	71,15	9,52	71,43	9,52
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	67,6	32,4	112—113/2	1,4560	72,55	10,20	72,53	9,90
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	67,6	32,4	105—106/1,5	1,4560	73,15	10,20	73,47	10,20

\* При проведении реакции в присутствии 2,3 г (0,1 г-моля) натрия выход понижается до 23%.

Таблица 2

Алкилмалонаты  $\alpha$ -кетоспиртов

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67,5	101—103/3	1,4345	59,01	8,50	59,01	8,16
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	51,0	108—110/2	1,4320	60,53	8,50	60,46	8,53
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70,2	109—110/0,5	1,4370	61,85	8,73	61,76	8,82
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	69,9	125—127/3,5	1,4390	62,85	9,05	62,93	9,09

*Внутримолекулярная циклизация алкилмалонатов  $\alpha$ -кетоспиртов в присутствии этилата натрия.* а) К раствору 0,2 г натрия в 15 мл абс. этанола добавляют 0,02 моля соответствующего кетоэфира I. Реакционную массу нагревают на кипящей водяной бане в течение 10—15 час., отгоняют спирт, остаток подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме и получают 3-алкил-4,5,5-триметил- $\Delta^3$ -бутенолиды (II) с выходом 32—51%.

б). Смесь 0,1 г-моля кетоэфира I и 0,1 г-моля поташа нагревают при перемешивании в течение 20 час. при 195—200°. После обработки реакционной массы получают 3-алкил- $\Delta^3$ -бутенолиды (II) с выходом 56—70%.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVIII. ՏՆՂԱԿԱԿԱՍ Դ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ  $\alpha$ -ԿԵՏՈՍՊԻՐՏԻ  
ԵՎ ՏՆՂԱԿԱԿԱՍ ՄԱՆՈՆԱԹՔՎԻ ԷՔԻԼԵՄԵՆՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՄԱՐ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Բ. Հ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է երրորդային  $\alpha$ -կետոսպիրտի փոխազդեցությունը տեղակալված մալոնաթթվի դիէթիլէսթերների հետ, հիմնային ազենտների ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ նշված էսթերները, պոտաշի ներկայությամբ հեշտությամբ կոնդենսվում են երրորդային  $\alpha$ -կետոսպիրտի հետ, առաջացնելով համապատասխան 2-ալկիլ-2-բուտեն-4-օլիդներ (II) 55—80% ելքով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

XXVIII. SYNTHESIS OF SUBSTITUTED  $\gamma$ -LACTONES BY CONDENSATION OF TERTIARY  $\alpha$ -KETOALCOHOL WITH SUBSTITUTED ETHYL MALONATES

A. A. AVETISSIAN, R. H. NAZARIAN and M. T. DANGHIAN

The interaction of tertiary  $\alpha$ -ketoalcohol with substituted diethyl malonates has been investigated in the presence of basic agents. It has been shown that in the presence of potassium carbonate the above mentioned malonic esters readily undergo condensation with tertiary  $\alpha$ -ketoalcohols forming the corresponding 2-alkyl-2-buten-4-olides in a yield of 55—80%.

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, 6, 952 (1970).
2. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 7, 964 (1971).
4. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
5. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, Г. Е. Татевосян, ЖОрХ, 8, 876 (1972).