

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXVII. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ  $\gamma$ -ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ТРЕТИЧНЫХ  $\alpha$ -КЕТОСПИРТОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ АЦЕТОУКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ

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

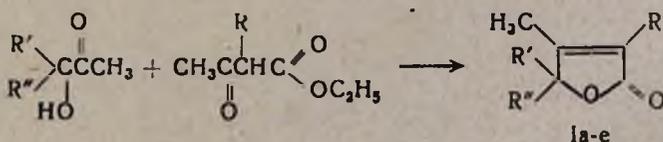
Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1977

Изучено взаимодействие третичных  $\alpha$ -кетоспиртов с замещенными ацетоуксусными 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 выходом 60—85%.

Табл. 2, библиографические ссылки 6.

В предыдущих работах описан синтез  $\gamma$ -лактонов конденсацией  $\alpha$ -кетоспиртов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы—малоновым, ацетоуксусным, циануксусным эфирами и др. [1—5]. С целью дальнейшего расширения этой реакции в настоящей работе осуществлена конденсация третичных  $\alpha$ -кетоспиртов с алкилзамещенными ацетоуксусными эфирами. Нагреванием третичных  $\alpha$ -кетоспиртов с алкилзамещенными ацетоуксусными эфирами в присутствии основных агентов (поташ, этилат натрия, пиридин, триэтиламин) получены 2-алкил-2-бутен-4-олиды (I).



а.  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$ ,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

б.  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$ ,  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$

в.  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$ ,  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$

г.  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$ ,  $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{11}$

д.  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$

е.  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}' + \text{R}'' = (\text{CH}_2)_5$

Наилучшим катализатором реакции является поташ, в присутствии которого выходы бутенолидов достигают 85%. Промежуточные в этой реакции кетоэфиры II были получены также взаимодействием хлорангидридов соответствующих алифатических карбоновых кислот с  $\alpha$ -кетоспиртами. В присутствии этилата натрия или поташа они превращаются в I с выходами до 70%.



(1 : 1), экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

*Получение кетозфиров II.* К смеси 0,1 моля  $\alpha$ -кетоспирта и 0,1 моля хлорангидрида алифатической кислоты в 10 мл бензола при перемешивании добавляют смесь 7 мл пиридина и 5 мл бензола и нагревают при 45—50° 1 час. Реакционную смесь отфильтровывают и после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 2

Сложные эфиры диметилацетилкарбинола и алифатических кислот II

Соединение	Выход, %	Т. кип., С/мм	$n_D^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
IIa	70,0	47—48/1	1,4270	62,65	9,0	62,79	9,30
IIб	59,6	75—76/1,5	1,4280	64,25	9,55	64,51	9,67
IIв	51,6	90—91/1,5	1,4340	65,75	9,95	66,0	10,0

*Внутримолекулярная циклизация II. А.* К раствору этилата натрия из 0,2 г натрия и 5 мл. абс. спирта добавляют при перемешивании 5 г (0,029 моля) IIa. Смесь нагревают на водяной бане при 80—90° 15 час., после удаления спирта подкисляют соляной кислотой (1 : 1), экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,5 г (75,7%) Ia, т. кип. 79,5—80,5°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4600.

Б. Смесь 3 г (0,017 моля) IIa и 1 г  $K_2CO_3$  при перемешивании нагревают при 200—210° 15 час. После обработки получают 1,5 г (58%) Ia, т. кип. 115—116°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4620.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVII. ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ Դ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ  $\alpha$ -ԿԵՏՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ԱՑԵՏՈՔԱՑԱՆԱԹՔՎԻ ԷՔԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆԻՆՍՄԱՐԻ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ Ե Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ուսումնասիրված է երրորդային  $\alpha$ -կետոսպիրտների փոխազդեցությունը տեղակալված ացետոքացախաթթվի էթիլէսթերների հետ հիմնային ազենտների ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ նշված էսթերները պոտաշի ներկայությամբ հեշտությամբ կոնդենսվում են երրորդային  $\alpha$ -կետոսպիրտների հետ՝ առաջացնելով համապատասխան 2-ակիլ-2-բուտեն-4-օլիդներ 60—85% ելքով:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

XXXVII. SYNTHESIS OF SUBSTITUTED  $\gamma$ -LACTONES BY CONDENSATION OF  $\alpha$ -KETO ALCOHOLS WITH SUBSTITUTED ACETOACETIC ESTERS

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

The interaction of tertiary  $\alpha$ -keto alcohols with alkyl substituted acetoacetic esters has been studied in the presence of bases.

2-Alkyl-2-butene-4-olides have been obtained in a yield of 60–85% by condensation of tertiary  $\alpha$ -keto alcohols with substituted acetoacetic esters in the presence of potassium carbonate.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, П. А. Мангасарян, С. Г. Мацолян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
2. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацолян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацолян, ЖОрХ, 7, 964 (1971).
4. А. А. Аветисян, С. Г. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацолян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
5. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацолян, М. Т. Дангян, Г. Е. Татевосян, ЖОрХ, 8, 876 (1972).
6. А. А. Аветисян, Р. Г. Назарян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 31, 506 (1978).