ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 4, 1979

УДК 547.618

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XLIV. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ γ-ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ВТОРИЧНЫХ И ТРЕТИЧНЫХ α-КЕТОСПИРТОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 9 XI 1978

Изучено взаимодействие ацилоинов и третичных α-кетоспиртов с эфирами и хлорангидридами алифатических кислот в присутствии основных агентов.

Показано, что полученные кетоэфиры в присутствии поташа и этилата натрия циклизуются с образованием соответствующих α,β,γ,γ-тетраалкил- и α,β,γ-триалкил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолидов с выходами 50—70%.

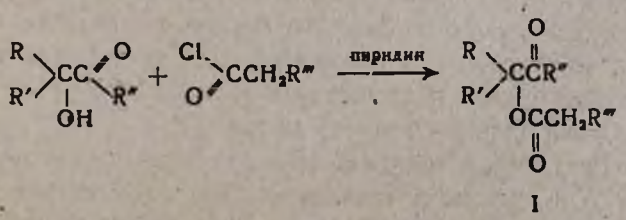
Табл. 2, библ. ссылок 9.

Ранее был разработан простой и удобный метод синтеза ненасыщенных γ-лактонов с функциональными заместителями в положении 3 — конденсацией α-кетоспиртов со сложными эфирами, содержащими активные метиленовые группы [1—5].

Установлено [2], что процессу лактонизации предшествует реакция переэтерификации с образованием промежуточных кетоэфиров, легко подвергающихся внутримолекулярной циклической конденсации.

В настоящей работе нами изучена реакция ацилоинов и третичных α-кетоспиртов с эфирами и хлорангидридами алифатических кислот и циклизация полученных кетоэфиров в присутствии различных основных катализаторов. Поскольку при этом гладко образуются соответствующие сложные эфиры, надо полагать, что в принятых условиях они будут циклизоваться в ненасыщенные лактоны.

Показано, что взаимодействие ацилоинов и третичных α-кетоспиртов с хлорангидридами алифатических кислот в присутствии пиридина при 50° в течение 1 часа приводит к ожидаемым промежуточным кетоэфирам с хорошими выходами.

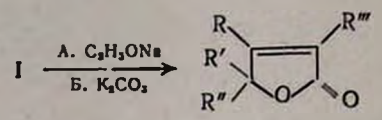


I

где $R=R'=R''=CH_3$; $R'''=C_2H_5$, $R=R'=R''=CH_3$; $R'''=C_3H_7$;
$R'=H$, $R=R''=C_2H_5$, $R'''=C_2H_7$; $R'=H$, $R=R''=R'''=C_3H_7$;
$R'=H$, $R=R''=C_4H_9$; $R'''=C_3H_7$; $R'=H$, $R=R''=R'''=C_2H_5$;
$R'=H$, $R=R''=C_3H_7$; $R'''=C_2H_5$; $R'=H$, $R=R''=C_4H_9$, $R'''=C_2H_5$.

Строение полученных кетоэфиров установлено данными ИК спектроскопии.

Показано, что промежуточные кетоэфиры под действием щелочных катализаторов—этилата натрия и поташа, легко циклизуются в α,β,γ,γ-тетраалкил- и α,β,γ-триалкил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолиды с выходами 50—70% (табл. 1).



$R=R'=R''=CH_3$, $R'''=C_2H_5$; $R'=H$, $R=R''=R'''=C_3H_7$;
$R=R'=R''=CH_3$, $R''=C_3H_7$; $R'=H$, $R=R''=C_4H_9$, $R'''=C_3H_7$;
$R=H$, $R=R''=C_2H_5$, $R'''=C_3H_7$; $R'=H$, $R=R''=R'''=C_2H_5$.

Начиная с капроновой кислоты указанная циклизация не протекает. Кетоэфиры в условиях реакции легче подвергаются гидролизу с образованием исходных кетоспиртов и алифатических кислот, чем циклизации.

В присутствии слабых оснований и кислых катализаторов циклизация вовсе не протекает. Некоторые из этих лактонов были синтезированы ранее путем конденсации α-кетоспиртов с алкилзамещенными малоновыми [6] и ацетоуксусными [7] эфирами в присутствии поташа. Константы веществ полностью совпали.

Экспериментальная часть

Исходные вещества получены по известным методикам [8, 9]. Чистота полученных продуктов контролировалась методом ТСХ на окиси алюминия, растворитель эфир-гексан, 7 : 3.

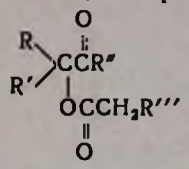
Конденсация ацилоинов и третичных α-кетоспиртов с хлорангидридами алифатических кислот. К смеси 0,1 моля хлорангидрида кислоты, 0,1 моля ацилоина или третичного α-кетоспирта при перемешивании по каплям добавляют раствор 7 *мл* пиридина и 7 *мл* бензола и нагревают при 50° в течение 1 часа. Затем фильтруют, удаляют растворители, остаток перегоняют в вакууме. Выходы, физико-химические константы и данные анализа полученных промежуточных кетоэфиров приведены в табл. 1. Найдены полосы поглощения в области 1745—1750 *см*$^{-1}$, характерные для C=O группы сложного эфира.

Конденсация диметилацетилкарбинола с этиловым эфиром масляной кислоты. А. К раствору этилата натрия из 1 *г* натрия и 50 *мл* абс. этанола добавляют 0,1 моля диметилацетилкарбинола и 0,1 моля эти-

лового эфира масляной кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 13—15 час. Спирт отгоняют, остаток подкисляют разбавленной соляной кислотой (1 : 1), экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,1 *г* (13,6%) α-этил-β,γ,γ-триметил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида (табл. 2).

Таблица 1

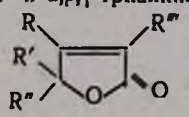
Сложные эфиры ацилоина и диметилацетилкарбинола и алифатических кислот



R	R′	R″	R‴	Выход, %	Т. кип., °C/*мм*	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
							C	H	C	H
CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	70,2	47—48/1	1,4270	62,65	9,09	62,79	9,30
CH_3	CH_3	CH_3	C_3H_7	59,6	75—76/1,5	1,4280	64,25	9,55	64,51	9,67
CH_3	CH_3	CH_3	C_4H_9	51,6	90—91/1,5	1,4340	65,75	9,95	66,00	10,00
C_2H_5	H	C_2H_5	C_3H_7	56,5	98—100/1,5	1,4390	66,35	9,67	66,66	10,00
C_3H_7	H	C_3H_7	C_3H_7	59,0	102—103/1,5	1,4380	68,25	10,50	68,41	10,52
C_4H_9	H	C_4H_9	C_3H_7	50,0	124—126/1,5	1,4420	70,24	10,50	70,31	10,93
C_2H_5	H	C_2H_5	C_2H_5	46,0	67—69/1	1,4340	64,15	9,65	64,51	9,73
C_3H_7	H	C_3H_7	C_2H_5	54,6	97—100/1,5	1,4360	66,90	10,20	67,28	10,26
C_4H_9	H	C_4H_9	C_2H_5	53,7	104—106/1,5	1,4380	69,30	10,50	69,42	10,74

Таблица

α,β,γ,γ-Тетраалкил- и α,β,γ-триалкил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолиды



R	R′	R″	R‴	Выход, %		Т. кип., °C/*мм*	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
				метод А	метод Б			C	H	C	H
CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	13,6	18,1	79,5—80,5/1	1,4600	70,10	10,00	70,10	9,69
CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	70,2	47,0	79,5—80,5/1	1,4600	70,10	10,00	70,10	9,69
CH_3	CH_3	CH_3	C_3H_7	49,0	44,4	83—84/1	1,4620	71,10	9,50	71,42	9,52
C_2H_5	H	C_2H_5	C_3H_7	64,4	54,5	87—88/1	1,4640	72,30	9,60	72,52	9,89
C_3H_7	H	C_3H_7	C_3H_7	58,7	50,2	112—113/1,5	1,4590	74,10	10,20	74,29	10,48
C_4H_9	H	C_4H_9	C_3H_7	54,3	45,4	119—122/1,5	1,4570	75,30	10,50	75,63	10,92
C_2H_5	H	C_2H_5	C_2H_5	55,0	50,6	89—90/1,5	1,4670	71,20	9,50	71,42	9,52

Б. Смесь 0,1 моля этилового эфира масляной кислоты, 0,1 моля диметилацетилкарбинола и 0,1 моля безводного поташа нагревают при 200—220° 10—15 час. Затем смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,8 *г* (18,1%) α-этил-β,γ,γ-триметил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида с т. кип. 97,8°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4640 (табл. 2). ИК спектры, *см*$^{-1}$: 1750—1760 (C=O для пятичл. лакт. кольца), 1680—1688 (C=C).

Внутримолекулярная циклизация кетоэфиров. А. К раствору 0,2 *г* натрия в 5 *мл* абс. этанола добавляют 0,02 моля соответствующего кетоэфира. Реакционную массу нагревают на кипящей водяной бане 10—15 час., отгоняют спирт, остаток подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы α-алкил-β,γ,γ-триметил- и α,β,γ-триалкил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолидов по этому методу приведены в табл. 2.

Б. Смесь 0,1 моля кетоэфира, 0,1 моля поташа перемешивают 10—15 час. при 200—210°. После обработки реакционной массы получают α-алкил-β,γ,γ-триметил и α,β,γ-триалкил-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолиды (табл. 2).

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XLIV. ԱՑԻԼՈՒՆՆԵՐԻ, ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ α-ԿԵՏՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ԱԼԻՖԱՏԻԿ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍՄԱՄԲ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ γ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ռ. Գ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ, Հ. Ս. ԳԱՊՈՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ացիլոինների և երրորդային α-կետոսպիրտների փոխազդեցությունը ալիֆատիկ թթուների էսթերների և քլորանհիդրիդների հետ։ Ցույց է տրված, որ ռեակցիան ընթանում է միջանկյալ կետոէթերների առաջացմամբ։ Վերջիններս հեշտությամբ ցիկլացվում են ինչպես նատրիումի էթիլատի, այնպես էլ պոտաշի ներկայությամբ, առաջացնելով համապատասխան α,β,γ-տետրաալկիլ և α,β,γ-տրիալկիլ-$\Delta^{\alpha,\beta}$-բուտենոլիդներ 50—70% ելքով։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

XLIV. SYNTHESIS OF γ-LACTONES BY CONDENSATION OF ACYLOINS, TERTIARY α-KETOALCOHOLS AND ESTERS OF ALIPHATIC ACIDS

A. A. AVETISSIAN, R. G. NAZARIAN, H. S. GAPOYAN
and M. T. DANGHIAN

The interaction of acyloins and tertiary α-ketoalcohols with esters of aliphatic acids and acid chlorides and the cyclization of the interme-

diate ketoesters in the presence of basic agents have been investigated. It has been shown that ketoesters easily cyclized in the presence of sodium ethoxide or potassium carbonate forming the corresponding $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$-tetraalkyl and α,β,γ-trialkyl-$\Delta^{\alpha,\beta}$-butenolides in 50—70% yields.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян,* ЖОрХ. 6, 962 (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).
6. *А. А. Аветисян, Р. Г. Назарян, М. Т. Дангян,* Арм. хим. ж., 31 506 (1978).
7. *А. А. Аветисян, Р. Г. Назарян, М. Т. Дангян* Арм. хим. ж., 31, 665 (1978).
8. *И. Н. Назаров,* Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 195.
9. Органические реакции, том 4, стр. 215.