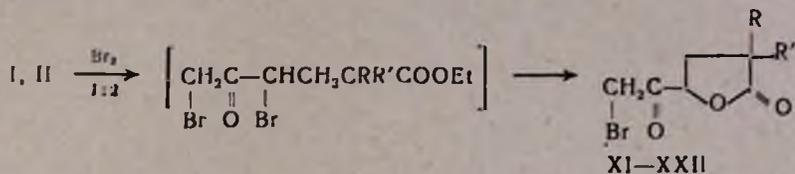
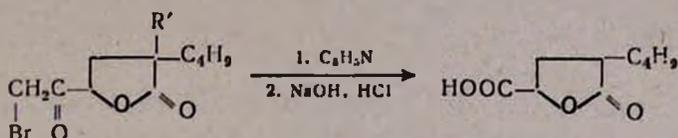


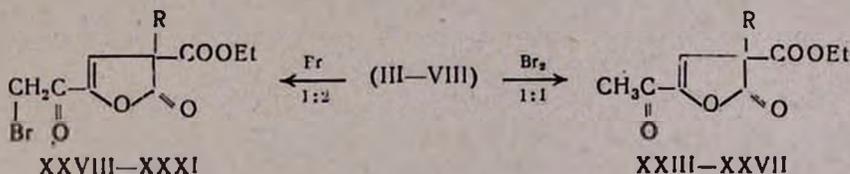
Установлено, что при взаимодействии брома с I и II при соотношении реагентов 1:2 и температуре 15—30° выделяются соответствующие промежуточные дибромкетозэфир, которые в результате термической циклизации образуют 2-алкил-2-карбэтокси-4-бромацетилбутанолиды-4 (XI—XVII) и 2-алкил-4-бромацетилбутанолиды-4 (XVII—XXII), соответственно.



Строение последних доказано превращением в известные 4-карбоксибутанолиды [7].



Выяснилось, что при взаимодействии III—VIII с бромом при соотношении реагентов 1:1 и перегонке продукта получаются 2-алкил-2-карбэтокси-4-ацетил- $\Delta^{3,4}$ -бутенолиды-4 (XXIII—XXVII), а при соотношении 1:2—2-алкил-2-карбэтокси-4-бромацетил- $\Delta^{3,4}$ -бутенолиды-4 (XXVIII—XXXI).



Экспериментальная часть

В ИК спектрах лактонов III—XXII найдены четкие полосы поглощения, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1770—1780 (C=O лактон), (C=O слож. эфир), 1730—1740, 1240—1245 (COC), 1710—1720, (C=O кетон) и для XI—XXII—1730—1740, для бромацетиллактонов XXIII—XXXI—1660—1678 (C=O конъюгирован. кетон), 1650 (C=C), 1875 (C=O лактон).

Индивидуальность полученных соединений проверена методом ТСХ на окиси алюминия в системе спирт : бензол : гексан—1 : 2 : 9; проявление парами йода.

2-Алкил-2-карбэтокси-4-ацетилбутанолиды-4 (III—VIII). К 0,1 моля 5-алкил-5,5-дихлор-2-пентанона в 80 мл сухого CCl_4 при 10—15° медленно добавляют 16 г (0,1 моля) брома, растворенного в 20 мл CCl_4 . После обесцвечивания раствора и заметного прекращения выделения бромистого водорода под водоструйным насосом барботированием при комнатной температуре удаляют остатки бромистого водорода, затем отгоняют растворитель. Остаток нагревают на сплаве Вуда при 100—120°

15—20 мин. при 30—45 мм рт. ст., затем дважды перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица

2-Алкил-2-карбэтокси-4-ацетилбутанолиды-4 (III—VIII)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
						C	H	C	H
III	C ₂ H ₅	85	135—136,2	1,4565	1,1488	57,70	5,40	57,89	5,53
IV	C ₃ H ₇	82	136—137,1	1,4560	1,1235	59,30	7,20	59,50	7,43
V	C ₄ H ₉	90	140—141,1	1,4570	1,0987	60,65	7,58	60,93	7,81
VI	изо-C ₄ H ₉	91	137—138,1	1,4570	1,1017	60,70	7,58	60,93	7,81
VII	C ₅ H ₁₁	93	144—145,1	1,4585	1,0866	62,00	8,00	62,22	8,14
VIII	изо-C ₅ H ₁₁	89	143—144,2	1,4590	1,0886	62,03	7,97	62,22	8,14

2-Бутил-4-ацетилбутанолид-4 (IX). А. К 10 г (0,18 моля) едкого кали в 40 мл этилового спирта при охлаждении добавляют 20,8 г (0,08 моля) 2-бутил-2-карбэтокси-4-ацетилбутанолида-4, растворенного в 80 мл спирта. Реакционную смесь перемешивают 5—6 час. при комнатной температуре и отгоняют спирт. Остаток растворяют в воде, подкисляют соляной кислотой (1 : 1) и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя, декантации и вакуум-перегонки получают 11,6 г (80%) продукта с т. кип. 116—117°/2 мм, n_D^{20} 1,4580 [6].

Б. Получен аналогично III—VIII из 21,4 г (0,1 моля) 5-бутил-5-карбэтоксипентанона-2 взаимодействием с 16 г (0,1 моля) брома в 150 мл сухого CCl₄. Выход 11,1 г (60%), т. кип. 112—113°/1 мм, n_D^{20} 1,4585 [6].

Аналогично методу А получен также 2-изоамил-4-ацетилбутанолид-4 (X). Выход 75%, т. кип. 115—117°/2 мм, n_D^{20} 1,4580 [6].

2-Алкил-2-карбэтокси-4-бромацетилбутанолиды-4 (XI—XVI) и 2-алкил-4-бромацетилбутанолиды-4 (XVII—XXII). К смеси 0,2 моля 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанона-2 или 5-алкил-5-карбэтоксипентанона-2 в 250—300 мл сухого CCl₄ при интенсивном перемешивании при 15—20° прибавляют 64 г (0,4 моля) сухого брома, растворенного в 80 мл CCl₄. После прибавления половины брома реакция замедляется, оставшееся количество брома прибавляют при 20—30°. Дальнейший ход аналогичен предыдущему бромированию (табл. 2).

2-Алкил-2-карбэтокси-4-ацетил- $\Delta^{3,4}$ -бутенолиды-4 (XXIII—XXVII) получены аналогично предыдущему из 0,1 моля 2-алкил-2-карбэтокси-4-ацетилбутанолида-4 в 150 мл сухого CCl₄ и 16 г (0,1 моля) брома, растворенного в 20 мл CCl₄ (табл. 3).

2-Алкил-2-карбэтокси-4-бромацетил- $\Delta^{3,4}$ -бутенолиды-4 (XXVIII—XXXI) Получены взаимодействием 0,1 моля 2-алкил-2-карбэтокси-4-ацетилбутанолида-4 и 32 г (0,2 моля) брома в 300 мл сухого CCl₄ при 15—25° (табл. 3).

Таблица 2

2-Алкил-2-карбэтоксн-4-бромацетилбутанолиды-4 (XI—XVI) и 2-алкил-4-бромацетилбутанолиды-1 (XVII—XXII)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм.ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Найденно, %			Вычислено, %			R_f
						C	H	Br	C	H	Br	
XI	C_2H_5	62	149—150/1	1,4890	1,4337	42,70	4,55	26,15	43,00	4,88	26,00	0,53
XII	C_3H_7	65	154—155/1	1,4880	1,3949	44,60	5,10	25,18	44,85	5,30	24,90	0,56
XIII	C_4H_9	58	158—160/1	1,4875	1,3582	46,40	5,50	24,07	45,56	5,67	23,88	0,55
XIV	<i>нзо</i> - C_4H_9	64	159—160/2	1,4870	1,3560	46,30	5,45	23,95	46,56	5,67	23,88	0,55
XV	C_5H_{11}	68	167—168/2	1,4860	1,3257	48,00	5,75	23,15	48,13	6,00	22,92	0,50
XVI	<i>нзо</i> - C_5H_{11}	66	163—164/2	1,4864	1,3263	47,90	5,70	23,10	48,13	6,00	22,92	0,46
XVII	C_2H_5	48	120—121,1	1,4800	1,4449	40,60	4,50	33,80	40,85	4,68	34,04	0,36
XVIII	C_3H_7	45	124—125/1	1,4790	1,3899	43,10	5,00	31,90	43,37	5,22	32,12	0,36
XIX	C_4H_9	49	135—136/2	1,4790	1,3449	45,45	5,55	30,20	45,62	5,70	30,41	0,38
XX	<i>нзо</i> - C_4H_9	46	128—129/2	1,4785	1,3425	45,40	5,50	30,20	45,62	5,70	30,41	0,39
XXI	C_5H_{11}	52	133—134/1	1,4770	1,3044	47,40	6,00	28,50	47,65	6,13	28,88	0,40
XXII	<i>нзо</i> - C_5H_{11}	50	129—130/1	1,4765	1,3022	47,45	5,95	28,60	47,65	6,13	28,88	0,40

Таблица 3

2-Алкил-2-карбэтоксн-4-ацетил- $\Delta^{3,4}$ -бутенолиды-4 (XXIII—XXVII)
 и 2-алкил-2-карбэтоксн-4-бромацетил- $\Delta^{3,4}$ -бутенолиды-4 (XXVIII—XXXI)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
						C	H	Br	C	H	Br	
XXIII	C ₂ H ₅	45	122—123/2	1,4690	1,1768	58,25	6,00		58,40	6,19		
XXIV	C ₃ H ₇	53	123—124/1	1,4700	1,1536	59,80	6,40		60,00	6,66		
XXV	C ₄ H ₉	54	128—129/1	1,4710	1,1355	61,23	6,95		61,40	7,08		
XXVI	C ₅ H ₁₁	58	132—133,1	1,4725	1,1324	62,50	7,25		62,69	7,46		
XXVII	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	60	127—128/1	1,4730	1,1339	62,55	7,30		62,69	7,46		
XXVIII	C ₂ H ₅	82	153—154/1	1,4990	1,4633	43,00	4,08	26,05	43,27	4,26	26,22	0,60
XXIX	C ₄ H ₉	88	161—162/1	1,4980	1,3874	46,70	5,00	23,80	46,84	5,10	24,02	0,54
XXX	C ₅ H ₁₁	90	165—166/1	1,4972	1,3543	48,15	5,25	22,83	48,40	5,47	23,05	0,56
XXXI	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	86	164—166/2	1,4965	1,3517	48,18	5,20	22,80	48,40	5,47	23,05	0,52

2-Бутил-4-карбоксивуанолид-4. К 15,1 г (0,045 моля) 2-бутил-2-карбэтокси-4-бромацетилбуанолида-4 при охлаждении водой добавляют 7,1 г (0,09 моля) сухого пиридина в 5 мл абс. толуола. Смесь оставляют при комнатной температуре в течение 24 час. К образовавшейся твердой массе приливают 9 г (0,225 моля) едкого натра в виде 20—25% раствора и нагревают на водяной бане 4—5 час. Охлаждают, подкисляют соляной кислотой до pH 1—2 и несколько раз экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водным раствором поваренной соли и высушивают над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя и декарбоксиирования остаток перегоняют в вакууме при 170°/1,5 мм. Выход 5,5 г (65%), т. пл. 108° (бензол) [7].

Этот же лактон получен аналогичным образом из 2-бутил-4-бром-ацетилбуанолида-4 с выходом 60%, т. пл. 108°. Смешанная проба с заведомым образцом не дает депрессии температуры плавления.

2-ՏԵՂԱԿԱԿԱՄ-4-ԱՑԵՏԻԼ(ԲՐՈՄԱՑԵՏԻԼ)-4-ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Ս. ԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Օ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ

5-Ալկիլ-5,5-դիկարբէթօքսի-2-պենտանոնները (I) և 5-արկիլ-5-կարբէթօքսի-2-պենտանոնները (II) տետրաքլորածխածնի միջավայրում էկվիվալենտ քանակի բրոմով բրոմացման և արդյունքի ցիկլիմամբ ստացված են համապատասխանաբար 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-4-ացետիլ-4-բուտանոլիդներ (III—VIII) և 2-ալկիլ-4-ացետիլ-4-բուտանոլիդներ (IX—X):

Բուտանոլիդներ III—VIII-ը բրոմացման (1:1) և վակուում թորման ենթարկելիս փոխարկվում են 2-տեղակալված-2-կարբէթօքսի-4-ացետիլ- $\Delta^{3,4}$ -բուտենոլիդներ-4-ի:

Պենտանոններ I և II-ը, ինչպես նաև III—VIII-ը 1:2 հարաբերությամբ բրոմացման և արդյունքի ցիկլիմամբ ու վակուում-թորմամբ վեր են ածվում համապատասխանաբար 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-4-բրոմացետիլ-4-բուտանոլիդների (XVII—XXII) և 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-4-բրոմացետիլ- $\Delta^{3,4}$ -բուտենոլիդներ-4 (XXVIII—XXXI):

SYNTHESIS OF 2-SUBSTITUTED-4-ACETYL-(BROMACETYL)-4-BUTANOLIDES

V. S. ARUTYUNIAN, O. A. SARKISSIAN and M. G. ZALINIAN

2-Alkyl-2-carbethoxy-4-acetyl-4-butanolides (III—VIII) and 2-alkyl-4-acetyl-4-butanolides (IX—X) have been obtained by the bromination of 5-alkyl-5,5-dicarbethoxy-2-pentanones (I) and 5-alkyl-5-carbethoxy-2-pentanones (II) with an equimolecular amount of bromide in tetrachloromethane and with subsequent cyclization. Butanolides (III—VIII) are

transformed into 2-alkyl-2-carbethoxy-4-acetyl- $\Delta^{3,4}$ -4-butanolides (XXIII—XXVIII) when brominated in a ratio of 1 : 1 and subjected to fractionation.

2-Alkyl-2-carbethoxy-4-bromoacetyl-4-butanolides (XI—XVI), 2-alkyl-4-bromoacetyl-4-butanolides (XVII—XXII), and 2-alkyl-2-carbethoxy-4-bromoacetyl- $\Delta^{3,4}$ -4-butanolides (XXVII—XXXI) have been obtained by the bromination of I, II, and (III—VIII) in a ratio of 1 : 2 in tetrachloromethane, and with subsequent cyclization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. А. Казарян, М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 8, 177 (1972).
2. Ш. А. Казарян, К. К. Лулукян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 777 (1972).
3. О. А. Саркисян, А. П. Степанян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 5, 1648 (1969).
4. М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 121 (1965).
5. М. Г. Залинян, Э. А. Арутюнян, Р. О. Торчян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 600 (1965).
6. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Науч. тр. ЕГУ, 53, 15 (1956).
7. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 353 (1959); ЖОХ, 31, 1643 (1961).