

УДК 542.91+542.953.852.6+547.455+547.461.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

ЛИИ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНЫЕ МЕТИЛЕНОВЫЕ ГРУППЫ, С 2-МЕТИЛЕН-3-ОКСОБУТАНОЛОМ

А. А. АВЕТИСЯН, А. В. ГАЛСЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

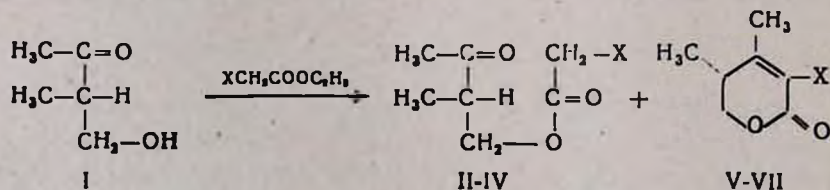
Поступило 18 VII 1980

Взаимодействием ацетоуксусного, малонового и циануксусного эфиров с 2-метил-3-оксобутанолом в присутствии основных катализаторов получены 3-замещенные 4,5-диметил-5,6-дигидропироны-2. Строение полученных соединений доказано встречным синтезом и подтверждено данными ИК спектроскопии.

Табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Ранее был разработан удобный метод синтеза функционально замещенных ненасыщенных γ - и δ -лактонов конденсацией α -кетоспиртов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы—ацетоуксусным, малоновым, циануксусным, фенилуksусным, янтарным и другими эфирами, в присутствии основных катализаторов [1—7].

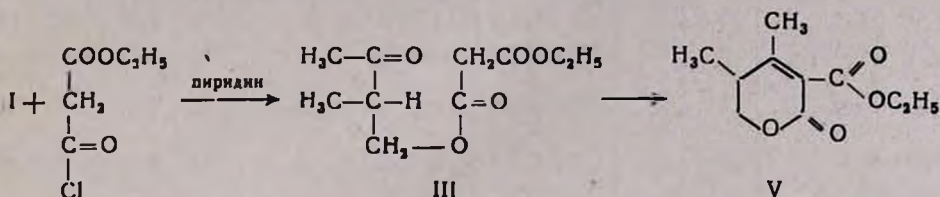
С целью синтеза новых замещенных δ -лактонов мы изучали взаимодействие ацетоуксусного, малонового и циануксусного эфиров с 2-метил-3-оксобутанолом (I) в присутствии этилата натрия, поташа, пиридина, пиперидина или триэтиламина. Показано, что во всех случаях продуктами реакции являются соответствующие кетозифы (II—IV) и 3-функционально замещенные 4,5-диметил-5,6-дигидропироны-2 (V—VII).



Было установлено, что реакция с ацетоуксусным эфиром лучше протекает в присутствии 1 моля этилата натрия при нагревании в среде абсолютного этилового спирта в течение 25—27 ч. Применение же эквимолярного количества поташа при 150—160° приводит к дигидропиرون-2 (V, VI).

Наиболее успешно I реагирует с малоновым эфиром в присутствии поташа, образуя продукты конденсации III и IV. А реакция с циануксусным эфиром хорошо протекает в присутствии этилата натрия. Строение синтезированных V—VII доказано спектральным исследованием. Так, в ИК спектрах V—VII найдены характерные частоты поглощения в области 1735—1740 ($C=O$), 1620—1630 ($C=C$), 1710—1715 ($COOR$) и 2235 см^{-1} ($-C\equiv N$).

Предположение, что промежуточными продуктами реакции являются кетозэфиры II—IV, подтверждается тем, что независимым образом полученный кетозэфир III в присутствии этилата натрия или поташа подвергается внутримолекулярной конденсации, образуя 3-этоксикарбонил-4,5-диметил-5,6-дигидропирон-2 (V). Следует отметить, что в присутствии других катализаторов—гидроокиси калия, эфира трехфтористого бора, пиридина, пиперидина—циклизация либо протекает с очень незначительными выходами, либо не происходит.



В ИК спектрах кетозэфиров найдены характерные частоты поглощения в области 1720 ($C=O$), 1690—1700 ($-COOR$) и 2240 см^{-1} ($C\equiv N$).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотомере UR-20 в виде жидкой пленки.

Конденсация 2-метил-3-оксобутанола с соединениями, содержащими активные метиленовые группы. А. К раствору 1 г натрия в 40 мл абс. спирта прибавляют 10,2 г (0,1 моля) I и 0,11 моля соответствующей псевдокислоты. Смесь кипятят 25—40 ч, после чего спирт отгоняют, остаток подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1) и экстрагируют эфиром. После высушивания над сульфатом магния и удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Характеристики полученных кетозэфиров и δ -лактонов приведены в таблице.

Смесь эквимольных количеств (по 0,1 моля) β -кетоспирта, псевдокислоты и поташа перемешивают при 150—160° 13—30 ч. Данные по этому методу приведены в таблице.

Конденсация 2-метил-3-оксобутанола с монохлорангидридом моноктилового эфира малоновой кислоты. К смеси 10,2 г (0,1 моля) I и 16,6 г (0,1 моля) хлорангидрида прикапывают раствор 7 мл пиридина и 7 мл абс. бензола. Смесь нагревают 1 ч при 45—50°, после чего фильтруют, из фильтрата удаляют бензол, остаток перегоняют в вакууме и получают 12 г (56%) кетозэфира III с т. кип. 141—143°/2 мм, n_D^{20} 1,4570.

Циклизация кетозфира III. Смесь 21,6 г (0,1 моля) кетозфира III и 13,8 г (0,1 моля) поташа без растворителя или 1 г натрия в 40 мл абс. спирта нагревают соответственно при температуре 150—160° или 70—75° и после соответствующей обработки, аналогичной вышеописан- ным, получают дигидропирон V.

Таблица

Функционально замещенные кетоны и производные дигидропирона

Соедине- ние	X	Выход, %		Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	C, %		H, %		N, %	
		А	Б			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
I	$C_5H_9O_2$	75		85—95/12	1,4320	58,80	58,82	9,75	9,80	—	—
II	$COCH_3$	15 20*	12	118—120/2	1,4740	58,25	58,06	7,81	7,53	—	—
III	$CO_2C_2H_5$	21	11	141—143,2	1,4575	55,82	55,56	7,52	7,41	—	—
IV	CN	14,5	17	129—130,2	1,4790	57,00	56,80	6,29	6,51	8,40	8,28
V	$COCH_3$	29 18*	17	143—145,2	1,4920	64,12	64,28	7,05	7,14	—	—
VI	$CO_2C_2H_5$	13 28**	30 35**	160—163,2	1,4710	60,49	60,60	7,12	7,07	—	—
VII	CN	46,5	19	159—162,2	1,4940	63,39	63,57	6,01	5,98	9,60	9,27

* При комнатной температуре.

** При циклизации кетозфира.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԱԿԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LIII. ԱՎԵՏԻՎ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2-ՄԵԹԻԼ-3-ՕՔՍՈՐԲՈՒՏԱՆՈԼԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԱԼՍՅԱՆ, Ն. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Ե Մ. Տ. ԴԱՂՅԱՆ

Հիմնային կատալիզատորների ներկայությամբ ացետոքացախաթթվի, մալոնաթթվի և ցիանաքացախաթթվի փոխազդեցությունով 2-մեթիլ-3-օքսո-բուտանոլի հետ ստացված են 3-ֆունկցիոնալ տեղակալված 4,5-դիմեթիլ-5,6-դիհիդրո-2-պիրոններ:

Ստացված միացությունների կառուցվածքը ապացուցված է հանդիպա-կած սինթեզով և իկ սպեկտրալ անալիզով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LIII. INTERACTION OF COMPOUNDS POSSESSING ACTIVE
METHYLENE GROUPS WITH 2-METHYL-3-OXOBUTANOL

A. A. AVESTISSIAN, A. V. GALSTIAN, N. G. KHACHATRIAN
and M. T. DANQIAN

Interaction of acetoacetic, malonic and cyanoacetic esters with 2-methyl-3-oxobutanol in the presence of basic catalysts yielded 3-functionally substituted 4,5-dimethyl 5,6-dihydropyrones-2.

The structure of the products has been by means of proved authentic samples and IR spectral analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Авт. свид. СССР № 251575 (1969), Бюлл. изобр. № 28 (1969).
2. А. А. Аветисян, Г. Е. Тадевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацюян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
4. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
5. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацюян, М. Т. Дангян, Г. Е. Тадевосян, ЖОрХ, 8, 876 (1972).
6. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, Г. Е. Тадевосян, Арм. хим. ж., 26, 581 (1973).
7. А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, ХГС, 1973, 1604.