

pared by their interaction with thionyl chloride. These acid chlorides were cyclized during distillation into 4-substituted-4-carbethoxy-5-methylene-5-pentanolides. The synthesis of some mixed esters of the above acids has been realized too.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. А. Казарян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 772 (1972).
2. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, С. Б. Погосян, Р. К. Шахатуни, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 763 (1972).
3. В. С. Арутюнян, Т. В. Глотова, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 33, 515 (1980).
4. В. С. Арутюнян, Т. В. Глотова, М. Г. Залинян, Авт. свид. СССР № 857133 (1981), Бюлл. изобр. № 31 (1981).
5. Пат. США № 3745076 (РЖХ, 10П181 (1974)).
6. Пат. США № 3734929 (РЖХ, 11Н136 (1974)).
7. Пат. США № 3751234 (РЖХ, 10П193 (1974)).
8. Яп. пат. № 48—19853 (РЖХ, 10С574 (1974)).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 668—671 (1982 г.)

УДК 547.294.314.07(088.8)

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И КЕТОКИСЛОТ

IV. СИНТЕЗ 2-АЦЕТИЛ- ИЛИ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АЛКОКСИ-4-ПЕНТАНОЛИДОВ

В. С. АРУТЮНЯН, Т. В. КОЧИКЯН и М. Г. ЗАЛИНЯН

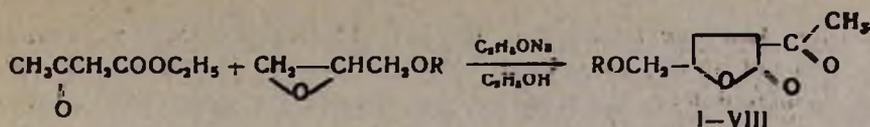
Ереванский государственный университет

Поступило 18 I 1982

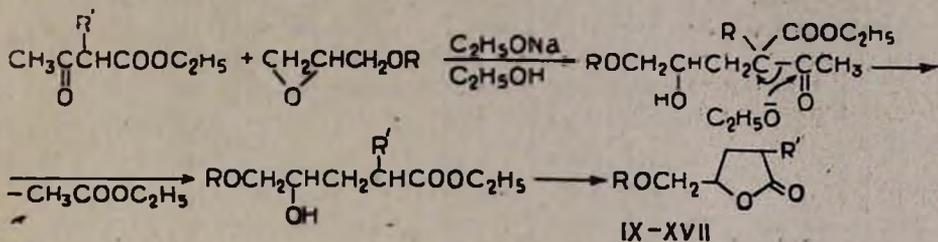
Разработан удобный препаративный способ получения 2-ацетил- или 2-замещенных 5-алкокси-4-пентанолидов конденсацией алкилглицидиловых эфиров с ацетоуксусными эфирами.

Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Ранее [1, 2] нами на основе 2-ацетил-5-алкокси-4-пентанолидов был описан синтез различных 2-замещенных 5-алкокси-4-пентанолидов, причем исходные лактоны получались конденсацией ацетоуксусного эфира с алкилглицидиловыми эфирами по [3, 4] с выходом 12—55%. Настоящая работа посвящена разработке более удобного препаративного способа получения этих лактонов. Нами опробованы различные варианты проведения конденсации ацетоуксусного эфира с алкилглицидиловыми эфирами. Показано, что наилучшие результаты получаются при конденсации в абс. этаноле в присутствии этилата натрия, соотношении реагентов 1 : 1, при 20—25° в течение 5—8 ч с последующим 6—7-часовым нагреванием при 40—45°. Выходы 2-ацетил-5-алкокси-4-пентанолидов при этом составляет 70—80%.



Нами изучена также конденсация алкилглицидиловых эфиров с замещенными ацетоуксусными эфирами. Исследования показали, что вместо ожидаемых 2-ацетил-2-замещенных-5-алкокси-4-пентанолидов результатом конденсации являются известные в литературе [5, 6] 2-замещенные 5-алкокси-4-пентанолиды с высокими выходами. Причиной этого является сольволиз ацетильной группы у промежуточного продукта по схеме:



Полученные лактоны охарактеризованы сравнением их констант с известными образцами, а также ИК спектроскопически. Чистота контролировалась методом ГЖХ. Кроме того, наличие лактонового кольца подтверждается и тем, что все лактоны при нагревании титруются эквивалентным количеством 0,1 N щелочи. В ИК спектрах обнаружены следующие четкие полосы поглощения, ν , см^{-1} : 1760 (C=O лактон) 1190, 1250 (COC); для I—VIII 1715 (C=O кетон); для XIII и XVI 1640 (C=C), а для XIV и XVII 3050 (CH ар.) 1590 (CC ар.).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в виде жидкой пленки. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-72. Размеры колонок 4×2000 мм. Твердая фаза хроматон N-AW 5% SE-301. Температура колонок 50—150°, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин.

2-Ацетил-5-алкокси-4-пентанолиды (I—VIII). К 80 мл абс. этилового спирта добавляют 4,6 г (0,2 моля) натрия. Полученный раствор охлаждают водой и прикапывают 26 г (0,2 моля) свежеперегнанного ацетоуксусного эфира. Затем в течение 10—15 мин при 20—25° добавляют 0,2 моля алкилглицидилового эфира. Смесь перемешивают 5—8 ч при 20—25° и 6—7 ч при 40—45°. Отгоняют спирт, охлаждают и в тех же условиях подкисляют 10—15% раствором серной кислоты до pH 2—3. Экстрагируют эфиром, экстракты промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

2-Замещенные 5-алкокси-4-пентанолиды (IX—XVII). К алкогольату натрия, полученному из 80 мл абс. этилового спирта и 4,6 г (0,2 моля) натрия, при охлаждении водой добавляют 0,4 моля алкилацетоуксусного эфира и перемешивают около часа. После чего при 20—25° добавляют

0,2 моля алкилглицидилового эфира. Перемешивание продолжают 3 ч без нагревания, затем 12—18 ч при 50—60° и отгоняют спирт. После аналогичной обработки продукт перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 1

2-Ацетил-5-алкокси-4-пентанолиды (I—VIII)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		Литература
						C	H	C	H	
I	CH ₃	70	100—101/2	1,4628	1,1713	55,60	7,10	55,81	6,98	8
II	C ₂ H ₅	78	115—117/4	1,4587	1,1313	58,20	7,40	58,06	7,53	9
III	C ₃ H ₇	73	116—117/2	1,4583	1,0983	60,15	7,80	60,00	8,00	4
IV	изо-C ₃ H ₇	72	116—117/2	1,4535	1,0892	60,20	7,90	60,00	8,00	4
V	C ₄ H ₉	78	134—135/3	1,4550	1,0682	61,50	8,55	61,68	8,41	8
VI	изо-C ₄ H ₉	75	114—115/1	1,4552	1,0647	61,55	8,60	61,68	8,41	3
VII	C ₅ H ₁₁	75	137—138/2	1,4555	1,0523	63,40	9,00	63,16	8,77	8
VIII	изо-C ₅ H ₁₁	80	123—125/1	1,4550	1,0497	63,35	8,90	63,16	8,77	3

Таблица 2

2-Замещенные 5-алкокси-4-пентанолиды (IX—XVII)

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		Литература
							C	H	C	H	
IX ^a	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	69	85—87	1,4440	0,9999	64,80	9,50	64,52	9,68	6
X	C ₂ H ₅	изо-C ₄ H ₉	72	88—89	1,4453	0,9928	65,75	10,20	66,00	10,00	6
XI	C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₁	70	99—100	1,4465	0,9763	67,00	10,35	67,29	10,28	
XII	C ₂ H ₅	изо-C ₅ H ₁₁	78	98	1,4465	0,9730	67,40	10,30	67,29	10,28	6
XIII	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	73	86—87	1,4560	1,0205	65,50	8,95	65,22	8,70	
XIV	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	68	138—139	1,5125	1,0938	72,60	7,00	72,41	6,90	
XV	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	71	101—102	1,4476	0,9767	67,10	10,00	67,29	10,28	
XVI	C ₄ H ₉	CH ₂ CH=CH ₂	76	108—109	1,4573	0,9939	67,60	9,50	67,92	9,43	
XVII	C ₆ H ₅	изо-C ₅ H ₁₁	75	163—164	т. пл. 63°	—	73,40	8,30	73,28	8,40	7

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿԵՏՈՂԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈԹԹՈՒՆՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱԹՈՒՄ

IV. 2-ԱՅԵՏԻԼ- ԿԱՄ 2-ՏԵՂԱԿԱՎԱՄ 5-ԱԼԿՕՔՍԻ-4-ՊԵՆՏԱՆՈՂԻԿՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Տ. Վ. ՂՈԶԻԿՅԱՆ և Մ. Գ. ԶԱԼԻՅԱՆ

Արևիկալիցիդիլեթերների և ացետոքացախաթթվի էսթերների կոնդենսացման հիման վրա մշակված է 2-ացետիլ- կամ 2-տեղակաված 5-ալկոքսի-4-պենտանոլիդերի ստացման համար պրեպարատիվ եղանակ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF KETOLACTONES AND KETOACIDS

IV. SYNTHESIS OF 2-ACETYL OR 2-SUBSTITUTED-5-ALKOXY-4-PENTANOLIDES

V. S. AROUTYUNIAN, T. V. KOCHIKIAN and M. G. ZALINIAN

A convenient preparative method of 2-acetyl or 2-substituted-5-alkoxy-4-pentanolide synthesis has been elaborated by the condensation of alkylglycidyl ethers with acetoacetates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. С. Арутюнян, Т. В. Кочикян, М. Г. Залинян, Арм. хим. ж., 34, 1001 (1981).
2. В. С. Арутюнян, Т. В. Кочикян, М. Г. Залинян, Арм. хим. ж., ж., 35, 386 (1982).
3. Ф. Г. Пономарев, Н. И. Коптева, Г. И. Щетинина, ЖОХ, 34, 1502 (1964).
4. Ф. Г. Пономарев, В. Т. Забровская, Л. К. Алексеева, ЖОХ, 34, 3133 (1964).
5. С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, С. А. Саркисян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 439 (1962).
6. С. В. Аракелян, Г. Б. Арсенян, М. Т. Дангян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 126 (1971).
7. Г. Б. Арсенян, С. Т. Налбандян, С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 390 (1970).
8. Ф. Г. Пономарев, Н. И. Коптева, ЖОрХ, 3, 477 (1967).
9. Van Zyl, Georg D. Zuidema, John F. Zack, Paul B. Kroman, J. Am. Chem. Soc., 75, 5002 (1953).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 671—674 (1982 г.)

УДК 547.811

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1-(2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРО- ПИРАНИЛ-4)-БУТАНДИОНА-1,3

Р. С. ВАРТАНЯН, Р. С. ШАГИНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1981

Предложен метод синтеза 1-(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)бутандиона-1,3.
Библ. ссылок 5.

Недавно нами сообщалось о синтезе β -кетозэфиров—производных тетрагидропирана [1—3].

В продолжение этих исследований предлагается способ получения 1-(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)бутандиона-1,3— β -дикетона тетрагидропиранового ряда по нижеприведенной схеме, где в качестве исходного соединения использован легкодоступный 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ол (I) [4].