

уме. Получено 16 г (73%) 3-хлор-2-бутенилового эфира диэтиламиноуксусной кислоты.

Аналогично синтезировали остальные аминоэфиры, за исключением эфиров диметиламиноуксусной и  $\beta$ -пропионовой кислот, полученных в растворе сухого эфира. Константы полученных аминоэфиров приведены в таблице. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 670 (Cl), 1020, 1180 (N), 1670 (C=C), 1730 (CO).

### ԻՒԱԿԻԼԱՄԻՆՈԿԱՐՔՕՒԻ-3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼԱՅԻՆ ԵՔԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Վ. ԲԱԲԱԿԿԿԻԱՆ, Գ. Ա. ԽՈՒՎԱԿԵՐԿԻԱՆ, Վ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ Լ Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

3-Քլոր-2-բուտեն-1-օլի և քլորքացախաթթվի ու  $\beta$ -քլորպրոպիոնական թթուների փոխազդեցությամբ ստացվել են համապատասխան քլոր պարունակող ոչ սահմանային բարդ եթերներ: Վերջիններիս կոնդենսմամբ ալիֆատիկ և հետերոցիկլիկ շարքի երկրորդային ամինների հետ ստացվել են դիալկիլ-ամինոկարբոքսի-3-քլոր-2-բուտենիլային շարքի երրորդային ամինամիացուցուկները:

### SYNTHESIS OF DIALKYLAMINOCARBOXY-3-CHLORO-2-BUTENYL ESTERS

A. V. BABAKHANIYAN, G. A. KHUDAVERDIAN, V. O. BABAYAN  
and A. T. BABAYAN

Corresponding unsaturated esters containing chlorine atoms have been obtained by the interaction of 3-chloro-2-buten-1-ol with chloroacetic and  $\beta$ -chloropropionic acids. Corresponding tertiary amines have been synthesized by their condensation with aliphatic and heterocyclic secondary amines.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Барсегян, Л. Г. Казарян, Бюл. ж. Армении, 25, 86 (1972).
2. Н. И. Подобаев, Э. Д. Гаспарян, Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина, 34, 116 (1971).
3. Н. И. Подобаев, Э. Д. Гаспарян, А. В. Бабаханян, В. О. Бабалян, А. Т. Бабалян, в реф. сб. «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности», № 9, 10 (1979).
4. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Синт. каучук, 4, 16 (1935).

УДК 547—314+547.474.3

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ 4-БУТАНОЛИДОВ

#### II. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ЦИАНО-4-БУТАНОЛИДОВ

З. Т. КАРАПЕТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

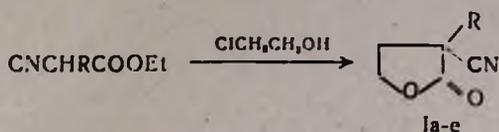
Поступило 1 VIII 1980

При реакции замещенных циануксусных эфиров с этиленхлоргидрином в присутствии натрия образуются 2-замещенные-1-циано-4-бутанолиды, некоторыми химическими превращениями которых получены новые производные 4-бутанолидов.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

Ранее [1] нами было показано, что реакция этиленхлоргидрина и замещенных малеиновых эфиров приводит к 2-замещенным-2-этоксикарбонил-4-бутанолидам.

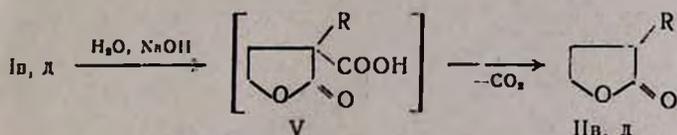
Целью настоящей работы являлась разработка общего метода синтеза функционально замещенных 4-бутанолидов взаимодействием замещенных циануксусных эфиров с этиленхлоргидрином в присутствии натрия в среде абсолютного эфира по схеме



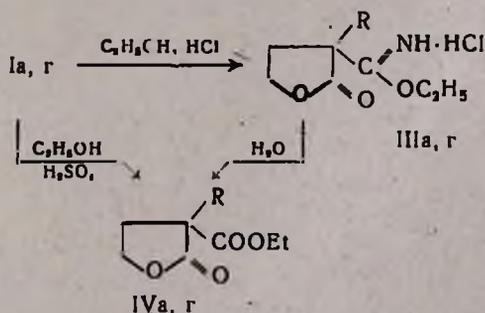
а. R=Et; б. R=Pr; в. R=Bu; г. R=Am; д. R=изо-Am; е. R=аллил

Строение 2-циано-2-замещенных-4-бутанолидов (I) доказано встречным синтезом, ИК спектрами. Степень чистоты полученных соединений, по данным ГЖХ, составляла 98%.

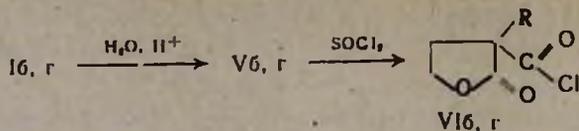
Осуществлен щелочной гидролиз I. Получаемые лактонокислоты V неустойчивы и во время перегонки декарбоксилируются в 2-замещенные-4-бутанолиды (II).



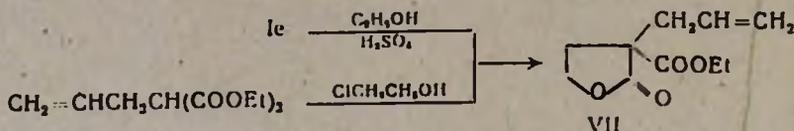
С целью получения иминоэфиров, содержащих лактонное кольцо, нами исследовано взаимодействие цианлактонов I с этиловым спиртом в среде абсолютного эфира, насыщенного хлористым водородом. Показано, что присоединение спирта протекает по цианогруппе, в результате чего выделены гидрохлориды 2-иминоэтоксиметил-2-замещенных-4-бутанолидов (III), гидролизом которых получены 2-замещенные-2-карбокситокси-4-бутанолиды (IV), синтезированные независимо алкоголизом I. При алкоголизе I с выходом до 65% получены 2-этоксикарбонил-2-замещенные-4-бутанолиды (IV), строение которых подтверждено данными ИК спектров.



Показано, что кислотный гидролиз I протекает с образованием лактонокислот V. Взаимодействием последних в сыром виде с хлористым тиоилом [2] с 50—56% выходом получены хлорангидриды 2-карбокситокси-2-замещенных-4-бутанолидов (VI).



Взаимодействием аллилмалонового эфира с этиленхлоргидрином [1] и алкоголизом 2-аллил-2-циано-4-бутанолида (Ie) получен 2-аллил-2-этоксикарбонил-4-бутанолид (VII).



### Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений в тонком слое сняты на спектрометре UR-10, индивидуальность веществ контролировали ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром, детектор по теплопроводности, длина колонки  $2000 \times 3$  мм, на хроматоне N-AW-V SE-301 5%.  $V_{\text{He}} - 65$  мм/мин, термостат  $180^\circ$ .

2-Циано-2-замещенные-4-бутанолиды (I). К 0,4 г-ат натрия в 200 мл абс. эфира добавляют по каплям при перемешивании 0,4 моля замещенного циануксусного эфира, далее прикапывают 0,4 моля этиленхлоргидрина и смесь нагревают на водяной бане 8 ч. Охлаждают, добавляют воду и экстрагируют эфиром. Органический слой отделяют, сушат и перегоняют. ИК спектр Iб,  $\nu, \text{ см}^{-1}$ : 1770 ( $\text{C}=\text{O}$  пятичленного лактона), 1210—1230 ( $\text{C}-\text{O}$  в  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 2240 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) (табл.).

Таблица

Свойства полученных соединений

Соединение	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$n_D^{25}$	Найдено, %				Вычислено, %				Выход, %
				C	H	N	MR <sub>D</sub>	C	H	N	MR <sub>D</sub>	
Ia	131/2	1,4465	1,1072	61,12	6,58	10,22	33,51	60,43	6,47	10,07	33,80	67
Iб	127/2	1,4590	1,0618	62,12	7,21	9,25	39,38	62,74	7,13	9,15	38,42	69
Iв	150/1	1,4550	1,0519	64,71	7,65	8,26	43,15	61,67	7,78	8,38	43,04	70
Iг	165/1	1,4539	1,0378	66,51	8,21	7,65	47,21	66,29	8,28	7,73	47,66	65
Id	164/1	1,4530	1,0310	65,67	8,45	7,85	47,45	66,29	8,28	7,73	47,66	63
Ie	110/2	1,4660	1,1149	63,58	6,05	9,35	37,50	63,58	5,96	9,27	37,95	61
IIв	138,1	1,4430	0,9682	66,93	9,62	—	38,88	67,60	9,86	—	38,51	72
IIд	140/1	1,4473	0,9421	68,52	9,71	—	42,43	69,23	10,25	—	43,15	69
IVa	105/2	1,4316	0,0685	58,56	8,01	—	45,10	54,06	7,52	—	44,88	54
IVг	125/1	1,4422	1,0194	63,21	9,13	—	59,20	63,15	8,77	—	58,74	59

Щелочной гидролиз I. Смесь I и тройного молярного количества насыщенного раствора едкого натра нагревают на водяной бане 6 ч. Разбавляют водой, экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют (кон-

го), экстрагируют эфиром, сушат, фракционируют. После декарбоксиирования выделяют II (табл.).

*Гидрохлорид 2-иминоэтоксиметил-2-амил-4-бутанолида (IIIг).* Через смесь 5 г Iг, 2 мл абс. спирта и 30 мл абс. эфира пропускают газообразный хлористый водород. Раствор оставляют на ночь. Остаток очищают спиртом и сушат. Получено 3,5 г (56,7%) IIIг. Т. пл. 201° (гексан). Найдено %: N 6,00.  $C_{17}H_{21}NO_3 \cdot HCl$ . Вычислено %: N 5,31. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1780 (C=O пятичленного лактона), 1230 (C-O в C-O-C),

1670 ( $C=N$ ), 3200–3400 (NH).

*Гидролиз гидрохлорида 2-иминоэтоксиметил-2-амил-4-бутанолида (IIIг).* Водный раствор 3,5 г гидрохлорида IIIг перемешивают 2 ч, экстрагируют эфиром, сушат, фракционируют. Получено 2,7 г (81%) IVг, т. кип. 125°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4422, являющийся по ГЖХ идентичным с IVг, полученным алкоголизом Iг (встречный синтез).

*2-Алкил-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды (IV).* Смесь 5 г лактона I и 35 мл этилового спирта, содержащего 6 мл серной кислоты, кипятят при перемешивании 10 ч. Спирт отгоняют, остаток разбавляют водой, экстрагируют эфиром, сушат, фракционируют (табл.).

*Кислотный гидролиз I.* Смесь 0,13 моля цианлактона I и 26 мл 20% серной кислоты нагревают при перемешивании на водяной бане 20 ч, затем насыщают хлоридом аммония, экстрагируют бензолом и сырой продукт V применяют для получения хлорангидридов 2-карбокси-2-замещенных 4-бутанолидов (VI).

*Хлорангидриды 2-карбокси-2-замещенных-4-бутанолидов (VI).* К 0,1 моля сырого продукта V добавляют 200 мл абс. бензола и 0,2 моля хлористого тионила. Смесь нагревают до прекращения выделения газа [2]. После отгонки бензола и избытка хлористого тионила остаток фракционируют. Получено 18 г (50,2%) VIб. Т. кип. 110°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4430,  $d_4^{20}$  1,1604. Найдено %: Cl 18,91;  $MR_D$  43,52.  $C_8H_{11}ClO_2$ . Вычислено %: Cl 18,63;  $MR_D$  43,81. Получено также 21 г (55,8%) VIг. Т. кип. 158–160°/4 мм,  $n_D^{22}$  1,4570,  $d_4^{20}$  1,0627. Найдено %: Cl 16,85,  $MR_D$  53,42.  $C_{10}H_{14}ClO_2$ . Вычислено %: Cl 16,24;  $MR_D$  53,05. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1755 (C=O пятичленного лактона), 1230 (C-O в C-O-C), 850 (C-Cl).

*Встречный синтез 1-аллил-2-этоксикарбонил-4-бутанолида (VII).* Смесь 4,3 г лактона Ie, 4 мл 20% серной кислоты и 20 мл этилового спирта нагревают на водяной бане 10 ч. Спирт отгоняют, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, сушат, фракционируют. Получено 3,8 г (85%) VII. Т. кип. 140°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4545 [1].

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ 4-ԲՈՒՏԱՆՈՒԴԻՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՅԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

II. 2-ՑԻԱՆՈ-2-ՏԵՂԱՎԱԿԱՑ-4-ԲՈՒՏԱՆՈՒԴԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ձ. Թ. ԿԱՐԱՊԵՅՅԱՆ ԵՎ Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ էթիլենը որհրհրին և տեղակալված ցիանը քայտաթթվի էսթերի ռեակցիան նատրիումի առկայությամբ բերում է 2-ցիանո-2-տեղա-

կալված-4-բուտանոլիդների առաջացմանը: Հետազոտված են ստացված լակտոնների մի քանի փոխարկումները, արդյունքում անջատված են նոր 4-բուտանոլիդների ածանցյալները:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF 4-BUTANOLIDES

### II. SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 2-CYANO-2-SUBSTITUTED-4-BUTANOLIDES

Z. T. KARAPETIAN and M. T. DANGIAN

It has been shown that 2-cyano-2-substituted-4-butanolides are formed upon interaction of ethylene chlorohydrins with substituted cyanoacetates in the presence of metallic sodium. Certain conversions of the lactones thus obtained have been investigated as a result of which new 4-butanolide derivatives have been isolated.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Т. Карпетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 32, 564 (1979).
2. Общий практикум по органической химии, под ред. проф. А. Н. Коста, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 410.

УДК 547.87

## СИНТЕЗ АЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТОВ

А. К. АИРАПЕТЯН, Г. Т. ЕСАЯН и А. А. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 X 1980

Изучена реакция 1,3-диаллилизотиоцианурата натрия с 1,4-дихлор-, 1,2,4-трихлор- и 1,4-дибром-2-хлор-2-бутенами.

Библ. ссылок 4.

В продолжение исследований по синтезу изоциануратов, содержащих аллильные группы [1], проведена реакция 1,3-диаллилизотиоцианурата натрия с некоторыми  $\alpha,\omega$ -дигалоидными соединениями аллильного типа.

При нагревании 1,3-диаллилизотиоцианурата натрия (I) с 1,4-дихлор-2-бутеном (II) при молярном соотношении 2 : 1 и 90—95° в течение 6 ч образуется в основном продукт дизамещения (86—90%). В случае 1,2,4-трихлор-2-бутена (III) в тех же условиях получается трудноразделимая смесь продуктов. При эквимольном же соотношении реагентов и в более мягких условиях удалось выделить продукт монозамещения—1,3-диаллил-5-(3',4'-дихлор-2'-бутенил)изоцианурат с удовлетворительным выходом. При взаимодействии 1,3-диаллилизотиоцианурата натрия с 1,4-дибром-2-хлор-2-бутеном (IV) был выделен продукт дизамещения.