

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ  
ЛАКТОНОВLXXXI. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-АЦЕТИЛ-4,6,6-ТРИ-  
МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2-ПИРОНАА. А. АВЕТИСЯН, Б. К. КАСПАРЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН  
и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 X 1981

Показано, что ацетоуксусный эфир реагирует с диацетоновым спиртом в присутствии триэтиламина, образуя 3-ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирон, который вступает в реакцию с циануксусным эфиром, параформальдегидом и гидрохлоридом диэтиламина, а также в межмолекулярную кротоновую конденсацию.

Бябл. ссылок 2.

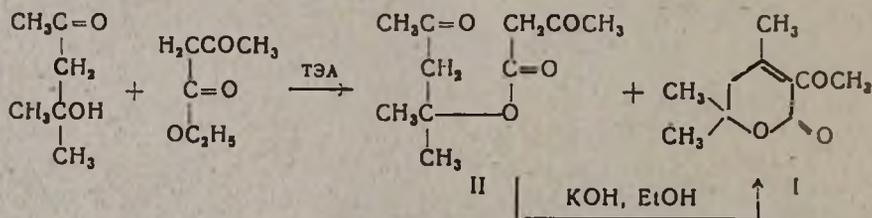
В продолжение работ по изучению реакций  $\beta$ -кетоспиртов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы [1], проведена конденсация диацетонового спирта с ацетоуксусным эфиром, приведшая к 3-ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирону (I).

В литературе описан способ получения I конденсацией диацетонового спирта с diketоном и последующей внутримолекулярной циклизацией промежуточного кетозфира под действием спиртового раствора едкого кали [2].

Нами установлено, что диацетоновый спирт вступает во взаимодействие с ацетоуксусным эфиром в присутствии триэтиламина, образуя одновременно и промежуточный кетозфир II и целевой пирон I с общим выходом до 70%.

В присутствии других катализаторов—этилат натрия, поташ, пиридин, пиперидин, ацетат аммония—выходы продуктов реакции очень незначительны.

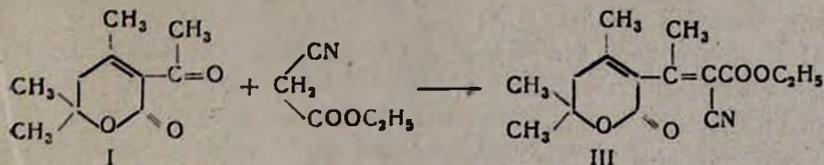
При воздействии спиртовым раствором едкого кали кетозфир II также циклизуется в лактон I с количественным выходом.



В ИК спектрах I имеются частоты поглощения, характерные для сопряженных карбонильных групп лактонного кольца, кетонной группировки (1710 и 1690) и связи C=C (1630  $\text{см}^{-1}$ ).

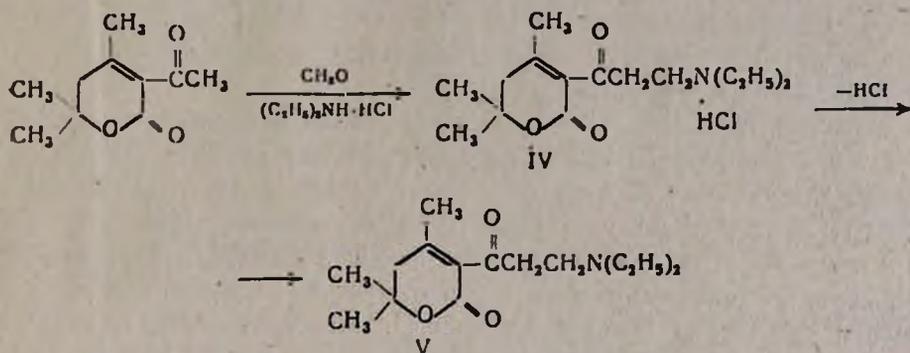
Исследованы некоторые превращения полученного пирона I.

Конденсацией I с циануксусным эфиром в присутствии ледяной уксусной кислоты и  $\beta$ -аланина получен 3(-2-карбэтокси-2-циано-1-метилэтил)-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирон (III).



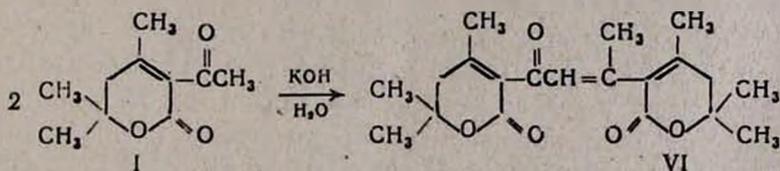
В ИК спектрах полученного соединения найдены характерные частоты поглощения карбонильной группы ненасыщенного  $\delta$ -лактона (1715), сложноэфирного карбонила (1700), сопряженной двойной связи (1610) и нитрильной группы ( $2245 \text{ см}^{-1}$ ).

Конденсацией I с параформальдегидом и гидрохлоридом диэтиламина получен гидрохлорид основания Манниха, содержащий пириновое кольцо (IV), который при подщелачивании образует свободный амин V.



В ИК спектрах имеются поглощения в области  $1710 \text{ (C=O \text{ лактона})}$ ,  $1695 \text{ (C=O \text{ кетона})}$  и  $1635 \text{ см}^{-1} \text{ (C=C)}$ .

При действии водным раствором едкого кали ацетилпирон I образует продукт межмолекулярной кротоновой конденсации VI.



В ИК спектрах VI имеются полосы поглощения в областях  $1710$ ,  $1695$  и  $1615 \text{ см}^{-1}$ , характерные для лактонного и кетонного карбонилы и сопряженной  $\text{C}=\text{C}$  связи. Методом масс-спектропии определен молекулярный вес VI.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле.

3-Ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирон (I). а) Смесь  $19,5 \text{ г}$  ( $0,15 \text{ моля}$ ) ацетоуксусного эфира,  $11,6 \text{ г}$  ( $0,1 \text{ моля}$ ) диацетонового спир-

та, 15 мл триэтиламина и 50 мл абс. бензола кипятят при перемешивании 15—20 ч, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 6 г (30%) кетоэфира II с т. кип. 105—110°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4445 [2], и 7,3 г (40%) I с т. кип. 125—130°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4760, т. пл. 47—48° (из петролейного эфира).

б) К 12 мл 0,5 н спиртового раствора КОН при перемешивании и температуре смеси 20—25° прикапывают 10 г (0,05 моля) кетоэфира II, после чего продолжают перемешивание при той же температуре в течение 30—40 мин. Смесь нейтрализуют конц. уксусной кислотой, переливают в воду (50—100 мл) и экстрагируют эфиром. После удаления растворителя остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира. Получают 8,5 г (93%) I, т. пл. 48°. Тиосемикарбазон: т. пл. 170—172°.

3-(2-Карбэтоксн-2-циано-1-метилэтеннл)-4,6,6-триметил-5,6-днгднро-2-пнрон (III). Смесь 3,6 г (0,02 моля) I, 2,3 г (0,02 моля) циануксусного эфира, 0,08 г β-аланина и 2,2 мл ледяной уксусной кислоты в 20 мл абс. бензола кипятят до полного выделения воды в водоотделителе (20—25 ч), после чего фильтруют, из фильтра отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают. Получают 1,4 г (25,5%) III, т. пл. 64—65° (из эфира). Найдено %: С 65,22; Н 6,60; N 5,15.  $C_{15}H_{19}NO_4$ . Вычислено %: С 64,98; Н 6,86; N 5,05.

Гндрохлорнд 3-(3-днметнлаамно-1-оксопропнл)-4,6,6-трнметнл-5,6-днгднро-2-пнрона (IV). Смесь 4,6 г (0,025 моля) I, 1,14 г (0,038 моля) параформальдегнда, 3 г (0,028 моля) гндрохлорнда днэтилаамна, 0,12 мл конц. соляной кислоты и 10 мл абс. этилового спнрта кипятят 1 ч и к горячему раствору добавляюи еще 0,75 г (0,025 моля) параформальдегнда. Реакционную смесь кипятят 3—4 ч, после чего раствор отфильтровывают, из фильтра удаляют растворитель, остаток перекристаллизовывают. Получают 2,27 г (30%) IV, т. пл. 178—180° (из смеси ацетон-эфнр). Найдено %: Cl 12,00.  $C_{15}H_{26}ClNO_3$ . Вычислено %: Cl 11,69.

3-(3-Днметнлаамно-1-оксопропнл)-4,6,6-трнметнл-5,6-днгднро-2-пнрон (V) получен подщелоченнем гндрохлорнда IV действом конц. раствора погаша или соды. Т. пл. 145—147° (из ацетона). Найдено %: С 67,10; Н 9,50; N 5,00.  $C_{15}H_{26}NO_3$ . Вычислено %: С 67,42; Н 9,36; N 5,24.

1,3-дн(4,6,6-Трнметнл-5,6-днгднро-2-пнрон-3-нл)-1-оксо-2-бутен (VI). Раствор 1,8 г (0,01 моля) I и 0,56 г (0,01 моля) КОН в 30 мл воды оставляюи при комнатной температуре до полного выпадения осадка (5—6 дней). Последний отфильтровывают и перекристаллизовывают. Получают 0,5 г (29%) VI, т. пл. 108—110° (из эфира). Найдено %: С 69,75; Н 7,22. Мол. вес 346.  $C_{20}H_{26}O_5$ . Вычислено %: С 69,36; Н 7,51. Мол. вес 346,43.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXI. 3-ԱՑԵՏԻՆ-4,6,6-ՏՐԻՄԵԹԻՆ-5,6-ԴԻԶԻԴՐՈՆ-2-ՊԵՐՈՆԻ ՍԵՆԹԵՐԸ  
ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Կ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ա. Ն. ՃԱՆՃԱԳԱՆՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆՂՑԱՆ

Ցույց է տրված, որ ացետոքացախաթթվի էթիլէսթերը ռեակցում է դի-ացետոնային սպիրտի հետ տրիէթիլամինի ներկայությամբ, առաջացնելով

3-ացետիլ, 4,6,6-տրիմեթիլ-5,6-դիհիդրո-2-պիրոն, որը փոխազդեցութիւն մեջ է մտնում ցիանաքացախաթթվի էթիլէսթերի, պարաֆորմալդեհիդի և դիէթիլ-ամինի հիդրոքլորիդի հետ, ինչպես նաև ենթարկվում է միջմոլեկուլայր կրոտոնային կոնդենսացիայի:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

### LXXXI. THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 3-ACETYL-4,6,6-TRIMETHYL-5,6-DIHYDRO-2-PYRONE

A. A. AVETISSIAN, B. G. KASPARIAN, A. N. JANJAPANIAN  
and M. T. DANGIAN

It has been shown that ethyl acetoacetic ester reacts with diacetone alcohol in the presence triethyl amine yielding 3-acetyl-4,6,6-trimethyl-5,6-dihydro-2-pyrone, which reacts with ethyl cyanoacetic ester, paraformaldehyde and diethyl amine hydrochloride, it undergoes intermolecular croton condensation too.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Б. К. Каспарян, А. Н. Джанджапанян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 35, 168 (1982).
2. R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1954, 816.

*Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 329—333 (1982 г.).*

УДК 541.64 : 547 (491+361)

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИАЛЛИЛ-5-(2'-ОКСИ-3'-ФЕНОКСИПРОПИЛ)ИЗОЦИАНУРАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

А. В. АГАСАРЯН, А. О. МАРУКЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 19 II 1979

Исследована радикальная сополимеризация 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата с винилацетатом в диметилсульфоксиде и показано влияние природы растворителя и комплексообразователя на активность мономеров. Рассчитаны константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  указанных мономеров как в присутствии комплексообразователя, так и без него.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

В работе [1] рассмотрено влияние природы растворителя на активность некоторых виниловых мономеров при радикальной гомо- или сополимеризации. Активация мономеров в «хороших» растворителях, по-видимому, в основном происходит путем образования ассоциатов между молекулами мономера (образование димера) или растущего радикала с мономером или мономера с растворителем.