

18. D. R. Davls, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 84, 2252 (1962).
 19. A. B. Домбровский, ЖОХ, 24, 610 (1954).
 20. M. Levas, Ann. Chim., 7, 697 (1952); C. A., 48, 1243 (1952).
 21. Subaru Aktiyoshi. Kenzo Okuno, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74, 723 (1952).
 22. Справочник химика, т. 2, Изд. «Химия», Л., 1964, стр. 904.
 23. Там же, стр. 906.

Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 33—36 (1984 г.)

УДК 547—811 722.3 724.07.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

LXXXVI. СИНТЕЗ δ -ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ АЦЕТИЛАЦЕТОНА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИАНУКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, А. А. КАГРАМАНЯН, Р. Г. НАЗАРЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

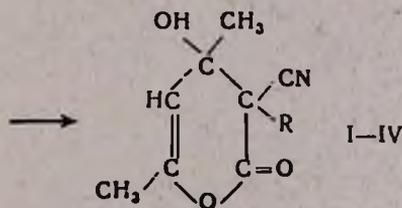
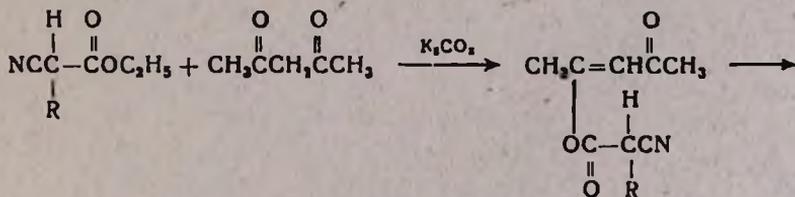
Ереванский государственный университет

Поступило 10 XII 1982

Взаимодействием замещенных циануксусных эфиров с ацетилацетоном синтезируются функционально замещенные δ -лактоны. Изучены некоторые химические превращения полученных лактонов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 1.

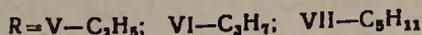
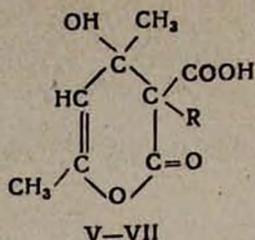
В продолжение исследований в области синтеза насыщенных и ненасыщенных лактонов нами разработан метод синтеза функционально замещенных δ -лактонов взаимодействием алкилзамещенных циануксусных эфиров с ацетилацетоном.



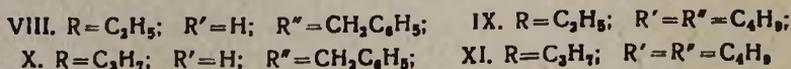
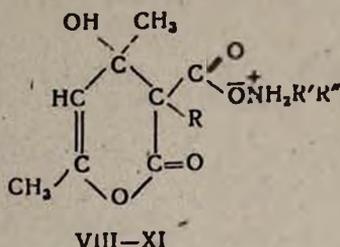
R = I—C₂H₅; II—C₃H₇; III—C₄H₉; IV—C₅H₁₁.

Строение I—IV доказано данными ИК, ПМР спектроскопии и некоторыми химическими превращениями.

Гидролизом I, II, IV в конц. соляной кислоте получены 3-карбокси-3-алкил-4-гидрокси-4,6-диметилдигидропираны-2 (V—VII).



Кислоты V; VI при комнатной температуре образуют с аминами соответствующие соли VIII—XI с количественными выходами.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе ИК-20 в виде жидкой пленки и в вазелиновом масле. ГЖ хроматографические анализы выполнены на приборе ЛХМ, детектор по теплопроводности. Колонка стеклянная (3 мм/1 м), наполнитель 5% ХЕ-60 на хроматоне N-AWHMDS при расходе газа-носителя (He) 40 мл/мин. ПМР спектры сняты на приборе Т-60 фирмы «Varian» США; в качестве стандарта применялся ТМС.

Алкилзамещенные циануксусные эфиры получены по прописи [1]. Получение 3-алкил-3-циан-4-гидрокси-4,6-диметилдигидропиринов-2. Смесь 0,1 моля алкилциануксусного эфира, 0,1 моля ацетилаcetона и 0,1 моля сухого поташа при перемешивании нагревали при 110—130° 9—12 ч. Реакционную смесь подкисляли соляной кислотой (1:1), экстрагировали эфиром и эфирные вытяжки сушили над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме и фракционированием выделяли I—IV (табл. 1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1730—1750 (C=O шестичлен. лакт.), 2240 (CN), 3150—3300 (OH), 1650—1620 (C=C). ПМР спектр, δ , м. д. (в CCl₄): 1,41 с (3H), 2,26 с (3H), 1,28—1,45 т (3H), 4,4—4,65 кв (2H), 4,8 с (OH) 5,4 ушвр. с (1H).

Кислотный гидролиз 3-алкил-3-циан-4-гидрокси-4,6-диметилдигидропиринов-2. Смесь 5,85 г (0,03 моля) лактона I, II, IV и 35 мл конц. соляной кислоты нагревали на кипящей водяной бане 3—4 ч. После удаления растворителя и избыточного HCl остаток перекристаллизовывали и получали 3-алкил-3-карбокси-4-гидрокси-4,6-диметилдигидропиринов-2 (табл. 2). ИК спектры, ν , см⁻¹: 1730—1750 (C=O шестичлен. лакт.),

3150—3300 (ОН), 1620—1650 (C=C), 2400—3200 (COOH). ПМР спектр, δ , м. д. (в CCl): 1,40 с (3H), 2,20 с (3H), 1,28—1,45 т (3H), 4,20 с (ОН), 6,30 ушир. с (1H), 4,50—4,70 кв (2H), 1,24 ш. с (COOH).

Таблица 1

Дигидропироны I—IV

Соединение	Т. кип., °C/2 мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
			C	H	N	C	H	N	
I	115—117	1,4415	61,83	6,98	6,88	61,54	6,66	7,17	50
II	122—123	1,4469	63,40	6,89	6,34	63,15	7,18	6,69	55
III	126—127	1,4490	64,11	7,38	6,02	64,57	7,62	6,27	49
IV	133—135	1,4485	65,58	8,30	5,66	65,82	8,02	5,91	52

Таблица 2

Дигидропираны V—VII

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		Выход, %
		C	H	C	H	
V	97—98	56,48	6,86	56,08	6,54	67
VI	85—86	57,39	7,38	57,89	7,01	65
VII	72—73	60,69	7,59	60,94	7,81	68

Таблица 3

Аммониевые соли VIII—XI

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
VIII	185—186	63,23	7,45	4,74	63,55	7,16	4,36	89
IX	122—123	62,73	9,34	4,42	62,79	9,01	4,07	91
X	141—143	64,88	7,91	4,37	64,47	7,46	4,18	92
XI	107—109	60,67	10,39	4,22	60,89	10,05	3,91	88

Взаимодействие 3-алкил-3-карбокси-4-гидрокси-4,6-диметилдигидропиранов-2 с аминами. К раствору 0,001 моля V—VII в 15 мл эфира добавляли эквимолярное количество соответствующего амина. Физико-химические константы полученных солей приведены в табл. 3. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1730—1750 (C=O шестичлен. лакт.), 3150—3300 (ОН), 1620—1650 (C=C) и 2400—2800 для группы полос.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXVI. Ն-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԱՑԵՏԻԼԱՑԵՏՈՆԻ ԵՎ ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ԾԻԱՆՔԱՑԱՆԱԹՔՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄՈՎ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱԶՐԱՄԱՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ Ե Ք. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Ացետիլացետոնի և ալկիլ տեղակալված ցիանաքացախաթթվի էսթերի փոխազդեցումով ստացված են α -սիան- α -ալկիլ- β -օքսի- β , γ -դիմեթիլդիդրո-4-պիրոններ:

Ուսումնասիրված են ստացված լակտոնների մի քանի փոխարկումները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LXXXVI. SYNTHESIS OF γ -LACTONES BY THE CONDENSATION OF ACETYLACETONE WITH ALKYL SUBSTITUTED CYANOACETIC ESTERS

ǀ A. A. AVETISSIAN, A. A. KAGRAMANIAN, R. G. NAZARIAN
and G. S. MELIKIAN

α -Cyano, α -alkyl, α -hydroxy and β , γ -dimethylidihydro-4-pyrones have been obtained by the interaction of acetylacetone with alkyl substituted cyanoacetic esters. Some chemical transformations of these lactones have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, Изд. «Мир». М., 1965, стр. 469.

Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 36—39 (1984 г.)

УДК 547.476.2 : 547.36

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ЛАКТОНОВ

LXXXIV. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ 2-ФУНКЦИОНАЛЬНО
ЗАМЕЩЕННЫХ 2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН и И. Г. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 X 1982

Осуществлено бромирование 3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида и его 2-этоксикарбонил- и 2-карбоксыпроизводных молекулярным бромом и N-бромсукцинимидом. Предложен вероятный механизм реакции.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

Ранее было показано, что 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид взаимодействует с бромом при 25—30° с образованием 2-бром-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида [1]. В продолжение исследований по бро-