

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

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

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱԶՐԱՄԱՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ Ե Գ. Ս. ՄԵԼԻԲՅԱՆ

Ացետիլացետոնի և ալկիլ տեղակալված ցիանաքացախաթթվի էսթերի փոխազդեցումով ստացված են α -բիան- 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.

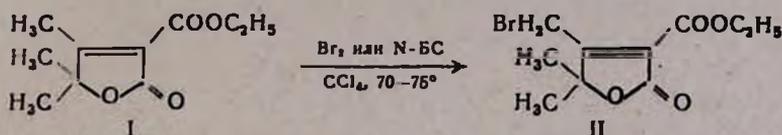
Табл. 1, библи. ссылок 2.

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

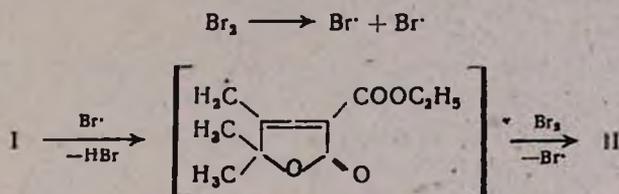
мированию функционально замещенных ненасыщенных γ -лактонов нами изучено взаимодействие 3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида и его 2-этоксикарбонил- и 2-карбоксипроизводных с молекулярным бромом и N-бромсукцинимидом (N-БС).

Показано, что бромирование 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида молекулярным бромом можно осуществить в четыреххлористом углероде лишь при температуре его кипения. В результате с почти количественным выходом получен 2-этоксикарбонил-3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид.

Применение в качестве бромирующего агента N-БС привело к образованию того же продукта, что явилось еще одним доказательством его строения.

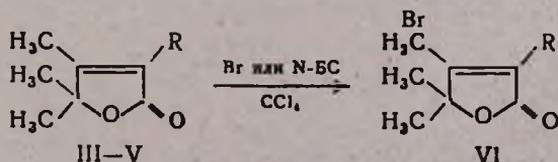


Для реакции N-БС с олефинами в кипящем CCl_4 предложен свободнорадикальный цепной механизм, причем, согласно последним данным [2], переносчиком цепи служат атомы галогена, а не сукцинимидильные радикалы. На основании указанных литературных данных бромирование 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида можно представить протекающим по радикальному механизму с непосредственным аллильным замещением радикалом брома.



В пользу предполагаемого радикального механизма бромирования говорит факт резкого сокращения индукционного периода и времени протекания реакции (почти вдвое) при проведении ее в присутствии радикальных инициаторов—перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК).

Бромирование 2-карбокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида как молекулярным бромом, так и N-БС в аналогичных условиях привело к 2-карбокси-3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олиду с количественным выходом. Продукт сходного строения получен и из V.



III, IV. R=COOH; V, VI. R=H

Строение полученных соединений доказано данными ИК и ПМР спектроскопии.

Экспериментальная часть

Индивидуальность синтезированных соединений контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol», проявляемых парами йода. ИК спектры снимались в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, ПМР спектры — на приборах «Varian T-60» и «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в дейтерохлороформе с внутренним стандартом ТМС.

Получение 2-этоксикарбонил-3-бромметил-3,4-диметил-2-бутен-4-олида (II). а) *Взаимодействие I с молекулярным бромом.* К раствору 19,8 г (0,1 моля) I в 40 мл абс. CCl_4 приливают 16 г (0,1 моля) брома. Реакционную смесь перемешивают при 70—75° до прекращения выделения бромистого водорода и исчезновения окраски брома (~10 ч). После отгонки растворителя твердый остаток перекристаллизовывают из смеси гексан: хлороформ, 8:1. Получают 27,3 г (98,55%) II с т. пл. 80—81°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 650 (CBr), 1660 (C=C), 1735 (C=O сл. эфир) и 1770 (C=O лакт.). ПМР спектр, δ , м. д.: 4,4 с (2H, CH_2Br), 4,38 к (2H, CH_2CH_3), 1,62 с (6H, 2 CH_3), 1,32 т (3H, CH_3CH_2).

В присутствии каталитических количеств ДАК или ПВ в аналогичных условиях выделение бромистого водорода прекращается в течение 4—5 ч. Выход II 99%.

б) *Взаимодействие I с N-БС.* Раствор 1,98 г (0,01 моля) I в 10 мл CCl_4 , 1,78 г (0,01 моля) N-БС и 0,001 г ДАК нагревают при 70—75° 4 ч до полного выплывания кристаллов сукцинимида на поверхность. Фильтрованием отделяют 0,98 г (99%) кристаллов с т. пл. 123—125°. Из фильтрата отгоняют растворитель. Получают 2,75 г (99%) II с т. пл. 80—81°.

Получение 2-карбокси-3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (IV). а) *Взаимодействие III с молекулярным бромом.* Аналогично методу а) из 2,125 г (0,0125 моля) III и 2 г (0,0125 моля) брома в 30 мл абс. CCl_4 получают 2,96 г (95%) IV с т. пл. 68—70° (из CCl_4).

б) *Взаимодействие III с N-БС.* Аналогично методу б) из раствора 1,7 г (0,01 моля) III в 10 мл CCl_4 , 1,78 г (0,1 моля) N-БС и 0,001 г ДАК получают 2,41 г (97%) IV с т. пл. 68—70° (из CCl_4).

ИК спектр, ν , см^{-1} : 650 (CBr), 1640 (C=C), 1700 (C=O кисл.), 1770 (C=O лакт.). ПМР спектр, δ , м. д.: 12,5 с (H, COOH), 4,4 с (2H, CH_2Br), 1,55 с (6H, 2 CH_3).

Получение 3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (VI). а) *Взаимодействие V с молекулярным бромом.* Аналогично методу а) из 3,94 г (0,025 моля) V и 4 г (0,025 моля) брома в 30 мл абс. CCl_4 получают 2,4 г (94%) VI с т. кип. 66—68°/1,5 мм и т. пл. 44—45° (из гексана).

б) *Взаимодействие V с N-БС.* Аналогично методу б) из раствора 0,76 г (0,005 моля) V в 10 мл CCl_4 , 0,89 г (0,005 моля) N-БС и 0,001 г ДАК получают 1 г (97,56%) VI с т. кип. 66—68°/1,5 мм и т. пл. 44—45° (из гексана).

ИК спектр, ν , см^{-1} : 650 (CBr), 980 (=CH), 1660 (C=C), 1675 (C=O лакт.), 3100 (=CH). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,45 с (2H, CH_2Br), 5,65 с (H, =CH), 1,45 с (6H, 2 CH_3).

Данные элементного анализа полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

2-Функционально замещенные 3-бромметил-4,4-диметил-3-бутен-4-олиды

Соединение	Метод получения	Выход, %	Т. кип., °C/1,5 мм	Т. пл., °C	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	Br	C	H	Br
II	а	98	—	80—81	C ₁₀ H ₁₃ O ₄ Br	43,41	4,70	28,3	43,32	4,67	28,88
	б	99	—	80—81	C ₁₀ H ₁₃ O ₄ Br	43,32	4,69	28,00	43,32	4,67	28,88
	в	99	—	80—81	C ₁₀ H ₁₃ O ₄ Br	43,50	4,60	28,55	43,32	4,67	28,88
IV	а	95	—	64—66	C ₈ H ₉ O ₄ Br	38,35	3,40	32,00	38,55	3,61	32,13
	б	97	—	64—66	C ₈ H ₉ O ₄ Br	38,20	3,65	32,30	38,55	3,61	32,13
VI	а	94	66—68	44—45	C ₇ H ₉ O ₂ Br	40,81	4,30	39,00	40,97	4,39	39,02
	б	97	66—68	44—45	C ₇ H ₉ O ₂ Br	41,00	4,25	39,15	40,97	4,39	39,02

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXIV. 2-Ֆունկցիոնալ ՏԵԿԱԿԱՎԱԾ 2-ՔՈՒՅԵՆ-4-ՈՒՐԻՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՄԱՆ ԴԵՄՈՆՏՐԱՑԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱԶՅԱՆ և Ի. Հ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-էթօքսիկարբոնիլ-, 2-կարբօքսի- և 3,4,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-ոլիդների բրոմացման ռեակցիան մոլեկուլյար բրոմով և N-բրոմսուկցինիմիդով: Ստացված նյութերի կառուցվածքը հաստատված է ԻՆ և ՊՄՌ սպեկտրալ տվյալներով: Առաջարկված է ռեակցիայի հավանական մեխանիզմը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LXXXIV. A STUDY OF THE BROMINATION REACTION OF 2-FUNCTIONALLY SUBSTITUTED 2-BUTENE-4-OLIDES

A. A. AVETISSIAN, G. G. TOKMAJIAN and I. G. AVETISSIAN

The bromination reaction of 2-ethoxycarbonyl, 2-carboxy and 3,4,4-trimethyl-2-butene-4-olides with molecular bromine and N-bromsuccinimide has been studied. The structure of the products has been proved by IR and NMR spectral data. A probable mechanism of this reaction has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Х. Карагез, Канд. дисс., Ереван, 1979, стр. 136.
2. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, Изд. «Мир», М., 1973, стр. 488.