

methyl *p*-(1-methylen-6-methyl-4-hexenyl)benzoate and methyl *p*-(1,5-dimethyl-1,4-hexadienyl)benzoate, displaying juvenile hormonal activity has been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хримян А. П., Макарян Г. М., Баданян Ш. О. — ЖОрХ, 1984, т. 20, вып. 10, с. 2166.
2. Хримян А. П., Макарян Г. М., Баданян Ш. О. — Арм хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 567.
3. Хримян А. П., Макарян Г. М., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 664.
4. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. — Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, М., Мир, 1969, т. 2, с. 55, 68, 69.
5. Пола Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, М., ИЛ, 1962, с. 291.
6. Терней А. — Современная органическая химия. М., Мир, 1981, с. 544.
7. Сондерс В. Х. — Реакции элиминирования в растворе, в кн. «Химия алкенов», под ред. С. Патая Л., Химия, 1969, с. 98.
8. Леппан Д. I. — Tetrah., 1975, vol. 31, № 24, p. 2999.
9. Алексеров М. А., Юфиг С. С., Кучеров В. Ф. — Усл. хим., 1978, т. 47, вып. 1—2, с. 235.
10. Bowers W. S., Falas H. M., Thompson M. I., Uebel E. C. — Science, 1966, vol. 154, p. 1020.
11. Suchy, Slama K., Sorm F. — Science, 1968, vol. 162, 582.
12. Sathe V. M., Rao A. S. — Current Science, 1967, vol. 36, № 16, p. 451; С. А., 1968, vol. 68, 2998).
13. Пат. 1570165 (1969), Фр./Sorm F., Suchy M. — С. А., 1972, vol. 72, 100310f.
14. Glisser H., Mertwoy H. E. — Macromol. Chem., 1969, vol. 2, № 5, p. 461, РЖХ, 1969, т. 71, 113410k.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 580—584 (1986 г.)

УДК 547.294.314.07 (088.8)

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И КЕТОКИСЛОТ

XV. КОНДЕНСАЦИЯ 2-АЦЕТИЛ-4-АМИЛ-4-БУТАНОЛИДА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ И АКРИЛОНИТРИЛОМ

В. С. АРУТЮНЯН, О МИ НАМ, Т. В. КОЧИКЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 III 1986

Изучена конденсация 2-ацетил-4-амил-4-бутанолида с метилакрилатом и акрилонитрилом в присутствии метилата натрия. Показано, что результатом реакции являются 2-ацетил-2-(2'-карбметоксиэтил или цианэтил)-4-амил-4-бутанолиды, а в случае наличия достаточного количества спарта—2-2'-карбметоксиэтил или цианэтил)-4-амил-4-бутанолиды. Осуществлены некоторые химические превращения полученных продуктов.

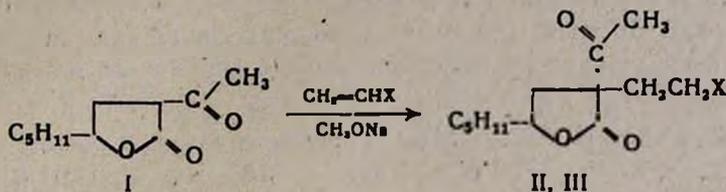
Библ. ссылок 4.

Ранее [1, 2] нами была изучена конденсация функционально замещенных α,β -ненасыщенных соединений с 2-ацетил-5-алкокси-4-пентанолидами, приводящая к новым производным γ -лактонов, которые по-

зволюют легко перейти к различным новым классам соединений, в том числе лактонсодержащим соединениям, представляющим определенный биологический интерес [3].

В настоящей работе приводятся результаты исследования конденсации α,β -непредельных соединений с 2-ацетил-4-амил-4-бутанолидом (I). Целью этих исследований является синтез карбоксилактонов нового строения и выявление в дальнейшем закономерностей влияния характера заместителя на биоактивность аналогичных соединений.

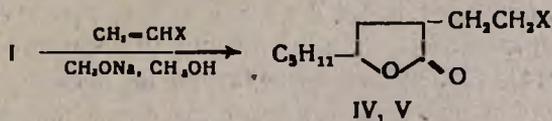
Показано, что конденсация бутанолида I с метилакрилатом, катализируемая метилатом натрия, приводит к образованию 2-ацетил-2-(2'-карбметоксиэтил)-4-амил-4-бутанолида с высоким выходом. Аналогично прстекает реакция I с акрилонитрилом с образованием 2-ацетил-2-(2'-цианэтил)-4-амил-4-бутанолида.



X=COOCH₃ (II), CN (III)

Установлено, что для получения наилучших результатов целесообразно смесь бутанолида I и метилата натрия нагреть до 45° и добавить α,β -непредельное соединение, поддерживая температуру смеси 45—50°.

Найдено также, что если указанную реакцию проводить в присутствии достаточного количества метилового спирта, то продукты конденсации подвергаются расщеплению, образуя 2-(2'-карбметоксиэтил или цианэтил)-4-амил-4-бутанолиды с высокими выходами.

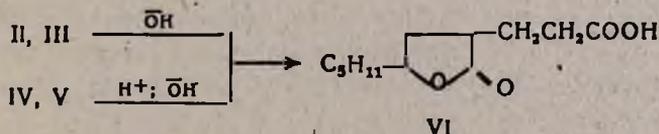


X=COOCH₃ (IV), CN (V).

С целью доказательства строения полученных лактонов II—V осуществлены их некоторые химические превращения.

Показано, что кратковременное нагревание II, III с метилатом натрия приводит к IV, V с высокими выходами.

Изучены условия гидролиза соединений II—V. Найдены оптимальные условия щелочного гидролиза II—V и кислотного гидролиза IV, V, приводящих к одному и тому же карбоксилактону—2-(2'-карбоксиэтил)-4-амил-4-бутанолиду (VI).



ИК спектры сняты на приборе UR-20 в тонком слое. Индивидуальность синтезированных соединений проверена методом ТСХ на пластинке Silufol UV—254, в системе ацетон : бензол—1 : 4, проявление—парами йода.

Исходный 2-ацетил-4-амил-4-бутанолид получен по [4].

2-Ацетил-2-(2'-карбметоксиэтил)-4-амил-4-бутанолид (II). К смеси 19,8 г (0,1 моля) соединения I, 20 мл абс. бензола, 0,4 мл абс. метилового спирта добавляют 0,2 г натрия. После растворения последнего смесь нагревают до 45° и прикапывают 9,5 г (0,11 моля) метилакрилата так, чтобы температура не превышала 50°. После самопроизвольного понижения температуры смесь нагревают при 40—45° 2 ч. Охлаждают, добавляют подкисленную (HCl) воду до pH 2—3 и экстрагируют бензолом (эфир). Экстракты промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 148°/0,5 мм. Выход 20,6 г (73%), n_D^{20} 1,4660, d_4^{20} 1,0825, R_f 0,65. Найдено %: С 63,50; Н 8,30. $C_{15}H_{24}O_3$. Вычислено %: С 63,38; Н 8,45. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лакт.), 1130 (COC), 1710 (C=O кетон.), 1740 (C=O сл. эфир.).

2-Ацетил-2-(2'-цианэтил)-4-амил-2-бутанолид (III). Получен аналогично предыдущему из 19,8 г (0,1 моля) соединения I, 5,6 г (0,11 моля) акрилонитрила, 20 мл абс. бензола, 0,4 мл абс. метилового спирта и 0,2 г натрия. Выход 13,8 г (55%), т. кип. 158°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 1,0634, R_f 0,55. Найдено %: С 66,30; Н 8,45; N 5,70. $C_{14}H_{21}O_2N$. Вычислено %: С 66,93; Н 8,37; N 5,58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лакт.), 1130 (COC), 1710 (C=O кетон.), 2230 (C≡N).

2-(2'-Карбметоксиэтил)-4-амил-4-бутанолид (IV). а). Смесь 9,9 г (0,05 моля) соединения I и 4,8 г (0,055 моля) метилакрилата нагревают до 45° и прикапывают метилат натрия (0,1 г натрия в 10 мл абс. метилового спирта) так, чтобы температура не превышала 50°. После самопроизвольного понижения температуры смесь нагревают 4 ч при 60—65°. Охлаждают, добавляют подкисленную (HCl) воду до pH 2—3 и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 134—135°/0,5 мм. Выход 21,3 г (88%), n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 1,0373, R_f 0,67. Найдено %: С 64,30; Н 9,15. $C_{13}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 64,46; Н 9,09. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лакт.), 1130 (COC), 1740 (C=O сл. эфир.).

б). Смесь 14,2 г (0,05 моля) соединения II и метилата натрия (0,1 г натрия в 20 мл абс. метилового спирта) кипятят на водяной бане 4 ч. Отгоняют спирт, охлаждают и добавляют подкисленную (HCl) воду до pH 2—3. Экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 134°/0,5 мм. Выход 11,1 г (92%), n_D^{20} 1,4530, R_f 0,67.

2-(2'-Цианэтил)-4-амил-4-бутанолид (V). а). Получен аналогично предыдущему (вариант а) из 9,9 г (0,05 моля) соединения I, 2,8 г (0,055 моля) акрилонитрила, 10 мл абс. метилового спирта и 0,1 г натрия. Выход 8,4 г (80%), т. кип. 144—145°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4630, d_4^{20} 1,0143, R_f 0,56. Найдено %: С 68,80; Н 9,20; N 6,85. $C_{12}H_{19}O_2N$. Вычислено %: С 68,90; Н 9,09; N 6,70. ИК спектр, ν , cm^{-1} ; 1770 (C=O лакт.), 1240 (COC), 2250 (C≡N).

б). Получен аналогично предыдущему (вариант б) из 5 г (0,02 моля) соединения III, 0,04 г натрия и 8 мл абс. метилового спирта. Выход 3,2 г (76%), т. кип. 144°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4630, R_f 0,56.

2-(2'-Карбоксиэтил)-4-амил-4-бутанолид (VI). а) К 40% водному раствору едкого натра [9,8 г (0,24 моля) в 15 мл воды] добавляют 0,07 моля соединения II и нагревают на кипящей водяной бане 2 ч. Охлаждают, подкисляют конц. соляной кислотой до pH 1—2. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 12,3—13,1 г (77—82%), т. пл. 74—75°. Найдено %: С 63,30; Н 8,85. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 63,16; Н 8,77. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лакт.), 1130 (COC), 1695 (C=O кисл.), 3300—2800 (ОН шир. пол.),

б). Получен аналогично предыдущему из 0,05 моля соединения IV или V и 5 г (0,125 моля) едкого натра в 7,5 мл воды. Выход 9,7—10,3 г (85—90%), т. пл. 74—75°.

в). Смесь 0,05 моля соединения IV или V и 50 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты кипятят 6 ч, охлаждают и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя кристаллический остаток промывают гексаном. Выход 7,3—8,0 г (64—70%), т. пл. 74—75°.

Смешанные пробы полученных карбоксилактонов во всех случаях не дают депрессии температуры плавления.

ՈՒՍՈՒՐԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿԵՏՈՒԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈՔՐՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԹՈՒՄ

XV. 2-ԱՑԵՏԻԼ-4-ԱՄԻԼ-4-ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼԱԿՐԱՏԻ Ե ԱՎՐՈՆՈՒՏՐՈՒ ԷԵՏ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Օ ՄԻ ԵԱՄ, Տ. Վ. ՂՈԶԻԿՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-ացետիլ-4-ամիլ-4-բուտանոլիդի կոնդենսացումը մեթիլալկրիլատի և ալրիլոնիտրիլի հետ նատրիումի մեթիլատի ներկայությամբ: Տույց է տրված, որ ռեակցիայի արդյունքում ստացվում են 2-ացետիլ-2-(β-կարբամեթոքսիէթիլ կամ ցիանէթիլ)-4-ամիլ-4-բուտանոլիդներ, իսկ բավարար քանակությամբ սպիրտի առկայության դեպքում ստացվում են 2-β-կարբամեթոքսիէթիլ կամ ցիանէթիլ)-4-ամիլբուտանոլիդներ. Իրազործված են ստացված միացությունների որոշ քիմիական փոխարկումներ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF KETOLACTONES AND KETO ACIDS

XV. CONDENSATION OF 2-ACETYL-4-AMYL-4-BUTANOLIDE WITH METHYLACRYLATE AND ACRYLONITRILE

V. S. HARUTYUNIAN, O MI NAM, T. V. KOCHIKIAN and A. A. AVETISSIAN

The condensation of 2-acetyl-4-amyl-3-butanolide with methylacrylate and acrylonitrile in the presence of sodium methylate has been studied. It has been shown that as a result of the reaction 2-acetyl-2-(β -carbmethoxyethyl or cyanoethyl)-4-amyl-4-butanolides, and in case of availability of sufficient quantity of alcohol, 2-(α -carbmethoxyethyl or cyanoethyl)-4-amyl-butanolides are formed. Certain chemical transformations of the obtained products have been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 12, с. 1001.
2. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 386.
3. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Ковалев Г. В., Бугаева Л. И., Актадзе М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 668.
4. Пономарев Ф. Г., Пономарева Л. Ф., Лыских В. М. — ЖОрХ, 1972, т. 8, № 12, с. 2479.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 584—588 (1986 г.)

УДК 547.413 : 542.952.1 : 542.973

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ОКСИДОВ И СОЛЕЙ

Э. М. АСАТРЯН, Н. Л. СААКЯН, И. В. ГУЛЬНЕВА,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наврят», Ереван

Поступило 13 VIII 1985

Найден ряд уменьшения каталитической активности некоторых металлов на взаимную изомеризацию дихлорбутенов. При катализе оксидами и солями металлов установлено, что изомеризация зависит как от типа катализатора и степени окисления в нем металла, так и от природы кислотного остатка.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Работы по взаимной изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1) в основном носят патентный характер [1], выполнены в различных экспериментальных условиях, что затрудняет их сравнение.

Учитывая значение этой реакции для промышленного органического синтеза, а также с целью сопоставления активностей различных