

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.473.207(088.8)

СИНТЕЗ НОВЫХ 2-КЕТОПРОПИЛ-4-ЗАМЕЩЕННЫХ-
4-БУТАНОЛИДОВ

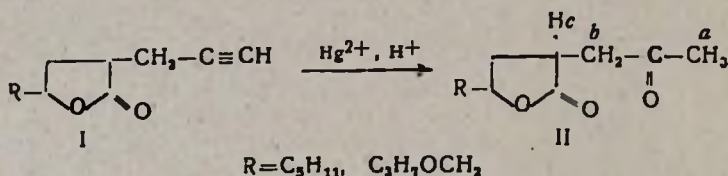
В. С. АРУТЮНЯН, О. МИ НАМ, Т. В. КОЧИКЯН,
Н. Р. НАЗАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 VII 1986

В предыдущих сообщениях были описаны ацетиллактоны различного строения [1, 2], которые послужили сырьевой базой для синтеза биологически активных соединений [3, 4].

В продолжение этих исследований найдено, что гидратация 2-пропаргил-4-замещенных-4-бутанолидов в водной среде в присутствии каталитических количеств сульфата ртути приводит к новым 2-кетопропил-4-замещенным-4-бутанолидам с высоким выходом.



Строение соединений II подтверждено методом ИК и ПМР спектроскопии. Наряду с этим они легко образуют семикарбазоны и дают положительную реакцию на йодоформ. Чистота полученных соединений контролировалась методом ТСХ («Silufol», спирт : бензол : гексан—3 : 3 : 10, проявление парами йода).

2-Кетопропил-4-амил-4-бутанолид. К раствору 2,6 г сульфата ртути в 105 мл 7% водного раствора серной кислоты при 35—40° прикапывают 48,7 г (0,25 моля) 2-пропаргил-4-амил-4-бутанолида. После 1-часового перемешивания смесь выдерживают 6 ч при 55—60°, охлаждают и экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные экстракты промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 41,4 г (78%), т. кип. 117°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4515, d_4^{20} 1,0070. R_f 0,58. Найдено %: С 67,78; Н 9,45. С₁₃H₂₀O₃. Вычислено %: С 67,92; Н 9,43.

Семикарбазон, т. пл. 160—162° (водный спирт, 1 : 1). Найдено %: N 14,90. С₁₃H₂₃O₄N₃. Вычислено %: N 14,74.

2-Кетопропил-4-пропоксиметил-4-бутанолид. Получен аналогично предыдущему гидратацией 45,1 г (0,23 моля) 2-пропаргил-4-пропоксиметил-4-бутанолида. Выход 37,3 г (75%), т. кип. 135°/2 мм, n_D^{20} 1,4585, d_4^{20} 1,0782. R_f 0,48. Найдено %: С 61,85; Н 8,30. С₁₁H₁₈O₄. Вычислено %: С 61,68; Н 8,41.

Семикарбазон: т. пл. 121—122° (водный спирт 1:1). Найдено %: N 15,60. $C_{12}H_{11}O_4N_3$. Вычислено %: N 15,49.

ИК спектр II, ν , cm^{-1} : 1760 (C=O лакт.), 1715 (C=O кетон), 1190, 1240 (COC).

ПМР спектр II, δ , м. д.: 2,1 с (3H, CH_3 , а); 2,9 м (3H, $CH + CH_3$, b + c).

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян В. С., Саркисян О. А., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 748.
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. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 523.
4. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Ковалев Г. В., Бугаева Л. И., Антадзе М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 688.

Армянский химический журнал, т. 40, № 8, стр. 533—534 (1987 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 542.955.1

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЛАЗЕРНОСТИМУЛИРОВАННОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ

Согласно представлениям, изложенным в [1], механизм фотоиницированной полимеризации винилацетата (ВА) в области длин волн с $\lambda > 300$ нм предполагает переход возбужденных молекул мономера в бирадикальное состояние с «раскрытием двойной связи» с последующим переходом первично возбужденной молекулы мономера из синглетного в триплетное состояние. Однако в [2, 3] показано, что максимум поглощения ВА лежит при 250 нм, и согласно [4], хорошо очищенный ВА не подвергается полимеризации при воздействии лазерного излучения с длинами волн 265; 347,1; 360 и 694,3 нм. Учитывая возможность образования перекисных форм в окисленном ВА [5], мы изучили УФ-спектры поглощения в области $\lambda > 300$ нм. При окислении ВА появляется плечо в области 300—360 нм, причем интенсивность поглощения возрастает в процессе окисления. Концентрация перекисных соединений определялась нами по усреднению 10 данных йодометрического титрования с точностью 5—10% и контролировалась по УФ-спектрам при длине волны 300 нм ($\epsilon = 880 \pm 20$ М⁻¹·см⁻¹) с точностью 0,5—3%. Максимально определяемая концентрация перекисей составляет $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ М/л. Исследование термической полимеризации окисленного ВА в интервале температур 313—333 К показывает линейность зависимости скорости процесса от корня квадратного из концентрации перекисных