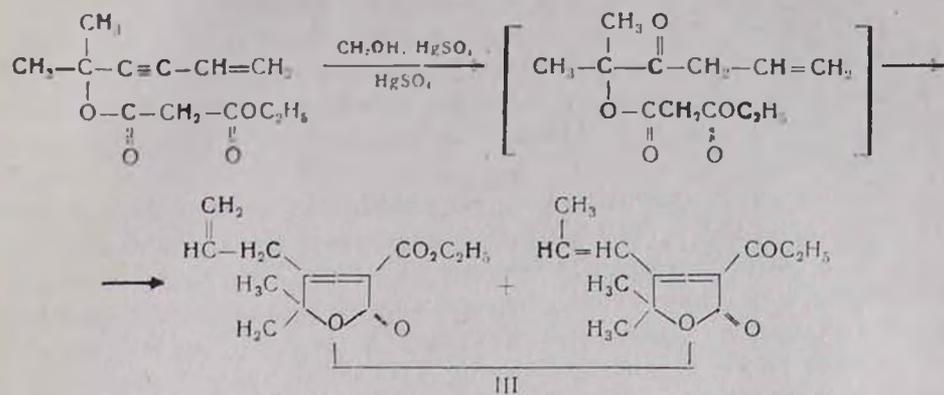


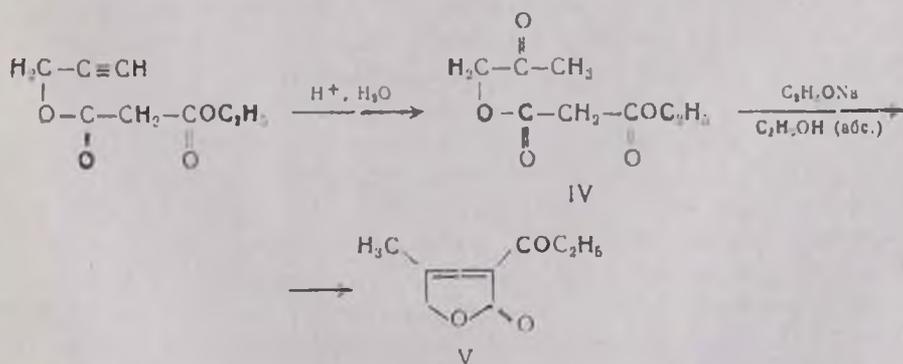
блюдалось резкое понижение выходов продуктов реакции (до 30—40%), по-видимому, вследствие конкурентного взаимодействия малоцихлорида со вторичными аминами.

При проведении гидратации тройной связи соединения I в 90% метаноле в присутствии сернокислой ртути и каталитических количеств серной кислоты при 60—65° нам удалось выделить продукт циклизации—2-этоксикарбонил-3-пропенил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (III) с выходом 25%. Низкий выход связан, по всей вероятности, с частным осмолением продукта при вакуумной перегонке.



Наличие в ПМР спектре сигналов при 2,5 м. д. (2H, —CH₂—CH=CH₂) и 5,00—5,50 м. д. (3H, CH₂=CH—CH₂—), а также 2,2 м. д. (3H, —CH=CH—CH₃), и 4,0 м. д. (2H, CH₃—CH=CH—), наряду с другими, приведенными в экспериментальной части, говорит об образовании в результате циклизации двух изомерных соединений с аллильной или пропенильной группами.

Гладко протекает гидратация ацетиленовой связи в соединении II. Продукт IV выделен с выходом 60%, а затем подвергнут циклизации в присутствии этилата натрия в абсолютном этаноле с образованием 2-этоксикарбонил-3-метил-2-бутен-4-олида [V] с выходом 50%.



Строение соединений IV и V подтверждено данными ИК и ПМР спектров.

ИК спектры снимались на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре „Varian T-60“ с рабочей частотой 60 МГц. Растворитель CCl_4 в качестве внутреннего стандарта использовался ГМДС. Чистота всех синтезированных соединений контролировалась методами ТС и ГЖ хроматографий. ТСХ проводилась на пластинках „Silufol UV-264“, проявление—парами йода или в УФ свете, ГЖХ—на приборе «ЛМХ 8-МД», катарометр, с использованием металлической колонки 3000×3 мм с наполнителем 2% QF-1 на носителе хроматон NAW-GMDS, при расходе гелия 40 мл/мин.

Применялся технический диметилвинилэтилкарбинол. Т. кип. $52^\circ/10$ мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,4780$ [6]. Пропаргиловый спирт использовался после сушки над безводным сульфатом магния, т. кип. $109^\circ/680$ мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,4305$ [7]. Малонилхлорид получен по известной методике [8].

Конденсация диметилвинилэтилкарбинола с малонилхлоридом.

а) К раствору 16,5 г (18,7 мл, 0,15 моля) диметилвинилэтилкарбинола в 75 мл абс. бензола добавляют 15,5 г (20,7 мл, 0,15 моля) триэтиламина и при интенсивном перемешивании и охлаждении прикапывают раствор 23 г (0,15 моля) малонилхлорида в 50 мл бензола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре, приливают подкисленную воду до полного растворения образовавшейся соли, отделяют органический слой, водный трижды экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушат над сульфатом магния. Разгонкой получают 22 г (67%) соединения I, т. кип. $110^\circ/3$ мм рт. ст., $n_D^{20} 1,4600$. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 1600 (CН=CН $_2$), 1720–1725 (C=O), 1750 (C=O лакт.), 2220 (C≡C), 3100 (CН=CН $_2$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,25 т (3H, J=7,5 Гц, OCH $_2$ CH $_2$), 2,60 с (6H, 2CH $_3$), 3,25 с (2H, -CH $_2$ -), 4,10 к (2H, J=7,5 Гц, OCH $_2$ CH $_2$), 5,30–5,80 м (2H, -CH=CН $_2$). Найдено, %: С 64,4; Н 7,3). $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 65,28; Н 7,14.

б) Аналогично из 7,15 г (8,1 мл, 0,065 моля) диметилвинилэтилкарбинола в 20 мл абс. бензола, 5,14 г (5,24 мл, 0,065 моля) пиридина и 9,8 г (0,065 моля) малонилхлорида в 15 мл абс. бензола получают 9,2 г (63,2%) соединения I с т. кип. $128\text{--}130^\circ/10$ мм рт. ст., $n_D^{20} 1,4600$. По ГЖХ продукты, полученные методами а и б, полностью идентичны.

Конденсация пропаргилового спирта с малонилхлоридом. а) К раствору 9,24 г (9,7 мл, 0,165 моля) пропаргилового спирта в 50 мл абс. бензола добавляют 16,66 г (22,8 мл, 0,165 моля) триэтиламина и при интенсивном перемешивании и охлаждении прикапывают раствор 24,9 г (0,165 моля) малонилхлорида в 25 мл абс. бензола. Реакционную смесь перемешивают 2–3 ч при комнатной температуре. После обработки разгонкой в вакууме получают 22,5 г (80%) конденсированного продукта II с т. кип. $105^\circ/1$ мм рт. ст., $n_D^{20} 1,4408$; ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 1720 (C=O сл. эф.), 1750 (C=O лакт.), 3280 (-C≡CH).

Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,20 т (2Н, $J=7$ Гц, OCH_2CH_3), 2,50 г (1Н, $J=4$ Гц, $\text{C}=\text{CH}$), 3,20 с (2Н, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 4,20 к (2Н, $J=4$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{O}-$). Найдено, %: С 56,62; Н 6,00. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 56,47; Н 5,83.

б) Аналогично из 8,4 г (8,86 мл, 0,15 моля) пропаргилового спирта в 40 мл абс. бензола, 11,95 г (12 мл, 0,15 моля) малонилхлорида в 20 мл абс. бензола получают 17,85 г (70%) соединения II с т. кип. 113—115°/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4410, идентично о продукту, полученному по методу а (ГЖХ).

2-Этоксикарбонил-3-пропенил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (III). Смесь 11,2 г (0,05 моля) I, 50 мл 90% метанола, 1 мл конц. серной кислоты и 1 г сернистой ртути (II) перемешивают при 60—65° 3—4 ч. Спирт отгоняют под небольшим вакуумом, остаток трижды промывают эфиром и фильтруют. Фильтраты сушат над сульфатом магния. Получают 2,8 г (25%) соединения III с т. кип. 162—165°/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4680. ИК спектр, ν , см^{-1} : 910, 990 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1640 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1720, 1740 ($\text{C}=\text{O}$, сл. эф.), 1760 ($\text{C}=\text{O}$, лакт.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,2 т (3Н, $J=7,5$ Гц, OCH_2CH_3), 1,8 с (6Н, 2CH_3), 2,20 д (3Н, $J=6$ Гц, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$), 2,5 д (2Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,00 м (2Н, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,20 к (2Н, $J=7,5$ Гц, OCH_2CH_3), 5,00—5,0 м (3Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$). Найдено, %: С 64,10; Н 7,35, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 94,28; Н 7,14.

2-Этоксикарбонил-2-метил-2-бутен-4-олид (V).

а) Смесь 3,2 г (0,0188 моля) соединения II, 0,5 мл конц. серной кислоты, 15 мл 90% этанола и 0,5 г сернистой ртути перемешивают при 60—65° 3—4 ч. Спирт отгоняют в небольшом вакууме, остаток трижды промывают эфиром и фильтруют. Фильтраты сушат над сульфатом магния. Разгонкой получают 3,7 г (60%) соединения IV с т. кип. 125°/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4330. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720, 1740 ($\text{C}=\text{O}$, сл. эф.), 1750 ($\text{C}=\text{O}$, лакт.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,10 т (3Н, $J=16$ Гц, OCH_2CH_3), 2,05 с (3Н, CH_3), 3,2 с (2Н, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 4,10 к (2Н, $J=16$ Гц, OCH_2CH_3), 4,60 с (2Н, $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$). Найдено, %: С 51,25, Н 6,40, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 51,06, Н 6,33.

б) Смесь 5,6 г (0,03 моля) соединения IV и раствора 0,1 г натрия в 10 мл абс. этанола нагревают на кипящей водяной бане 5 ч. Отгоняют этанол, остаток подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. Разгонкой в вакууме получают 2,5 г (50%) 2-этоксикарбонил-3-метил-2-бутен-4-олида с т. кип. 102—105°/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4745. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$, сл. эф.), 1770 ($\text{C}=\text{O}$, лакт.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,15 т (3Н, $J=16$ Гц, OCH_2CH_3), 2,05 с (3Н, CH_3), 3,2 с (2Н, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 4,1 к (2Н, $J=16$ Гц, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). Найдено, %: С 56,60, Н 6,10, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 56,47, Н 5,88.

ԱՅՆՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՊԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ
2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԳԵՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱՋՅԱՆ և Ա. Բ. ԴԱՎԻԹՅԱՆ

Դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի և մալոնիլքլորիդի կոնդենսման արդյունքի հիդրատացմամբ մեկ փուլով իրականացվել է 2-էթօքսիկարբոնիլ-3-պրոպենիլ-4,4-դիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի սինթեզը: Պրոպարգիլ սպիրտի և մալոնիլքլորիդի կոնդենսման արդյունքը հիդրատացնելիս ստացվել է ոչ ցիկլիկ արգասիք: Նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ վերջինիս ցիկլացումը բերել է 2-էթօքսիկարբոնիլ-3-մեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի:

THE SYNTHESIS OF 2-BUTEN-4-OLID NEW DERIVATIVES ON
THE BASIS OF ACETYLENE BONDS CONTAINING SYSTEM

A. A. AVETISSIAN, G. G. TOKMAJIAN and A. B. DAVTIAN

The synthesis of 2-etoxyacarbonyl-3-propenyl-4,4-dimethyl-2-buten-4-olyd by the hydratation of condensation product of dimethylvinylethylyl alcohol with malonilchloride in one stage has been carried out. By the hydratation of condensation product of propargyl alcohol and malonilchloride has been obtained noncyclic product, with further cyclization in sodium ethoxide leads to the formation of 2-etoxyacarbonyl-3-methyl-2-buten-4-olyd.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Jones E. P. H., Whittham G. H., Whiting M. C. — J. Chem. Soc., 1957, № 11, p. 4625.
2. Bruson H. A., Irant F. W., Bobko E. — J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 14, p. 3655.
3. Leonard F., Waingant A., Horn H. — J. Org. Chem., 1956, v. 21, № 12, p. 1402.
4. Easton N. R., Dillard R. H. — J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 10, p. 3602.
5. Назаров И. Н., Гусев Б. Н., Кичеров В. Ф. — Изв. АН СССР, 1965, т. 4, с. 688.
6. Назаров И. Н. — Усп. хим., 1945, т. 14, вып. 1, с. 3.
7. Reppe W. — Ann., 1955, B. 596, S. 32.
8. Brestew D. S., Paungarten E., Houser Ch. R. — J. Am. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 1286.