

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КИНГА И ДРУГИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РЯДУ 2-АЦЕТИЛ-3,4,4-ТРИМЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА.

А. А. АВЕТИСЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН и А. Б. ДАВТЯН

Ереванский государственный университет

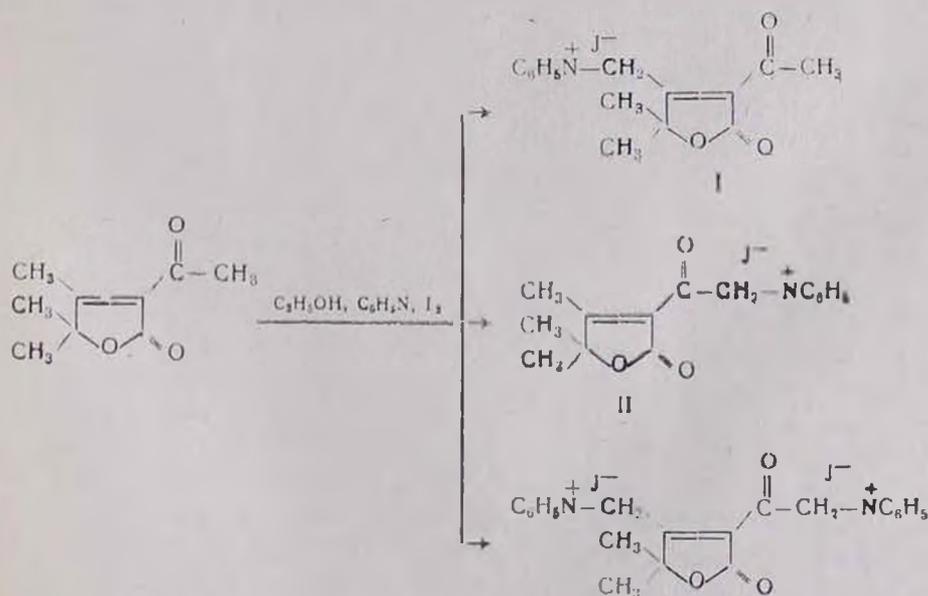
Поступило 21 IV 1995

Изучена реакция Кинга на примере 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида. Показано, что реакция одновременно протекает как за счет метильной группы ацетила при C^2 атоме, так и за счет метильной группы при C^3 атоме бутенолидного кольца. На основе синтезированных йодпиридиниевых солей осуществлена реакция Крётке, приведшая к соответствующим N-оксидам, кислотным гидролизом которых получены ранее не известные формилпроизводные бутенолидного ряда.

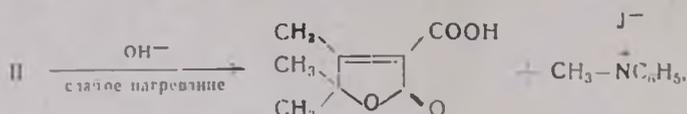
Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Ранее нами была изучена реакция Кинга [1] в ряду 2-бутен-4-олидов на примерах 2-этоксикарбонил- [2] и 2-циано-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидов [3].

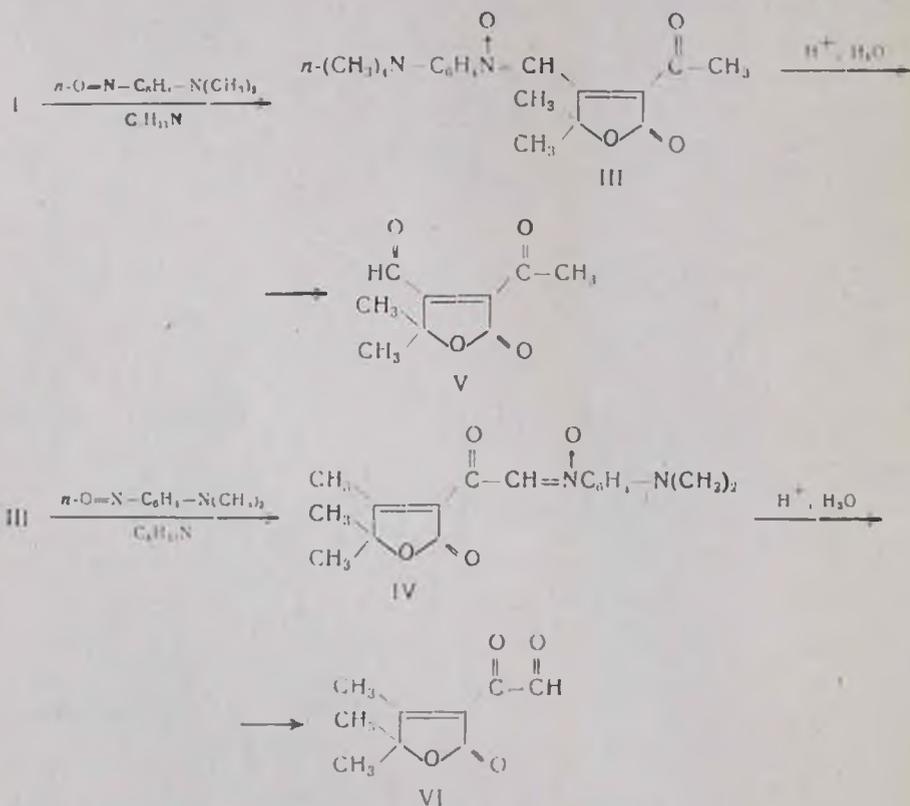
Осуществление этой реакции для 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида [4] показало, что в результате ее образуются два вещества с разными физико-химическими свойствами — светло-коричневые игольчатые кристаллы с т. пл. 190° и кристаллы желтого цвета с т. пл. 235° . Поскольку в молекуле 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида присутствуют две активные метильные группы, можно было ожидать образования трех возможных продуктов согласно следующей схеме:



Данные элементного анализа, ИК и ПМР показали, что оба полученных вещества имеют один и тот же состав, соответствующий моноидопиридиновым солям I и II. В окончательном установлении структур полученных соединений решающим оказалось проведение их основного гидролиза. В случае светло-коричневых кристаллов основной гидролиз не привел к каким-либо изменениям (как и в случае с йодидом 2-этоксикарбонил-3-пиридилийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида [2]), а желтые кристаллы в аналогичных условиях, согласно работам [5, 6], трансформировались в 2-карбокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид [7]. Это позволило приписать им структуру йодида 2-пиридилийацил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида (II), а светло-коричневым кристаллам — йодида 2-ацетил-3-пиридилийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I).



С солями I и II осуществлена реакция Кренке [8], т. е. взаимодействие с *p*-нитрозодиметиланилином в основной среде, приведшее к соответствующим *N*-оксидам III и IV с удовлетворительными выходами, дальнейшим кислотным гидролизом которых получены формальные производные V и VI.



Строение полученных соединений доказано элементным анализом, ИК и ПМР спектральными данными, а в случае продуктов V и VI получены также соответствующие 2,4-динитрофенилгидразоны.

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрометре «UR-20» в тонком слое вазелинового масла, спектры ПМР—на приборах „Varian T-60“ с рабочей частотой 60 МГц и „Tesla BS-497“ с рабочей частотой 100 МГц с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Чистота синтезированных соединений проверялась методом ТСХ на пластинках „Silufol UV-254“, проявление—парами йода или в УФ—свете.

Иодиды 2-ацетил-3-пиридинийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I) и 2-пиридинийацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида (II). К раствору 2,54 г (0,01 моля) йода в смеси 10 мл пиридина и 40 мл этанола приливают раствор 1,68 г (0,01 моля) 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида в 10 мл этанола. Реакционную смесь кипятят 10 ч. После отгонки растворителей кристаллический остаток 10 мин кипятят с 50 мл этанола, нерастворившиеся кристаллы быстро отфильтровывают. После высушивания получают соединение II в виде желтых кристаллов (табл. 1, 2). Из фильтрата выпадают светло-коричневые игольчатые кристаллы соединения I (табл. 1, 2).

2-Карбокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид [7]. К раствору 0,37 г (0,001 моля) II в 3,5 мл смеси этанол-вода, 1:1 добавляют 0,16 г сухого едкого натра и в течение 15—20 мин нагревают на водяной бане при 50—55°. После подкисления реакционной смеси разбавленной соляной кислотой (1:1) экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат сульфатом магния, после отгонки эфира получают 0,1 г (58,8%) белых игольчатых кристаллов с т. пл. 190° (из ксилола), которые по ТСХ идентичны ранее полученным кристаллам 2-карбокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида [7].

N-Оксид 2-ацетил-3-пиридинийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (III). К суспензии 0,37 г (0,001 моля) соединения I в 10 мл этанола, добавляют 0,15 г (0,001 моля) п-нитрозодиметиланилина и 0,084 г (0,001 моля) пиперидина. Реакционную смесь перемешивают 4—5 ч при комнатной температуре, затем добавляют 10 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат, получают соединение III (табл. 1, 2).

N-Оксид 2-пиридинийацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида (IV). Аналогично взаимодействием 0,37 г (0,001 моля) соединения II, 0,15 г (0,001 моля) п-нитрозодиметиланилина и 0,084 г (0,001 моля) пиперидина получают IV (табл. 1, 2).

2-Ацетил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (V). 0,47 г (0,0015 моля) N-оксида III растворяют в 50 мл горячей воды и добавляют 4 мл конц. соляной кислоты. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане 3—4 ч, экстрагируют эфиром, эфирные экстракты сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира получают соединение V (табл. 1, 2), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 190—192°.

2-Формилкарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-1-олид (VI). 0,47 г. (0,0015 моля) N-оксида IV растворяют в 50 мл горячей воды и добавляют 4 мл конц. соляной кислоты. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане 3—4 ч. После обработки, аналогичной предыдущей, получают соединение VI (табл. 1, 2). 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 183—185°.

Таблица 1

Физико-химические характеристики соединений I—IV

| Соединение | Выход, % | Т. пл., °С | Найдено, % | | | Брутто-формула | Вычислено, % | | | R _f * |
|------------|----------|------------|------------|------|-----|---|--------------|------|------|------------------|
| | | | С | Н | N | | С | Н | N | |
| I | 40,4 | 190 | 44,6 | 6,04 | 4,0 | C ₁₁ H ₂₁ O ₃ Nl | 44,41 | 5,55 | 3,7 | 0,52 |
| II | 48,5 | 235 | 44,8 | 6,05 | 3,9 | C ₁₄ H ₁₄ O ₃ Nl | 44,44 | 5,55 | 3,7 | 0,50 |
| III | 63 | 180 | 65,20 | 6,0 | 9,0 | C ₁₇ H ₂₃ O ₁ N ₂ | 64,56 | 6,33 | 8,86 | 0,63 |
| IV | 65 | 200 | 65,0 | 6,78 | 8,5 | C ₂₂ H ₃₀ O ₁ N ₂ | 64,56 | 6,33 | 8,86 | 0,60 |
| V | 43 | 34—36 | 60,0 | 6,05 | — | C ₉ N ₁₀ O ₄ | 59,34 | 5,49 | — | 0,72 |
| VI | 36 | 40—41 | 56,3 | 5,75 | — | C ₉ H ₁₀ O ₂ | 59,34 | 5,49 | — | 0,68 |

* — бензол:ацетон, 2:1.

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений I—VI

| Соединение | ИК спектр, ν , см ⁻¹ | ПМР спектр, δ , м. д. (в ДМСО-d ₆) |
|------------|--|---|
| I | 1640 (C=C), 1730 (C=O, кет.), 1775 (C=O лакт.), 2500—2800 | 1,7 с (6H, 2CH ₃), 2,65 с (3H, COCH ₃), 6,65 с (2H, —CH ₂ —), 8,40—9,20 м (5H) |
| II | 1645 (C=C), 1720 (C=O, кет.), 1780 (C=O, лакт.), 2550—2800 | 1,75 с (6H, 2CH ₃), 2,7 с (3H, COCH ₃), 6,65 с (2H, —CH ₂ —), 8,50—9,50 м (5H) |
| III | 1530 (C=C, аром.), 1620 (=CH), 1640 (C=C), 1720 (C=O, кет.), 1780 (C=O, лакт.) | 1,4 с (6H, 2CH ₃), 1,75 с [6H, N(CH ₃) ₂], 2,0 с (3H, COCH ₃), 6,20—6,45 д (2H, J=9), 7,90 д (2H, J=9), 8,30 с (1H) |
| IV | 1595 (C=C, аром.), 1620 (=CH), 1640 (C=C), 1730 (C=O, кет.), 1790 (C=O, лакт.) | 1,2 с (6H, 2CH ₃), 1,75 с [6H, N(CH ₃) ₂], 2,03 с (3H, CH ₃), 6,75 д (2H, J=9), 7,90 д (2H, J=9), 8,60 с (1H) |
| V | 1640 (C=C), 1660 (C=O, альд.), 1720 (C=O, кет.), 1770 (C=O, лакт.) | 1,75 с (6H, 2CH ₃), 2,75 с (3H, COCH ₃), 10,0 с (1H, CHO) |
| VI | 1630 (C=C), 1650 (C=O, альд.), 1710 (C=O, кет.), 1775 (C=O, лакт.) | 1,75 с (6H, 2CH ₃), 2,65 с (3H, 10,0 с (1H, CHO) |

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԿԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԿԱՎԱՌՈՒՄ

2-ԱՑԵՏԻԼ-3,4,4-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԳԻ ՇԱՔՔՈՒՄ
ԲԻՆԿԻ ԻՆԱԿՅԻԱՅԻ ԵՎ ԱՅԼ ՎՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՌԵՍՈՒՄԱՍԵՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍԻԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱՋՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԴԱՎԻՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2-ացետիլ-3,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի Քինգի ռեակցիան: Ցույց է տրվել, որ փոխազդեցությունը միաժամանակ ընթանում է ինչպես բուտենոլիդային օղակի C² ատոմի մոտ գտնվող ացետիլի մեթիլ խմբի, այնպես էլ C³ ատոմի մոտ գտնվող մեթիլ խմբի հաշվին: Սինթեզված յոդպիրիդինիումային աղերի հիման վրա իրականացվել է կրյունկեի ռեակցիան, որը բերել է համապատասխան N-օքսիդների առաջացմանը: Վերջինների թթվային հիդրոլիզը բերել է բուտենոլիդային շարքի նախկինում անհայտ ֆորմիլ ածանցյալների ստացմանը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

INVESTIGATION OF KING'S REACTION AND OTHER TRANSFORMATIONS ON THE BASIS OF 2-ACETYL-3,4,4-TRIMETHYL-2-BUTEN-4-OLYD

A. A. AVEISSIAN, G. G. TOKMAJIAN and A. B. DAVIAN

King's reaction of 2-acetyl-3,4,4-trimethyl-2-buten-5-olylid has been investigated. It has been shown that interaction takes place simultaneously at the expense of acetyl methyl group by C² atom of butenolyde ring and of methyl group by C³ atom. On the basis of synthesized iodopyridine salts corresponding N-oxides were obtained by Krönke reaction. The acid hydrolysis of the latter results in formation of new, formerly unknown, formyl derivatives of butenolyde series.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. — Именные реакции. М., Химия, 1976, с. 304.
2. Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Давтян А. Б., Аветисян И. Г. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 9—10, с. 539.
3. Аветисян А. А., Ахназарян А. А., Меликян Г. С., Шапошникова Г. Н. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 5, с. 293.
4. Аветисян А. А., Мангасарян Ц. А., Меликян Г. С., Дангян М. Т. — ЖОРХ, 1971, т. 7, № 5, с. 962.
5. Krönke F. — Angew. Chem., 1963, Bd. № 75, № 4, S. 181.
6. Hart G., Potts K. T. — J. Org. Chem., 1962, v. 27, — 8, p. 2940.
7. Аветисян А. А., Татевосян Г. Е., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 8, с. 688.
8. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. — Именные реакции. М., Химия, 1976, с. 238.