

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №3, 2007 Химический журнал Армении

УДК 547.294.314 : 473.724 07(088.8)

2-АЛКЕНИЛ-2-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-4-АЛКОКСИМЕТИЛБУТАНОЛИДЫ КАК СИНТОНЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ МОНО- И ДИЛАКТОНОВ

Т. В. КОЧИКЯН, М. А. САМВЕЛЯН, В. С. АРУТЮНЯН и А. А. АВЕТИСЯН

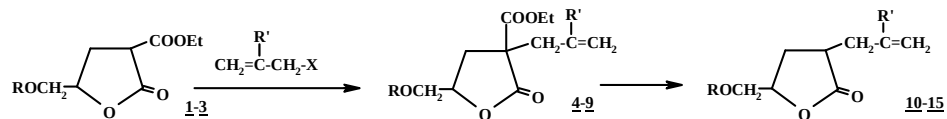
Ереванский государственный университет

Поступило 28 XII 2006

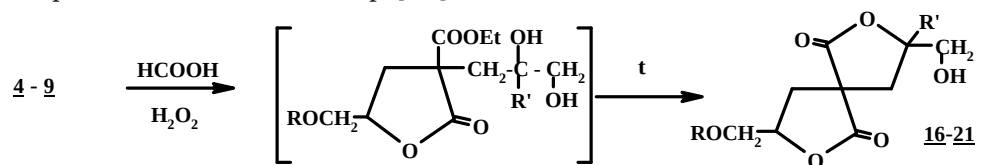
Синтезированы 2-аллил(металлил)-2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолиды и 2-аллил(металлил)-4-алкоксиметилбутанолиды, на базе которых получены новые П-спиродилактоны и функционально замещенные бутанолиды.

Табл. 4, библиограф. ссылок 14.

Ранее нами было показано, что 2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолиды 1-3, являясь хорошими СН кислотами циклического строения, успешно применяются для получения лактонсодержащих соединений различного строения [1-5]. В продолжение исследований в этом направлении нами осуществлено алкилирование соединений 1-3 аллил(металлил)галогенидами, приведшее к 2-аллил(металлил)-2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолидам 4-9 с высокими выходами. Доступной сырьевой базой являются также 2-аллил(металлил)-4-алкоксиметилбутанолиды 10-15, для получения которых осуществлены щелочной гидролиз и декарбоксилирование соединений 4-9.

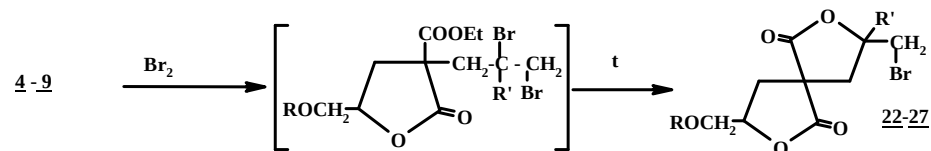


В ряду лактосодержащих соединений определенный интерес представляют спиролактоны, которые широко распространены в растительном мире и являются биологически активными соединениями[6-8]. Из числа спиролактонов особенно интересны относительно мало изученные (-спиродилактоны. С учетом этого обстоятельства нами исследовано окисление соединений 4-9 в условиях реакции Баейра-Виллигера, приведшее к 3-метил-8-алкосиметил-3-гидроксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионам 16-21.



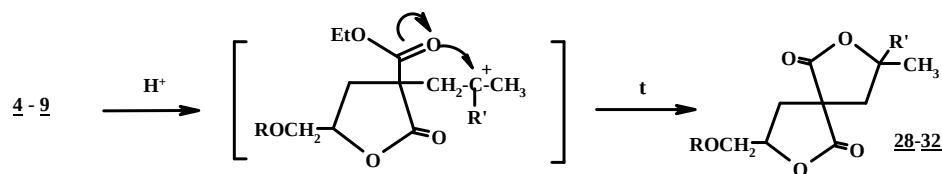
Разработаны оптимальные условия проведения реакции, обеспечивающие высокие выходы целевых продуктов. Показано, что окисление целесообразно проводить смесью 85% муравьиной кислоты и 35% раствора перекиси водорода.

В продолжение этих исследований изучено бромирование соединений 4-9. Установлено, что в результате термической циклизации дибромпроизводных образуются 3-метил-8-алкосиметил-3-бромметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионы 22-27



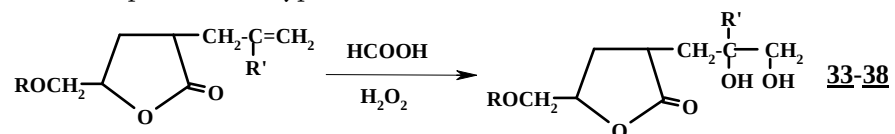
Соединения 16-27, являясь функционализированными производными α-спиродилактонов, могут быть использованы в качестве синтонов в тонком органическом синтезе.

Учитывая структурные особенности соединений 4-9, с целью получения Π-спиродилактонов нового строения нами изучена реакция их циклизации. Установлено, что они подвергаются внутримолекулярной циклизации 96% серной кислотой с образованием 3-метил-3-замещенных-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионов с выходами 61-68%



Показано, что реакция протекает в мягких условиях и завершается за короткий срок.

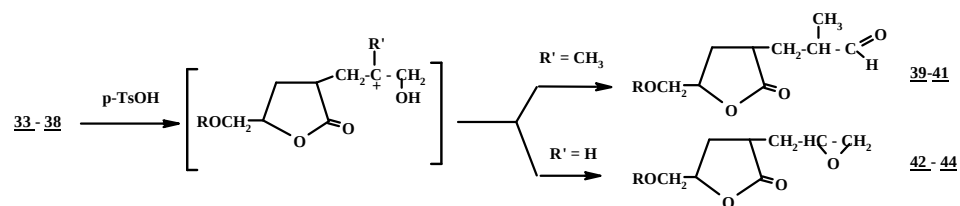
Химия α-гликолей изучена достаточно хорошо, однако исследованиям, относящимся к α-гликолям гетероциклического ряда, и особенно лактонсодержащим диолам, уделено мало внимания [9-13]. С целью синтеза диололактонов изучено окисление соединений 10-15 смесью 35% раствора перекиси водорода и 85% муравьиной кислоты.



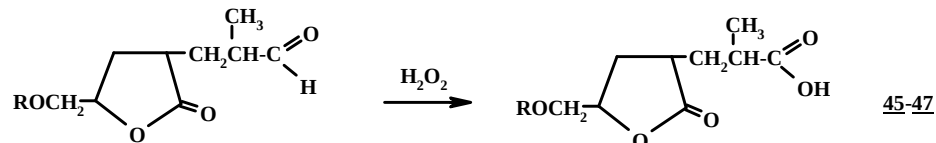
Установлено, что в результате получают 2-(2-замещенные-2,3-дигидроксипропил-4-замещенные-4-пентанолиды 33-38.

Осуществлены некоторые превращения последних, которые, с одной стороны, подтверждают строение 33-38, а с другой – позволяют перейти к новым классам лактонсодержащих соединений, ранее не описанных в литературе.

Исследовано поведение соединений 33-38 в условиях пинаколиновой перегруппировки. Установлено, что при применении в качестве электролита *л*-толуолсульфокислоты первично-третичные диололактоны 36-38 легко подвергаются пинаколиновой перегруппировке и образуют соответствующие альдегидолактоны. Реакция протекает региоселективно, приводя к 2-(2-формил)пропил-4-алкоксиметилбутанолидам 39-41 с высокими выходами. В случае же первично-вторичных диололактонов 33-35 результатом реакции являются эпоксилактоны 2-(2,3-эпокси)пропил-4-алкоксиметилбутанолиды 42-44.



Далее соединения 39-41 окислены смесью 30% раствора перекиси водорода и 85% муравьиной кислоты. В результате с высокими выходами получены 2-(2-карбоксии)пропил-4-алкоксиметилбутанолиды 45-47.



Карбоксилактоны 45-47 количественно титруются 0,1 N раствором едкого натра – одним эквивалентом на холоду и двумя при нагревании.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений 4-47 в тонком слое или в суспензии вазелина получали на приборе “Nicolet FTIR Nexus”. Спектры ЯМР ^1H растворов веществ в CDCl_3 получали на спектрометре “Varian Model Mercury-300” (300 МГц). Для ТСХ применяли пластины “Silufol UV-254”; элюент – этанол-бензол-гексан, 3:3:10(А), этанол-бензол-гексан, 2:11:1(Б), ацетон-гексан, 1:2(В), этанол-бензол-гексан, 1:5:1(Г). Проявление – парами йода.

Исходные 2-этоксикарбонил-4-алкоксиметил-4-пентанолиды получены по [14].

2-Аллил(металлил)-2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолиды 4-9. В сухую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 20 мл абсолютного этилового спирта и 2,3 г (0,1 моля) металлического натрия. После растворения и охлаждения прикапывали 0,1 моля 4-алкоксиметил-2-этоксикарбонилбутанолида. Перемешивали 15 мин и прикапывали 0,11 моля аллил(металлил)галогенида. Перемешивали 2 ч без нагревания и 4 ч при 75-80°C. После отгонки этилового спирта остаток охлаждали и добавляли разб. HCl и воду до pH 2-3. Экстрагировали эфиром, экстракты промывали водой и сушили безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняли (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 ($\text{C}=\text{O}$ лактон), 1725 ($\text{C}=\text{O}$ сл.эфир), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1190, 1210 (COC), 3080 ($=\text{CH}_2$).

2-Аллил(металлил)-4-алкоксиметилбутанолиды 10-15. К раствору 7 г (0,175 моля) едкого натра в 16 мл воды и 0,5 мл катамина АБ прикапывали 0,05 моля Па-г, перемешивали 1 ч при 20-25°C и 2 ч при 55-60 °C. После охлаждения подкисляли конц. соляной кислотой до pH 2-3, экстрагировали эфиром, промывали водой и сушили безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняли (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765 ($\text{C}=\text{O}$ лактон), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1190, 1210 (COC), 3080 ($=\text{CH}_2$).

3-Метил-8-алкоксиметил-3-гидроксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионы 16-21. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, воздушным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещали 2,6 г (0,075 моля) 35% раствора перекиси водорода, 2,5 г (0,055 моля) 85% раствора муравьиной кислоты и прикапывали 0,05 моля 2-аллил(металлил)-4-алкоксиметил-2-этоксикарбонилбутанолида. Перемешивали 5 ч при 20°C и 17

ч при 50-55°C. После удаления воды и муравьиной кислоты остаток перегоняли. (табл. 2,4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770, 1745 (C=O лактон); 1120, 1290 (C-O-C); 3500 (ОН ассоц.).

3-Метил-8-алкосиметил-3-бромметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионы 22-27. При охлаждении к 0,03 моля 2-этоксикарбонил-2-аллил(металлил)-4-алкоксиметилбутанолида, растворенного в 15 мл CCl_4 , прикапывали 4,8 г (0,03 моля) брома, растворенного в 5 мл CCl_4 до обесцвечивания раствора. Перемешивали 15 мин при 20°C, под вакуумом отгоняли растворитель, остаток подвергали циклизации при давлении 15-20 мм и перегоняли. (табл. 2,4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1775, 1755 (C=O лактон); 1178, 1264 (C-O-C); 665 (C-Br).

3-Метил-3-замещенные-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионы 28-32. При охлаждении к 0,025 моля 2-аллил(металлил)-2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолида добавляли 1,4 мл 96% серной кислоты. Смесь перемешивали 2 ч при комнатой температуре и 2 ч при 25-30°C. После охлаждения разбавляли эфиром, органический слой промывали водой до pH 7 и сушили безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняли (табл. 3,4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1775, 1755 (C=O лактон); 1178, 1280 (C-O-C).

4-Алкоксиметил-2-(2-замещенные-2,3-дигидрокси)пропилбутанолиды 33-38. Смесь 0,53 моля соединений 10-15, 2,9 мл (0,063 моля) 85% муравьиной кислоты и 8,7 мл 30% перекиси водорода перемешивали 3 ч при 20-25°C и 17 ч при 55-60°C. Под вакуумом 15-20 мм рт ст отгоняли воду, муравьиную кислоту а остаток перегоняли (табл. 3,4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760(C=O лактон), 1145, 1190 (COC), 3415 (ОН ассоц.).

2-(2-Формил)пропил-4-пропоксиметилбутанолиды 39-41 и 2-(2,3-эпокси) пропил-4-алкоксиметилбутанолиды 42-44. В колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, помещали 0,05 моля 2-(2-замещенного-2,3-диокси)пропил-4-алкоксиметилбутанолида, 0,5 г *p*-толуолсульфокислоты и 100 мл бензола. Смесь кипятили до прекращения выделения воды (4 ч), охлаждали, промывали водой и сушили безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняли (табл. 3). ИК спектр, ν , см^{-1} , 1770(C=O лактон); 1725(C=O альдегид.); 2735 (C-H альдегид.); 1130, 1180 (COC).

2-(2-Карбокси)пропил -4-изопропоксиметилбутанолид 45. К смеси 11,4 г (0,05 моля) 2-(2-метил-2-формил)этил-4-изопропоксиметилбутанолида и 25 мл 85% муравьиной кислоты прикапывали 7,5 мл 35% перекиси водорода. Перемешивали 4 ч при 20-25°C и 8 ч при 50-55°C. Под вакуумом 12-15 мм рт ст удаляли воду и муравьиную кислоту, остаток перегоняли. Выход 8,4 г (69%), т.кип. 176-178°C/2 мм; n_D^{20} 1.4630, d_4^{20} 1,1180. Найдено, %: С 59,15; Н 8,40. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 59,02; Н 8,20.

Аналогично получены:

2-(2-Карбокси)пропил-4-изобутоксиметилбутанолид 46. Выход 82%, т.кип. 174-175°C/1 мм; n_D^{20} 1,4645, d_4^{20} 1,0929. Найдено, %: С 60,55; Н 8,60. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 60,47; Н 8,53.

Таблица 1

2-Алкенил-2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолиды 4 - 9 и 2-алкенил-4-алкоксиметилбутанолиды 10 - 15

Соединение	R	R'	Брутто-формула	Т.кип., °C/мм	Выход, %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		R _f (A)
								С	Н	С	Н	
4	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₄ H ₂₂ O ₅	127/1	87	1,4585	1,0663	62,00	8,00	62,22	8,15	0,48
5	C ₄ H ₉	H	C ₁₅ H ₂₄ O ₅	143/1	87	1,4590	1,0464	63,50	8,80	63,38	8,45	0,49
6	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₅ H ₂₄ O ₅	139/2	85	1,4579	1,0448	63,10	8,00	63,38	8,45	0,53
7	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₅ H ₂₄ O ₅	129/1	80	1,4600	1,0664	63,50	8,60	63,38	8,45	0,52
8	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₆ H ₂₆ O ₅	140/1	82	1,4600	1,0390	64,20	8,95	64,43	8,72	0,53
9	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₆ H ₂₆ O ₅	139 – 140/1	80	1,4620	1,0386	64,90	8,90	64,43	8,72	0,55
10	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₁ H ₁₈ O ₃	102/3	79	1,4562	1,0030	66,70	9,00	66,66	9,09	0,50
11	C ₄ H ₉	H	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	106/3	86	1,4560	0,9858	68,00	9,65	67,92	9,43	0,51
12	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	109/2	75	1,4539	0,9822	67,50	9,50	67,92	9,43	0,52
13	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	100 – 101/2	78	1,4560	0,9918	67,80	9,00	67,92	9,43	0,54
14	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	112 – 113/2	81	1,4590	0,9881	69,00	9,80	69,02	9,73	0,54
15	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	111 – 112/1	83	1,4572	0,9770	69,10	9,50	69,02	9,73	0,55

Таблица 2

Соединения 16 - 27

Соединение	R	R'	Брутто-формула	Т.кип., °C/1 мм	Выход, %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			R _f (Б)
								C	H	Br	C	H	Br	
16	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₂ H ₁₈ O ₆	195-197	70	1,4770	1,2239	55,90	7,00	—	55,81	6,97	—	0,43
17	C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₂₀ O ₆	219-221	60	1,4720	1,1679	57,00	7,00	—	57,35	7,35	—	0,50
18	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₂₀ O ₆	206-207	65	1,4769	1,1871	57,50	7,50	—	57,35	7,35	—	0,52
19	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₃ H ₂₀ O ₆	181-182	60	1,4755	1,1931	49,00	6,50	—	48,59	6,23	—	0,49
20	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₂ O ₆	214-215	71	1,4765	1,1669	58,70	7,95	—	58,74	7,69	—	0,54
21	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₂ O ₆	203-205	72	1,4729	1,1589	58,60	7,50	—	58,74	7,69	—	0,50
22	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₂ H ₁₇ O ₅ Br	194-195	75	1,4990	1,4449	44,50	5,50	25,00	44,85	5,29	24,92	0,59
23	C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₁₉ O ₅ Br	197	78	1,4950	1,3779	46,70	5,50	24,00	46,56	5,67	23,88	0,56
24	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₁₉ O ₅ Br	189-191	79	1,4955	1,3772	46,50	5,70	23,55	46,56	5,67	23,88	0,64
25	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₃ H ₁₉ O ₅ Br	185	82	1,4938	1,3880	46,60	5,50	23,68	46,56	5,67	23,88	0,60
26	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₁ O ₅ Br	193-194	77	1,4925	1,3493	48,00	6,00	23,00	48,13	6,01	22,92	0,57
27	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₁ O ₅ Br	185-186	77	1,4890	1,3445	48,26	6,30	23,95	48,13	6,01	22,92	0,62

Таблица 3

3-Метил-3-замещенные-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионы 28-32; 2-(2-метил-2,3-дигидрокси)пропил-4-алкоксиметилбутанолиды 33-38; 2-(2-формил)пропил-4-алкоксиметилбутанолиды 39-41 и 2-(2,3-эпокси)пропил-4-алкоксиметилбутанолиды 42-44

Соединение	R	R'	Брутто-формула	Т.кип., °C/мм	Выход, %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
								C	H	C	H	
28	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₂ H ₁₈ O ₅	158-160/1	65	1,4621	1,1264	59,65	7,60	59,50	7,44	0,57(A)
29	C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₂₀ O ₅	169-171/1	63	1,4659	1,1262	61,10	7,65	60,94	7,81	0,56(A)
30	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₂₀ O ₅	152-153/1	61	1,4630	1,0095	60,75	8,00	60,94	7,81	0,63(A)
31	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₂ O ₅	169-170/1	68	1,4620	1,1102	62,40	8,05	62,22	8,15	0,59(A)
32	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₂ O ₅	161/1	68	1,4620	69-70*	62,05	8,25	62,22	8,15	0,58(A)
33	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₁ H ₂₀ O ₅	199/2	69	1,4750	1,1481	57,00	8,80	56,89	8,62	0,54(B)
34	C ₄ H ₉	H	C ₁₂ H ₂₂ O ₅	200/1	70	1,4760	1,1255	58,40	9,00	58,53	8,94	0,50(B)
35	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₂ H ₂₂ O ₅	187/1	67	1,4715	1,1222	58,68	8,80	58,54	8,94	0,51(B)
36	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₂ H ₂₂ O ₅	184-186/2	70	1,4711	1,1256	58,70	8,80	58,54	8,94	0,52(B)
37	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₃ H ₂₄ O ₅	193/2	74	1,4720	1,1028	59,00	9,15	60,00	9,23	0,54(B)
38	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₃ H ₂₄ O ₅	173-175/1	68	1,4700	1,1044	60,10	9,30	60,00	9,23	0,60(B)
39	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	—	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	134-135/1	70	1,4640	1,0615	63,00	8,90	63,15	8,77	0,50(Г)
40	C ₄ H ₉	—	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	144-145/1	67	1,4620	1,0436	64,30	9,00	64,46	9,09	0,46(Г)
41	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	—	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	140-141/1	65	1,4638	1,0486	64,50	9,14	64,46	9,09	0,51(Г)
42	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	—	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	129-130/1	69	1,4760	1,1285	61,80	8,30	61,68	8,41	0,53(Г)
43	C ₄ H ₉	—	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	144-145/1	63	1,4770	1,1056	63,30	8,60	63,16	8,77	0,51(Г)
44	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	—	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	139-140/1	68	1,4765	1,1095	63,05	8,90	63,16	8,77	0,52(Г)

Таблица 4

Данные ЯМР 2-этоксикарбонил-2-аллил(металлил)-4-
алкоксиметилбутанолидов 4 – 9; 2-аллил(металлил)-4-
алкоксиметилбутанолидов 10-15; 3-замещенных-3-гидроксиметил-8-
алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионов 16-21;
3-замещенных-3-бромметил-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-
дионов 27 – 32; 3-метил-3-замещенные-8-алкоксиметил-2,7-
диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионов (28 – 32) и 2-(2'-замещенных-2',3'-
дигидроксипропил-4-алкоксиметилбутанолидов 33 – 38

N	δ, м.д.
1	2
4	1,15 т (6H, 2CH ₃); 1,30 т (3H, CH ₂ CH ₃); 1,81 дд (1H, CH вне цикла); 2,10 д и 2,45 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,53 д и 2,68 д (2H, CH ₂ в цикле); 3,45 д (2H, OCH ₂);
5	4,20 кв (2H, CH ₂ CH ₃); 4,55 м (1H CHO); 5,22 м (2H, =CH ₂); 5,62 м (1H, CH=),
6	0,91 т (3H, CH ₃); 1,30 т (3H, CH ₂ CH ₃); 1,35 дд (4H, 2CH ₂); 2,40 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,50-2,80 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,42 дд (2H, CH ₂ O); 3,55 дд (2H, OCH ₂); 4,20 кв (2H, CH ₂ CH ₃); 4,63 м (1H CHO); 5,22 м (2H, =CH ₂); 5,70 м (1H, CH=),
7	1,15 т (6H, 2CH ₃); 1,35 т (3H, CH ₂ CH ₃); 1,80 дд (1H, CH вне цикла); 2,38 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,55 д и 2,80 д (2H, CH ₂ вне цикла); 3,30 д (2H, CH ₂ O); 3,58 д
8	(2H, OCH ₂); 4,15 кв (2H, CH ₂ CH ₃); 4,63 м (1H CHO); 5,20 м (2H, =CH ₂); 5,63 м (1H, CH=).
9	1,17 т (6H, 2CH ₃); 1,33 т (3H, CH ₂ CH ₃); 1,60 с (3H, CH ₃); 1,78 дд (1H, CH вне цикла); 2,35 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,51 д и 2,67 д (2H, CH ₂ вне цикла); 3,42 д (2H, CH ₂ O); 4,23 кв (2H, CH ₂ CH ₃); 4,63 м (1H CHO); 4,67 д и 4,93 д (2H, =CH ₂).
10	0,92 т (3H, CH ₃); 1,32 т (3H, CH ₂ CH ₃); 1,40 дд (4H, 2CH ₂); 1,65 с (3H, CH ₃); 2,45 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,50 д и 2,75 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,45 дд (2H, CH ₂ O);
11	3,60 д (2H, OCH ₂); 4,20 кв (2H, CH ₂ CH ₃); 4,69 м (1H CHO); 4,75 д и 4,90 д (2H, =CH ₂).
	1,10 т (6H, 2CH ₃); 1,32 т (3H, CH ₂ CH ₃); 1,62 с (3H, CH ₃); 1,85 дд (1H, CH вне цикла); 2,43 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,45 д и 2,75 д (2H, CH ₂ вне цикла); 3,23 д (2H, CH ₂ O); 3,48 д (2H, OCH ₂); 4,20 кв (2H, CH ₂ CH ₃); 4,65 м (1H CHO); 4,70 д и 4,95 д (2H, =CH ₂).
	1,16 т (6H, 2CH ₃); 1,70 т (1H, CH вне цикла); 2,20 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,30 д (2H, CH ₂ вне цикла); 2,50 м (1H, CH в цикле); 3,50 д (2H, OCH ₂); 4,30 м (1H CHO); 5,10 м (2H, =CH ₂); 5,75 м (1H, CH=).
	0,91 т (3H, CH ₃); 1,38 дд (1H, CH вне цикла); 2,27 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,31-2,54 м (2H, CH ₂ вне цикла); 2,48 м (1H, CH в цикле); 3,40 д (2H, CH ₂ O); 3,61 д (2H, OCH ₂); 4,55 м (1H CHO); 5,05 м (2H, =CH ₂); 5,67 м (1H, CH=).

1	2
12	1,12 т (6Н, 2СН ₃); 1,63 т (1Н, СН вне цикла); 2,27 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,31-2,54 м (2Н, СН ₂ вне цикла); 2,48 м (1Н, СН в цикле); 3,40 д (2Н, СН ₂ О);
13	3,61 д (2Н, ОСН ₂); 4,55 м (1Н СНО); 5,05 м (2Н, =СН ₂); 5,67 м (1Н, СН=),
14	1,15 т (6Н, 2СН ₃); 1,70 с (3Н, СН ₃); 1,82 дд (1Н, СН); 2,21 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,30 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,46 м (1Н, СН в цикле); 3,49 д (2Н, ОСН ₂); 4,58 м (1Н СНО); 4,95 м (2Н, =СН ₂),
15	0,91 т (3Н, СН ₃); 1,40 дд (4Н, 2СН ₂ вне цикла); 1,66 с (3Н, СН ₃); 2,20 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,24 - 2,57 м (2Н, СН ₂ вне цикла); 2,40 д (1Н, СН в цикле);
16	3,38 д (2Н, СН ₂ О); 3,51 д (2Н, ОСН ₂); 4,61 м (1Н СНО); 5,09 м (2Н, =СН ₂),
17	1,15 т (6Н, 2СН ₃); 1,61 с (3Н, СН ₃); 1,80 дд (1Н, СН вне цикла); 2,25 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,30 - 2,61 м (2Н, СН ₂ вне цикла); 2,33 м (1Н, СН в цикле);
18	3,40 д (2Н, СН ₂ О); 3,55 д (2Н, ОСН ₂); 4,61 м (1Н СНО); 5,09 м (2Н, =СН ₂),
19	1,13 т 1,28 т (6Н, 2СН ₃); 1,65 дд (1Н, СН вне цикла); 2,50 д и 2,83 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,45 д (2Н, ОСН ₂); 4,57 м (1Н СНО); 4,90 м (1Н, ОН).
20	0,92 т (3Н, СН ₃); 1,40 дд (4Н, 2СН ₂ вне цикла); 2,50 д и 2,85 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,45 д (2Н, СН ₂ О); 3,55 д (2Н, ОСН ₂); 4,60 м (1Н СНО); 4,90 м (1Н, ОН).
21	0,93 т (6Н, 2СН ₃); 1,85 дд (1Н, СН вне цикла); 2,55 д и 2,80 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,45 д (2Н, СН ₂ О); 3,58 д (2Н, ОСН ₂); 4,65 м (1Н СНО); 4,91 м (1Н, ОН).
22	1,15 т 1,25 т (6Н, 2СН ₃); 1,65 с (3Н, СН ₃); 1,70 дд (1Н, СН вне цикла); 2,45 д и 2,85 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,50 д (2Н, ОСН ₂); 4,56 м (1Н СНО); 4,92 м
23	(1Н, ОН),
24	0,91 т (3Н, СН ₃); 1,43 дд (4Н, 2СН ₂ вне цикла); 1,63 с (3Н, СН ₃); 2,45 д и 2,80 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,55 д (2Н, СН ₂ О); 3,52 д (2Н, ОСН ₂); 4,57 м (1Н СНО); 4,91 м (1Н, ОН).
	0,90 т (6Н, 2СН ₃); 1,82 дд (1Н, СН вне цикла); 1,65 с (3Н, СН ₃); 2,40 д и 2,85 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,23 д (2Н, СН ₂ О); 3,52 д (2Н, ОСН ₂); 4,57 м (1Н СНО); 4,90 м (1Н, ОН).
	1,15 т и 1,23 т (6Н, 2СН ₃); 1,85 дд (1Н, СН вне цикла); 2,65 д и 2,70 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,50 д (2Н, ОСН ₂); 3,66 м (1Н, <u>СН</u> СН ₂ Br); 3,70 д (2Н, СН ₂ Br); 4,68 м (1Н СНО).
	0,92 т (3Н, СН ₃); 1,40 дд (4Н, 2СН ₂ вне цикла); 2,55 д и 2,80 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,45 д (2Н, СН ₂ О); 3,65 м (1Н, <u>СН</u> СН ₂ Br); 3,70 д (2Н, СН ₂ Br); 4,75 м (1Н СНО),
	0,93 т (6Н, 2СН ₃); 1,82 д (1Н, СН вне цикла); 2,55 д и 2,75 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,32 д (2Н, СН ₂ О); 3,58 д (2Н, ОСН ₂); 3,66 м (1Н, <u>СН</u> СН ₂ Br); 3,75 д (2Н, СН ₂ Br); 4,75 м (1Н СНО).

1	2
25	1,10 т и 1,20 т (6H, 2CH ₃); 1,68 с (3H, CH ₃); 1,73 д (1H, CH вне цикла); 2,60 д и 2,77 д (4H, 2CH ₂ в цикле); 3,45 д (2H, OCH ₂); 3,60 м (2H, CH ₂ Br); 4,71 м (1H CHO).
26	0,91 т (3H, CH ₃); 1,45 дд (4H, 2CH ₂ вне цикла); 1,70 с (3H, CH ₃); 2,45 д и 2,78 д (4H, 2CH ₂ в цикле); 3,35 д (2H, CH ₂ O); 3,60 м (1H, CHCH ₂ Br); 3,75 д (2H, CH ₂ Br); 4,70 м (1H CHO).
27	0,91 т (6H, 2CH ₃); 1,85 д (1H, CH вне цикла); 1,65 с (3H, CH ₃); 2,50 д и 2,75 д (4H, 2CH ₂ в цикле); 3,23 д (2H, CH ₂ O); 3,55 д (2H, OCH ₂); 3,70 (2H, CH ₂ Br); 4,62 м (1H CHO).
28	1,14 д (6H, 2CH ₃); 1,45 с (3H, CH ₃); 1,65 с (3H, CH ₃); 2,40 - 2,73 д (4H, 2CH ₂ в цикле); 3,34 д (2H, OCH ₂); 3,63 с (1H, CH вне цикла); 4,60 м (1H CHO); 4,73 м (1H, CHO).
29	0,95 т (3H, CH ₃); 1,38 – 1,45 м (4H, 2CH ₂ вне цикла); 1,57 д (3H, CH ₃); 2,50 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,59 д (2H, CH ₂ в цикле); 3,35 д (2H, CH ₂ O); 3,58 д (2H, OCH ₂); 4,55 м (1H CHO); 4,73 м (1H, CHO).
30	0,95 д (6H, 2CH ₃); 1,50 с (3H, CH ₃); 1,82 с (1H, CH); 2,38 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,55 д (2H, CH ₂ в цикле); 3,32 д (2H, OCH ₂); 3,60 с (2H, CH ₂ O); 4,60 м (1H CHO); 4,70 м (1H, CHO).
31	0,92 т (3H, CH ₃); 1,36 – 1,42 м (4H, 2CH ₂ вне цикла); 1,50 с и 1,62 с (6H, 2CH ₃); 2,42 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,58 д (2H, CH ₂ в цикле); 3,40 д (2H, CH ₂ O); 3,63 д (2H, OCH ₂); 4,75 м (1H CHO).
32	0,93 т (6H, 2CH ₃); 1,47 с и 1,58 с (6H, 2CH ₃); 1,85 кв (1H, CH); 2,30 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,50 д (2H, CH ₂ в цикле); 3,25 д (2H, CH ₂ O); 3,62 д (2H, OCH ₂); 4,65 м (1H CHO).
33	1,12 т и 1,20 т (6H, 2CH ₃); 1,80 дд (1H, CH вне цикла); 1,81 д и 2,50 д (2H, CH ₂ OH); 2,60 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,80 м (1H, CH в цикле); 3,15 м (1H, CHOH); 3,20 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,50 д (2H, OCH ₂); 4,65 м (1H CHO); 4,75-4,80 м (2H, 2OH),
34	0,92 т (3H, CH ₃); 1,43 дд (4H, 2CH ₂); 1,83 д и 2,52 д (2H, CH ₂ OH); 2,45 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,75 м (1H, CH в цикле); 3,10 м (1H, CHOH); 3,25 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,40 д (2H, CH ₂ O); 3,62 д (2H, OCH ₂); 4,65 м (1H CHO); 4,78-4,85 м (2H, 2OH),
35	0,95 т (6H, 2CH ₃); 1,80 д и 2,42 д (2H, CH ₂ OH); 1,85 дд (1H, CH вне цикла); 2,50 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,65 м (1H, CH в цикле); 3,05 м (1H, CHOH); 3,30 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,40 д (2H, CH ₂ O); 3,53 д (2H, OCH ₂); 4,61 м (1H CHO); 4,78-4,90 м (2H, 2OH).
36	1,15 т и 1,20 т (6H, 2CH ₃); 1,23 с (3H, CH ₃); 1,78 д и 2,50 д (2H, CH ₂ OH); 1,85 дд (1H, CH вне цикла); 2,45 д (2H, CH ₂ в цикле); 3,00 м (1H, CH в цикле); 3,20 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,55 д (2H, OCH ₂); 4,65 м (1H CHO); 4,81-4,93 м (2H, 2OH),
37	0,93 т (6H, 2CH ₃); 1,20 с (3H, CH ₃); 1,80 дд (4H, 2CH ₂); 1,83 д и 2,52 д (2H, CH ₂ OH); 2,55 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,82 м (1H, CH в цикле); 3,10 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,40 д (2H, CH ₂ O); 3,60 д (2H, OCH ₂); 4,68 м (1H CHO); 4,72-4,87 м (2H, 2OH).
38	0,90 т (6H, 2CH ₃); 1,22 с (3H, CH ₃); 1,83 дд (1H, CH вне цикла); 1,87 д и 2,50 д (2H, CH ₂ OH); 2,48 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,80 м (1H, CH в цикле); 3,05 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,48 д (2H, CH ₂ O); 3,59 д (2H, OCH ₂); 4,68 м (1H CHO); 4,72-4,87 м (2H, 2OH).

**2-ԱԼԿԵՆԻԼ-2-ԷԹՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼ-4-
ԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՄՈՆՈ- ԵՎ ԴԻԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ
ԱՍՏԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՄԻԼՈՆՆԵՐ**

Տ. Վ. ՂՈԶԻԿՅԱՆ, Մ. Ա. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Միներելված են 2-ալկենիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ-4-ալկօքսիմեթիլբուտանոլիդներ և 2-ալկենիլ-4-ալկօքսիմեթիլբուտանոլիդներ, որոնց բազայի վրա ստացվել են նոր α -սպիրոդիլակտոններ և ֆունկցիոնալ տեղակալված բուտանոլիդներ:

**2-ALKENYL-2-ETHOXYCARBONYL-4-ALKOXYMETHYLBUTANOLIDS
AS SYNTHONES FOR MONO- AND DILACTONES**

**T. V. KOCHIKYAN, M. A. SAMVELYAN,
V. S. HAROUTYUNYAN and A. A. AVETISSYAN**

An alkylation of 4-substituted-2-ethoxycarbonylbutanolids by allyl(methallyl)halogenides has been studied. The new representatives of the functionally substituted α -spiro-dilactones have been obtained on the base of the obtained 2,4-disubstituted-2-ethoxycarbonylbutanolids. The 2-allyl(methallyl)-4-substituted butanolids have been obtained as well and the oxidation of latter has been realized in the conditions of the Bayer-Villiger reaction. It has been shown that as a result lactone-containing diols are obtained.

The behavior of the diololactones in the conditions of the pinacolone re-arrangement has been studied and it has been ascertained that in case of the primary-secondary diols epoxylactones have been formed while in case of the primary-tertiary diols – the corresponding formylactones.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кочикян Т. В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 2002, т. 38, вып. 3, с. 411.
- [2] *Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 2003, т. 39, вып. 9, с. 1402.
- [3] *Kochikyan T.V.* // Synth.Comm., 2004, v. 34. №22, p. 4219.
- [4] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Аветисян А.А.* // Хим.ж.Армении, 2002, т. 55, №4, с. 72.
- [5] *Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // Хим.ж.Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 57.
- [6] *Avchibasi H., Anil H., Toprak M.* // Phytochemistry, 1987, v. 26, p. 2852.
- [7] *Itakava H., Morita H., Osawa K., Watanabe K., Itaka Y.* // Chem.Oharm.Bull., 1987, v. 35, p. 2849.
- [8] *Caloprisco E., Fourneron J.-D., Demarne F.-E.* // J.Agric.Food.Chem., 2002, v. 50, p. 78.
- [9] *Геворкян А.А., Казарян П.А., Хизантян Н.М.* // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, №5, с. 435.
- [10] *Хизантян Н.М., Казарян П.И., Геворкян А.А.* // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, №2, с.101.
- [11] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., О Ми Нам, Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1987, т.40, №6, с.395.
- [12] *Арутюнян В.С., О Ми Нам, Кочикян Т.В., Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №9, с. 591.
- [13] *Арутюнян В.С., О Ми Нам, Кочикян Т.В., Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №9, с. 593.
- [14] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Егизарян Н.А., Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1994, т.47, №1-3, с. 91.