

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПИНАКОЛИНОВОЙ
ПЕРЕГРУППИРОВКИ ДИОЛОЛАКТОНОВ НОВОГО СТРОЕНИЯ**

**Т. В. КОЧИКЯН^а, М. А. САМВЕЛЯН^а, А. С. ГАЛСТЯН^а,
В. М. МАЗУЛЕВСКИЙ^б и В. Г. НЕНАЙДЕНКО^б**

^{а)} Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван ул. А.Манукяна, 1
E-mail: msamvelyan@ysu.am

^{б)} Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова
РФ, 119992, Москва, Ленинские горы
E-mail: nenajdenko@org.chem.msu.ru

Поступило 15 VII 2015

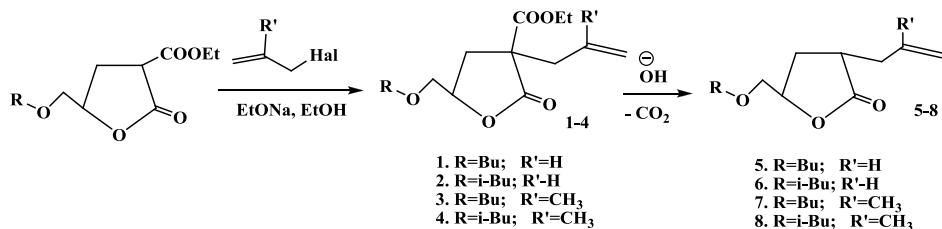
Разработан способ получения диололактонов нового строения и исследовано их поведение в условиях пинаколиновой перегруппировки. Установлено, что в результате перегруппировки первично-третичных диололактонов образуются ожидаемые альдегидолактоны, а при тех же условиях первично-вторичные диололактоны образуют новый тип соединений – лактон-содержащие оксираны.

Библ. ссылок 13.

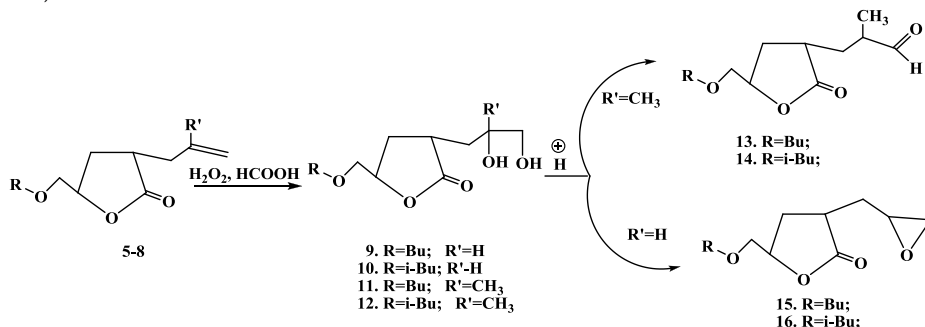
Известно, что γ -лактоны широко распространены в растительном и животном мире, а их производные обладают широким спектром биологического действия и отличаются малой токсичностью. Ряд производных γ -лактонов, таких, как дигоксин, верошпирон, пилокарпин и т.д., применяется в медицине как эффективные лекарственные средства. Бесспорно, исследования в области химии лактонов имеют практическое значение, и неудивительно, что в последние годы разрабатываются новые методы получения аналогов природных соединений, содержащих лактонное кольцо[1-5], а также выявляются новые свойства в их ряду[6,7]. Из сказанного очевидно, что целенаправленные исследования в области γ -лактонов актуальны.

Ранее нами [8-10] были разработаны новые методы получения моно- и дилактонов, сочлененных с различными гетероциклами, в ряду которых были выявлены соединения, проявляющие противоопухолевую, ан-

тиоксидантную активность и антимуtagenные свойства. В продолжение исследований по разработке методов синтеза новых представителей этого ряда и изучению их химического поведения нами в качестве исходных соединений в данной работе были выбраны этил-5-(алкоксиметил)-2-оксотетрагидрофуран-3-карбоксилаты, которые, будучи хорошими СН кислотами, широко применяются в тонком органическом синтезе [11,12]. Основной задачей данного исследования являлись разработка метода получения новых производных функционализированных γ -лактонов, в частности диололактонов, и изучение их химического поведения. Для решения поставленной задачи исходные соединения были вовлечены во взаимодействие с алк-2-енилгалогенидами в присутствии этилата натрия в среде абс.этанола.



В результате проведенных реакций с высокими выходами были получены соответствующие 5-алкоксиметил-3-алк-2-енил-2-оксотетрагидрофуран-3-этилкарбоксилаты (1-4), гидролиз и декарбоксилирование которых привели к соответствующим 3-алк-2-енил-5-(алкоксиметил)дигидрофуран-2(3H)-онам (5-8). Для получения целевых диололактонов исследовано поведение соединений 5-8 в реакции окисления. Установлено, что при окислении последних смесью 85% раствора муравьиной кислоты и 30% перекиси водорода с высокими выходами образуются 3-(2,3-дигидроксипропил)-5-(алкоксиметил)дигидрофуран-2(3H)-оны (9-12) (69-81%).



С целью изучения химического поведения, а также получения новых производных γ -лактонов нами исследовано поведение диололактонов (9-12) в условиях pinaколиновой перегруппировки. Установлено, что при применении в качестве электролита *n*-толуолсульфокислоты первично-третичные диололактоны легко подвергаются pinaколиновой пе-

регруппировке с образованием 3-(5-(алкоксиметил)-2-оксотетрагидрофуран-3-ил)-2-метилпропаналей (13,14), а в случае первично-вторичных диололактонов в результате реакции получают 5-(алкоксиметил)-3-(оксиран-2-илметил)дигидрофуран-2(3H)-оны (15,16).

Различное протекание реакций можно объяснить различием в устойчивости генерированного электролитом карбкатионного центра. Вероятнее всего, в случае менее устойчивого, а следовательно, более реакционноспособного вторичного карбкатиона резко уменьшена возможность гидридного перемещения и повышена возможность атаки неподеленными электронами атома кислорода соседней гидроксильной группы, в результате чего образуются эпоксилактоны 15,16. Применение же более сильного электролита, такого, как серная кислота, приводит к осмолению конечных продуктов.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны методы получения новых производных γ -лактонов, содержащих новые функциональные группы, которые могут представить определенный интерес в тонком органическом синтезе, а после соответствующих исследований и в фармакологии.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H соединений получали на спектрометре "Varian Mercury-300 МГц" в $\text{DMSO} + \text{CCl}_4/1:3$. ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254". ТСХ соединений 9-12 проведена в элюенте спирт:бензол:гексан, 3:3:10; проявление — парами йода. Исходные 5,5-дизамещенные-2-оксотетрагидрофуран-3-этилкарбоксилаты получали по [13].

Общая методика получения этил-5-алкоксиметил-3-алк-2-енил-2-оксотетрагидрофуран-3-карбоксилатов (1-4). В колбу помещают 20 мл абсолютного этилового спирта и 2.3 г (0.1 моля) металлического натрия. После реагирования натрия к охлажденному раствору по каплям добавляют 0.1 моля соответствующего 5,5-дизамещенного-2-оксотетрагидрофуран-3-этилкарбоксилата, перемешивают 15 мин и по каплям добавляют 0.11 моля соответствующего алк-2-енилгалогенида. Реакционную смесь перемешивают 2 ч без нагревания и при 75-80°C до нейтральной реакции среды. После отгонки этилового спирта остаток охлаждают и добавляют разбавленный раствор соляной кислоты до pH 2-3. Продукт экстрагируют эфиром, экстракты промывают водой и сушат б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют.

Этил-3-аллил-5-(бутоксиметил)-2-оксотетрагидрофуран-3-карбоксилат (1). Выход 87 %, т.кип. 143°C/1 мм рт ст, n_D^{20} 1.4590, d_4^{20} 1.0464. R_f 0.49(этанол). Найдено, %: С 63.50; Н 8.50. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 63.38; Н 8.45. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.97 т (3H, $J=7.0$, CH_3 , Bu); 1.16 т (3H, $J=7.2$, Et); 1.30-1.42 м (2H, Bu); 1.53-1.63 м (2H, Bu); 2.07-2.56

м (2H, CH₂); 2.41-2.67 м (2H, CH₂, All); 3.23-3.41 м (2H, CH₂O); 3.48 м (2H, CH₂O); 4.15 кв (2H, $J=7.0$, OCH₂CH₃); 4.58-4.67 м (1H, CHO); 4.79-4.91 м (1H, =CH₂); 4.98-5.12 м (1H, =CH₂); 6.00-6.15 м (1H, =CH).

Этил-3-аллил-5-(изобутоксиметил)-2-оксотетрагидрофуран-3-карбоксилат (2). Выход 85 %, т.кип. 139°C/2 мм рт ст, n_D^{20} 1.4579, d_4^{20} 1.0448. R_f 0.53(этанол). Найдено, %: С 63.28; Н 8.35. C₁₅H₂₄O₅. Вычислено, %: С 63.38; Н 8.45. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 0.89 д (6H, $J=6.6$, CH₃ i-Bu); 1.17 т (3H, $J=7.0$, OCH₂CH₃); 1.64-1.82 м (1H, CH, i-Bu); 2.12-2.59 м (2H, CH₂); 2.38-2.62 м (2H, CH₂, All); 3.24-3.42 м (2H, CH₂O); 3.29 м (2H, CH₂O); 4.17 кв (2H, $J=7.0$, OCH₂CH₃); 4.60-4.69 м (1H, CHO); 4.81-4.89 м (1H, =CH₂); 4.96-5.14 м (1H, =CH₂); 6.02-6.17 м (1H, =CH).

Этил-5-(бутоксиметил)-3-(2-металлил)-2-оксотетрагидрофуран-3-карбоксилат (3). Выход 82 %, т.кип. 140°C/1 мм рт ст, n_D^{20} 1.4600, d_4^{20} 1.0390. R_f 0.53(этанол). Найдено, %: С 64.35; Н 8.85. C₁₆H₂₆O₅. Вычислено, %: С 64.43; Н 8.72. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 0.97 т (3H, $J=7.0$, CH₃, Bu); 1.14 (3H, $J=7.0$, OCH₂CH₃); 1.30-1.42 м (2H, Bu); 1.53-1.63 м (2H, Bu); 1.81 м (3H, CH₃C=); 2.06-2.55 м (2H, CH₂); 2.31-2.48 м (2H, CH₂C=); 3.26-3.44 м (2H, CH₂O); 3.51 м (2H, CH₂O); 4.16 кв (2H, $J=7.0$, OCH₂CH₃); 4.80 м (2H, =CH₂); 4.85 м (1H, CHO)

Этил-5-(изобутоксиметил)-3-(2-металлил)-2-оксотетрагидрофуран-3-карбоксилат (4). Выход 80 %, т.кип. 139-140°C/1 мм рт ст, n_D^{20} 1.4620, d_4^{20} 1.0386. R_f 0.55(этанол). Найдено, %: С 64.50; Н 8.85. C₁₆H₂₆O₅. Вычислено, %: С 64.43; Н 8.72. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 0.91 д (6H, $J=6.6$, CH₃ i-Bu); 1.15 т (3H, $J=7.0$, OCH₂CH₃); 1.64-1.79 м (1H, CH, i-Bu); 1.81 м (3H, CH₃C=); 2.06-2.55 м (2H, CH₂); 2.31-2.48 м (2H, CH₂C=); 3.26-3.44 м (2H, CH₂O); 3.51 м (2H, CH₂O); 4.16 кв (2H, $J=7.0$, OCH₂CH₃); 4.80 м (2H, =CH₂); 4.85 м (1H, CHO).

Общая методика получения 5-алкоксиметил-3-алкенилдигидрофуран-2(3H)-онов (5-8). К раствору 7 г (0.175 моля) едкого натра в 16 мл воды и 0.5 мл катамина АБ по каплям добавляют 0.05 моля соответствующего 5,5-дизамещенного-3-алкенил-2-оксотетрагидрофуран-3-этилкарбоксилата, перемешивают 1 ч при 20-25°C и 2 ч при 55-60°C. После охлаждения подкисляют конц. соляной кислотой до pH 2-3, продукт экстрагируют эфиром, экстракты промывают водой и сушат б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток подвергают декарбоксилированию, нагревая при 150-200°C и давлении 15-20 мм рт ст, а остаток перегоняют.

В ИК-спектрах соединений 5-8 обнаружены следующие характерные полосы поглощения, ν , см⁻¹: 1760(C=O лактон); 1140, 1180, 1240 (C-O-C). В случае отдельных заместителей – 1640 (C=C), 3050 (=CH).

3-Аллил-5-(бутоксиметил)дигидрофуран-2(3H)-он (5). Выход 86%, т.кип. 106/2 мм рт ст, n_D^{20} 1.4560, d_4^{20} 0.9858. R_f 0.51(этанол). Найдено, %: С 68.00; Н 9.55. C₁₂H₂₀O₃. Вычислено, %: С 67.89; Н 9.50. Спектр ЯМР ¹H, δ ,

м.д., $\Gamma_{\text{ц}}$: 0.98 т (3H, $J=7.0$, CH_3 Bu); 1.31-1.40 м (2H, Bu); 1.51-1.60 м (2H, Bu); 1.75-2.20 м (2H, CH_2); 2.23-2.63 м (2H, CH_2 , All); 2.67 м (1H, CH); 3.23-3.41 м (2H, CH_2O); 3.48 м (2H, CH_2O); 4.40 м (1H, CHO); 5.02 м (1H, $=\text{CH}_2$); 5.12 м (1H, $=\text{CH}_2$); 5.65 м (1H, $=\text{CH}$).

3-Аллил-5-(изобутоксиметил)дигидрофуран-2(3H)-он (6). Выход 75%, т.кип. 109/2 мм рт ст, n_D^{20} 1.4539, d_4^{20} 0.9822. R_f 0.52(этанол). Найдено, %: С 67.85; Н 9.45. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 67.89; Н 9.50. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., $\Gamma_{\text{ц}}$: 0.88 д (6H, $J=6.6$, CH_3 i-Bu); 1.73 м (1H, CH, i-Bu); 1.72-2.25 м (2H, CH_2); 2.26-2.62 м (2 H, CH_2 , All); 2.68 м (1H, CH); 3.13-3.3 м (2H, CH_2O); 3.28 м (2 H, CH_2O); 4.38 м (1H, CHO); 5.01 м (1H, $=\text{CH}_2$); 5.11 м (1H, $=\text{CH}_2$); 5.71 м (1H, $=\text{CH}$).

5-(Бутоксиметил)-3-(2-металлил)дигидрофуран-2(3H)-он (7). Выход 81%, т.кип. 112-113/2 мм рт ст, n_D^{20} 1.4590, d_4^{20} 0.9881. R_f 0.54(этанол). Найдено, %: С 69.05; Н 9.75. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 68.99; Н 9.80. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., $\Gamma_{\text{ц}}$: 0.97 т (3H, $J=7.0$, CH_3 Bu); 1.30-1.42 м (2H, Bu); 1.53-1.63 м (2H, Bu); 1.73 м (1H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 1.78 м (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 1.80 м (1H, CH_2); 2.13 м (1 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 2.15 м (1H, CH_2); 3.01 м (1H, CH); 3.28-3.45 м (2H, CH_2O); 3.48 м (2H, CH_2O); 4.39 м (1H, CHO); 4.65 м (2H, $=\text{CH}_2$).

5-(Изобутоксиметил) 3-(2-металлил)дигидрофуран-2(3H)-он (8). Выход 83 %, т.кип. 111-112/1 мм рт ст, n_D^{20} 1.4572, d_4^{20} 0.9770. R_f 0.55 (этанол). Найдено, %: С 69.10; Н 9.70. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 68.99; Н 9.80. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., $\Gamma_{\text{ц}}$: 0.88 д (6H, $J=6.6$, CH_3 i-Bu); 1.70 м (1H, CH, i-Bu); 1.75 м (1H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 1.78 м (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 1.80 м (1H, CH_2); 2.13 м (1H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 2.17 м (1H, CH_2); 3.02 м (1H, CH); 3.22 м (2H, CH_2O); 3.28 м (2H, CH_2O); 4.37 м (1H, CHO); 4.67 м (2H, $=\text{CH}_2$).

Общая методика получения 3-(2,3-дигидроксипропил)-5,5-дизамещенных дигидрофуран-2(3H)-онов (9-12). Смесь 0.53 моля соответствующего 5,5-дизамещенного-3-алк-2-енилдигидрофуран-2(3H)-она, 2.9 мл (0.063 моля) 85% муравьиной кислоты и 8.7 мл 30% перекиси водорода перемешивают 3 ч при 20-25°C и 17 ч при 55-60°C. Под давлением 15-20 мм рт ст отгоняют воду, муравьиную кислоту, а остаток перегоняют.

ИК-спектр соединений **9-12**, ν , см^{-1} : 1760(C=O лактон), 1145, 1190 (COC), 3415 (ОН ассоц.).

5-(Бутоксиметил)-3-(2,3-дигидроксипропил)дигидрофуран-2(3H)-он (9). Выход 70%, т.кип. 200/1 мм рт ст, n_D^{20} 1.4760, d_4^{20} 1.1255. R_f 0.50(этанол). Найдено, %: С 58.45; Н 9.05. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 58.52; Н 9.00. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., $\Gamma_{\text{ц}}$: 0.96 т (3H, $J=7.0$, CH_3 Bu); 1.30-1.43 м (2H, Bu); 1.51-1.60 м (2H, Bu); 1.72-1.92 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH-OH}$); 1.94-2.15 м (2H, CH_2); 2.96м (1H, CH); 3.32 и 3.41 м (2H, CH_2O); 3.47 м (2H, CH_2O); 3.33 и 3.48 м (2H, CH_2OH); 3.79 м (2H, CHOH); 4.43 м (1H, CHO); 4.79 уш.с. (2H, OH).

3-(2,3-Дигидроксипропил)-5-(изобутоксиметил)дигидрофуран-2(3H)-он (10). Выход 67 %, т.кип. 187/1 мм рт ст, n_D^{20} 1.4715, d_4^{20} 1.1222. R_f

0.51(этанол). Найдено, %: С 58.60; Н 8.85. $C_{12}H_{22}O_5$. Вычислено, %: С 58.52; Н 9.00. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 0.88 д (6 Н, $J=6.6$, CH_3 i-Bu); 1.76 м (1Н, СН, i-Bu); 1.74-1.94 м (2Н, $\underline{CH_2CH-OH}$); 1.95-2.17 м (2Н, CH_2); 2.98 м (1Н, СН); 3.24 м (2Н, CH_2O); 3.28 м (2Н, CH_2O); 3.35 и 3.50 м (2Н, $\underline{CH_2OH}$); 3.75 м (2Н, $\underline{CHOH}$); 4.41 м (1Н, CHO); 4.75 уш.с. (1Н, ОН).

5-(Бутоксиметил)-3-(2,3-дигидрокси-2-метилпропил)дигидрофуран-2(3Н)-он (11). Выход 70%, т.кип. 193/1 мм рт ст, n_D^{20} 1.4720, d_4^{20} 1.1028. R_f 0.54(этанол). Найдено, %: С 60.05; Н 9.20. $C_{13}H_{24}O_5$. Вычислено, %: С 59.98; Н 9.29. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 0.99 т (3Н, $J=7.0$, CH_3 , Bu); 1.29 с (3Н, $\underline{CH_3C-OH}$); 1.37 м (2Н, Bu); 1.47 м (1Н, $\underline{CH_2C-OH}$); 1.59 м (2Н, Bu); 1.92-2.16 м (2Н, CH_2); 2.19 м (1Н, $\underline{CH_2C-OH}$); 2.90 м (1Н, СН); 3.30 и 3.39 м (2Н, CH_2O); 3.47 м (2Н, CH_2O); 3.31-3.43 м (2Н, $\underline{CH_2OH}$); 4.40 м (1Н, CHO); 4.62 уш.с. (2Н, ОН).

5-(Изобутоксиметил)3-(2,3-дигидрокси-2-метилпропил)дигидрофуран-2(3Н)-он (12). Выход 70%, т.кип. 187/1 мм рт ст, n_D^{20} 1.4715, d_4^{20} 1.1044. R_f 0.60(этанол). Найдено, %: С 59.95; Н 9.15. $C_{13}H_{24}O_5$. Вычислено, %: С 60.00; Н 9.23. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 0.88 д (6 Н, $J=6.6$, CH_3 i-Bu); 1.29 с (3 Н, $\underline{CH_3C-OH}$); 1.48 м (1 Н, $\underline{CH_2C-OH}$); 1.76 м (1 Н, СН, i-Bu); 1.80 м (1 Н, CH_2); 2.05 м (1 Н, CH_2); 2.15 м (1 Н, $\underline{CH_2C-OH}$); 2.89 м (1 Н, СН); 3.23 м (2 Н, CH_2O); 3.29 м (2 Н, CH_2O); 3.37 м (2 Н, $\underline{CH_2OH}$); 4.40 м (1 Н, CHO); 4.56 уш.с. (2Н, ОН)

Общая методика получения 5,5-дизамещенных 2-метил-3-(2-оксотетрагидрофуран-3-ил)пропаналей (13,14) и 5,5-дизамещенных-3-(оксиран-2-илметил)дигидрофуран-2(3Н)-онов (15,16). В колбу, снабженную ловушкой Дина-Старка, помещают 0.05 моля соответствующего 3-(2,3-дигидроксипропил)-5,5-дизамещенных дигидрофуран-2(3Н)-онов, 0.5 г *n*-толуолсульфокислоты и 100 мл бензола. Смесь кипятят до прекращения выделения воды (4 ч), охлаждают, промывают водой и сушат над безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лактон); 1725 (C=O альдегид.); 2735 (C-H альдегид.); 1130 (COC).

3-(5-(Бутоксиметил)-2-оксотетрагидрофуран-3-ил)-2-метилпропаналь (13). Выход 67%, т.кип. 144-145/1 мм рт ст, n_D^{20} 1.4620, d_4^{20} 1.0436. R_f 0.46(этанол). Найдено, %: С 64.38; Н 9.05. $C_{13}H_{22}O_4$. Вычислено, %: С 64.44; Н 9.15. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 0.97 т (3Н, $J=7.0$, CH_3 , Bu); 1.14 м (3Н, $\underline{CH_3CH}$); 1.30-1.43 м (2Н, Bu); 1.54-1.63 м (2Н, Bu); 1.74 м (2Н, $\underline{CH_2CHCH_3}$); 2.16 м (2Н, CH_2); 2.56 м (1Н, $\underline{CHCH_3}$); 2.85 м (1Н, СН); 3.28-3.45 м (2Н, CH_2O); 3.48 м (2Н, CH_2O); 4.40 м (1Н, СН-О); 9.95 м (1Н, C(O)H).

3-(5-(Изобутоксиметил)-2-оксотетрагидрофуран-3-ил)-2-метилпропаналь (14). Выход 67 %, т.кип. 140-141/1 мм рт ст, n_D^{20} 1.4638, d_4^{20} 1.0486. R_f 0.51(этанол). Найдено, %: С 64.50; Н 9.10. $C_{13}H_{22}O_4$. Вычислено, %: С 64.44; Н 9.15. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 0.88 д (6Н, $J=6.6$, CH_3 i-Bu);

1.14 м (3H, $\underline{\text{CH}_3\text{CH}}$); 1.69 и 1.82 м (2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CHCH}_3}$); 1.76 м (1H, CH, i-Bu); 2.16 м (2H, CH_2); 2.58 м (1H, $\underline{\text{CHCH}_3}$); 2.86 м (1H, CH); 3.10-3.27 м (2H, CH_2O); 3.31 м (2H, CH_2O); 4.42 м (1H, CH-O); 9.90 м (1H, C(O)H).

5-(Бутоксиметил-3-(оксиран-2-илметил)дигидрофуран-2(3H)-он (15). Выход 63%, т.кип. 144-145/2 мм рт ст, n_D^{20} 1.4770, d_4^{20} 1.1056. R_f 0.51 (этанол). Найдено, %: С 63.30; Н 8.60. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 63.14; Н 8.83. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.99 т (3H, $J=7.0$, CH_3 , Bu); 1.37 м (2H, Bu); 1.59 м (2H, Bu) 1.70 и 1.79 м (2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$); 2.09 м (2H, CH_2); 2.59 и 2.89 м (2H, $\underline{\text{CH}_2}$ в окисе); 2.90 м (1H, $\underline{\text{CH}}$ в окисе); 2.94 м (1H, CH); 3.28-3.45 м (2H, CH_2O); 3.48 м (2H, CH_2O); 4.43 м (1H, CHO).

5-(Изобутоксиметил-3-(оксиран-2-илметил)дигидрофуран-2(3H)-он (16). Выход 68%, т.кип. 139-140/1 мм рт ст, n_D^{20} 1.4765, d_4^{20} 1.1095. R_f 0.52 (этанол). Найдено, %: С 63.10; Н 8.90. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 63.14; Н 8.83. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.86 д (6H, $J=6.6$, CH_3 i-Bu); 1.67 м (2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$); 1.76 м (1H, CH, i-Bu); 2.10 м (2H, CH_2); 2.58 и 2.89 м (2H, $\underline{\text{CH}_2}$ в окисе); 2.91 м (1H, $\underline{\text{CH}}$ в окисе); 2.93 м (1H, CH); 3.13-3.30 м (2H, CH_2O); 3.28 м (2H, CH_2O); 4.41 м (1H, CHO).

ՆՈՐ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ԴԻՈԼՈԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊԻՆԱԿՈԼԻՆԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

**Տ.Վ.ՂՈԶԻԿՅԱՆ, Մ.Ա.ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ, Ա.Ս.ԳԱՍՏՅԱՆ,
Վ.Մ.ՄԱԶՈՒԼԵՎՍԿԻ և Վ.Գ.ՆԵՆԱՅԴԵՆԿՈ**

Իրականացվել է 2-արկ-2-ենիլ-4-արկօքսիմեթիլ բուտանոլիդների օքսիդացումը՝ ջրածնի 30% պերօքսիդի և 85% մերկաթիվի խառնուրդով, ստացվել են նոր կառուցվածքի դիոլակտոններ: Ուսումնասիրվել է վերջիններիս վարքը պինակոլինային վերախմբավորման պայմաններում՝ պտորոտուլֆոթիլի ներկայությամբ: Հաստատված է, որ առաջնային-երրորդային դիոլակտոնների վերախմբավորման արդյունքում ստացվել են սպասվելիք արկեհիդրակտոնները, իսկ նույն պայմաններում առաջնային-երկրորդային դիոլակտոններից՝ նախկինում գրականության մեջ չնկարագրված լակտոնպարունակող օքսիրանները: Ավելի ուժեղ էլեկտրոլիտների կիրառումը բերել է վերջանյութերի խեժացման:

SYNTHESIS AND STUDY OF PINACOL REARRANGEMENT DIOLOLACTONES OF NEW STRUCTURE

**T. V. GHOSHIKYAN^a, M. A. SAMVELYAN^a, A. S. GALSTYAN^a,
V. M. MAZULEVSKI^b and V. G. NENAJDENKO^b**

^a) Yerevan State University

1, A. Manoukian Str., Yerevan, 0025, Armenia,

E-mail: msamvelyan@ysu.am

^b) Moscow State University

Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia

E-mail: nenajdenko@org.chem.msu.ru

The implemented oxidation of 2-alk-2-enyl-4-alkoxymethyl butanolides with the mixture of 30%- hydrogen peroxide and 85% formic acids. As a result of that obtained diololactones of new structure. The study of their conduct of pinacol re-grouping conditions with p-toluene sulfonic-acid. Approved that in the result of re-grouping of a primary-tertiary diololactones obtained the expected aldehyde lactones of a new structure. And at the same conditions of the primary-secondary diolactones was caused the lactone containing oxiranes- the compounds which undescribed in the literature.

The use of the strong electrolytes bring to bled of the products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Trisuwan K., Rukachaisirikul V., Sukpondma Y., Phongpaichit S., Preedanon S., Sakayaro J. // Chem.Pharm.Bull., 2009, v. 57(9), p. 1100.
- [2] Ono M., Nagasawa Y., Ikeda T., Tsuchihashi R., Okawa M., Kinjo J., Yoshimitsu H., Nohara T. // Chem.Pharm.Bull., 2007, v. 57(10), p. 1132.
- [3] Jian Y.-J., Yikang Wu // Org.Biomol.Chem., 2010, v. 8, p. 811.
- [4] Wuts P., Anderson A., Ashford S., Goble M., White M., Beck D., Gilbert I., Hrab R. // Synlett, 2008(3), p. 418.
- [5] Castro J., Salido S., Sanchez A., Altarejos J. // Synlett, 2010(18), p. 2747.
- [6] Ohata K., Teraashima Sh. // Chem.Pharm.Bull., 2009, v. 57(9), p. 920.
- [7] Hovhannisyan A., Pham Th., Bauvier D., Piroyan A., Dufau L., Qin L., Cheng Y., Melikyan G., Reboud-Rayaux M., Bouvier-Durand M. // Bioorg.Med.Chem.Lett., 2014, v. 24(16), p. 1571.
- [8] Ghochikyan T.V., Samvelyan M.A., Haroutinyan V.S., Avetissyan A.A. // Synth. Comm., 2006, v. 36, p. 1613.
- [9] Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В.С., Аветисян А.А., Пароникян Р.В., Степанян Г.М. // Хим.-фарм. ж., 2008, т. 9, с. 12.
- [10] Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В.С. // ЖОрХ, 2011, т. 47, с. 1186.
- [11] Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. // ХГС, 2005, вып. 11, с. 1625.
- [12] Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. // ЖОрХ, 2008, т. 44, вып. 6, с. 859.
- [13] Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Егиазарян Н.С., Аветисян А.А. // Арм.хим.ж., 1994, т. 47, №1-3, с. 91.