

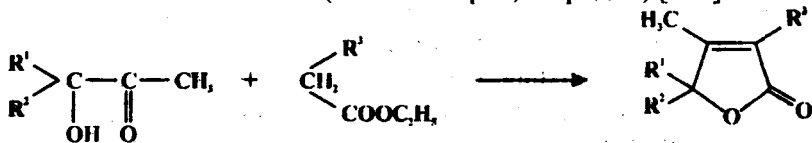
УДК 547.724.3

А. А. АВЕТИСЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН, Л. В. КАРАПЕТЯН, Л. С. БАЛАЯН

## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

Разработан метод синтеза 2-ацетил(циано-, этоксикарбонил)-3-метил-4,4-диалкил-2-бутен-4-олидов при взаимодействии третичных  $\alpha$ -кетоспиртов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, в присутствии метилата натрия в среде абсолютного метанола при комнатной температуре.

2-Бутен-4-олиды входят в состав многих природных и синтетических биологически активных соединений [1–4]. Особенно интересны в качестве многофункциональных соединений функционально замещенные 2-бутен-4-олиды, являющиеся перспективными синтонами для органического синтеза. На кафедре органической химии ЕГУ был разработан способ получения 2-функциональнозамещенных (ацетил-, циано-, этоксикарбонил-, фенил- и т.д.) 2-бутен-4-олидов при взаимодействии вторичных и третичных  $\alpha$ -кетоспиртов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, в присутствии основных агентов (этилат натрия, пиридин) [5–7]:



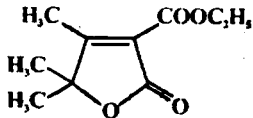
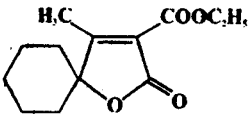
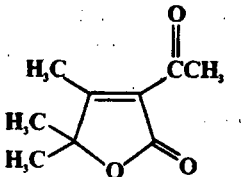
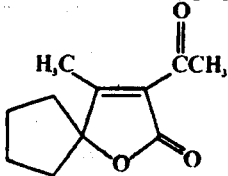
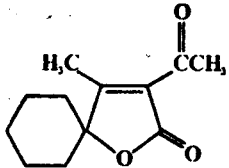
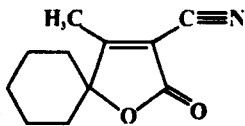
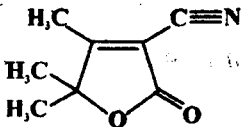
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_n$ ,  $\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_n$ ,  
 $\text{R}^3 = \text{COCH}_3$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COC}_2\text{H}_5$ ,

Было показано, что реакция носит общий характер и приводит к получению целевых лактонов с достаточно высокими выходами.

В дальнейшем для вышеуказанной реакции взаимодействия вторичных и третичных  $\alpha$ -кетоспиртов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, были предложены новые типы используемых основных агентов, в частности сухой поташ [8], а также проведение реакции в условиях межфазового катализа как в системе жидкость–жидкость [9], так и в системе жидкость–твёрдая фаза [10]. Однако все вышеупомянутые методы обязательно требовали кипячения реакционной смеси от 4–5 часов до 3–4 дней, за ис-

ключением реакции третичных  $\alpha$ -кетоспиртов с цианкусусным эфиром в присутствии сухого поташа, протекающей при комнатной температуре и приводящей к довольно высоким выходам 2-цианозамещенных 2-бутен-4-олидов.

Таблица

Структурная формула	Обработка	$T_{пл}, ^\circ C$	Выход, %
	10% $CH_3COOH$	33	71
	—"	61	98
	—"	50	51
	—"	70	91
	—"	105	48
	—"	114	98
	(1:1)HCl	63	73

В продолжение исследований [5–7] нами обнаружено, что взаимодействие третичных  $\alpha$ -кетоспиртов с соединениями, содержащими активную мети-

леновую группу (циан-, ацетокусусный и малоновый эфиры), удачно осуществляется в присутствии метилата натрия в среде абсолютного метанола без нагревания и перемешивания (см. [11]) и приводит к довольно высоким выходам соответствующих 2-функционально замещенных ненасыщенных  $\gamma$ -лактонов (см. табл.). Для этого были разработаны оптимальные условия реакции, а именно, молярное соотношение реагентов – третичный  $\alpha$ -кетоспирт:сложный эфир:метилат натрия = 1:1,25:0,3 и 5–6 часовая выдержка реакционной смеси без нагревания и перемешивания. Выяснилось также, что в случае применения цианкусусного эфира для обеспечения наиболее высоких выходов целевых лактонов целесообразна обработка реакционной смеси разбавленной 1:1 соляной кислотой, тогда как в остальных случаях реакционная смесь обрабатывается 10%-ой уксусной кислотой.

Таким образом, предлагаемый способ отличается предельной простотой и наряду с ранее предложенными методами [5–7] взаимодействия третичных  $\alpha$ -кетоспиртов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, может применяться для синтеза непредельных  $\gamma$ -лактонов.

**Экспериментальная часть.** Чистота синтезированных соединений контролировалась методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Silufol UV-254, проявление проводилось парами йода и в ультрафиолетовом свете. Температуры плавления определялись на нагревательном столике Voetius.

*Получение 2-функционально замещенных 2-бутен-4-олидов (общая методика).* К раствору 0,23г (0,01моль) натрия в 10мл абсолютного метанола добавляют 0,03моль третичного  $\alpha$ -кетоспирта и 0,04моль сложного эфира. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 5–10 часов (ТСХ контроль), затем подкисляют 6мл 10%-ой уксусной или разбавленной 1:1 соляной кислотой и при пониженном давлении из нее удаляют метанол, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток кристаллизуется. Температуры плавления и выходы синтезированных 2-бутен-4-олидов приведены в таблице.

*Кафедра органической химии*

*Поступила 08.07.2004*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аветисян А.А., Дангян М.Т. – Успехи химии, 1977, № 7, с. 1250.
2. Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г. – ХГС, 1987, № 6, с. 723.
3. Rao S.S. – Chem. Rev., 1964, v. 64, № 4, p. 353.
4. Rao S.S. – Chem. Rev., 1976, v. 76, № 6, p. 625.
5. Аветисян А.А., Татевосян Г.Е., Мангасарян Ц.А., Мацоян С.Г., Дангян М.Т. – ЖОрХ, 1970, т. VI, вып. 5, с. 962.
6. Аветисян А.А., Мангасарян Ц.А., Меликян Г.С., Дангян М.Т., Мацоян С.Г. – ЖОрХ, 1971, т. VII, вып. 5, с. 962.
7. Аветисян А.А., Меликян Г.С., Дангян М.Т., Мацоян С.Г. – ЖОрХ, 1972, т. VIII, вып. 2, с. 274.
8. Аветисян А.А., Джанджапанян А.Н., Карагез С.Х., Дангян М.Т. – Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 1, с. 90.
9. Аветисян А.А., Каграманян А.А., Меликян Г.С. – Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 335.

10. Аветисян А.А., Маргарян А.Х., Пириджаниян Р.А., Токмаджян Г.Г. Тез. докл. международного семинара: Конверсионный потенциал Армении и программы МНТИ. Ер., 2000.
11. Tyvorski V.J., Kukharev A.S., Kulichkovich O.Ch., De Kimpe N., Tehrani K.A. – Tetrahedron, 1998, v. 54, p. 1801.

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱԺՅԱՆ, Լ. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Լ. Ս. ԲԱԼԱՅԱՆ

## 2-ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 2-ԲՈՒԹԵՆ-4-ՕԼԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

### Ամփոփում

Մշակվել է 2-ացետիլ(ցիան-, էթօքսիկարբոնիլ)-3-մեթիլ-4,4-երկալկիլ-2-բութեն-4-օլիդների սինթեզի եղանակ՝ երրորդային  $\alpha$ -կետոսպիրտների և ակտիվ մեթիլենային խումբ պարունակող միացությունների փոխազդեցությամբ նատրիումի մեթիլատի ներկայությամբ բացարձակ մեթանոլի միջավայրում սենյակային ջերմաստիճանում:

A. A. AVETISYAN, G. G. TOKMAJYAN, L. V. KARAPETYAN, L. S. BALAYAN

## A NEW METHOD OF SYNTHESIS 2-FUNCTIONAL SUBSTITUTED 2-BUTENE-4-OLIDES

### Summary

It has been treated the method of synthesis 2-acetyl(cyano, ethoxycarbonyl)-3-methyl-4,4-dialkyl-2-butene-4-olides by interaction of tertiary  $\alpha$ -ketoalcohols with compounds containing the active methylen group in the presence of sodium methylat in absolute methanol environment in room temperature.