

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-АЛКИЛ-4,4-ДИКАРБЭТОКСИ-
 БУТИРОФЕНОНОВ

В. С. АРУТЮНЯН, О. А. САРКИСЯН и М. Г. ЗАЛИНЯН

Ереванский государственный университет

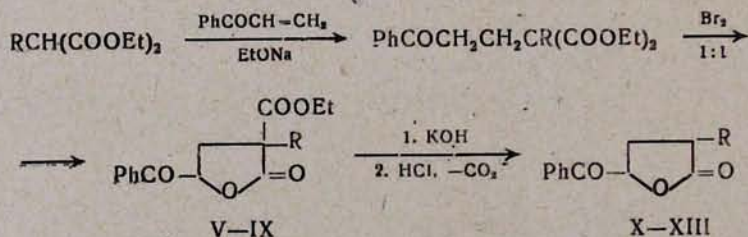
Поступило 24 V 1979

Конденсацией винилфенилкетона алкилмалоновыми эфирами в присутствии этилата натрия получены 4-алкил-4,4-дикарбэтоксibuтирофеноны (IV). Изучены реакции бромирования последних, приводящие к получению 2-алкил-2-карбэтокси-4-бензонлбутиролактонов (V—IX). Омылением и последующим декарбоксилированием (V—IX) получены 2-алкил-4-бензонлбутиролактоны (X—XIII).

Табл. 1, библиографических ссылок 5.

Ранее [1] конденсацией метилизопропенилкетона с замещенными малоновыми эфирами были получены 3-метил-5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентаны-2, которые различными путями были превращены в ацетил- и бромацетиллактоны [2—5].

С целью получения ароилбутиролактонов нами осуществлена конденсация винилфенилкетона с алкилмалоновыми эфирами в присутствии гидрохинона и каталитических количеств этилата натрия в этиловом спирте. В результате с 66—70% выходом получены 4-алкил-4,4-дикарбэтоксibuтирофеноны (I—IV). Последние бромированы эквимольным количеством брома в четыреххлористом углероде и в результате термической циклизации продукта бромирования получены 2-алкил-2-карбэтокси-4-бензонлбутиролактоны (V—IX) с 75—78% выходами, которые подвергнуты омылению спиртовым раствором едкого кали и последующим декарбоксилированием превращены в 2-алкил-4-бензонлбутиролактоны (X—XIII).



Экспериментальная часть

Чистота полученных соединений проверена методом ТСХ на окиси алюминия II степени активности, проявление йодом в системе спирт: бензол:гексан — для V—IX 1:2:7, для X—XIII 1:2,5:8. ИК спектры сняты на приборе ИКС-22.

В ИК спектрах лактонов X—XIII обнаружены полосы поглощения, ν , см^{-1} : 1780 (C=O лакт.), 1245 (C-O-C), 1680, 1594 и 1520 (бензольн. кольцо) (C=O конъюгированное с аромат. ядром). Для лактонов V—IX обнаружено также поглощение C=O сложнойэфирной группы в области 1730 см^{-1} .

4-Алкил-4,4-дикарбэтоксипутирофеноны (I—IV). Смесь 0,5 моля диэтилового эфира алкилмалоновой кислоты, 120 мл абс. спирта, 63,6 г (0,48 моля) свежеперегнанного фенолвинилкетона и 0,8 г гидрохинона перемешивают при комнатной температуре 15—20 мин., прибавляют этилат натрия (0,68 г натрия в 20 мл спирта) и оставляют на ночь. Затем нагревают на водяной бане при $45\text{--}50^\circ$ 1—2 часа, охлаждают, нейтрализуют разбавленной соляной кислотой (1:10), отгоняют спирт, остаток разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой, сушат над сульфатом магния и после удаления растворителя продукт перегоняют в вакууме (табл.).

Таблица

Замещенные путирофеноны (I—IV) и путиролактоны (V—XIII)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., $^\circ\text{C}/1 \text{ мм}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
						C	H	C	H	
I	C_2H_5	66	164—165	1,4940	1,0888	67,32	7,35	67,50	7,50	—
II	C_3H_7	69	169—172	1,4952	1,0828	68,00	7,50	68,26	7,78	—
III	C_4H_9	68	174—175	1,4960	1,0768	68,80	8,30	68,96	8,05	—
IV	C_5H_{11}	70	178—179	1,4970	1,0667	69,43	8,00	69,61	8,28	—
V	C_2H_5	76	180—181	1,5118	1,1807	66,00	6,00	66,20	6,20	0,40
VI	C_3H_7	75	185—186	1,5130	1,1721	66,90	6,40	67,10	6,57	0,42
VII	C_4H_9	75	190—191	1,5140	1,1423	67,75	6,70	67,92	6,91	0,37
VIII	C_5H_{11}	77	193—195	1,5152	1,1487	68,50	7,00	68,67	7,22	0,38
IX	<i>изо</i> - C_5H_{11}	78	189—190	1,5155	1,1483	68,55	7,05	68,67	7,22	0,36
X	C_2H_5	70	170—171	1,5247	1,1552	71,90	6,21	71,55	6,42	0,48
XI	C_3H_7	68	175—176	1,5255	1,1404	72,20	6,60	72,41	6,89	0,45
XII	C_4H_9	65	180—182	1,5265	1,1278	72,28	7,52	73,17	7,31	0,42
XIII	C_5H_{11}	73	184—185	1,5273	1,1169	73,60	7,50	73,84	7,69	0,40

2-Алкил-2-карбэтоксипутиролактоны (V—IX). К 0,5 моля 4-алкил-4,4-дикарбэтоксипутирофенона в 350 мл безводного четыреххлористого углерода при $20\text{--}25^\circ$ и перемешивании прибавляют по каплям 0,5 моля брома, растворенного в 150 мл CCl_4 . Перемешивание

продолжают до прекращения выделения бромистого водорода и обесцвечивания раствора. Затем под водоструйным насосом на холоду удаляют остатки бромистого водорода и отгоняют растворитель, остаток дважды перегоняют в вакууме (табл.).

2-Алкил-4-бензоилбутиролактоны (X—XIII). Смесь 0,44 моля едкого кали, 150 мл спирта и 0,2 моля 2-алкил-2-карбэтокси-4-бензоилбутиролактона перемешивают 4—5 час. при 20—25°, затем кипятят 30—40 мин. и отгоняют спирт. К охлажденному остатку приливают 100—150 мл воды, экстрагируют эфиром, водный раствор подкисляют соляной кислотой. Выделившийся маслообразный продукт извлекают эфиром. Эфирные экстракты промывают и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют и перегоняют в вакууме (табл.).

4-ԱԼԿԻԼ-4,4-ԴԻԿԱՐԲԵՏԻՔՍԻԲՈՒՏԻՐՈՆՅԵՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Օ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Մ. Գ. ՉԱԼԻՆԻԱՆ

Ալկիլմալոնատի էսթերները նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ կոնգենատով վինիլֆենիլկետոնի հետ ստացվել են 4-ալկիլ-4,4-դիկարբէթօքսիբուտիրոնֆենոնները: Ուսումնասիրված է նրանց բրոմացման ռեակցիան, որը հանգեցնում է 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-4-բենզոիլբուտիրոններին: Վերջիններս հիդրոլիզի և դեկարբոքսիլման արդյունքում ստացվում են 2-ալկիլ-4-բենզոիլբուտիրոնները:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS
OF 4-ALKYL-4,4-DICARBETHOXYBUTYROPHENONES

V. S. ARUTYUNIAN, O. A. SARKISSIAN and M. G. ZALINIAN

4-Alkyl-4,4-dicarbethoxybutyrophenones have been prepared by the condensation of vinylphenylketone with alkylmalonates in the presence of sodium ethylate. Their bromination reaction leading to the corresponding α -alkyl- α -carbethoxy- γ -bensoylbutyrolactones has been investigated. The latter have been hydrolized and subsequently decarboxylated to give α -alkyl- γ -bensoylbutyrolactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Տարկիսյան, Ս. Ա. Կազարյան, Վ. Տ. Արուտյոնյան, Մ. Գ. Չալինյան, Մ. Թ. Դանգյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 23, 431 (1970).
2. Մ. Գ. Չալինյան, Ս. Ա. Կազարյան, Վ. Տ. Արուտյոնյան, Մ. Թ. Դանգյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 23, 437 (1970).
3. Մ. Գ. Չալինյան, Ս. Ա. Կազարյան, Վ. Տ. Արուտյոնյան, Մ. Թ. Դանգյան, *ՋՕՐՄ*, 6, 1778 (1970).
4. Մ. Գ. Չալինյան, Ս. Ա. Կազարյան, Վ. Տ. Արուտյոնյան, Մ. Թ. Դանգյան, *Ավտ. սվիդ. ՍՍՍՐ* № 313434, *Բյուլլ. ինվենտ.* № 36, 1971.
5. Ս. Ա. Կազարյան, Մ. Գ. Չալինյան, Վ. Տ. Արուտյոնյան, Մ. Թ. Դանգյան, *ՋՕՐՄ*, 8, 177 (1972).