

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
 ЛАКТОНОВ

VI. РЕАКЦИЯ 3-КАРБОЭТОКСИ-4-МЕТИЛ-5,5-ДИАЛКИЛ- Δ^3 -БУТЕНОЛИДОВ
 С АМИНАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. Е. ТАТЕВОСЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 I 1971

При обработке 3-карбэтокси-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов водными растворами аммиака и аминами образуются амиды 3-карбоксо-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов.

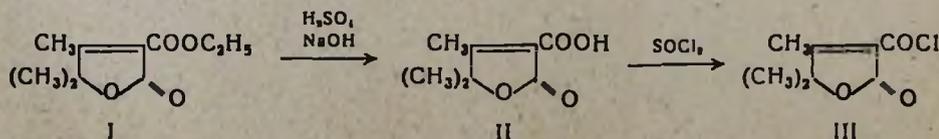
В случае диметиламина и анилина получают соответствующие соли 3-карбоксо-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов.

Табл. 2, библиографические ссылки 4.

Как известно, лактонное кольцо способно под действием некоторых реагентов раскрываться с образованием соединений алифатического ряда.

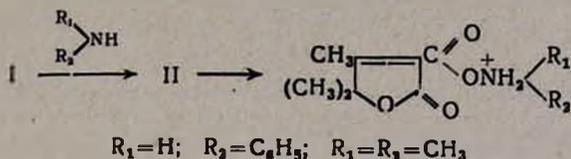
Так, например, β -пропиолактон при взаимодействии с аммиаком, первичными и вторичными аминами дает аминокислоты или амиды соответствующих оксикислот [1]. При действии на 6-алкил-3-карбэтоксо- α -пироны аммиака или анилина образуются α -карбэтоксо- γ -амино-(или ариламино)-алкадиен-2,4-овые кислоты вместо ожидаемых амидов или ариламидов 6-алкил- α -пирон-3-карбоновых кислот—новый тип раскрытия α -пиронного цикла [2].

В данной работе изучалось взаимодействие 3-карбэтоксо-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов [3] с аминами. Эти ненасыщенные лактоны реагируют с аммиаком и различными аминами по-разному. Так, при их обработке водным раствором аммиака, метиламина, диэтиламина, бензиламина и моноэтаноламина как при комнатной температуре, так и при нагревании, образуются амиды 3-карбоксо-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов. Строение полученных амидолактонов доказано встречным синтезом. Для этого из 3-карбэтоксо-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида кислотным и основным гидролизами получали 3-карбоксо-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолид, а из него—хлорангидрид соответствующей лактоноокислоты.



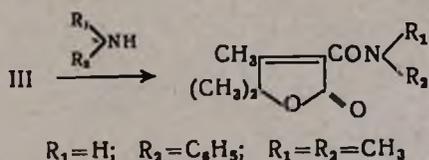
При взаимодействии хлорангирида с газообразным аммиаком и вышеуказанными аминами в эфирном или бензольном растворах при $-5-0^\circ$ получаются соответствующие амиды.

Получить диметиламид или анилид из водных растворов диметиламина или анилина и эфиrolактона нам не удалось. Получаются устойчивые кристаллические вещества, представляющие собой соли анилина или диметиламина и 3-карбокситриметил- Δ^3 -бутенолида. Следовательно, в этих условиях идет гидролиз эфиrolактона с образованием кислоты, образующей с аминами соответствующие соли.



Структура полученных солей подтверждена химическим путем. Так, например, при пропускании газообразного диметиламина через бензольный раствор 3-карбокситриметил- Δ^3 -бутенолида образуется кристаллическая соль, константы которой полностью совпадают с данными вышеописанной соли, а смешанная проба депрессии температуры плавления не дает.

Диметиламид и анилид лактонокислоты получили из хлорангирида 3-карбокситриметил- Δ^3 -бутенолида, газообразного диметиламина и соответственно анилина в среде бензола.



Строение полученных амидолактонов и солей лактонокислот подтверждено и спектральными данными. В ИК спектрах найдены характерные частоты поглощения карбонильной группы пятичленного лактонового кольца $1756-1754$ и сопряженной двойной связи $1567-1566 \text{ см}^{-1}$.

Экспериментальная часть

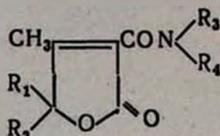
3-Амидокарбонил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолид. а) Смесь 6,3 г (0,03 моля) соединения I и 25 мл 25%-ного аммиака оставили при комнатной температуре на 10—15 часов. После удаления воды остаток перекристаллизовали из ксилола и получили 4,2 г (77,9%) амидолактона с т. пл. $125-126^\circ$. Найдено %: N 8,43; 8,45. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Вычислено %: N 8,2.

б) Смесь 3 г соединения I и 25 мл 25%-ного аммиака нагревали до исчезновения маслянистого слоя, затем добавили поташ, экстрагировали эфиром и эфирные вытяжки высушили над сульфатом натрия.

После удаления растворителя получили 2 г (80%) амидолактона с т. пл. 124,5—126° (из ксилола или смеси воды и спирта). Смешанная проба не дала депрессии температуры плавления с описанным выше продуктом.

Результаты взаимодействия 3-карбэтокси-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов с различными аминами приведены в таблице 1.

Таблица 1



Продолжительность реакции 10—15 часов при комнатной температуре

Продукт реакции				Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %					
R₁	R₂	R₃	R₄			найдено			вычислено		
						С	Н	N	С	Н	N
CH₃	CH₃	H	CH₃	67,0	65—66 (из петр. эфира)	58,99 58,94	7,18 7,16	7,75 7,56	59,01	7,10	7,60
CH₃	CH₃	C₂H₅	C₂H₅*	87,0	112—113 (из октана или ацетона)	—	—	6,27 6,32	—	—	6,20
CH₃	CH₃	H	CH₂CH₂OH**	58,2	61—63 (из смеси петр. эфира и бензола)	—	—	6,44 6,52	—	—	6,58
CH₃	CH₃	H	CH₂C₆H₅***	72,0	86—88 (из петр. эфира)	69,44 69,46	6,75 6,78	5,23 5,17	69,10	6,50	5,40
(CH₃)₃	(CH₃)₃	H	H	58,0	161—162,5 (из октана)	—	—	6,75 6,77	—	—	6,69
(CH₃)₃	(CH₃)₃	H	CH₃	62,0	108—109 (из октана)	—	—	6,32 6,35	—	—	6,20
(CH₃)₃	(CH₃)₃	H	CH₂CH₂OH	70,0	112—113 (из бензола)	61,60 61,66	7,03 7,33	5,55 5,56	61,66	7,51	5,53

* Реакция протекает только при нагревании до 50°.

** При нагревании на водяной бане выход продукта повышается до 67%.

*** Вещество обладает очень приятным цветочным запахом.

3-Карбакси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолид. а) Смесь 8 г эфиrolактона и 20 мл 20%-ного раствора серной кислоты нагревали на водяной бане до исчезновения маслянистого слоя, раствор насытили хлористым аммонием и экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки высушили над сульфатом натрия и после удаления растворителя получили 4,5 г (65%) соединения II с т. пл. 112—113° (из толуола). Найдено %: С 56,51; Н 5,91. С₈H₁₀O₄. Вычислено %: С 56,47; Н 5,92. Лит. данные [4]: т. пл. 112—113° (из смеси бензола и петролейного эфира).

б) Смесь 10 г соединения I и 200 мл 10%-ного раствора едкого натра нагревали 30 минут при температуре 50°. Смесь подкисили и экстрагировали эфиром, эфирные растворы высушили над сульфатом натрия.

После отгонки эфира получили 3,3 г (40%) кислоты с т. пл. 112—113° (из бензола и петролейного эфира).

Хлорангидрид 3-карбокситетраметил- Δ^3 -бутенолида. Смесь 7,2 г лактонокислоты и 15 мл хлористого тионила нагревали на водяной бане при 40—45° в течение 4 часов, удалили непрореагировавший хлористый тионил и получили 5 г (71%) хлорангидрида III с т. пл. 66—68° (из смеси бензола и петролейного эфира). Найдено %: Cl 18,8. $C_8H_9O_3Cl$. Вычислено %: Cl 18,7.

Взаимодействие 3-[N-(β -оксиэтил)амидо]-тетраметил- Δ^3 -бутенолида с хлористым тионилом. Раствор 4,4 г амида и 5 г хлористого тионила в 8 мл абсолютного бензола кипятили на водяной бане в течение 3—4 часов, удалили растворитель и получили 2,3 г (45%) N-(β -хлорэтил)амидолактона с т. пл. 49—51° (из смеси петролейного эфира и ацетона). Найдено %: Cl 15,40. $C_{10}H_{14}O_3NCl$. Вычислено %: Cl 15,3.

Аналогично из 3,4 г 3-[N-(β -оксиэтил)амидо]-тетраметил- Δ^3 -бутенолида и 3,5 г хлористого тионила получили 1,62 г (51%) соответствующего N-(4-хлорэтил)амидолактона с т. пл. 60—62° (из петролейного эфира). Найдено %: C 57,20; H 6,48; N 5,47. $C_{13}H_{18}O_3NCl$. Вычислено %: C 57,40; H 6,60; N 5,10.

Взаимодействие хлорангидрида III с аммиаком. Раствор 4 г (0,02 моля) хлорангидрида в 10 мл сухого бензола охладили до -5° и медленно, при перемешивании, ввели газообразный аммиак. Затем удалили растворитель и получили 2,9 г (80,8%) амидолактона с т. пл. 124—126° (из ксилола). Депрессии температуры плавления с полученным выше амидом не показывает.

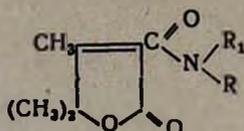
Результаты взаимодействия хлорангидрида лактонокислоты с различными аминами приведены в таблице 2.

Реакция с диметиламином. а) Из смеси соединения I и 25 мл водного диметиламина получили 4,8 г (73%) кристаллического вещества с т. пл. 124—126° (из толуола), представляющего собой соль лактонокислоты с диметиламином. Найдено %: C 55,61; H 7,94; N 6,86. $C_{10}H_{17}O_4N$. Вычислено %: C 55,7; H 7,8; N 6,5.

б) 2 г соединения II растворили в 20 мл абсолютного бензола, пропустили газообразный диметиламин, выпавшие кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. Получили 1,2 г (53%) вещества с т. пл. 125—126°. Проба смешения с описанным выше соединением не показала депрессии температуры плавления.

в) Из 2 г 3-карбокситетраметил- Δ^3 -бутенолида и 10 мл 33%-ного водного диметиламина получили 1,1 г (42%) соли с т. пл. 125—127° (из ксилола). Найдено %: N 5,56. $C_{13}H_{21}O_4N$. Вычислено %: N 5,48.

Реакция с анилином. Смесь 1,8 г эфиролактона I, 1,2 г анилина и 2—3 капли воды оставили при комнатной температуре на 10—15 часов. После удаления растворителя получили 1,36 г (50%) соли с т. пл. 98—99° (из толуола). Найдено %: C 63,79; H 6,33; N 5,09. $C_{14}H_{17}O_4N$. Вычислено %: C 63,8; H 6,4; N 5,3.



Температура реакции от 0 до -5° , в растворе сухого бензола или диэтилового эфира

R	R ₁	Выход, %	Т. пл., °С
H	CH ₃	60	64—65 (из петр. эфира)
CH ₃	CH ₃ *	54	91—93 (из смеси петр. эфира и спирта)
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	67	112,5—114 (из октана)
H	CH ₃ C ₆ H ₅	52	87,5—88 (из петр. эфира)
H	C ₆ H ₅ **	58	96,5—98 (из петр. эфира)

* Амид получается только этим путем. Найдено %: С 61,01; Н 7,58; N 7,20. C₁₀H₁₅O₃N. Вычислено %: С 60,91; Н 7,61; N 7,10.

** Амид можно синтезировать только этим методом. Найдено %: С 68,7; Н 6,35; N 5,89. C₁₄H₁₅O₃N. Вычислено %: С 68,5; Н 6,1; N 5,70.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԶԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VI. 3-ԿԱՐՔԷԹՕՐՍԻ-4-ՄԵԹԻԼ-5,5-ԴԻԱԼԿԻԼ-Δ³-ԲՈՒՏՆՆՈՒԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Ե. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 3-կարբէթօքսի-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների փոխազդողան ամոնիակի և տարբեր ամինների հետ: Ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում ռեակցիան ընթանում է կարբէթօքսի խմբի հաշվին, լակտոնային օղակի պահպանմամբ: 3-կարբէթօքսի-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների ու ամոնիակի, մեթիլամինի, դիէթիլամինի, բենզիլամինի և մոնոէթանոլամինի փոխազդմամբ ինչպես սենյակային ջերմաստիճանում, այնպես էլ տաքացնելիս, ստացվում են 3-ամիդա-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդներ, որոնց կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակաց սինթեզով և սպեկտրային տվյալներով:

Դիմեթիլամինի ու անիլինի հետ 3-կարբէթօքսի-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների փոխազդմամբ ստացվում են 3-կարբօքսի-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների համապատասխան դիմեթիլամոնիոլամային և անիլինային աղբյուր, որոնց կառուցվածքը նույնպես հաստատված է հանդիպակաց սինթեզով և սպեկտրային տվյալներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. Z. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, R. A. Bankert, F. T. Fiedorek, J. Am. Chem. Soc., 73, 7, 3168 (1951).
2. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, ЖОХ, 28, 3020 (1958).
3. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацолян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
4. Л. А. Павлова, В. В. Белогородский, Э. Д. Венус-Данилова, ЖОХ, 36, 1386 (1966).