

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547-314

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

VII. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ 3-КАРБОКСИ-4-МЕТИЛ-5,5-ДИАЛКИЛ- Δ^3 -БУТЕНОЛИДОВ И ИХ РАЗЛОЖЕНИЕ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 28 I 1971

Изучена солеобразующая способность 3-карбоксо-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов с различными аминами и термическое разложение полученных солей. Разложение аммониевых солей в зависимости от характера амина протекает в двух направлениях с образованием соответствующих амидолактонов и 4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

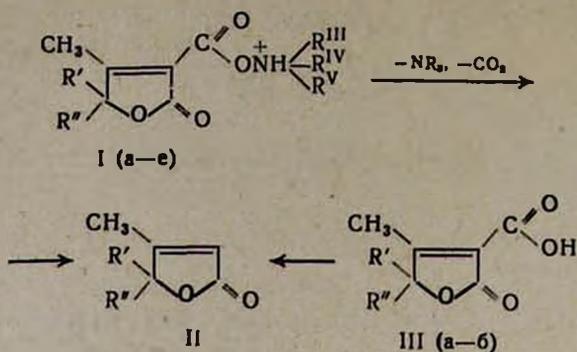
Известно, что 3-карбоксо-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолиды гидролизуются в присутствии кислот и оснований с образованием 3-карбоксо-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов [1, 2].

В данной работе изучалась солеобразующая способность указанных кислот с аминами и разложение этих солей. Показано, что эти ненасыщенные кислоты легко и с хорошими выходами дают аммониевые соли при обработке их водными растворами различных аминов при комнатной температуре.

Так, при взаимодействии 3-карбоксо-4,5,5-триметил- и 3-карбоксо-4-метил-5,5-пентаметилен- Δ^3 -бутенолидов с аммиаком, метиламином, диметиламином, анилином и бензиламином с хорошими выходами получены соответствующие соли. Некоторые из них были получены ранее [1].

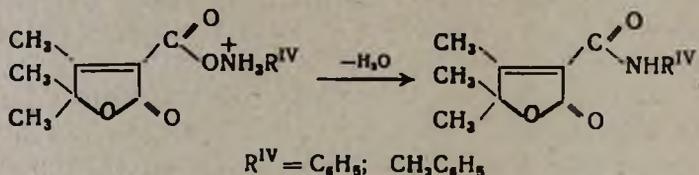
Все соли—водорастворимые кристаллические вещества.

Изучение разложения этих солей показало, что реакция протекает в двух направлениях с образованием соответствующих амидолактонов [2] и воды или с выделением свободного амина, углекислого газа и 4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов. Так, например, при разложении солей 3-карбоксолактонов с аммиаком, метиламином, диметиламином и диэтиламином выделяются углекислый газ, амины и получают 4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолиды, строение которых доказано встречным синтезом—декарбоксоилированием [3-карбоксо-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов [1, 2].



- | | |
|---|---|
| <p>I. а) $R^I = R^{II} = CH_3$,</p> <p>б) .</p> <p>в) .</p> <p>г) .</p> <p>а) $R, R^{II} = (CH_2)_5$,</p> <p>е) .</p> <p>III. а) $R^I = R^{II} = CH_3$,</p> <p>б) $R^I R^{II} = (CH_2)_5$</p> | <p>$R^{III} = R^{IV} = R^V = H$</p> <p>$R^{III} = R^{IV} = R^V = CH_3$</p> <p>$R^{III} = H, R^{IV} = R^V = CH_3$</p> <p>$R^{III} = H, R^{IV} = R^V = C_2H_5$</p> <p>$R^{III} = R^{IV} = R^V = H,$</p> <p>$R^{III} = H, R^{IV} = R^V = CH_3$</p> |
|---|---|

При разложении солей с анилином и бензиламином получают соответствующие амиды, константы которых полностью совпадают с константами ранее синтезированных амидов [1]:



Экспериментальная часть

Кислотный гидролиз 3-карбоксо-4-метил-5,5-пентаметилен- Δ^3 -бутенолида. Смесь 6 г (0,025 моля) указанного эфиrolактона и 25 мл 20% ного раствора серной кислоты нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 8—10 часов. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из гептана. Получают 3 г (58%) 3-карбоксо-4-метил-5,5-пентаметилен- Δ^3 -бутенолида с т. пл. 144—145°. Найдено %: С 62,40; Н 7,1. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено %: С 62,8; Н 6,7.

Взаимодействие 3-карбоксо-4,5,5-триалкил- Δ^3 -бутенолидов с аминами. Смесь 0,02 моля 3-карбоксо-4,5,5-триалкил- Δ^3 -бутенолида и амина оставляют при комнатной температуре на 10—15 часов. Удаляют растворитель и получают соответствующие аммониевые соли (табл.).

Соли 3-карбоксо-4-метил-5,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов с аминами (продолжительность реакции 10–15 часов при комнатной температуре)

III	А м и н	I			Выход, %	Т. пл °С	А н а л и з, %					
							най д е н о			в ы ч и с л е н о		
							С	Н	Н	С	Н	Н
$R' = R'' = CH_3$	CH_3NH_2	R ^{III} H	R ^{IV} CH ₃	R ^V H	55,0	110–112 (из бензола)	53,40	7,18	6,41	53,70	7,40	6,90
.	$(CH_3)_2NH^*$	H	CH ₃	CH ₃	58,0	125–126 (из толуола)	55,60	7,94	6,70	55,70	7,80	6,50
.	$(C_2H_5)_2NH$	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	63,0	67–68 (из ацетона)	49,51	8,30	5,48	49,30	8,60	5,70
.	$C_6H_5CH_2NH_2$	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	75,0	125–126 (промыли эфиром)	64,70	7,28	4,78	64,90	6,86	5,05
.	$C_6H_5NH_2$	H	H	C ₆ H ₅	58,0	98–99 (из толуола)	63,79	6,33	5,09	63,80	6,40	5,30
.	NH ₃	H	H	H	63,0	151–152 (промыли эфиром)	51,67	7,10	7,57 7,51	51,30	6,95	7,40
$R'R'' = (CH_3)_5$	NH ₃	H	H	H	54,0	172–173 (промыли ацет.)	58,23	7,35	5,84	58,10	7,48	6,10
.	$(CH_3)_2NH$	H	CH ₃	CH ₃	60,5	127–128 (из ксилола)	61,00	8,42	5,56	61,17	8,23	5,48

* Эта соль получается также при пропускании диметиламина через бензольный раствор лактонокислоты и при взаимодействии 3-карбоксо-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида с водным раствором диметиламина [2].

Термическое разложение аммониевой соли 3-карбокситриметил- Δ^3 -бутенолида. Нагревают 2 г (0,0106 моля) аммониевой соли на металлической бане при 160—190° до прекращения выделения углекислого газа. Охлаждают и остаток перекристаллизовывают из гексана или петролейного эфира. Получают 1,04 г (78%) 4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида с т. пл. 41—42°. Найдено %: С 66,49; Н 7,66, $C_7H_{10}O_2$. Вычислено %: С 66,66; Н 7,9.

Декарбонизация 3-карбокситриметил- Δ^3 -бутенолида. Смесь 4 г (0,023 моля) 3-карбокситриметил- Δ^3 -бутенолида и бронзы нагревают на металлической бане при 200° до прекращения выделения углекислого газа. После перекристаллизации получают 1,6 г (53%) 4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида с т. пл. 41—42° (из петр. эфира). Лит. данные [1]: т. пл. 41—43°, т. кип. 97—99°/12 мм.

4,5,5-Триметил- Δ^3 -бутенолид получается также разложением метиламмониевой соли с выходом 50%, диметиламмониевой соли с выходом 53%, диэтиламмониевой соли с выходом 52%.

Разложение диметиламмониевой соли 3-карбокситриметил-4-метил-5,5-пентаметил- Δ^3 -бутенолида. Аналогично описанному, при разложении 3 г (0,011 моля) диметиламмониевой соли 3-карбокситриметил-4-метил-5,5-пентаметил- Δ^3 -бутенолида получают 1,3 г (72,7%) 4-метил-5,5-пентаметил- Δ^3 -бутенолида с т. пл. 43—44° (из петр. эфира). Найдено %: С 73,2; Н 8,9. $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 73,00; Н 9,1.

Разложение анилиновой соли 3-карбокситриметил- Δ^3 -бутенолида. Нагревают 1,8 г (0,006 моля) анилиновой соли 3-карбокситриметил- Δ^3 -бутенолида при 180° в течение 0,5 часа. Наблюдается выделение воды и получается 1,13 г (63%) анилида с т. пл. 96—97° (из петр. эфира) [3]. Смешанная проба с анилидом лактона депрессии т. пл. не дает. Лит. данные [3]; т. пл. анилида 96,5—98° (из петр. эфира).

Разложение бензиламмониевой соли 3-карбокситриметил- Δ^3 -бутенолида. Аналогично описанному, при нагревании 2 г (0,007 моля) указанной соли при 180—200° выделяется вода и получается 1,8 г (60%) бензамидом лактонокислоты с т. пл. 86—88° (из гексана) [3]. Смешанная проба с бензамидом лактона депрессии т. пл. не дает. Лит. данные [3]; т. пл. бензамидом 87,5—88 (из петр. эфира).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԱԿԵՅԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VII. 3-ԿԱՐԲՈՔՄԻ-4-ՄԵԹԻԼ-5,5-ԴԻՄԵԿԻԼ- Δ^3 -ԲՈՒՅԵՆՈՒԿԵՆԵՐԻ ԱԳՐԻ ՄՏԱՑՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՔԱՅՔԱՑՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Ե. ՔԱԿԵՎՈՍՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված են տարբեր ամինների հետ 3-կարբոքսի-4-մեթիլ-5,5-դիմեթիլ- Δ^3 -բուտենոլիդների աղագոյացման ռեակցիան և ստացված աղերի շերմային քայքայումը:

Ցույց է տրված, որ 3-կարբոքսի-4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ- Δ^3 -բուտենոլիդները սենյակային ջերմաստիճանում ամինների շրային լուծույթներով մշակելիս հեշտ և լավ ելքերով առաջացնում են ամոնիումային աղեր:

Ստացված աղերը ջերմային քայքայման ենթարկելիս առաջացնում են կամ համապատասխան ամիդոլակտոններ, կամ 4-մեթիլ-5,5-դիալկիլ- Δ^3 -բուտենոլիդներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян ЖОрХ, 6, 962 (1970).
2. Л. А. Павлова, В. В. Белгородский, Э. Д. Венус-Данилова, ЖОХ, 36, 1386 (1966).
3. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 688 (1971).