

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛИДОНА

IV. ПОЛУЧЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ЛАКТОН-ЛАКТАМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Ю. А. БУНЯТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 XII 1971

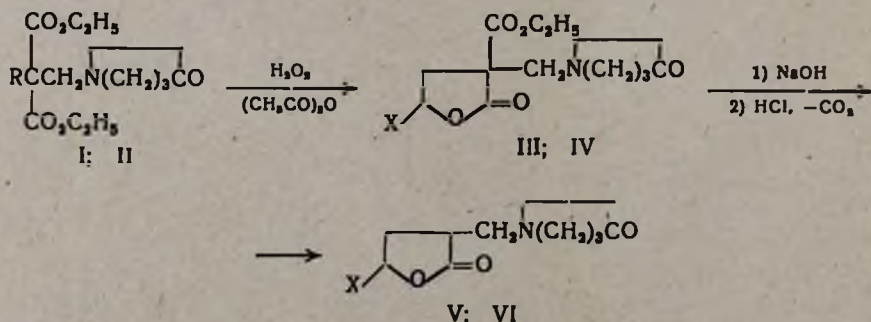
Окислением аллил(2-оксопирролидинометил)-(I) и γ -хлоркритил(2-оксопирролидинометил)-(II) малоновых эфиров получены α -(2-оксопирролидинометил)- α -карбэтокси- δ -окси- γ -валеролактон (III) и α -(2-оксопирролидинометил)- α -карбэтокси- γ -ацетил- γ -бутиролактон (IV), гидролизом и последующим декарбоксилированием которых получены соответственно α -(2-оксопирролидинометил)- δ -окси- γ -валеролактон (V) и α -(2-оксопирролидинометил)- γ -ацетил- γ -бутиролактон (VI). Гидролизом и последующим декарбоксилированием I и II получены соответственно аллил(2-оксопирролидинометил)-(VII) и γ -хлоркритил(2-оксопирролидинометил)-(VIII) уксусные кислоты, этерификацией которых получены этиловые эфиры IX и X. Окислением VII и IX вновь получено V, а VIII и X—VI.

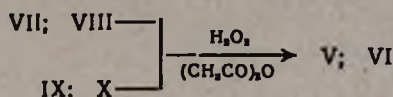
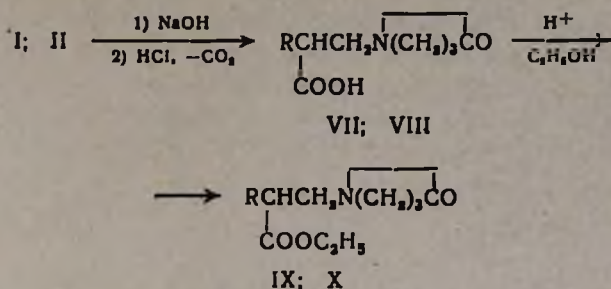
Библ. ссылок 3.

Известны многие способы введения лактамных циклов в структуру органических соединений, например, взаимодействие N-(β -оксиэтил)пирролидона с хлорангидридами карбоновых кислот [1] или реакция спиртов или спиртовых растворов алкоколятов с N-(α -хлоралкил)- и N-(β -хлоралкил)лактамами [2], взаимодействие N-(хлорметил)-лактамов с замещенными малоновыми эфирами [3].

Цель нашей работы—синтез соединений, содержащих лактонный и лактамный циклы.

В качестве исходных были взяты полученные ранее I и II [3]. Осуществлены их следующие превращения:





где R для I, VII, IX $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$;
 для II, VIII, X $\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2$;
 X для III, V CH_2OH ;
 для IV, VI COCH_3 .

В ИК спектре V, полученного тремя путями, обнаружены следующие частоты поглощения: 1788—1762 ($\text{C}=\text{O}$ лактона), 1655—1646 ($\text{C}=\text{O}$ лактама), 3640—3400 см^{-1} (OH спирта), в спектре VI—1780—1770 ($\text{C}=\text{O}$ лактона), 1720—1718 ($\text{C}=\text{O}$ в открытой цепи), 1660—1640 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ лактама). VI охарактеризовано получением 2,4-динитрофенилгидразона.

Экспериментальная часть

Получение III. Смесь 10 г I, 40,9 мл уксусного ангидрида и 14,32 мл 30%-ной перекиси водорода при перемешивании нагревают 17 часов при 55—65°. Затем отгоняют уксусный ангидрид, а оставшуюся часть разгоняют в вакууме, собирая фракцию 238—241°/2 мм. Получено 5,2 г (54,2%) III; n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 1,2381. M_{RD} найдено 65,97, вычислено 66,61. Найдено %: C 55,06; H 7,15; N 4,7. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}$. Вычислено %: C 54,73; H 6,66; N 4,91. В ИК спектре обнаружены частоты поглощения: 1780 ($\text{C}=\text{O}$ лактона), 1742 ($\text{C}=\text{O}$ эфира), 1691 ($\text{C}=\text{O}$ лактама), 1290—1230 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) и 3714—3425 см^{-1} (OH спирта). Титрование 0,1 н NaOH: холодное n —0,1, горячее n —1,95.

Получение IV. Аналогично из 10 г II, 35,2 мл уксусного ангидрида и 12,3 мл 30%-ной перекиси водорода получают 5,5 г (64%) IV; т. кип. 210—215°/2 мм; n_D^{20} 1,4945; d_4^{20} 1,2437. M_{RD} найдено 69,60, вычислено 69,72. Найдено %: C 56,68; H 6,8; N 4,3. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}$. Вычислено %: C 56,56; H 6,39; N 4,7. Титрование 0,1 н NaOH: холодное n —0,1, горячее n —1,98; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 123°. Найдено %: N 14,26. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_5$. Вычислено %: N 14,67.

Щелочной гидролиз и декарбоксилирование III. К теплomu 50%-ному раствору 8,41 г едкого натра прибавляют 20 г III. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 6 часов, образовавшуюся соль растворяют в

воде, экстрагируют эфиром. Водный раствор подкисляют соляной кислотой до кислой реакции (конго), экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния, удаляют растворитель, декарбоксилируют при остаточном давлении 40—60 мм и остаток разгоняют в вакууме, собирая фракцию 209—212°/1 мм. Получают 10,6 г (71%) V; n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,2372. M_{RD} найдено 51,235, вычислено 51,11. Найдено %: С 56,7; Н 7,35; N 6,7. $C_{10}H_{15}O_4N$. Вычислено %: С 56,34; Н 7,04; N 6,6. Титрование 0,1 н NaOH: холодное n — 0,01, горячее n — 1,07.

Щелочной гидролиз и декарбоксилирование IV. Ход опыта и обработка аналогичны предыдущему. Взято 3,9 г IV, 50%-ный раствор 1,6 г едкого натра. Получено 2 г (67,7%) VI, т. кип. 207—209°/1 мм; n_D^{20} 1,5092; d_4^{20} 1,2443. M_{RD} найдено 54,01, вычислено 54,2. Найдено %: С 59; Н 6,4; N 6,1. $C_{15}H_{15}O_4N$. Вычислено %: С 58,7; Н 6,7; N 6,2. Титрование 0,1 н NaOH: холодное n — 0,01, горячее n — 1,02; 2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 128°. Найдено %: N 17,6. $C_{17}H_{19}O_7N_5$. Вычислено %: N 17,3.

Получение VII. Ход опыта и обработка аналогичны предыдущему. Взято 106,3 г I и 50%-ный раствор 42,9 г едкого натра. Получено 46 г (65%) VII, т. кип. 183°/1 мм; при перегонке кристаллизуется в приемнике (т. пл. 72°) в белые кристаллы, хорошо растворимые в этаноле, ацетоне, хлороформе, бензоле, воде, хуже в эфире, четыреххлористом углероде, не растворимые в петролейном эфире. Найдено %: С 61,1; Н 7,9; N 7,5. $C_{10}H_{15}O_3N$. Вычислено %: С 60,9; Н 7,6; N 7,1. Титрование 0,1 н NaOH: холодное n — 0,98, горячее n — 1,01.

Получение VIII. Ход опыта и обработка аналогичны предыдущему. Взято 175,8 г III и 50%-ный раствор 61 г едкого натра. Получено 105 г (84%) VIII с т. кип. 198—200°/1 мм. При перегонке кристаллизуется (т. пл. 73°) в светло-желтые кристаллы, хорошо растворимые в этаноле, ацетоне, хлороформе, бензоле, воде, плохо — в эфире, четыреххлористом углероде и не растворимые в петролейном эфире. Найдено %: N 5,9; Cl 14,8. $C_{11}H_{16}O_3 NCl$. Вычислено %: N 5,7; Cl 14,5. Титрование 0,1 н NaOH: холодное n — 0,97, горячее n — 1,02.

Получение IX. Смешивают 34,2 г VII, 40 г абс. этилового спирта и 1,8 мл конц. серной кислоты и кипятят с обратным холодильником 5 часов. Отгоняют избыточный спирт и выливают остаток в 5-кратный объем ледяной воды. Органический слой отделяют, а водный трижды экстрагируют эфиром. Объединенные органические слои нейтрализуют раствором соды, промывают водой до нейтральной реакции, сушат хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию при 129—131°/1 мм. Получено 26 г (66,6%) IX; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,0592. M_{RD} найдено 60,137, вычислено 60,55. Найдено %: С 64,2; Н 8,7; N 6,4. $C_{12}H_{16}O_3N$. Вычислено %: С 64; Н 8,4; N 6,2.

Получение X. Ход опыта аналогичен предыдущему. Взято 80,2 г VIII, 75,12 г абс. этанола и 3,4 мл конц. серной кислоты. Получено 56,2 г (63,2%) X с т. кип. 156—157°/1 мм; n_D^{20} 1,4902; d_4^{20} 1,1319. M_{RD} най-

дено 69,88, вычислено 70,04. Найдено %: N 5,3; Cl 13,1. $C_{12}H_{10}O_2NCl$. Вычислено %: N 5,12; Cl 12,98.

Окисление VII. Ход опыта аналогичен вышеописанным. Взято 56 г VII, 43,54 мл 30%-ной перекиси водорода и 143,3 мл уксусного ангидрида. При фракционировании получают обратно 25,1 г VII и 21,3 г (68,9 % в расчете на прореагировавшее VII) V, т. кип. 207—210°/1 мм; n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,2368. MR_D найдено 51,25, вычислено 51,11. Найдено %: C 56,5; H 6,7; N 6,95. $C_{10}H_{15}O_4N$. Вычислено %: C 56,3; H 6,7; N 6,6. Титрование 0,1 н NaOH: холодное n — 0,01, горячее n — 1,03.

Окисление IX. Взято 5,63 г IX, 3,83 мл 30%-ной перекиси водорода и 12,5 мл уксусного ангидрида. Получено 4,8 г (90,1 %) V, т. кип. 208—210°/1 мм; n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,2367. MR_D найдено 51,25, вычислено 51,11. Найдено %: C 56,5; H 7,35; N 6,8. $C_{10}H_{15}O_4N$. Вычислено %: C 56,34; H 7,04; N 6,6. Титрование 0,1 н NaOH: холодное n — 0,01, горячее n — 0,95.

Окисление VIII. Взято 20 г VIII, 12,3 мл 30%-ной перекиси водорода и 40,4 мл уксусного ангидрида. Получено 12,4 г (67,7 %) VI, т. кип. 185—187°/1 мм; n_D^{20} 1,5097; d_4^{20} 1,2368. MR_D найдено 54,38, вычислено 54,2. Найдено %: C 59,1; H 7,2; N 6,5. $C_{11}H_{15}O_4N$. Вычислено %: C 58,7; H 6,7; N 6,2. Титрование 0,1 н NaOH: холодное n — 0,01, горячее n — 1,02.

Окисление X. Взято 52,75 г X, 29,5 мл 30%-ной перекиси водорода и 96,4 мл уксусного ангидрида. Получено 29 г (66,8 %) VI, т. кип. 185—187°/1 мм; n_D^{20} 1,5099; d_4^{20} 1,2440. MR_D найдено 54,1, вычислено 54,21. Найдено %: C 58,9; H 7,1; N 5,98. $C_{11}H_{15}O_4N$. Вычислено %: C 58,7; H 6,7; N 6,2. Титрование 0,1 н NaOH: холодное n — 0,01, горячее n — 1,04.

ՊԻՐՐՈԼԻԴՈՆԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

IV. ՏԵԿԱԿԱԿԱՏ ԼԱԿՏՈՆ—ԼԱԿՏԱՄԱՅՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈԳՅԱՆ, ՅԱՆ. Ա. ԲՈՒՆԻԱԹՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված են նոր միացություններ, որոնք պարունակում են լակտոնային և լակտամային օղակներ:

Ներկա հոդվածում նկարագրված է α -(2-օքսոպիրրոլիդինոմեթիլ)- α -կարբ-էթօքսի- δ -օքսի- γ -վալերոլակտոնի և α -(2-օքսոպիրրոլիդինոմեթիլ)- α -կարբ-էթօքսի- γ -ացետիլ- γ -բուտիրոլակտոնի ստացումը:

Ստացված լակտոնների հիմնային հիդրոլիզից և դեկարբօքսիլացումից ստացվում են α -(2-օքսոպիրրոլիդինոմեթիլ)- δ -օքսի- γ -վալերոլակտոն (V) և α -(2-օքսոպիրրոլիդինոմեթիլ)- γ -ացետիլ- γ -բուտիրոլակտոն (VI):

Ալիլ(2-օքսոպիրրոլիդինոմեթիլ)- և γ -քլորկրոտիլ (2-օքսոպիրրոլիդինոմեթիլ)-մալոնաթթուների դիէթիլէսթերների հիմնային հիդրոլիզից և դեկարբօքսիլացումից գոյանում են համապատասխան երկտեղակալված քացախաթթթթուներ, որոնց էսթերիֆիկացիայից ստացվում են համապատասխան էթիլէսթերները:

Ստացված երկտեղակալված թթուների և նրանց էթիլէսթերների օքսիդացմամբ գոյանում են նույն V և VI բաղադրանքները:

THE SYNTHESIS OF NEW PYROLIDONE DERIVATIVES

IV. THE PREPARATION OF LACTONE — LACTAM SUBSTITUTED COMPOUNDS

E. G. MESROPIAN, Yu. A. BUNYATIAN and M. T. DANGHIAN

A number of compounds are synthesized which contain lactone and lactam rings in their structures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 910 (1961).
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Э. В. Рогова, Ф. Л. Колодкин, Ф. Ибригимов. Изв. АН СССР, ОХН, 6, 1111 (1961).
3. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян, ХГС, 1970, 9.