

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ X. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ЦИАНО-4,5-ДИАЛКИЛ-Δ³-БУТЕНОЛИДОВ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. С. МЕЛИКЯН и М. Т. ДАНГЯН

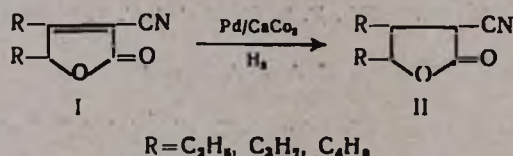
Ереванский государственный университет

Поступило 30 IX 1971

Гидрирование 3-циано-4,5-диалкил Δ³-бутенолидов приводит к образованию 3-циано-4,5-диалкилбутиролактонов, гидролиз и алкоголиз которых дает 4,5-диалкил- и 3-карбэтокси-4,5-диалкилбутиролактоны. Гидролиз и последующее гидрирование 3-циано-4,5-диалкил-Δ³-бутенолидов также приводит к 4,5-диалкилбутиролактонам. Взаимодействием 3-циано-4,5-диалкил-Δ³-бутенолидов и 3-циано-4,5-диалкилбутиролактонов с первичными аминами получены соответствующие амидины.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 1.

В настоящей работе приводятся результаты гидрирования 3-циано-4,5-диалкил-Δ³-бутенолидов (I). Найдено, что при гидрировании на катализаторе Pd/CaCO₃ (5% Pd) с 80—85% выходами получают соответствующие 3-циано-4,5-диалкилбутиролактоны (II).

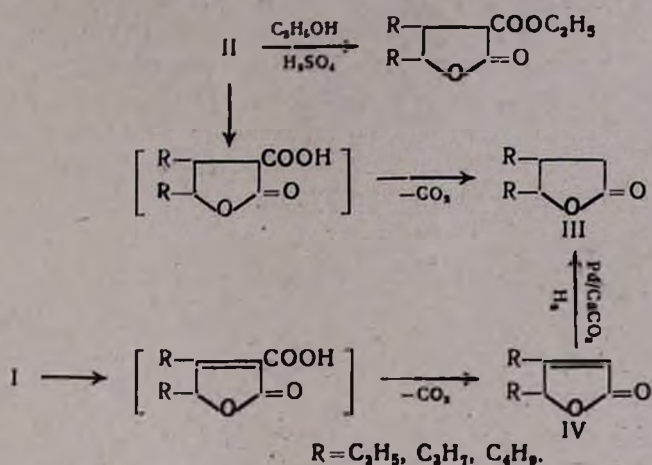


Скорость реакции резко возрастает при увеличении количества катализатора от 5 до 10% массы бутенолида (рис.).

В ИК спектрах полученных соединений обнаружены полосы валентных колебаний карбонильной группы пятичленного предельного лактонного кольца (1765 см⁻¹) и цианогруппы (2220—2242 см⁻¹); отсутствуют полосы поглощения сопряженной двойной связи в области 1630—1635 см⁻¹.

Взаимодействием бутиролактонов II с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты с выходами 45—50% получены 3-карбэтокси-4,5-диалкилбутиролактоны, описанные нами ранее [1].

Гидролизом бутенолидов I и бутиролактонов II получают неустойчивые лактонокислоты, которые при перегонке декарбоксилируются, образуя соответствующие диалкилзамещенные лактоны III и IV.



4,5-Диалкилбутиролактоны III получены также гидрированием 4,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов IV в условиях гидрирования ненасыщенных цианолактонов с выходами, достигающими 80%.

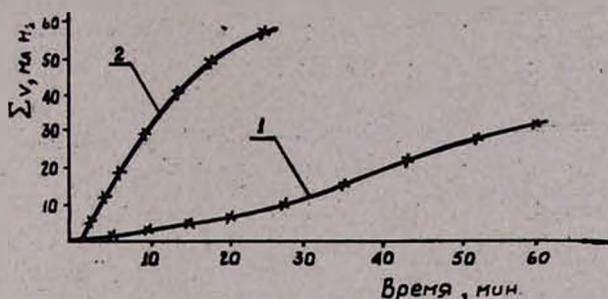
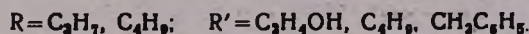
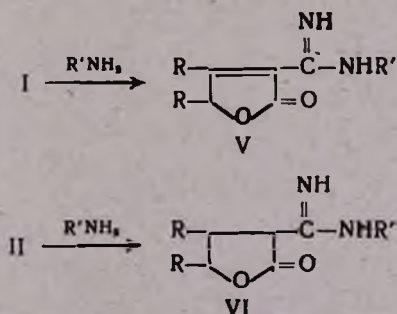


Рис. Кривые гидрирования 3-циано-4,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов в присутствии катализатора: 1 — 5% веса бутенолида; 2 — 10% веса бутенолида.

Строение полученных бутиролактонов III подтверждено данными ИК спектроскопии.

Первичные амины присоединяются по цианогруппе бутенолидов I и бутиролактонов II с образованием амидинов соответствующих лактонов



Строение амидинов, охарактеризованных в виде гидрохлоридов, подтверждено спектральными данными; в ИК спектрах обнаружены полосы поглощения в области $1755\text{--}1762$ и $1658\text{--}1666\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ пятичленного лактонного кольца и группы $\text{C}=\text{N}$, соответственно, а также полосы поглощения в области 3340 см^{-1} , характерные для иминогруппы.

Экспериментальная часть

Гидрирование 3-цианобутиенолидов I производили в этиловом спирте на Pd/CaCO_3 (5% Pd)*. Поглотилось теоретическое количество водорода. Этим путем получены:

1) 3-Циано-4,5-диэтилбутиролактон (86,2%); т. кип. $122\text{--}123^\circ/1\text{ мм}$; d_4^{20} 1,0491; n_D^{20} 1,4620; M_{R_D} найдено 43,11, вычислено 43,04. Найдено %: С 64,82; Н 7,93; N 8,57. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 64,71; Н 7,79; N 8,37.

2) 3-Циано-4,5-дипропилбутиролактон (85,0%); т. кип. $131\text{--}132^\circ/0,5\text{ мм}$; d_4^{20} 1,0234; n_D^{20} 1,4615; M_{R_D} найдено 52,43, вычислено 52,27. Найдено %: С 67,91; Н 8,57; N 7,43. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 67,71; Н 8,72; N 7,18.

3) 3-Циано-4,5-дибутилбутиролактон (83,8%); т. кип. $150\text{--}151^\circ/0,5\text{ мм}$; d_4^{20} 0,9953; n_D^{20} 1,4612; M_{R_D} найдено 61,61, вычислено 61,51. Найдено %: С 70,13; Н 9,43; N 6,43. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 70,01; Н 9,42; N 6,28.

Алкоголиз 3-циано-4,5-диалкилбутиролактонов. Смесь 4 г 3-циано-4,5-диэтилбутиролактона, 35 мл этилового спирта и 10 мл концентрированной серной кислоты кипятилась на водяной бане 10 часов. Спирт отогнан, остаток разбавлен водой, экстрагирован эфиром и высушен безводным сульфатом магния. Получено 2,41 г 3-карбоэтоксид-4,5-диэтилбутиролактона (47,5%) с т. кип. $133\text{--}134^\circ/1\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4515. Найдено %: С 62,2; Н 7,42. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено %: С 62,34; Н 7,55.

Аналогичным образом, из соответствующих 3-циано-4,5-диалкилбутиролактонов получены с выходами 45—50% 3-карбоэтоксид-4,5-дипропил- и 3-карбоэтоксид-4,5-дибутилбутиролактоны, охарактеризованные ранее [1].

Гидролиз 3-циано-4,5-диалкил- Δ^3 -бутиенолидов и 3-циано-4,5-диалкил-бутиролактонов. Смесь 5 г лактона и 15 мл 20%-ной серной кислоты нагревали при перемешивании 15 часов. Реакционную массу насыщали хлоридом аммония, экстрагировали эфиром и сушили безводным сульфатом магния. После отгонки эфира перегоняли в вакууме. Выходы и физико-химические характеристики полученных 4,5-диалкил- Δ^3 -бутиенолидов и 4,5-диалкилбутиролактонов приведены в таблице 1.

* Авторы выражают благодарность Г. А. Чухаджяну за любезное предоставление катализатора.

Таблица 1

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Молекулярная формула	Вычислено, %	
						C	H		C	H
IV (a)	C ₂ H ₅	35,6	118—121/1	0,9921	1,4550	68,71	8,83	C ₈ H ₁₂ O ₂	68,67	8,59
IV (б)	C ₃ H ₇	32,6	130—131/1	0,9725	1,4590	71,72	9,74	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	71,43	9,58
IV (в)	C ₄ H ₉	33,9	140—142/1	0,9421	1,4600	73,25	10,26	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	73,51	10,02
III (a)	C ₂ H ₅	37,5	91—93/1	0,9483	1,4465	67,82	9,98	C ₈ H ₁₄ O ₂	67,60	9,86
III (б)	C ₃ H ₇	35,8	100—103/0,5	0,9483	1,4460	70,57	11,01	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	70,61	10,60
III (в)	C ₄ H ₉	34,2	117—118/0,5	0,9478	1,4480	72,74	11,41	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	72,71	11,12

В ИК спектрах синтезированных соединений обнаружены характерные частоты поглощения карбонильной группы пятичленного лактонного кольца в области 1755—1762 см⁻¹.

Взаимодействие 3-циано-4,5-диалкил-Δ³-бутенолидов с первичными аминами. Реакция проводилась без растворителя. Смесь бутенолида и эквимольного количества амина оставляли при комнатной температуре на 4 часа. Смесь затвердевала с выделением тепла. Разгонкой в вакууме были получены амидины Δ³-бутенолидов, выходы и физико-химические константы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, % N	Молекулярная формула	Вычислено, % N	Т. пл. гидрохлорида, °C
Va	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH	68,7	215—220/1	1,4990	11,27	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O ₃	11,07	253—256
Vб	C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ OH	64,4	224—228/1	1,5005	10,19	C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₃	9,93	268—270
Vв	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	61,4	171—173/1	1,4900	10,23	C ₁₃ H ₂₆ N ₂ O ₂	10,05	213—215
Vг	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	66,7	185—189/1,5	1,4995	9,60	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂	9,79	228—230
VIa	C ₃ H ₇	C ₂ H ₄ OH	78,4	199—203/1	1,4955	11,08	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₃	10,92	238—240
VIб	C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ OH	75,1	212—214/1	1,4960	9,98	C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₃	9,86	251—253
VIв	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	53,0	188—190/2	1,4755	10,49	C ₁₅ H ₂₈ N ₂ O ₂	10,45	200—202
VIг	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	49,4	177—180/0,5	1,4955	9,15	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₂	9,27	210—212
VIд	C ₄ H ₉	CH ₂ C ₆ H ₅	42,5	198—202/0,5	1,4965	8,71	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₂	8,48	228—231

Взаимодействие 3-циано-4,5-диалкилбутиролактонов с первичными аминами. Смесь 0,002 моля 3-циано-4,5-диалкилбутиролактона и 0,003 моля амина в 50 мл абсолютного ксилола кипятили при перемешивании 3 часов. После отгонки растворителя продукт перегоняли в вакууме. Выходы и физико-химические константы полученных амидинов γ-бутиролактонов (VI а-д) приведены в таблице 2.

При проведении реакции при комнатной температуре продукты получены с более низкими выходами.

В реакции 3-циано-4,5-диалкилбутиролактонов с бензиламином (VI г, д), кроме указанных амидинов, были выделены также кристаллические вещества, изучение которых продолжается. Результаты будут опубликованы в следующих сообщениях.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Х. 3-СИАН-4,5-ГИАЛКИЛ-Δ³-РОЛТЕНОЛИДЫ И ИХ ФЕНИЛАМИНЫ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Ս. ՄԵԼԻԿՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

3-Ցիան-4,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների հիդրոլիզ ստացված են համապատասխան 3-ցիան-4,5-դիալկիլբուտանոլիդներ, որոնց հիդրոլիզը և ալկահոլիզը տալիս է 4,5-դիալկիլ- և 3-կարբէթօքսի-4,5-դիալկիլբուտանոլիդներ:

3-Ցիան-4,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների հիդրոլիզը և հետագա հիդրոլիզը տալիս է 4,5-դիալկիլբուտանոլիդներ:

3-Ցիան-4,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների և 3-ցիան-4,5-դիալկիլբուտանոլիդների և առաջնային ամինների փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան ամիդներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, (в печати).