

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XVII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-КАРБОКСИ-5,6,6-ТРИАЛКИЛ-3,6-ГИДРОПИРОНОВ-2 С АМИНАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, К. Г. АКОПЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 III 1972

Получены амиды 4-карбокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиронов-2 взаимодействием соответствующих эфиров с аминами. Строение полученных веществ доказано встречным синтезом из хлорангидрида 4-карбокси-5,6,6-триметил-3-дигидропиронов-2 и аминов и данными ИК спектроскопии.

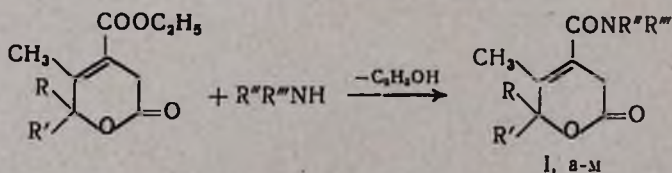
Табл. 1, библи. ссылок 4.

В литературе имеются данные о реакциях насыщенных и ненасыщенных шестичленных лактонов с первичными аминами. При этом в основном получают продукты нуклеофильной атаки амина по карбонильной группе лактонного цикла и, в зависимости от условий реакции, получают оксиамиды или аминокислоты [1,2].

Например, под действием различных аминов циклическая система  $\alpha$ -пирона раскрывается с образованием соединений алифатического ряда, а при действии на 6-алкил-3-карбэтоксигидропироны аммиака или амина образуются  $\alpha$ -карбэтоксиаминоалкадиен-2,4-овые кислоты, вместо ожидаемых амидов 6-алкил- $\alpha$ -пирон-3-карбоновых кислот, что представляет собой новый тип раскрытия лактонного кольца [3].

В ненасыщенных 4-карбэтоксигидропиронах-2, синтезированных нами конденсацией диэтилового эфира янтарной кислоты с  $\alpha$ -кетоспиртами [4], помимо реакции аминов с карбонильной группой лактона, возможны также реакции по карбэтоксигруппе и присоединение по активированной двойной связи.

Взаимодействие 4-карбэтоксигидропиронов-2 с различными первичными и вторичными аминами при комнатной температуре протекает исключительно по карбэтоксигруппе, без затрагивания двойной связи и лактонного кольца. В результате синтезированы амиды 4-карбэтоксигидропиронов-2

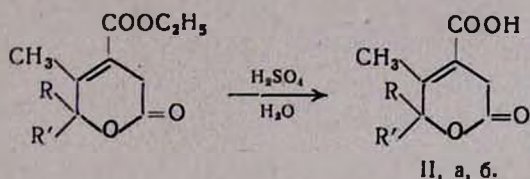


- I. а, R=R'=CH<sub>3</sub>, R<sup>n</sup>=H, R<sup>m</sup>=CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; б. R=R'=CH<sub>3</sub>, R<sup>n</sup>=H, R<sup>m</sup>=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>;  
 в. R=R'=CH<sub>3</sub>, R<sup>n</sup>=H, R<sup>m</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; г. R=R'=CH<sub>3</sub>, R<sup>n</sup>=H, R<sup>m</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;

л.  $R=R'=\text{CH}_3$ ,  $R''=R'''=\text{C}_2\text{H}_5$ ; е.  $R=R'=\text{CH}_3$ ,  $R''=R'''=\text{C}_6\text{H}_5$ ; ж.  $R=R'=\text{CH}_3$ ,  $R''=\text{H}$ ,  $R'''=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; з.  $\text{RR}'=(\text{CH}_2)_5$ ,  $R''=\text{H}$ ,  $R'''=\text{C}_3\text{H}_7$ ; и.  $\text{RR}'=(\text{CH}_2)_5$ ,  $R''=\text{H}$ ,  $R'''=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; к.  $\text{RR}'=(\text{CH}_2)_5$ ,  $R''=\text{H}$ ,  $R'''=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; л.  $\text{RR}'=(\text{CH}_2)_5$ ,  $R''=R'''=\text{C}_2\text{H}_5$ ; м.  $\text{RR}'=(\text{CH}_2)_5$ ,  $R''=R'''=\text{C}_6\text{H}_5$ .

Строение полученных амидов кислот доказано встречным синтезом и ИК спектральным исследованием. В ИК спектрах полученных амидолактонов найдены характерные частоты поглощения карбонильной группы шестичленного лактона 1735—1740, двойной связи 1680—1685 и амидной карбонильной группы 1640—1645  $\text{см}^{-1}$ .

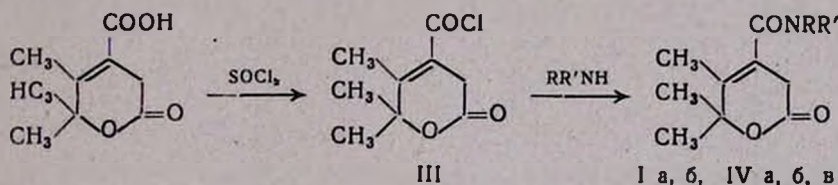
Изучалась реакция кислотного гидролиза тех же карбэтоксилактонов. Показано, что в присутствии серной кислоты реакция протекает с сохранением лактонного кольца и приводит к получению 4-карбоксыпроизводных соответствующих пиранов-2 (II а, б).



II, а, б.

а,  $R=R'=\text{CH}_3$ ; б,  $\text{RR}'=(\text{CH}_2)_5$ .

Хлорангидрид 4-карбоксы-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирана-2 получили действием хлористого пионила. Взаимодействием полученного хлорангидрида с различными аминами синтезированы соответствующие амиды, константы которых полностью совпадают с константами выше-списанных амидов.



I а, б, IV а, б, в

IV. а,  $R=R'=\text{H}$ ; б,  $R=\text{H}$ ,  $R'=\text{CH}_3$ ; в,  $R=R'=\text{CH}_3$ .

### Экспериментальная часть

**Амиды 4-карбоксы-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранов-2 (I а—л).** Смесь 4 г исходного пирана-2 и амина (в избытке) в 5 мл сухого бензола оставляют при комнатной температуре 15—20 часов. После удаления растворителя и избытка амина остаток перекристаллизовывают из кислоты. Константы полученных амидов приведены в таблице.

**Кислотный гидролиз 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранов-2 (II а, б).** Смесь 4 г эфиrolактона и 20 мл 20%-ного раствора серной кислоты нагревают на водяной бане 15—20 часов. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из гептана.



Амиды 4-карбоксии-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиринов-2 (Ia-м)

Продукт реакции				Выход, %	Т. пл.,	А н а л и з, %					
R	R'	R''	R'''			найдено			вычислено		
						C	H	N	C	H	N
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	93,76	125—126	69,89	7,01	5,2	70,33	6,96	5,127
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75,4	75—76	—	—	5,6	—	—	5,85
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	88,6	70—72	—	—	5,3	—	—	5,24
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	95,3	130—131	—	—	6,52	—	—	6,22
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	56,5	162	—	—	5,46	—	—	5,85
*CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	47,7	105	75,44	6,5	3,9	75,22	6,24	4,14
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	75,5	103—104	—	—	5,18	—	—	5,2
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76,7	118	—	—	4,49	—	—	4,47
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63,6	104	—	—	4,86	—	—	5,02
*(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	39,7	131—132	—	—	3,4	—	—	3,73
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	54	109	—	—	4,96	—	—	5,24
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	65,42	106	—	—	6,68	—	—	6,17

\* Реакция протекает только при нагревании на водяной бане.

Получают: а) 3,2 г (92,2%) 4-карбоксии-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 (IIa) с т. пл. 177—178°. Найдено %: C 58,5; H 7,3. C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: C 58,7; H 7,6. б) 2,52 г (70,4%) 4-карбоксии-5-метил-6,6-пентаметилен-3,6-дигидропирона-2 (IIб) с т. пл. 156°. Найдено %: C 64,19; H 7,26; C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: C 64,2; H 7,14.

*Хлорангидрид 4-карбоксии-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 (III).* Смесь 4 г лактонокислоты и 15 мл хлористого тионила в 30 мл сухого бензола нагревают на водяной бане при 40—50° в течение 10 часов. После удаления бензола и избытка хлористого тионила, получают 2,7 г (61,8%) хлорангидрида с т. пл. 145—147° (из смеси толуола и петролейного эфира). Найдено %: Cl 17,36. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl. Вычислено %: Cl 17,53.

*Взаимодействие хлорангидрида 4-карбоксии-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 с аминами.* Смесь 3 г хлорангидрида III в 15 мл сухого бензола и амина (в избытке) оставляют при комнатной температуре 10—15 часов, отфильтровывают хлоргидрат амина. После отгонки растворителя и избытка амина остаток перекристаллизовывают из ксилола и получают 1 а) 3,2 г (71,1%) и б) 3,8 г (95,5%).

В случае газообразных аминов в раствор 3 г хлорангидрида в 15 мл сухого бензола пропускают газообразный амин в течение часа, отфильтровывают хлоргидрат амина, отгоняют растворитель и перекристаллизовывают из ксилола. Получают: VIa 2,5 г (92,2%) с т. пл. 90°. Найдено %: N 7,5. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Вычислено %: N 7,65. VIб 1,7 г (58,4%) с т. пл. 48—49°. Найдено %: N 6,85. C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Вычислено %: N 7,1. VIв 2,7 г (93,75%) с т. пл. 1112°. Найдено %: N 7,15. C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Вычислено %: N 7,18.

## ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԴՈՒՄ

XVII. 4-ԿԱՐԲԷԹՈՔՍԻ-5,6,6-ՏՐԻԱԿԻԼ-3,6-ԴԻԶԻԴՐՈՊԻՐՈՆ-2-ՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԱՄՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ք. Գ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Անշուր ամինների հետ 4-կարբէթօքսի-5,6,6-տրիալկիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ների փոխազդմամբ ստացվել են 4-կարբօքսի-5,6,6-տրիալկիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ների ամիդները (տես՝ աղ.):

Ստացված միացութունների կառուցվածքն ապացուցված է իկ սպեկտրների տվյալներով, ամիններից և 4-քարբօքսի-5,6,6-տրիմեթիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ի բլորանհիդրիդից հանդիպակաց սինթեզով:

## STUDY OF UNSATURATED LACTONES

## XVII. THE REACTION OF 4-CARBETHOXY-5,6,6-TRIALKYL-3,6-DIHYDRO-PYRONES-2 WITH AMINES

A. A. AVETISSIAN, K. G. HAKOPIAN and M. T. DANGHIAN

The interaction of 4-carbethoxy-5,6,6-trialkyl-3,6-dihydropyrones-2 with amines produces amides of 4-carboxy-5,6,6-trialkyl-3,6-dihydropyrones-2.

The structure of the product is established by UV spectroscopy and by the opposite synthesis.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Sterphan, E. Marcus, J. Org. Chem., 34, 2527 (1969).
2. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, З. С. Сиденко, ЖОХ, 29, 398 (1959).
3. И. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, ЖОХ, 28, 3020 (1958).
4. А. А. Автисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, ЖОрХ в печати.