

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
 ЛАКТОНОВ

XVIII. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРОНОВ-2
 И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ТЕТРАГИДРОПИРОНОВ-2
 С АМИНАМИ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 12 IV 1972

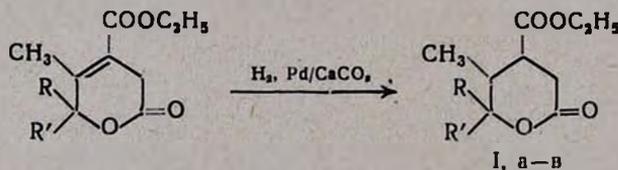
Каталитическим гидрированием 4-карбэтоксипи-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 получены 4-карбэтокси-5,6,6-триалкилтетрагидропионы-2, которые реагируют с аминами с образованием амидов двухосновных аминокислот.

Амиды 4-карбокси-5,6,6-триалкилтетрагидропионов-2 получены каталитическим гидрированием амидов 4-карбокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2.

Библ. ссылок 2.

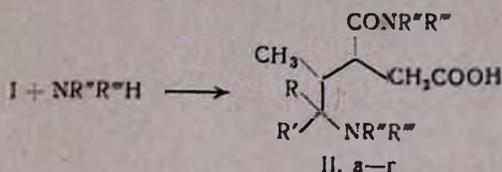
Одним из методов синтеза производных пирона-2 может служить гидрирование непредельных замещенных пионов-2.

Каталитическое гидрирование синтезированных ранее 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 [1] проводилось в присутствии катализатора Pd/CaCO₃ при комнатной температуре. В этих условиях происходило избирательное гидрирование сопряженной двойной связи с образованием замещенных тетрагидропионов-2 с выходом до 97%.



1. а, R=R'=CH₃; б, R=CH₃, R'=C₂H₅; в, RR'=(CH₂)₃.

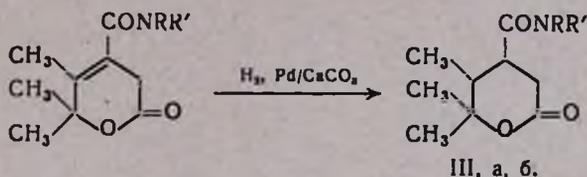
Изучалось взаимодействие 4-карбэтоксипи-5,6,6-триалкилтетрагидропионов-2 с аминами как при комнатной температуре, так и при нагревании. В отличие от ненасыщенных пионов-2 [2], 4-карбэтоксипи-5,6,6-триалкилтетрагидропионы-2 реагируют с водными и безводными аминами одинаково с образованием амида и одновременным раскрытием лактонного кольца, что приводит к синтезу амидов соответствующих аминокислот:



- II. а, R=R'=CH₃, R^r=C₂H₅, R^{r'}=H; б, R=R'=CH₃, R^r=CH₂C₆H₅, R^{r'}=H;
в, RR'=(CH₂)₃, R^r=C₂H₅, R^{r'}=H; г, RR'=(CH₂)₃, R^r=CH₂C₆H₅, R^{r'}=H.

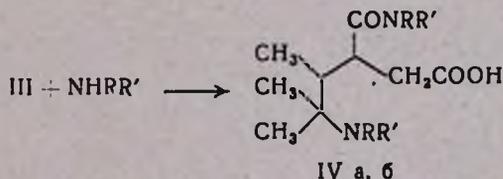
В ИК спектрах соединений II найдены полосы поглощения в области 1698 и 2500—3400 см⁻¹, характерные для кислотной С=О и ассоциированной ОН-группы, соответственно. Получены их пикраты—желтые кристаллические вещества. Хлоргидраты получались пропусканием газообразного хлористого водорода в бензольный раствор аминокислот.

Так как нам не удалось получить амиды 4-карбокси-5,6,6-триалкилтетрагидропиранов-2 путем взаимодействия их эфиров с аминами, для синтеза был выбран метод каталитического гидрирования амидов 4-карбокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранов-2. Гидрирование проводилось в присутствии катализатора Pd/CaCO₃ при комнатной температуре: амиды получались с выходами 72—91%.



- III. а, R=H, R'=C₆H₁₃; б, R=H, R'=CH₂C₆H₅

Полученные амиды 4-карбокси-5,6,6-триалкилтетрагидропиранов-2 реагируют с аминами в присутствии каталитического количества воды при комнатной температуре, также при нагревании с раскрытием лактонного кольца, в результате чего получают описанные выше амиды замещенных аминокислот:



Экспериментальная часть

Гидрирование 4-карбокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранов-2 (Iа-в). 2 г 4-карбокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропирана-2 растворяют в 20 мл абсолютного спирта, прибавляют 0,1 г катализатора и при встряхивании пропускают водород в течение 5—6 часов. После удаления спирта перекристаллизовывают из гептана. Получены:

Ia, 1,9 г (95%) с т. пл. 116—117°. Найдено %: С 61,42; Н 8,3. $C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 61,68; Н 8,41. Ib, 1,94 г (97%) с т. пл. 152°. Найдено %: С 66,1; Н 8,8. $C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 66,14; Н 8,66. Ic, 1,88 г (94%) с т. пл. 134°. Найдено %: С 63; Н 8,6. $C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 63,16; Н 8,7. Данные ИК спектроскопии: ν 1734—1745 и 1703—1722 cm^{-1} .

Реакция тетрагидропиринов-2 с аминами (IIa, г). Смесь 1 г 4-карбэтокситетрагидропирона-2 и 3-кратного количества амина оставляют в среде сухого бензола при комнатной температуре 10—15 часов. После отгонки растворителя получают: IIa, 0,9 г (69,2%) с т. пл. 102—103° (из гептана). Найдено %: N 9,47. $C_{15}H_{30}N_2O_3$. Вычислено %: N 9,8. IIб, 1,5 г (67,2%) с т. пл. 126° (из гептана). Найдено %: N 7,2. $C_{23}H_{30}N_2O_3$. Вычислено %: N 7,33. Хлоргидрат IIб — белое кристаллическое вещество с т. пл. 237—239°. Найдено %: Cl 8,1. $C_{23}H_{31}ClN_2O_3$. Вычислено %: Cl 8,48. Пикрат IIб — желтое кристаллическое вещество с т. пл. 187—189°. Найдено %: N 11,3. $C_{26}H_{33}N_5O_{10}$. Вычислено %: N 11,45. IIв, 1,05 г (63%) с т. пл. 128° (из гексана). Найдено %: N 6,32. $C_{26}H_{34}N_2O_3$. Вычислено %: N 6,63. IIг, 0,95 г (73,6%) с т. пл. 98—99° (из гексана). Найдено %: N 8,7. $C_{18}H_{34}N_2O_3$. Вычислено %: N 8,6.

Те же амиды двухосновных аминокислот получались при нагревании исходных смесей и в присутствии воды.

Гидрирование амидов 4-карбокси-3,6-дигидропиринов-2 (IIIa, б). По вышеописанному методу из 1 г 4-амидопирона-2 в присутствии 0,05 г катализатора получают: IIIa, 0,72 г (72%) с т. пл. 58° (из гептана). Найдено %: N 4,8. $C_{15}H_{27}NO_3$. Вычислено %: N 5,204. IIIб 0,91 г (91%) с т. пл. 125° (из гептана). Найдено %: N 5,1. $C_{16}H_{21}NO_3$. Вычислено %: N 5,09.

Взаимодействие амидов 4-карбокситетрагидропиринов-2 с аминами (IVa, б). Смесь 0,5 г амидолактона и 2-кратного количества соответствующего амина в 5 мл сухого бензола оставляют при комнатной температуре 10—15 часов. После отгонки растворителя перекристаллизовывают из гексана и получают: IVa 0,42 г (63,6%) с т. пл. 107°. Найдено %: N 7,2. $C_{21}H_{43}N_2O_3$. Вычислено %: N 7,57. IVб 0,45 г (~70%) с т. пл. 126—127°.

При проведении реакции с нагреванием реакционной смеси при 40—50° в течение часа были получены Va и IVб с выходами соответственно 75 и 72%, а при проведении реакции в присутствии воды выходы понизились до 50%.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XVIII. ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ՊԻՐՈՆ-2-ՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԻՐՈՒՄԸ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ՏԵՏՐԱՀԻՐՈՊԻՐՈՆ-2-ՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԻՐՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Բ. Գ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Pb/CaCO₃ կատալիզատորով 4-կարբէթօքսի-5,6,6-տրիալիլի-3,6- դի-հիդրոպիրոնների կատալիտիկ հիդրոմով ստացվել են 4-կարբէթօքսի-5,6,6-

-տրիալկիլտետրահիդրոպիրոն-2-ներ, որոնք ամինների հետ ինչպես սենյակային ջերմաստիճանում, այնպես էլ տաքացնելիս ռեակցիայի մեջ մտնելով վերածվում են երկհիմն ամինաթթուների ամիդների: 4-կարբոքսի-5,6,6-տրիալկիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ների ամիդների կատալիտիկ հիդրումով ըստացվում են համապատասխան տետրահիդրոպիրոն-2-ների ամիդները:

STUDY OF UNSATURATED LACTONES

XVIII. THE CATALYTIC HYDROGENATION OF SUBSTITUTED PYRONES-2 AND THE INTERACTION OF AMINES WITH RESULTED TETRAHYDROPYRONES-2

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

By the catalytic hydrogenation of 4-carbethoxy-5,6,6-trialkyl-3,6-dihydropyrones with Pd/CaCO₃ catalyst 4-carbethoxy-5-6,6-trialkyltetrahydropyrones-2 have been obtained. They react with amines at room temperature as well as by heating producing amides of dibasic aminoacids. By the catalytic hydrogenation of amides of 4-carboxy-5,6,6-trialkyl-3,6-dihydropyrones-2 amides of 4-carboxy-5,6,6-trialkyltetrahydropyrones-2 are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, Решение о выдаче авт. свид. № 1649093/23—4.
2. А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж. (в печати).