

УДК 547.812+661.717.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XVIII. РЕАКЦИЯ 4-КАРБЭТОКСИ-5,5,6-ТРИАЛКИЛ-3-ДИГИДРОПИРОНОВ-2 С ВОДНЫМИ АМИНАМИ

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

Ереванский государственный университет

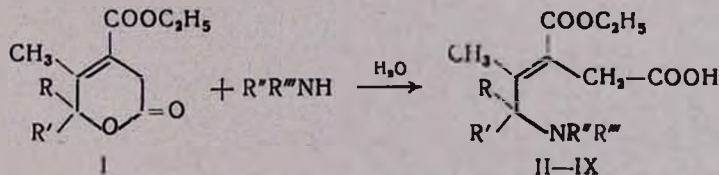
Поступило 12 IX 1972

Изучалось взаимодействие 4-карбэтокси-5,5,6-триалкил-3-дигидропионов-2 с аминами в присутствии воды. Показано, что атака нуклеофильного агента приводит к синтезу моноэфиров соответствующих аминокислот.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

Задачей настоящего исследования было дальнейшее изучение реакции 4-карбэтокси-5,5,6-триалкил-3-дигидропионов-2 с нуклеофильными агентами. Ранее сообщалось, что реакция 4-карбэтокси-5,5,6-триалкил-3-дигидропионов-2 с первичными и вторичными аминами при комнатной температуре протекает исключительно по карбэтокси группе без затрагивания лактонного кольца [1].

Дальнейшее изучение реакции показало, что указанные соединения при комнатной температуре реагируют с водными и безводными аминами по-разному. Так, при взаимодействии указанных α -пионов с водными растворами различных первичных и вторичных аминов лактонное кольцо раскрывается, т. е. атака нуклеофильного агента происходит по лактонному кольцу, что приводит к синтезу моноэфиров соответствующих аминокислот.



II. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{R}''=\text{H}$, III. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{H}$;

IV. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{H}$; V. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$;

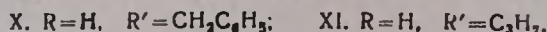
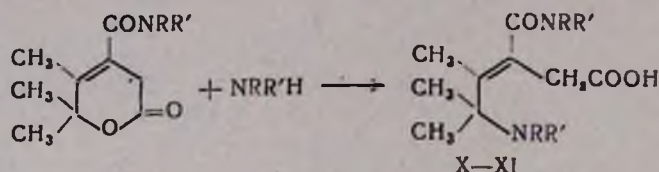
VI. $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{CH}_3$; VII. $\text{RR}'=(\text{CH}_2)_5$, $\text{R}''=\text{R}''=\text{H}$; VIII. $\text{RR}'=(\text{CH}_2)_5$, $\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$; IX. $\text{RR}'=(\text{CH}_2)_5$, $\text{R}''=\text{R}''=\text{CH}_3$.

Аналогичное явление наблюдалось ранее с 6-алкил-3-карбэтокси- α -пиронами, образующими под действием различных аминов α -карбэтоксиаминоалкадин-2,4-овые кислоты, вместо ожидаемых амидов 6-алкил- α -пирон-3-карбоновых кислот [2].

В ИК спектрах, наряду с полосами поглощения в области 1671—1680 и 1687—1698 см^{-1} , характерными для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ связи и кислотной карбонильной группы, имеются также полосы поглощения вблизи 2500—3400 см^{-1} , характерные для ассоциированной OH группы.

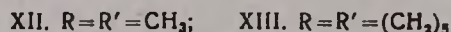
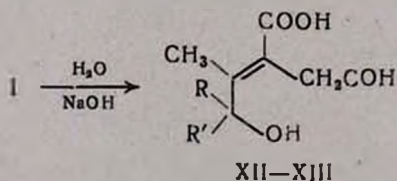
Наличие свободной карбоксильной группы доказано путем потенциометрического титрования.

Раскрытие лактонного кольца происходит также при взаимодействии амидов 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3-дигидропионов-2 [I] с аминами в присутствии воды при комнатной температуре, а также в безводной среде при нагревании. В результате с количественными выходами получают амиды монозамещенных двухосновных аминокислот:



Изучение реакции 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3-дигидропионов-2 с безводными аминами при нагревании до 50° показало, что при этом одновременно происходит замещение карбэтоксигруппы и раскрытие лактонного кольца, что приводит к синтезу вышеописанных амидов монозамещенных двухосновных аминокислот [X—XI]

Аналогичное явление наблюдается при взаимодействии 4-карбэтоксигруппы-5,6,6-триалкил-3-дигидропионов-2 с водной щелочью—как при комнатной температуре, так и при нагревании реакционной смеси при 50° происходит гидролиз карбэтоксигруппы с одновременным раскрытием лактонного кольца, что приводит к образованию двухосновных оксикислот следующего строения:



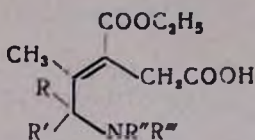
В ИК спектрах полученных оксикислот найдены полосы поглощения в области 1671, 1683, 2500—3400 см^{-1} , характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ связи, кислотной $\text{C}=\text{O}$ и ассоциированной OH групп.

Экспериментальная часть

Взаимодействие 4-карбэтоксигруппы-5,6,6-триалкил-3-дигидропионов-2 с водными аминами (II—IX). 1 г 4-карбэтоксигруппы-5,6,6-триалкил-3-дигидропионов-2 растворяют в 10 мл конц. водного амина и оставляют при

комнатной температуре 10—15 час. После удаления воды и амина остаток перекристаллизовывают из ксилола. Физико-химические данные полученных соединений приведены в таблице.

Таблица



Вещество	Продукт реакции				Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %					
	R	R'	R''	R'''			найдено			вычислено		
							С	Н	N	С	Н	N
II	CH ₃	CH ₃	H	H	75	142	57,7	8,2	5,56	57,61	8,3	6,11
III	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	83,3	62—63	—	—	5,44	—	—	5,76
IV	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	83,1	45—46	—	—	4,9	—	—	5,16
V	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	H	85,5	122—124	—	—	4,1	—	—	4,39
VI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	93,1	108—110	60,8	8,6	5,66	60,7	8,95	5,44
VII	(CH ₃) ₃		H	H	61	154	—	—	5,2	—	—	4,91
VIII	(CH ₃) ₃		CH ₃	H	84	121	—	—	4,94	—	—	4,28
IX	(CH ₃) ₃		CH ₃	CH ₃	71,4	135	—	—	4,6	—	—	4,71

Гидрохлорид VI—очень гигроскопическое вещество с т. пл. 62—65°. Пикрат VI—желтое кристаллическое вещество с т. пл. 149—151°. Найдено %: N 13,43. C₁₉H₂₆N₃O₁₁. Вычислено %: N 13,6.

Взаимодействие амидов 4-карбокси-5,6,6-триметил-3-дигидропионов-2 с аминами в присутствии воды (X—XV). Раствор 0,5 г амидолактона, соответствующего амина (в двукратном количестве) и 1 мл воды оставляют 10—15 час. при комнатной температуре. После отгонки растворителя, избытка амина и воды перекристаллизовывают из ксилола и получают IX 0,6 г (66,6%) с т. пл. 119°. Найдено %: N 7,15. C₂₃H₂₈N₂O₃. Вычислено %: N 7,34. X 0,4 г (60,0%) с т. пл. 102°. Найдено %: N 9,7. C₁₅H₂₈N₂O₃. Вычислено %: N 9,8.

Взаимодействие амидов 4-карбокси-5,6,6-триалкил-3-дигидропионов-2 с аминами при нагревании. Раствор 0,5 г амидолактона и соответствующего амина (в двукратном количестве) в 5 мл безводного бензола нагревали в течение часа при 40—50°. Получены те же самые IX и X с выходами 60,5 и 45%, соответственно.

Основной гидролиз 4-карбокси-5,6,6-триалкил-3-дигидропионов-2 (XII—XIII). Смесь 2 г исходного вещества и 12 г 20%-ного водного раствора едкого натра нагревают 30 мин. при 50°. Смесь подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром, и эфирные вытяжки сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя получают XII 1,2 г (63,2%) с т. пл. 77° (из хлористого метилена). Найдено %: C 53,01; H 6,5. C₁₉H₁₄O₅. Вычислено %: C 53,46; H 6,93. XIII 0,8 г (84,0%)

с т. пл. 108° (из ксилола). Найдено $\%$: С 59,1; Н 7,7. $C_{12}H_{18}O_5$. Вычислено $\%$: С 59,5; Н 7,4.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XVIII. 4-ԿԱՐԲԵԹՕՔՍԻ-5,6-ՏՐԻԱԼԿԻԼ-3-ԴԻՀԻԴՐՈՊԻՐՈՆ-2-ՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆ ԶՐԱՑԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Բ. Գ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ա. Գ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ջրային ամինների հետ 4-կարբեթօքսի-5,6-տրի-ալկիլ-3-դիհիդրոպիրոն-2-ների փոխազդեցության ռեակցիաները: Ցույց է տրված, որ նուկլեոֆիլ ազնեղը գրոհում է լակտոնային օղակի վրա, որը հանգեցնում է համապատասխան հրկհիմն ամինաթթուների մոնոէսթերների ըստացման:

Ստացված միացությունները և նրանց որոշ ավյալները բերված են աղյուսակում:

THE REACTION OF 4-CARBETHOXY-5,6,6-THRYALKYL-3-DIHYDROPYRONES-2 WITH AQUEOUS AMINES

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

The interreaction of 4-carbethoxy-5,6,6-thryalkyl-3-dihydropyrones-2 with aqueous is studied. It is shown that the attack of nucleophil agent on the lacton ring brings the formation of monoesters two basic amino acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 26, 36 (1973).
2. И. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, ЖОХ, 28, 3020 (1958).