

УДК 542.941+547.233+547.812.5

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

### XXXII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-КАРБЭТОКСИ-5,6,6-ТРИАЛКИЛ-3,6-ДИГИДРОПИРОНОВ-2 С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, С. Х. КАРАГЕЗ и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 X 1976

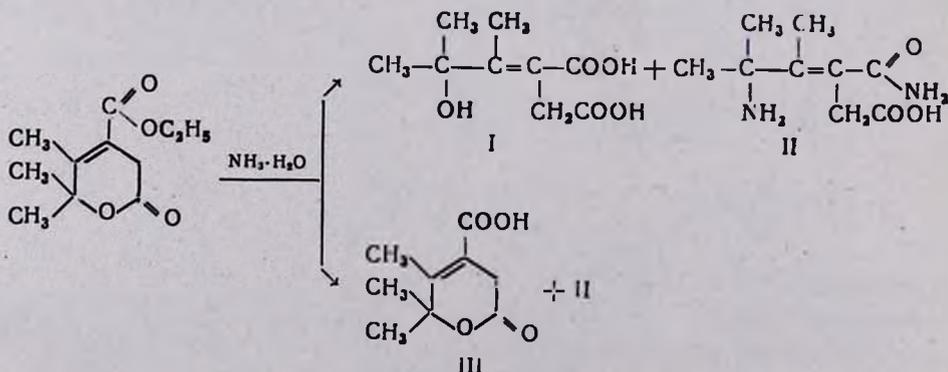
Изучено взаимодействие 4-карбалкокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 с аммиаком и гидразином в водно-органических средах. Установлено, что атака нуклеофильного агента в зависимости от условий реакции происходит по разным реакционным центрам с образованием кислот, амидов или соответствующих аминокислот.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Нами ранее было установлено, что взаимодействие 4-карбэтоксипи-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 с различными аминами при комнатной температуре протекает исключительно по карбэтоксильной группе с образованием амидов 4-карбоксо-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 [1].

В настоящем исследовании изучены реакции 4-карбэтоксипи-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 с аммиаком и гидразинами.

Показано, что при взаимодействии 4-карбэтоксипи- и 4-карбобутоксипи-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 с водным аммиаком как при комнатной температуре, так и при нагревании имеет место одновременная нуклеофильная атака как аммиака, так и воды по сложноэфирной группе и лактонному кольцу, приводя к образованию продуктов реакции— $\alpha$ -карбоксиметил- $\beta$ , $\gamma$ -диметил- $\gamma$ -оксипентен-2-овой кислоты и амида  $\alpha$ -карбоксиметил- $\beta$ , $\gamma$ -диметил- $\gamma$ -аминопентен-2-овой кислоты.



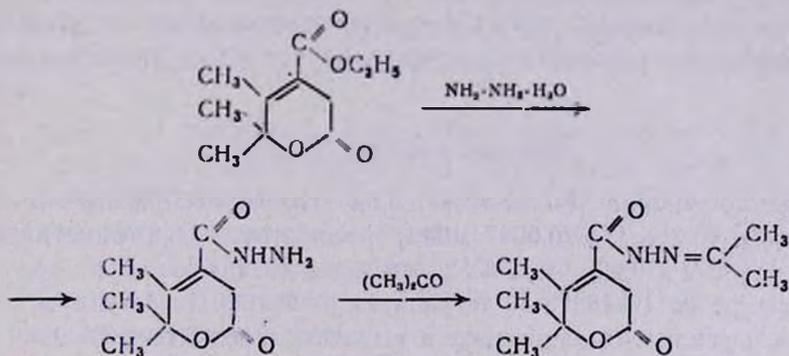
Продукт I при длительном стоянии или нагревании циклизуется в 4-карбокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирон-2 (III).

Данные по изучению влияния соотношения компонентов, температуры и продолжительности на ход реакции приведены в табл. I.

Строение полученных веществ установлено с помощью ИК спектров. В ИК спектре амида II найдены характерные частоты поглощения карбонила амидной группы в области 1680, C=C связи 1650 и ассоциированной OH группы в области 3220—3415 см<sup>-1</sup>.

Наличие свободной карбоксильной группы доказано также путем титрования, а аминогруппы — получением хлоргидрата и пикрата.

Реакция с гидразином с саморазогреванием протекает уже при простом смешении компонентов, например, при смешении эквимольных количеств 4-карбокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 и гидразингидрата при комнатной температуре через час начинает выделяться гидразид лактонокислоты, т. е. нуклеофильная атака направляется на карбоксильную группу без затрагивания лактонного кольца и двойной связи.



Строение гидразида установлено получением ацилгидразона ацетона, а также данными ИК спектроскопии. В ИК спектре найдены частоты поглощения в областях 1740, 1610, 1654 и 3230 см<sup>-1</sup>, характерные для карбонильной группы лактонного кольца, ненасыщенной C=C связи, C=O амидной группы и -NH связи, соответственно.

Кроме гидразида кислоты, было получено также небольшое количество (~10%) продукта поликонденсации, строение которого установлено спектральными данными.

При проведении реакции в избытке амина, кроме гидразина кислоты (выход 28%) и продукта поликонденсации (~50%), был получен также 4-карбокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирон-2 (12%), охарактеризованный нами ранее [1].



Таблица 1

Соотношение лактона с амином	Температура реакции, °С	Время взаимодействия, час	Выход продуктов реакции, %		
			I	II	III'
1:1	комнатной	1	10,4	52,6	—
1:2	"	1	15,8	68,0	—
1:1	100	1	20,8	42,0	—
1:2	"	1	31,5	52,0	—
1:1	комнатной	24	—	52,6	11,6
1:2	"	24	—	71,5	17,6
1:15	"	48	—	70,0	11,6
1:15	100	6	—	65,7	15,1

Взаимодействие 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирана-2 с гидратом гидразина. Смесь 1 г (0,0047 моля) 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирана-2 и 0,005—0,1 моля гидрата гидразина оставляют при комнатной температуре на 24—48 час. или нагревают при 150° 3—6 час. После удаления избытка гидразина получают: III, 4-карбоксо-5,6,6-триметил-3,6-дигидропиран-2, т. пл. 180—181° (из бензола).

IV, гидразид 4-карбоксо-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирана-2 с т. пл. 179—180° (из смеси спирт—гексан, 1:1). Найдено %: С 54,25; Н 6,9. N 14,91.  $C_9H_{14}O_3N_2$ . Вычислено %: С 54,04; Н 7,07; N 14,14. Обработкой 0,5 г гидразида ацетоном получают 0,42 г (65,5% ацилгидразона ацетона с т. пл. 150—151° (из бензола). Найдено %: С 60,32; Н 7,66; N 11,47.  $C_{12}H_{18}O_3N_2$ . Вычислено %: С 60,50; Н 7,56; N 11,76.

V, продукт поликонденсации.

Остальные данные указаны в табл. 2.

Таблица 2

Соотношение лактона с амином	Температура реакции, °С	Время взаимодействия, час	Выход продуктов реакции, %		
			III	IV	V
1:1	комнатной	24	—	19	50
1:1*	"	48	—	71	10
1:2	"	48	12	28	50
1:1**	"	24	—	87	—
1:10***	4	48	35	43	10
1:1	150	3	—	21	50
1:20	"	6	—	48	30
1:7***	"	5	19	8	33

\* Гидразин-гидрат свежеперегнанный.

\*\* Гидразин-гидрат солянокислый.

\*\*\* В присутствии 1—2 мл воды.

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXII. 4-ԿԱՐԲԵԹՕՔՍԻ-5,6,6-ՏՐԻԱԿԻԼ-3,6-ԴԻՀԻԴՐՊՐՈՆ-2-Ի  
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՈՒՎԼԵՈՖԻԼ ԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ս. Խ. ԿԱՐԱԳՅՈՉ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-կարբալկօքսի-5,6,6-տրիմեթիլ-3,6-ի դիհիդրոպիրոն-2-ի փոխազդեցությունը ամոնիակի և հիդրազինի հետ ջուր-օրգանական լուծիչ միջավայրում:

Ապացուցված է, որ նուկլեոֆիլ ազնետի հարձակումը, կախված ռեակցիայի պայմաններից, կատարվում է տարբեր ռեակցիոն կենտրոններով. առաջացնելով  $\alpha$ -կարբօքսի- $\beta$ , $\gamma$ -դիմեթիլ- $\gamma$ -օքսիպենտեն-2 թթուն և 4-կարբեթօքսի-5,6,6-տրիմեթիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2 կամ էլ համապատասխան ամինոթթուն:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD UNSATURATED COMPOUNDS

## XXXII. THE INTERACTION OF 4-CARBETHOXY-5,6,6-TRIALKYL-3,6-DIHYDRO-PYRONES-2 WITH NUCLEOPHILIC AGENTS

A. A. AVETISSIAN, S. Kh. KARAGIOZ and M. T. DANGHIAN

The interaction of 4-carbalcoxy-5,6,6-trimethyl-3,6-dihydropyrones-2 with ammonia and hydrazine in an aqueous-organic solvent medium has been investigated.

It has been established that the attack of the nucleophilic agent occurs at different reaction sites depending on reaction conditions with the formation of  $\alpha$ -carboxy- $\beta$ , $\gamma$ -dimethyl- $\gamma$ -hydroxypentenoic acid and 4-carbethoxy-5,6,6-trimethyl-3,6-dihydropyrone-2 or the corresponding amino acids.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 26, 37 (1973).
2. A. A. Аветисян, К. Г. Акопян, А. Г. Акопян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 26, 477 (1973).