

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ МОНО- И ДИЛАКТАМОВ

А. А. АХНАЗАРЯН, М. А. МАНУКЯН и М. Т. ДАНГЯН

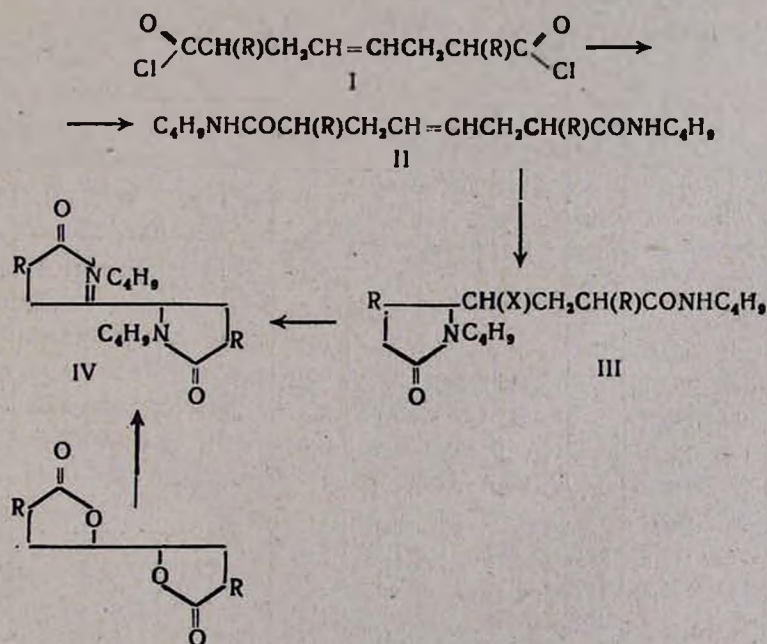
Ереванский государственный университет

Поступило 26 V 1977

Из 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот получены соответствующие диамиды, бромированием последних—диактамы.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

Данное сообщение является продолжением исследований по превращениям 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот и посвящено синтезу диамидов кислот II, а также их взаимодействию с бромом. Диамиды II получены взаимодействием дихлорангидридов [1] дикислот I с первичными аминами. Бромирование II проводилось в среде четыреххлористого углерода. В зависимости от способа проведения реакции продуктом являлся либо промежуточный бромлактам III, либо бислактам IV. Первые получались при комнатной температуре, вторые—при нагревании.



IIa, IIIa, IVa, R=C₂H₅, X=Br;

IIb, IIIb, IVb, R=C₃H₇, X=Br;

IIв, IIIв, IVв, R=C₄H₉, X=Br;

IIIг, R=C₆H₅, X=N(C₂H₅)₂,

IIIд, R=C₃H₇, X=OC₂H₅,

Все попытки выделения дибромпроизводного оказались безуспешными, что дает основание предполагать о внутримолекулярной циклизации промежуточного карбкатиона. Осуществлено замещение брома в III на диэтиламинную и этоксильную группы.

Нагревание III в течение 5—6 час. на водяной бане приводит к бислактаму IV, получающемуся также при нагревании ранее [2] синтезированных дилактонов с бутиламином при 150—200°.

Экспериментальная часть

Чистота всех синтезированных соединений контролировалась ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия II степени активности, проявление осуществлялось йодом.

бис(N-Бутил)диамида 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот (IIa-в). Смесь 0,01 моля кислоты I, 20 мл абс. бензола и 0,03 моля хлористого тионила нагревали на водяной бане 1—2 часа, отгоняли бензол и избыток хлористого тионила, остаток фракционировали. К 0,01 моля образовавшегося дихлорангидрида приливали 0,04 моля бутиламина, нагревали на водяной бане 2 часа. Осадок отфильтровывали и после отгонки бензола остаток фракционировали. Закристаллизовавшиеся амиды перекристаллизовали из гексана. Константы диамидов приведены в таблице. Для соединений IIa и IIв в системе растворителей бутанол—уксусная кислота—вода (3:1:1) получены значения R_f 0,46 и 0,48, соответственно. В ИК спектре II обнаружены полосы поглощения карбонила при 1640 и NH группы при 3000—3400 $см^{-1}$.

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %				Вычислено, %			
						C	H	N	Br	C	H	N	Br
IIa	82	250—252/2	114	—	—	72,21	11,67	8,27	—	71,00	11,24	8,28	—
IIб	80	257—259/2	127	—	—	72,30	11,32	7,60	—	72,30	11,32	7,60	—
IIв	79	261—263/2	124	—	—	73,11	11,45	6,93	—	73,09	11,62	7,10	—
IIIa	86	180—182/1	—	1,1416	1,4988	57,32	8,91	6,54	19,81	57,55	8,87	6,71	19,16
IIIб	85	188—190/2	—	1,1253	1,5000	59,30	9,33	6,20	18,10	59,30	9,33	6,29	17,97
IIIв	88	195—197/1	—	1,1091	1,5021	60,71	9,43	5,61	17,01	60,88	9,51	5,92	16,91
IIIг	77	215—217/2	—	0,9642	1,4960	72,45	11,71	9,00	—	72,26	11,82	9,03	—
IIIд	79	205—207/2	—	0,9923	1,4900	70,05	11,40	6,70	—	70,24	11,22	6,83	—
IVa	87	175—177/1	141	—	—	71,24	10,47	8,34	—	71,42	10,71	8,33	—
IVб	80	179—181/1	147	—	—	72,25	10,77	7,70	—	72,52	10,99	7,69	—
IVв	84	185—187/1	162	—	—	73,26	11,30	7,10	—	73,47	11,22	7,14	—

Бромирование бис(N-бутил)диамидов 2,1-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот. А. К смеси 0,01 моля диамида II и 20 мл четыреххлористо-

го углерода прикапывали 0,01 моля брома с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в интервале $-8 \div -10^\circ$. После прибавления всего брома реакционную смесь оставляли во льду 5—6 час., обрабатывали тиосульфатом натрия. Органический слой отделяли от водного, водный экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки присоединяли к основному продукту и высушивали безводным сернокислым магнием. Данные для 3-алкил-5-(1'-бром-3-алкил-3-N-бутиламидо)-N-бутилпирролидонов IIIa-в приведены в таблице. Для соединений IIIa-в получены значения R_f 0,55, 0,57 и 0,58, соответственно (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5). В ИК спектре III обнаружены полосы поглощения карбониллов амидного и лактамного при 1640 и 1700 см^{-1} , а также NH в амидах при 3000—3400 см^{-1} .

Б. После прибавления всего количества брома реакционную смесь нагревали на водяной бане 10 час. и обрабатывали аналогично вышеописанному. Константы 5,5'-бис(3-алкил-N-бутил)пирролидонов (IVa-в) приведены в таблице. Найдены значения R_f 0,62, 0,63 и 0,65, соответственно (бензол—четырёххлористый углерод—этанол, 2:1:1). В ИК спектре IV обнаружены полосы поглощения лактамного карбонила при 1700 см^{-1} .

3-Бутил-5-(1'-N-диэтиламино-3'-бутил-3'-бутиламидо)-N-бутилпирролидон (IIIz). Смесь 0,01 моля IIIв, 20 мл абс. бензола и бутиламина нагревали на водяной бане 2 часа. Образовавшийся осадок отфильтровывали. Фильтрат после отгонки бензола фракционировали (табл.). R_f 0,70 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5).

3-Пропил-5-(1'-этоксипропил-3'-N-бутиламидо)-N-бутилпирролидон (IIIδ). Смесь 0,01 моля IIIб и алкоголята натрия нагревали на водяной бане 6 час. После отгонки спирта остаток растворяли в воде, маслянистый слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки присоединяли к основному продукту и высушивали над сульфатом магния. Отгоняли эфир, остаток фракционировали в вакууме. Константы IIIд приведены в таблице. R_f 0,37 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5).

ՈՐՈՇ ՄՈՆԻՏԻՆԳ ԵՎ ԴԻԱԿՏԱՄԵՆՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Հ. ՀԱՆԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

2,7-Դիպիկիլ-4-օկտեն-1,8-դիկլորոնների և առաջնային ամինների փոխազդեցությունից ստացվել են համապատասխան դիամիդները, որոնց բրոմացումը բերել է դիլակտամների առաջացմանը: Իդենտիֆիկացվել են ռեակցիայի միջանկյալ պրոդուկտները: Դիլակտամները ստացվել են նաև հանդիպակաժ սինթեզով համապատասխան դիլակտոնների և առաջնային ամինների փոխազդեցությունից:

SYNTHESIS OF SOME MONO- AND DILACTAMS

A. H. HAKHNAZARIAN, M. A. MANUKAIN and M. T. DANGHIAN

The corresponding diamides have been obtained by the interaction of 2,7-dialkyl-4-octen-1,8-dicarboxylic acids and primary amines; the bromination of the former led to the formation of dilactams. The dilactams have been obtained also by the interaction of the corresponding dilactones with primary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ахназарян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 12, 1897 (1976). А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, М. А. Манукян, М. С. Саркисян, Авт. свид. СССР, № 368230, Бюлл. изобр. от 26. I 1973.
2. А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 11, 35 (1975).