

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXIX. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ЦИАНО- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -БУТЕНОЛИДОВ
 С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 11 V 1977

Изучено взаимодействие α -циано- β,γ,γ -триметил- и α -циано- β -метил- γ,γ -пентаметилен- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов с первичными аминами. Установлено, что в зависимости от условий реакции нуклеофильная атака амина происходит на лактонное кольцо и цианогруппу с образованием N-замещенных амидов 4-окси-2-пентеновых кислот (I) и замещенных $\Delta^{\alpha,\beta}$ -кротонлактамов (II).

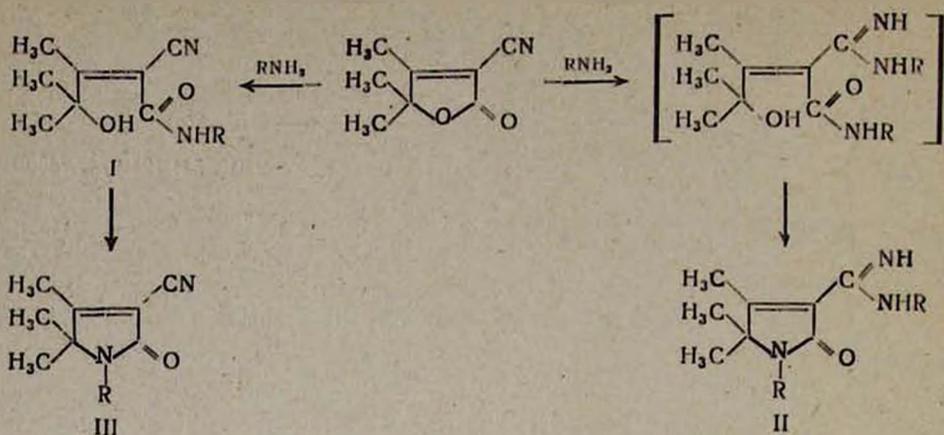
Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Ранее было показано, что при взаимодействии α -ацетил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов с первичными аминами нуклеофильная атака направляется исключительно на кетогруппу ацетила с образованием иминопроводных [1]. Известно также, что при взаимодействии α,β -дибром- γ -(α' -карбэтоксинацетонил)- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида с аминами в эфире происходит замещение брома с образованием α -бром- β -амино- γ -(α' -карбэтоксинацетонил)- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов. Под действием 2-кратного количества первичного амина при комнатной температуре $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды превращаются в соответствующие $\Delta^{\alpha,\beta}$ -кротонлактамы [2].

В настоящей работе приводятся результаты исследования взаимодействия α -циано- β,γ,γ -триметил- и α -циано- β -метил- γ,γ -пентаметилен- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов с аминами. Оказалось, что в зависимости от условий реакции могут образоваться продукты I—III.

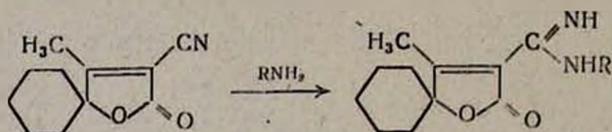
При комнатной температуре в течение 1—3 дней получается I. Увеличение мольного соотношения амина, продолжительности реакции (до 15 дней), а также ее осуществление при температуре кипения растворителя приводят к образованию наряду с I и II.

Образование III наблюдается только при проведении реакции в более жестких условиях при 25-часовом кипячении. Реакция протекает через промежуточное образование I, что было доказано отдельным экспериментом. При нагревании I в растворе абс. ксилола в течение 8—10 час. в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты получают III с выходом 90%.



R = а. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; б. $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5$; в. $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}$; г. $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3$

Взаимодействие α -циано- β -метил- γ,γ -пентаметилеп- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида с аминами идет только за счет нитрильной группы с сохранением лактонного кольца независимо от соотношения лактон: амин, температуры и продолжительности реакции. Полученные данные согласуются с литературными [3].



В ИК спектрах полученных соединений имеются характерные частоты поглощения всех функциональных групп. Наличие свободной гидроксильной группы I доказано также получением бензоата.

Экспериментальная часть

Взаимодействие α -циано- β,γ,γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида с аминами.

Смесь 0,01 моля α -циано- β,γ,γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида, 0,1—0,5 моля амина и 20—30 мл абс. диоксана (или бензола) оставляют при комнатной температуре в течение 1—15 дней или кипятят 6—25 час. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают и выделяют продукты реакции I—III.

Условия реакции и физико-химические константы продуктов I—III приведены в табл. 1 и 2.

Получение α -циано- β,γ,γ -триметил-N-замещенных- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -кротонлактамов. Смесь 0,01 моля N-замещенного амида 4-окси-2-пентеновой кислоты (I), 15 мл абс. ксилола и 0,1 г *p*-толуолсульфокислоты кипятят 10 час. После удаления растворителя остаток перекристаллизовывают и получают кротонлактамы (III а-в) с выходом 85—90%.

Таблица 1

Данные о взаимодействии α -циано- β , γ , γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида с аминами

Амин	Растворитель	Условия реакции			Выход продуктов, %		
		соотношение компонентов	время, часы	т. пл., °C	I	II	III
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	диоксан	1:2	24	20—25	15,5	0,5	—
"	"	1:2	72	20—25	34,8	1,0	—
"	"	1:2	260	20—25	18,0	17,7	—
"	"	1:2	6	90—95	15,8	23,0	—
"	"	1:5	6	90—95	17,5	46,1	—
"	"	1:5	25	90—95	—	50,4	5,2
"	бензол	1:2	260	20—25	6,0	23,0	—
"	"	1:5	25	75—80	—	60,5	2,6
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	диоксан	1:2	72	20—25	17,0	1,0	—
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	"	1:2	25	90—95	—	16,0	34,1
$\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	"	1:2	72	20—25	30,0	1,0	—
$\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_9$	"	1:2	25	90—95	—	16,1	24,2

Таблица 2

Физико-химические константы продуктов α -циано- β , γ , γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов с аминами

Соединение	R	Т. пл., °C	Т. кип., °C/1,5 мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
Ia	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	116—117 (из четыреххлористого углерода)	—	—	69,89	6,58	10,50	69,77	6,90	10,80
Iб	C_6H_{13}	133 (из гексана)	—	—	65,80	9,50	10,50	65,50	9,30	10,85
Iв	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	83—84 (из гексана)	—	—	71,76	10,90	8,12	71,42	10,71	8,33
IIa	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	235—237	1,5829	76,42	7,29	12,67	76,36	7,23	12,30
IIб	C_6H_{13}	—	160—162	1,4901	71,20	11,20	12,90	71,64	11,04	12,53
IIг	C_4H_9	—	149—150	1,4985	68,70	10,10	15,10	68,81	10,39	15,05
IIIa	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	159—160 (из ксилола)	—	—	74,60	6,80	12,10	75,00	6,60	11,66
IIIб	C_6H_{13}	—	152—154	1,4882	71,56	9,90	12,20	71,79	9,40	11,96
IIIв	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	169—170 (из ксилола)	—	—	75,80	10,50	8,50	75,47	10,60	8,80
IIIг	C_4H_9	—	129—130	1,4919	69,70	9,10	12,96	69,90	8,73	13,58

Взаимодействие α -циано- β -метил- γ , γ -пентаметилен- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида с бензиламином. Смесь 2 г (0,01 моля) α -циано- β -метил- γ , γ -пентаметилен- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида (IV), 2 г (0,02 моля) бензиламина и 30 мл абс. диок-

сана кипятят 6 час. После удаления растворителя остаток перекристаллизуют и получают 1,5 г (50%) N-бензиламидина β -метил- γ,γ -пентаметилен- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида V с т. пл. 90—91° (из ксилола). Найдено %: C 71,90; H 7,60; N 10,12. $C_{18}H_{22}O_2N_2$. Вычислено %: C 72,49; H 7,38; N 9,39.

Получение бензоата N-додециламида 4-окси-2-пентеновой кислоты. Смесь 0,2 г N-додециламида 4-окси-2-пентеновой кислоты, 2 мл сухого пиридина и 1 мл хлористого бензоила нагревают 5—10 мин. на водяной бане, затем обрабатывают 5% раствором соды, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя получают 0,18 г (70%) бензоата N-додециламида 4-окси-2-пентеновой кислоты с т. пл. 138—139° (из гексана). Найдено %: C 73,55; H 8,90; N 5,70. $C_{27}H_{40}O_3N_2$. Вычислено %: C 73,63; H 9,09; N 6,30.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXIX. α -ԿԻԱՆ- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍԻԱՆ, Ս. Խ. ԿԱՐԱԳՅՈԶ Ե Մ. Տ. ԴԱՆԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է α -ցիան- β,γ,γ -տրիալկիլ- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -բուտենոլիդների փոխազդեցությունը ամինների հետ, ելանյութերի տարբեր հարաբերության ինչպես սենյակային ջերմաստիճանում, այնպես էլ տաքացման պայմաններում: Ցույց է տրված, որ կախված ռեակցիայի պայմաններից ամինների նուկլեոֆիլ հարձակումը ընթանում է ցիան խմբի և լակտոնային օղակի վրա, առաջացնելով տեղակալված $\Delta^{\alpha,\beta}$ -կրոտոնլակտամներ և 4-օքսի-2-պենտանային թթուների N-տեղակալված ամիդներ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

XXXIX. INTERACTION OF α -CYANO- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -BUTENOLIDES WITH AMINES

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

The reaction between α -cyano- β,γ,γ -trialkyl- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolides and amines has been investigated with different ratios of the components and under normal and high temperatures. It has been shown that under the reaction conditions the nucleophile attack of the amines proceeds on the cyano group and the lactone ring resulting in the formation of substituted $\Delta^{\alpha,\beta}$ -crotonolactames and N-substituted 4-hydroxy-2-pentenoic acid amides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Лветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 26, 659 (1973).
2. И. К. Калнин, Э. Ю. Гурикиеце, ХГС, 7, 867 (1972).
3. J. Parls, M. Payard, J. Couquelet, С. г., 281, 555 (1975).