

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XL. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ЦИАНО- β,γ -ДИАЛКИЛ- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -БУТЕНОЛИДОВ С АМИНАМИ

А. А. АВETИСЯН, С. Х. КАРАГЕЗ, М. Т. ДАНГЯН и Дж. И. ГЕЗАЛЯН

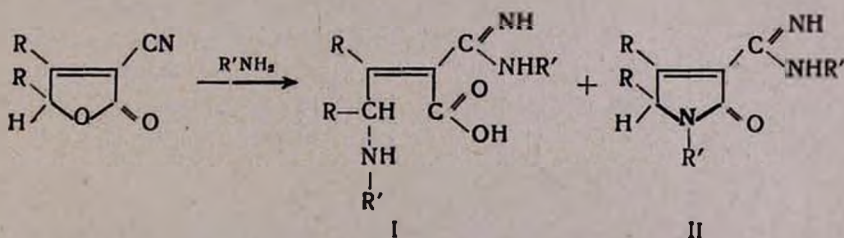
Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1978

Установлено, что α -циано- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды реагируют с аминами с образованием N-замещенных аминопентен-2-овых кислот и соответствующих $\Delta^{\alpha,\beta}$ -кротонлактамов.

Табл. 2, библи. ссылок 1.

В настоящей работе приводятся результаты исследования взаимодействия α -циано- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов с аминами. Исследования показали, что α -циано- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолиды в отличие от α -циано- β,γ,γ -триалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидов [1] взаимодействуют с аминами в двух направлениях с образованием 4-N-замещенных аминопентен-2-овых кислот (I) и соответствующих $\Delta^{\alpha,\beta}$ -кротонлактамов (II).



а, $R=C_3H_7$, $R'=CH_2C_6H_5$; б, $R=C_4H_9$, $R'=CH_2C_6H_5$; в, $R=C_3H_7$, $R'=C_6H_{13}$.

Установлено, что на соотношение продуктов I и II влияют соотношение исходных компонентов, продолжительность процесса, а также температура реакции (табл. 1).

В ИК спектрах продуктов I найдены характерные частоты поглощения в области 1570 ($C=C$ связь), 1680 и 3310 cm^{-1} ($C=N$ и $-NH$). Наличие свободной карбоксильной группы установлено титрованием 0,1 н раствором NaOH на холоду, а также переводением в амид через хлорангидрид. В ИК спектрах II найдены характерные поглощения в

области 1714 и 1578 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ лактам. и $\text{C}=\text{C}$). II получен нами отдельным опытом внутримолекулярной циклизации I.

Экспериментальная часть

Взаимодействие α -циано- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида с аминами. Смесь 0,015 моля α -циано- β,γ -диалкил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолида, 0,015—0,08 моля амина и 20—30 мл абс. диоксана (или ксилола) оставляют при комнатной температуре на 8—15 дней или кипятят 6—20 час. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают и выделяют продукты реакции I и II. Условия реакции и физико-химические константы всех продуктов приведены в табл. I и 2.

Таблица I

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

Лактон	Амин	Растворитель	Условия реакции		Выход продуктов, %	
			соотношение компонентов	продолжительность и температура	I	II
α -циано- β,γ -дипропил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолид	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	диоксан	1:1	15 дней, комн. т.	2,0	6,8
"	"	"	1:2	"	15,0	27,7
"	"	"	1:1	6 час. кипячения	3,3	25,6
"	"	"	1:2	"	10,0	27,4
"	"	"	1:5	"	13,1	30,7
"	"	"	1:5	20 час. кипячения	8,2	41,0
"	"	"	1:5	8 дней, комн. т.	15,0	30,7
"	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	ксилол	1:1	15 час. кипячения	0,6	19,8
α -циано- β,γ -дибутил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолид	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	диоксан	1:2	10 час. кипячения	3,3	31,2
		"	1:2	15 дней, комн. т.	5,0	26,0

Получение N-бензилимино- β,γ -дипропил-N-бензил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -кротонлактама (IIa). Смесь 1 г (0,024 моля) 2-N-бензилиминидин-3,4-дипропил-4-N-бензиламино-2-бутеновой кислоты (Ia), 15 мл абс. ксилола и 0,1 г п-толуолсульфокислоты кипятят 20 час. После удаления растворителя остаток перекристаллизовывают и получают 0,4 г (42 %) IIa с т. кип. 243—245°/1,5 мм, n_D^{20} 1,5918.

Получение N-бензиламид-2-N-бензилиминидин-3,4-дипропил-4-N-бензиламино-2-бутеновой кислоты. Смесь 0,5 г (0,0012 моля) 2-N-бензилиминидин-3,4-дипропил-4-N-бензиламино-2-бутеновой кислоты (Ia) и 1 г (0,007 моля) тионилхлорида оставляют при комнатной температуре около 24 час. Выделяют хлорангидрид кислоты и добавляют 1 г (0,009 моля) бензиламина в растворе 3 мл эфира, выпавшие кристал-

Таблица 2

Продукты I и II

Продукты	Т. пл., °C	Т. кип., °C/1,5 мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
Ia, 2N-бензилмидин-3,4-дипропил-4-N-бензиламино-2-бутеновая кислота*	163—164 (из гексана)	—	—	74,28	7,65	10,74	73,71	8,18	10,31
Иб, 2N-бензилмидин-3,4-дибутил-4-N-бензиламино-2-бутеновая кислота	164—165 (из гексана)	—	—	73,35	7,90	9,30	73,81	8,34	9,50
Iв, 2N-гексилмидин-3,4-дипропил-4-N-гексиламино-2-бутеновая кислота	160—161 (из гексана)	—	—	69,60	10,98	10,48	69,87	11,39	10,63
IIa, N-бензилмидин-3,4-дипропил-N-бензил-Δ ^{α,β} -кротонлактам	—	243—245	1,5918	77,30	7,96	10,21	76,92	7,95	10,76
IIб, N-гексилмидин-3,4-дипропил-N-гексил-Δ ^{α,β} -кротонлактам	—	235—237	1,5052	72,90	11,70	11,50	73,20	11,40	11,14
IIв, N-бензилмидин-3,4-дипропил-N-гексил-Δ ^{α,β} -кротонлактам	—	220—222	1,5734	76,50	8,70	10,20	76,95	8,31	9,97

* Т. пл. пикрата 100—102° (из эфира). Найдено %: N 13,8. C₃₁H₃₅O₆N₁₀. Вычислено %: N 13,2.

лы бензиламиды кислоты отделяют фильтрованием и перекристаллизуют из гексана. Получают 0,4 г (66,6%) продукта с т. пл. 185—187° (из гексана). Найдено %: С 77,30; Н 7,88; N 10,9. $C_{32}H_{40}N_4O$. Вычислено %: С 77,41; Н 8,06; N 11,29.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XL. α -ՑԻԱՆ- β,γ -ԴԻԱԼԿԻԼ- $\Delta^{2,3}$ -ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ս. Խ. ԿԱՐԱԳՅՈԶ, Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ Ե Զ. Ի. ԴՅՈԶԱԼԻԱՆ

Ուսումնասիրված է α -ցիան- β,γ -դիալկիլ- $\Delta^{2,3}$ -բուտենոլիդների փոխազդեցությունը ամինների հետ: Ցույց է տրված, որ ամինները հարձակվում են ցիան խմբի և լակտոնային օղակի վրա, առաջացնելով պենտեն-2 թթուների N-ստեղակալված ամիդներ և $\Delta^{2,3}$ -կրոտոնլակտոններ, համապատասխանաբար:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF LACTONES

XL. INTERACTION OF α -CYANO- β,γ -DIALKYL- $\Delta^{2,3}$ -BUTENOLIDES WITH AMINES

A. A. AVETISSIAN, S. Kh. KARAGYOZ, M. T. DANGHIAN
and J. I. GYOZALIAN

The interaction of α -cyano- β,γ -dialkyl- $\Delta^{2,3}$ -butenolides with amines in different ratios on the components, at room temperature, as well as at higher temperatures has been investigated.

It has been shown that the attack of the nucleophile agent on the cyano group and on the lactone ring occurs simultaneously forming N-substituted penten-2-olc acid, amides and corresponding $\Delta^{2,3}$ -crotonolactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, С. Х. Карагез, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 32, (1979).