

6. П. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 50.
 7. J. G. Traynham, J. Org. Chem., 65, 1446 (1961).
 8. K. Mislaw, J. Am. Chem. Soc., 75, 2512 (1953).
 9. П. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 27.

УДК 315.2+547.582

КОНДЕНСАЦИЯ ХЛОРАНГИДРИДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С ИЗОПРЕНОМ

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ

Л. А. ХАЧАТРЯН, А. И. МАРКОСЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

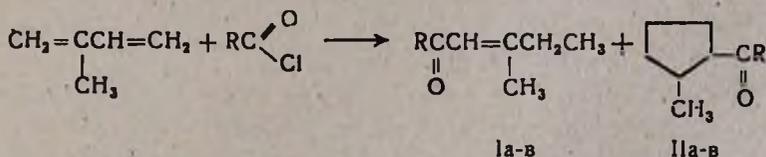
Поступило 22 XI 1979

Взаимодействие изопрена с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии безводного хлористого алюминия в циклогексане получены алкил-2-метил-1-бутенилкетоны наряду с небольшим количеством алкил-2-метилциклопентилкетонов. Полученные кетоны превращены в соответствующие гидантоины.

Табл. 4, библиограф. ссылок 7.

В литературе [1] описано присоединение хлорангидридов органических кислот к 2-хлор- и 2,3-дихлор-1,3-бутадиенам в хлороформе, приводящее к галогенсодержащим сопряженным кетонам. Авторы отмечают, что в применяемых ими условиях не удалось получить продукты присоединения хлорангидридов кислот к дивинилу и изопрену.

Нами осуществлено взаимодействие изопрена с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии циклогексана и безводного хлористого алюминия при $-15 \div -10^\circ$ с последующим нагреванием реакционной смеси при $60-70^\circ$ до прекращения выделения хлористого водорода. Соотношение диена и безводного хлористого алюминия 1 : 3. В качестве основных продуктов реакции получены алкил-2-метил-1-бутенилкетоны [2] Ia-в наряду с некоторым количеством алкил-2-метилциклопентилкетонов [3] IIa-в.



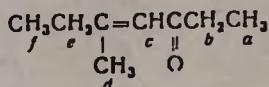
R = CH₃ (а), C₂H₅ (б), C₂H₇ (в)

При применении свежезолизованного хлористого алюминия выходы IIa-в снижались от 13 до ~5%.

Следует отметить, что в литературе [4] имеются данные о том, что при проведении реакций, катализируемых хлористым алюминием в циклогексане, они сопровождаются гидрированием.

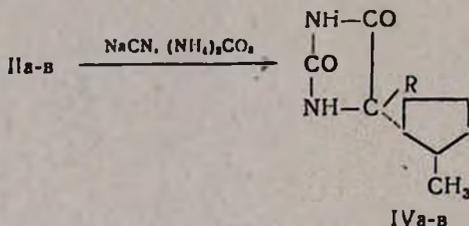
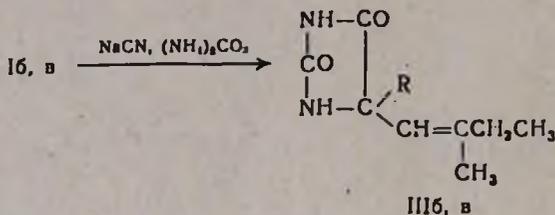
Строение ненасыщенных кетонов установлено на основании данных ИК и ПМР спектров.

ПМР спектр снят для соединения



Параллельно образующийся при реакции 2-метил-2-метилбидиплопентил индивидуально нами выделялся в эквимольных количествах, соответствующих выходу α,β -ненасыщенного кетона. Константы его совпали с литературными данными [5], а строение подтверждено данными ПМР спектра.

Осуществлено превращение кетонов Ia-в в гидантоины IIIa-в, а кетонов IIa-в—в гидантоины IVa-в [6].



Образование гидантонного кольца подтверждено данными ИК спектров.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, ТСХ осуществлена на тонком незакрепленном слое окиси алюминия II ст. активности в системе растворителей диоксан: диэтиловый эфир, 1:1 (проявление парами йода), спектры ПМР записаны на «Perkin-Elmer R-20B» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон ГМДС.

Индивидуальность продуктов контролировалась ГЖХ на приборе ЛХМ-72. Размер колонки 2000×4 мм, наполнитель—хромосорб G, пропитанный силиконовым E-301—5%. Детектор по теплопроводности. Термостатирование при 120°. V_{He} —65 мл/мин.

Алкил-2-метил-1-бутенилкетоны (Ia-в) (табл. 1). В четырехрубусную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещалось 100 мл циклогексана, 10,2 г (0,15 моля) свежеперегнанного изопрена и 0,25 моля хлорангидрида карбоновой кислоты. Содержимое колбы охлаждалось смесью соли и льда до -15° — -10° и при непрерывном перемешивании малыми порциями прибавлялось 60 г (0,45 моля) безводного хлористого алюми-

ния с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала отмеченный температурный интервал. Через 3—4 ч температура с помощью водяной бани доводилась до 50—60° и при этой температуре смесь нагревалась 8—10 ч до полного прекращения выделения хлористого водорода. Реакционная смесь обрабатывалась смесью соляной кислоты и льда, масляный слой отделялся, водный экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки соединялись с основным слоем, который промывался раствором соды, водой, высушивался над безводным сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегонялся при нормальном давлении на колонке с дефлегматором (табл. 1). В ИК спектре Ia-в не обнаруживаются характерные для концевой винильной группы полосы валентных колебаний при 1645—1640 $см^{-1}$ и появляются полосы сопряженной двойной связи 1620 $см^{-1}$ и карбонильной группы при 1685 $см^{-1}$. ПМР спектр гептен-4-она-2, δ , м. д.: 6 кв (H_c , $J=1,5$ Гц), 2,4 квд (H_b и H_z), 2,05 д (H_a , $J=1,5$ Гц) и 1 т (H_d и H_f). Гексен-3-он-2 дал с гипойодидом характерную для метилкетонов йодоформную реакцию [7]. Физико-химические константы параллельно выделенных IIa-в приведены в табл. 2. Кетонная группа в Ia-в и IIa-в идентифицировалась получением желтых кристаллических 2,4-динитрофенилгидразонов.

Таблица 1

Алкил-2-метил-1-бутенилкетоны (Ia-в)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/760 мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Вычислено, %		Найдено, %		Т. пл. 2,4-ДНФГ, °С
						С	Н	С	Н	
а	CH ₃	34	166	0,8751	1,4388	75,00	10,71	75,36	10,41	83
б	C ₂ H ₅	33	168	0,8707	1,4395	76,19	11,11	76,00	10,85	101
в	C ₃ H ₇	34	172	0,8664	1,4460	77,14	11,41	77,50	11,85	—

Таблица 2

Алкил-2-метилциклопентилкетоны (IIa-в)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/760 мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Вычислено, %		Найдено, %		Т. пл. 2,4-ДНФГ, °С
						С	Н	С	Н	
а	CH ₃	8	193	0,9052	1,4430	76,18	11,11	75,67	10,56	98
б	C ₂ H ₅	6	198	0,8835	1,4460	77,14	11,41	77,43	11,03	86
в	C ₃ H ₇	9	202	0,8894	1,4490	77,92	11,68	78,37	11,85	—

5,5-Дизамещенные гидантоины (IIIб, в и IVa-в) (табл. 3 и 4). К 50 мл 50% водно-спиртового раствора 0,02 моля алкил-2-метил-1-бутенилкетона (либо IIa-в) добавлялось 0,04 моля цианистого натрия и 0,08 моля углекислого аммония. Смесь при непрерывном перемешивании нагревалась на водяной бане 2—3 ч. Выпавший осадок отфильтровывался на фильтре Шотта, многократно промывался теплой водой, перекри-

сталлизовывался из 50% спиртового раствора. В ИК спектре IIIб, в обнаружены интенсивные полосы—NHCONH группы при 1730—1710 см^{-1} , а для гидантоинов IVа-в—при 1780—1740 см^{-1} . Гидантоины IIIб и IIIв дали по одному пятну с R_f 0,76 и 0,78, а IVа и IVб—с R_f 0,37 и 0,50, соответственно.

Таблица 3

5-Алкил-5-(β -метилбутен-1-ил)гидантоины (IIIб, в)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %		
				C	H	N	C	H	N
б	C_2H_5	35	210	61,22	8,18	14,29	61,32	7,61	14,28
в	C_3H_7	37	180	62,86	8,57	13,33	60,98	9,13	13,59

Таблица 4

5-Алкил-5-(2-метилциклопентил)гидантоины (IVа-в)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %		
				C	H	N	C	H	N
а	CH_3	45	188	61,22	8,25	14,64	61,70	8,79	14,35
б	C_2H_5	41	166	62,86	8,57	13,35	63,54	8,79	13,65
в	C_3H_7	46	180	64,28	8,93	12,59	64,31	9,47	13,73

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՆՀԻԴՐՈՒԿՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄԸ ԻԶՈՊՐԵՆԻ ՀԵՏ: α, β -ՉԱԿԵՑԱԾ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Իզոպրենի փոխազդմամբ կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդների հետ անշուր ալլումինիումի քլորիդի ներկայությամբ ցիկլոհեքսանի միջավայրում իրականացված արգասիքներ ստացվել են ալկիլ-2-մեթիլ-1-բուտենիլկետոնները՝ որոշակի քանակությամբ ալկիլ-2-մեթիլցիկլոպենտիլկետոնների հետ միասին:

Ստացված կետոնները վեր են ածվել համապատասխան գիրանտոինների:

CONDENSATION OF ORGANIC ACID CHLORIDES WITH ISOPRENE. SOME TRANSFORMATIONS OF α, β -UNSATURATED KETONES

L. A. KHACHATRIAN, A. J. MARKOSSIAN and M. T. DANGIAN

Alkyl-2-methyl-1-butenylketones have been obtained as the main reaction products together with a certain quantity of alkyl-2-methylcyclopentylketones by the interaction of isoprene with organic acid chlorides in presence of dry aluminum chloride in a cyclohexane medium.

The ketones thus obtained were then converted into the corresponding hydantoinis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Химия непредельных соединений, вып. 1, под ред. С. Г. Мацояна, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1979, стр. 7.
2. *Melhuil Vang, Masayoshi Ando, Kahel Takase*, *Tetrah. Lett.*, 1971, 3529; *D. Plouin, R. Glenatet, R. Hellmann*, *Ann. Chim.*, 2 (4), 191 (1967).
3. *M. Julla, M. Maumy*, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, 2415.
4. *C. Nenitzescu, E. Cloranescu*, *Ber.*, 69, 1820 (1936).
5. С. А., 63, 1223d (1965).
6. *Ellnor Ware*, *Chem. Rev.*, 46, 403 (1950).
7. *Губен-Вейль*, *Методы органической химии*, т. 2, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 944.

УДК 547.269.351+547.852

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

VIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ С СУЛЬФОХЛОРИДАМИ

Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1981

Показано, что реакция барбитуровой кислоты с хлорангидридами сульфокислот в щелочной среде приводит к образованию С-сульфозамещенных барбитуровой кислоты. Табл. 1, библиографических ссылок 9.

В предыдущих сообщениях [1] нами было показано, что при взаимодействии сульфохлоридов с некоторыми гетероциклическими соединениями, содержащими одну или две енолизирующиеся карбонильные группы, в щелочной среде образуются эфиры сульфокислот.

В настоящей работе представлены результаты исследований по взаимодействию хлорангидридов сульфокислот с барбитуровой кислотой в присутствии щелочи. Исследованиями ПМР спектров было показано, что барбитуровая кислота в диметилсульфоксиде, в водных растворах и в кристаллическом состоянии существует в триоксоформе [2]. В щелочной среде барбитуровая кислота в зависимости от природы реагирующего алкилгалогенида алкилируется по атому азота или по 5-С-атому. Ацилирование барбитуровой кислоты уксусным ангидридом и ангидридом бензойной кислоты также приводит к образованию 5-ацилбарбитуровых кислот [3—6].

По аналогии с ацилированием барбитуровой кислоты ангидридами карбоновых кислот [3, 4] можно было ожидать, что при взаимодействии последней с хлорангидридами сульфокислот образуются 5-сульфопроизводные. Нами реакция проводилась в водно-щелочной (10% NaOH) среде при нагревании.