

1-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈ-2-(2,3)-ԲԼՈՐ(ԴԻԲԼՈՐ)-4-ԱՐԻՆՕՔՍԻ-2-ԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆԻԱՆ, Գ. Ա. ԽՈՒԴԱՎԵՐԴԻԱՆ, Վ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

1-Բրոմ-2-(2,3)-բլոր(դիբլոր)-4-արիլօքսի-2-բուտենների փոխներգործությամբ ալիֆատիկ և հետերոցիկլիկ երկրորդային ամինների հետ սինթեզված են մի շարք երրորդային ամիններ:

SYNTHESIS OF 1-DIALKYLAMINO-2-(2,3)-CHLORO(DICHLORO)-4-ARYLOXY-2-BUTENES

A. V. BABAKHANIAN, G. A. KHUDAVERDIAN, V. O. BABAYAN
and A. T. BABAYAN

A number of tertiary amines have been synthesized by the interaction of 1-bromo-2-(2,3)-chloro(dichloro)-4-aryloxy-2-butenes with aliphatic and heterocyclic amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Բ. Գ. Ալազեյան, Ա. Վ. Բաբախանյան, Тематич. сб. науч. тр. АГПИ им. Х. Абовяна, № 3, 3 (1980).
2. Н. И. Подобаев, Э. Д. Гаспарян, А. В. Բաբախանյան, В. О. Բабаян, А. Т. Բабаян, Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности, № 9, 10 (1979).
3. Գ. Վ. Բարսեղյան, Լ. Գ. Կазарյան, Биол. ж. Армении, 25, 86 (1972).
4. В. О. Բабаян, ДАН Арм.ССР, 19, 41 (1954).
5. В. О. Բабаян, ЖОХ, 34, 3197 (1964).
6. В. О. Բабаян, О. А. Мартиросян, ЖСрХ, 3, 1188 (1967).
7. Н. И. Подобаев, Э. Д. Гаспарян, В. О. Բабаян, Сб. науч. тр. АГПИ им. Х. Абовяна, Химия, № 1, 75 (1970).
8. С. М. Миракян, Ж. Գ. Գегелян, А. А. Գалечян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 25 (1979).

Армянский химический журнал, т. 35, № 7, стр. 468—471 (1982 г.).

УДК 542.91+542.953+543.852.6+547.455+661.731.9

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

LXXIX. СИНТЕЗ АМИДОКСИМОВ ЗАМЕЩЕННЫХ Δ³-БУТЕНОЛИДОВ И ДИГИДРОПИРОНОВ-2

А. А. АВЕТИСЯН, А. В. ГАЛСТЯН, Г. С. МЕЛИКЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

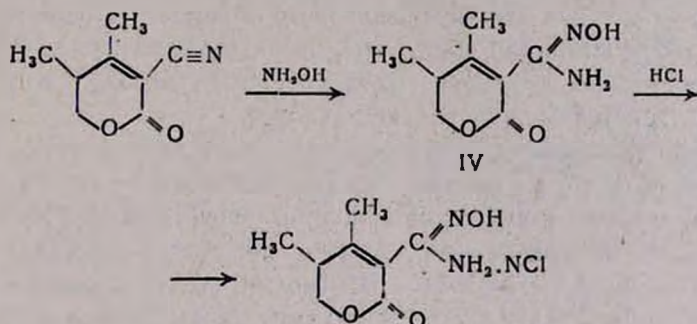
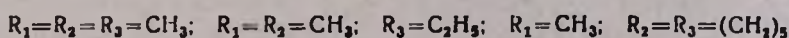
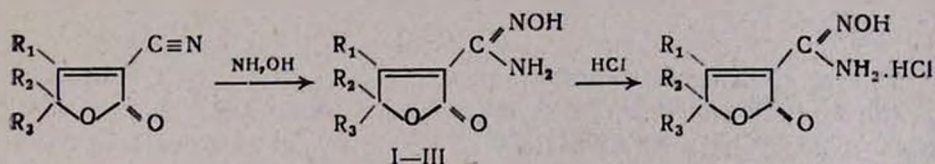
Поступило 13 VII 1981

Взаимодействием замещенных 3-циано-Δ³-бутенолидов и 3-циано-4,5-диметил-5,6-дигидропирона-2 с солянокислым гидроксиламином в водно-спиртовой среде в присутствии поташа синтезированы соответствующие амидоксимы с хорошими выходами. Табл. 2, библи. ссылок 25.

Известно, что амидоксимы являются биологически активными соединениями [1] и проявляют туберкулезно-статическую [2, 3], антибактериальную [4—6], триптоцидную [6] активность. Они применяются также в качестве фунгицидов [7]. Амидоксимы имеют широкое применение и в аналитической химии [8—21]. В частности, амидоксим «Николакс» образует комплексные соли с Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , на чем основано его применение в количественной аналитической химии [22—24]. Они являются также исходными полупродуктами для получения ряда ценных гетероциклов [26].

В настоящей работе осуществлен синтез амидоксимов замещенных Δ^3 -бутенолидов и дигидропиранов-2.

Показано, что взаимодействие замещенных 3-циано- Δ^3 -бутенолидов и 3-циано-4,5-диметил-5,6-дигидропирана-2 с солянокислым гидроксил-амином в водно-спиртовой среде в присутствии эквимольных количеств поташа при 90° приводит к соответствующим амидоксимаам с хорошими выходами. Установлены оптимальные условия реакции.



Строение полученных соединений доказано данными ИК спектроскопии и получением их гидрохлоридов. ИК спектр, см^{-1} : 1760, 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 2950, 3050 (NH), 3200—3400 (OH). Полученные амидоксимы образуют комплексы с солями Co , Ni , Cu ($\text{V}-\text{X}$).

Экспериментальная часть

Получение амидоксимов замещенных Δ^3 -бутенолидов и дигидропиранов-2. Смесь 0,022 моля 3-цианозамещенного- Δ^3 -бутенолида или 3-циано-4,5-диметил-5,6-дигидропирана-2, 0,020 моля солянокислого гидроксил-амина и 0,011 моля поташа в 20 мл воды и 20 мл спирта нагревали 10 ч при 90° . Отгоняли растворители, остаток тщательно экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промывали водой и сушили над Na_2SO_4 . После отгонки эфира остаток перекристаллизовывали или перегоняли в вакууме.

Гидрохлориды получали прикапыванием к раствору амидоксима в абс. эфире насыщенного эфирного раствора хлористого водорода до кислой реакции. Кристаллический продукт фильтровали, промывали эфиром, сушили (табл. 1).

Таблица 1

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C (т. кип., °C/мм)	Найдено, %			Вычислено, %			Т., пл. гидрохлорида, °C
			C	H	N	C	H	N	
I	70	142—143	52,35	6,84	15,47	52,17	6,52	15,22	191—194
II	52	77—78	54,20	7,45	14,36	54,54	7,07	14,14	179—182
III	77	152—153	65,07	8,61	9,82	65,30	8,84	9,52	202—205
IV*	53	(90—92/2)	52,20	6,40	15,50	52,17	6,52	15,22	170—175

* n_D^{20} 1,4800.

Синтез комплексных соединений кобальта, никеля, меди с амидоксимами Δ^3 -бутенолидов и дигидропиранов-2. Смесь 0,001 моля $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (или Co_2Cl_2) в 30 мл воды, 0,17 г KCl и 0,001 моля амидоксима Δ^3 -бутенолидов или дигидропирана-2 нагревали до полного растворения лиганда, а затем кипятили 2—3 ч с обратным холодильником. Раствор упаривали на водяной бане до небольшого объема. Через несколько часов из раствора выпадали кристаллы, не растворяющиеся в воде, спирте, бензоле, ацетоне, гексане, четыреххлористом углеороде и не разлагающиеся под действием минеральных кислот.

Строение полученных соединений доказано данными ИК спектроскопии. В ИК спектрах комплексов наблюдается уменьшение экстинкций $\nu C=C$, $\nu C=O$ и смещение полос поглощений низких частот колебаний. Найдены характерные частоты поглощения в областях 1750 ($C=O$), 1640—1630 ($C=C$), 2950, 3050 cm^{-1} (OH). ИК спектры сняты на опектрофотометре UR-20. Физико-химические данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Соединение	Комплексы амидоксима бутенолида	Комплексы амидоксима дигидропирана-2	Выход, %	Т. пл., °C	Цвет
V	кобальтовый		39	120—122 (из хлороформа)	темно-фиолетовый
VI		кобальтовый	30	180—182 (из спирта)	фиолетовый
VII	никелевый		25	105—108 (из ДМФА)	зеленый
VIII		никелевый	22	91—95 (из ДМФА)	горчичный
IX	медный		27	155—167 (из спирта)	коричневый
X		медный	25	125—127 (из спирта)	коричневый

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXIX. ՏՆՂԱԿԱԼՎԱԾ Δ^3 -ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԳԻՀԻԴՐՈԳԻՐՈՆ-2-ՆԵՐԻ ԱՄԻԴՈՔՍԻՄՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Գ. Ս. ՄԵԼԻԻՔՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տեղակալված 3-ցիան- Δ^3 -բուտենոլիդների և 3-ցիան-4,5-դիմեթիլ-5,6-դիհիդրոպիրոն-2-ի փոխազդեցությունը աղաթթվային հիդրօքսիլամինի հետ: Ցույց է տրված, որ ռեակցիոն խառնուրդը ջուրսպիրտային միջավայրում պոտաշի էկվիմոլյար քանակների ներկայությամբ մինչև 90° տաքացնելիս ստացվում են տեղակալված- Δ^3 -բուտենոլիդների և դիհիդրոպիրոն-2-ի ամիդօքսիմները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LXXIX. SYNTHESIS OF AMIDOXIMES OF SUBSTITUTED Δ^3 -BUTENOLIDES AND DIHYDRO-2-PYRONES

A. A. AVETISSIAN, A. V. GALSTIAN, G. S. MELIKIAN and M. T. DANGIAN

It has been shown that the interaction of substituted 3-cyano- Δ^3 -butenolides and 3-cyano-4,5-dimethyl-5,6-dihydro-2-pyrones with hydroxylamine hydrochloride in aqueous ethanolic media and in the presence of equimolar quantities of potassium carbonate yields amidoximes of substituted Δ^3 -butenolides and dihydro-2-pyrones.

7)

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Coldberg, W. Kelly, Англ. пат., № 595, 401; C. A., 42, 4204 (1948).
2. Al. Spassov, E. Goloulnsky, ДАН Болг., 11, 287 (1958); РЖХ, 1959, 74933.
3. N. Buu-Hoi, M. Welsch, N. Xuong, K. Thang, Experientia, 10, 169 (1954).
4. C. H. Andrews, H. Kung, Walker, J. Proc. Roy. Soc. (London), B-133, 20 (1946).
5. J. Walker, S. M. Tonkin, A. T. Fuller, J. Chem. Soc., 633, 1945.
6. L. D. Lamb, A. C. White, J. Chm. Soc., 1953, 1939.
7. P. L. de Benneville, C. S. Hollander, C. A., 54, 1323 (1960).
8. F. Tiemann, Ber., 18, 1060 (1885).
9. L. Tschugaeff, J. Surenjanz, Ber., 40, 182 (1907).
10. H. M. Тупкесуц, ЖАХ, 10, 47 (1955).
11. M. Kuras, Chem. Listy, 44, 41 (1950).
12. M. Kuras, Chem. Listy, 45, 37 (1951).
13. M. Kuras, Chem. Listy, 44, 90 (1950).
14. M. Kuras, Chem. Listy, 46, 482 (1952).
15. M. Kuras, E. Ruzicka, Chem. Listy, 49, 1897 (1955).
16. H. C. Codt, J. F. Quinn, H. Raffelson, Am. ham. 2, 851, 489 (Sept., 9, 1958).
17. M. Kuras, Chem. Listy, 47, 1870 (1953).
18. M. Kuras, Chem. Listy, 48, 1257 (1954).
19. R. Chatterjee, J. Indian Chem. Soc., 15, 608 (1938).
20. M. Kuras, Mikrochemie ver. Mikrochim Acta, 32, 192 (1944).
21. M. Kuras, Chem. Listy, 38, 54 (1944).
22. R. Chatterjee, J. Indian. Chem. Soc., 15, 608 (1938).
23. M. Kuras, Coll., 12, 198 (1947).
24. K. Tripathi, D. J. Banerjee, Anal. Chem., 168, 326 (1959).
25. F. Elay, R. Lenaers, Chem. Rev., 62, 155 (1962).