

REARRANGEMENT OF HALOGENALKOXY(THIO,AMINO)- -s-TRIAZINES

X. THE INTERACTION OF ACETYLDRAZINO-s-TRIAZINES WITH
DICHLOROETHANE AND CYCLIZATION OF THE PRODUCTS THUS OBTAINED

V. V. DOVLATIAN, N. Kh. KHACHATRIAN and T. A. GOMKTSIAN

It has been shown that the interaction of 2-dimethylamino-4-thio-6-(2-acetylhydrazino)-s-triazines with dichloroethane leads to the formation of 2-dimethylamino-4-(2-acetylhydrazino)-6,7-dihydrothiazolo(2,3a)-s-triazines. When a methyl group is present at the α -position in the hydrazine moiety the 2-chloroethyl(thio)derivative is obtained which on heating undergoes intramolecular cyclization forming 2-dimethyl(amino-4(1-methyl-2-acetylhydrazino)-6,7-dihydrothiazolo(2,3a)-s-triazine chloride. The latter splits into the corresponding thiazolo-s-triazine and 1-methyl-2-acetylhydrazine on treating with a base.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Л. Г. Агаджанян, ХГС, 1977, 262.
2. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, А. В. Довлатян, Р. Г. Мирзоян, ХГС, 1977, 1420.
3. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, А. В. Довлатян, ХГС, 1977, 989.
4. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 24, 52 (1971).
5. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 25, 613 (1972).
6. R. L. Hlman, D. Fulton, J. Am. Chem Soc., 80, 1895 (1958).

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 538—542 (1982 г.).

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

LXXVIII. СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

А. А. АВЕТИСЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН, Э. А. АКОПЯН и Н. Г. ТОВМАСЯН

Ереванский государственный университет

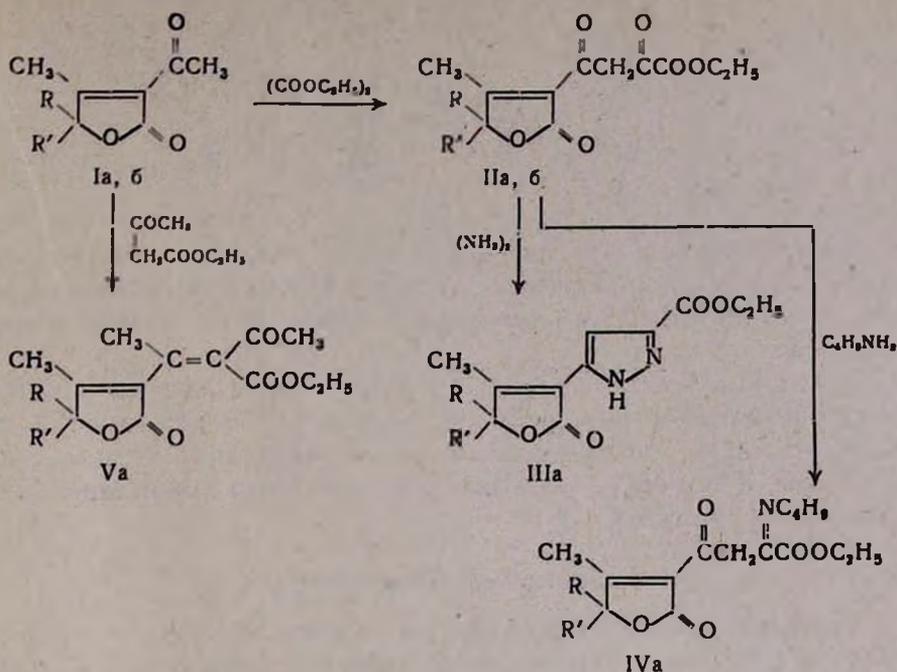
Поступило 13 VII 1981

Осуществлен синтез различных лактонсодержащих соединений и установлены их кристаллографические характеристики.

Табл. 2, библиограф. ссылок 1.

С целью изучения кристаллографических характеристик в ряду ненасыщенных лактонов были синтезированы различные замещенные лактонсодержащие соединения.

Конденсацией 2-ацетил-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидов (Ia, б) с диэтилоксалатом в присутствии метилата натрия получены соответствующие дикетозэфирные производные IIa, б, которые при нагревании с гидразингидратом в присутствии ледяной уксусной кислоты в среде изопропилового спирта приводят к 2-(3-карбэтокси-5-пиразолил)-2-бутен-4-олидам III [1].

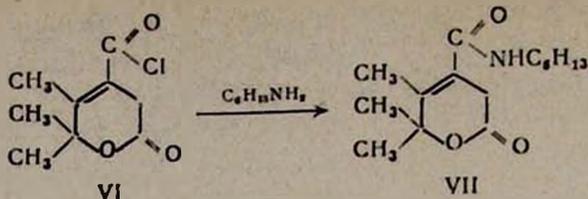


а. $R=R'=\text{CH}_3$, б. $RR'=(\text{CH}_3)_2$

Изучено взаимодействие дикетоэфирного производного бутенолида IIa с бутиламином. Установлено, что при простом смешивании компонентов при комнатной температуре или при нагревании до 60—70°, как и в случае гидразинов [1], образуется продукт конденсации по α -кетонному карбонилу (по отношению к сложноэфирной группировке)—бутилимин IVa с выходом до 63%. Строение полученного имина доказано данными ИК и ПМР спектров. В спектрах ПМР, наряду с сигналами протонов метильных групп бутенолида (1,91 и 1,54 м. д.) и сложного эфира (1,30 м. д.), метиленовых групп в сложном эфире (4,24 м. д.) и в группе NCH_2 (2,85 м. д.) и $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (область 0,70—0,80 м. д.), имеется также сигнал CH_2 группы боковой цепи (3,30 м. д.), подтверждающий наличие иминной формы. Последнее подтверждается также данными ИК спектров, где отсутствуют полосы поглощения, характерные для группы NH .

Изучена реакция 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида (Ia) с ацетоуксусным эфиром. Показано, что при нагревании в среде бензола в присутствии β -аланина и ледяной уксусной кислоты образуется Va с выходом 20%. В спектре ПМР полученного продукта имеются сигналы (м. д.) протонов метильных групп бутенолида (2,32 и 1,64), боковой цепи (2,58), ацетильной группы (2,95—*транс* и 2,74—*цис*) и сложного эфира (1,46) и метиленовой группы сложного эфира (4,32).

Проведены рентгенографические исследования синтезированных соединений (IIб, IIIa, IVa, Va), а также представителя δ -лактонов—4-гексиламиноформил-5,6,6-триметил-3,6-дигидро-2-пирона (VII), полученного действием гексилamina на хлорангидрид соответствующего 4-карбоксии-2-пирона (VI).



Определены сингония, параметры кристаллической решетки, пространственная группа симметрии, измерены плотности кристаллов и рассчитаны число молекул в элементарной ячейке и рентгеновская плотность (табл. 1).

Из данных табл. 1 следует, что все изученные лактоны принадлежат к низшей категории, реализуя триклинную и моноклинную сингонии. Молекулы лактонов занимают в элементарных ячейках общее положение, чего и следовало ожидать для лактонов, содержащих несимметричные заместители.

Экспериментальная часть

Рентгеновская съемка проводилась на установке УРС-55 в камерах РКОП и КФОР с медным неотфильтрованным излучением. С целью получения монокристаллов, пригодных для рентгеновской съемки, все вещества были перекристаллизованы (IVa и Va—из хлороформа, остальные—из спирта).

Параметры решетки и пространственная группа симметрии определены по рентгенограммам качания и двум кфорограммам (нулевой и первой развертке слоев линий).

Плотности веществ определены методом гидростатического взвешивания. Точность измерения расстояний между дифракционными максимумами на рентгенограммах составляет $\pm 0,1$ мм, углов $\pm 0,2^\circ$.

ИК спектры сняты на спектрофотометрах UR 20 и ИКС-16 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре «Hitachi Perkin-Elmer, R-20B» (60 мГц), внутренний стандарт—ГМДС.

2-(1-Карбэтоксигидрокси-1,3-диоксо-3-пропил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олид (IIa, б) и 2-(3-карбэтоксигидрокси-5-пиразолил)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (IIIa) получены по описанным способам [1]. Характеристики приведены в табл. 2.

2-(1-Карбэтоксигидрокси-1-бутилимино-3-оксо-3-пропил)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (IVa). Смесь 2 г (0,007 моля) IIa и 0,52 г (0,007 моля) бутиламина нагревают 5—6 ч при 60—70°. Перекристаллизацией из гексана выделяют 1,4 г IVa (табл. 2).

2-(2-Карбэтоксигидрокси-2-ацетил-1-метилэтенил)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (Va). Смесь 5 г (0,03 моля) Ia, 3,9 г (0,03 моля) ацетоуксусного эфира, 0,09 г β-аланина, 2,5 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл безводного бензола кипятят с насадкой Дина-Старка до полного отделения воды (20—22 ч), затем фильтруют, из фильтрата удаляют растворитель, остаток перекристаллизовывают из эфира. Получают 1,7 г Va (табл. 2).

4-Гексиламиноформил-5,6,6-триметил-3,6-дигидро-2-пирон (VII). К раствору 5 г (0,025 моля) VI в 30 мл абс. бензола прикапывают 2,5 г

Таблица 1

Кристаллографические характеристики исследованных соединений

Соединение	Мол. вес, (угл. ед.)	Сингония	Параметры ячейки						Объем элем. ячейки, Å^3	Плотность		Пространственная группа симметрии	Число молекул в эл. яч.
			$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α	β	γ		изм.	рентг.		
IIa	308	триклинная	13,91	15,74	10,38	129°47'	108°41'	76°50'	1653,79	1,17	1,24	$P1$ или $P\bar{1}$	4
IIIa	264	триклинная	11,89	5,39	10,41	91°24'	114°56'	93°53'	603,57	1,32	1,46	$P1$ или $P\bar{1}$	2
IVa	323	триклинная	10,82	7,07	6,44	102°52'	76°10'	97°44'	464,63	2,16	2,32	$P1$ или $P\bar{1}$	2
Va	280	моноклинная	6,45	19,77	12,95	—	103°20'	—	1606,92	1,22	1,17	PC или $P2_1/C$	4
VII	276	моноклинная	6,36	9,89	11,73	—	108°47'	—	698,50	1,11	1,28	PC или $P2_1/C$	2

(0,025 моля) гексилamina. Смесь нагревают до 40—45° и перемешивают 4—5 ч. Растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из гексана (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	Т. пл., С	С, %		Н, %		N, %		ИК спектр, см ⁻¹
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
IIa	84	96—98	—	—	—	—	—	—	[1]
IIb	97	104—106	—	—	—	—	—	—	[1]
IIIa	78	156—158	—	—	—	—	—	—	[1]
IVa	63	105—106	63,46	63,16	7,56	7,74	4,14	4,33	1750, 1738, 1700, 1610
Va	20	194—196	63,90	64,29	6,70	7,16	—	—	1755, 1710, 1690, 1608
VII	48	124—126	67,11	67,42	9,48	9,36	5,00	5,24	1765, 1695, 1670, 3260

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXVIII. ՄԻ ՔԱՆԻ ՑԵՂԱԿԱՎԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

ԵՎ ԴԵՆՏԻՎՆՈԳՐԱՖԻԱ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ն. ԶԱՆԺԱՊԱՆՅԱՆ, Զ. Ա. ԶԱԿՈՐՅԱՆ Լ Ն. Գ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ

2-Ացետիլ-3,4,4-տրիալկիլ-2-բուտեն-4-օլիդների (I) կոնդենսումից դիէթիլօքսալատի հետ նատրիումի մեթիլատի ներկայությամբ սինթեզվել են համապատասխան դիկետոածանցյալներ (IIա, բ), որոնք հիդրազինհիդրատի հետ սառցային բացախաթթվի ներկայությամբ տաքացնելիս վեր են ածվել 2-(3-էթօքսիկարբոնիլ-5-պիրազոլիլ)-2-բուտեն-4-օլիդների (IIIա, բ)։

Ուսումնասիրված է նաև (I) փոխազդեցությունը բուտիլամինի և ացետօքսախաթթվի էթիլէսթերի հետ։ Որոշված են բոլոր սինթեզված լակտոնային օղակ պարունակող միացությունների բյուրեղագրական հաստատունները։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LXXVIII. SYNTHESIS AND ROENTGENOGRAPHICAL STUDIES OF SOME SUBSTITUTED LACTONES

A. A. AVETISSIAN, A. N. JANJAPANIAN, Z. A. AKOPIAN and N. G. TOVMASSIAN

The corresponding diketoderivatives have been synthesized by the condensation of 2-acetyl-3,4,4-trialkyl-2-buten-4-olides (I) with diethyl oxalate in the presence of sodium methylate. The diketoderivatives thus obtained were transformed into 2(3-carbomethoxy-5-pyrazolyl)-2-buten-4-olides on heating them with hydrazine hydrate in the presence of glacial acetic acid. The interaction of I with butylamine and ethyl acetoacetate has been investigated as well. The crystallographic characteristics of all synthesized compounds containing lactone rings have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Аветилян, А. Н. Джанджапанян, М. Т. Дангян, ХГС, 1976, 1611.