

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

## LXXXI. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АМИДОКСИМ-3,4-ТРИАЛКИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. С. МЕЛИКЯН и А. В. ГАЛСЯН

Ереванский государственный университет

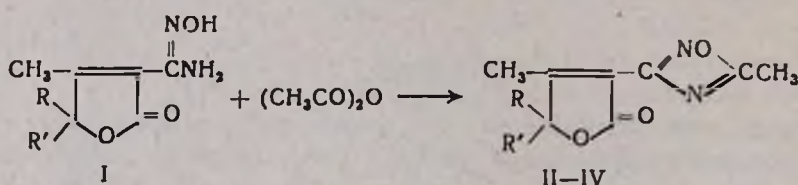
Поступило 8 IX 1982

Ранее нами было показано, что реакция 2-циано-2-бутен-4-олидов с солянокислым гидроксиламином приводит к амидоксима [1].

В литературе описан метод получения 1,2,4-оксадиазолов взаимодействием амидоксимов с уксусным ангидридом [2]. Известно, что они являются биологически активными соединениями, в частности, проявляют бактерицидную активность [3].

С целью получения бутенолидов, содержащих в качестве заместителя оксадиазольное кольцо, была изучена реакция синтезированных амидоксимов с уксусным ангидридом.

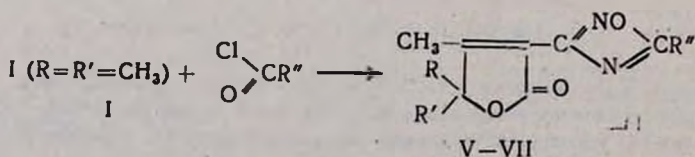
Реакция проводилась при комнатной температуре в среде уксусной кислоты. Полученные 5-метил-1,2,4-оксадиазолы охарактеризованы в виде гидрохлоридов.



II. R=CH<sub>3</sub>, R'=CH<sub>3</sub>; III. R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IV. R, R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

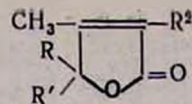
Осуществлено также взаимодействие амидоксимов бутенолидов с хлорангидридами кислот (хлористый бензоил, хлорангидриды моноэтилового эфира малоновой и фенилуксусной кислот).

Реакция проводилась при 150—160° в присутствии ледяной уксусной кислоты.



IV. R''=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; VI. R''=CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; VII. R''=CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

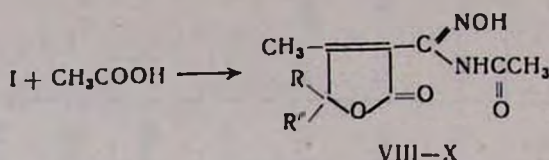
Характеристики соединений I—IX



Таблица

| Соедине-<br>ние | R                               | R'                            | R <sup>2</sup> | Выход, % | Т. пл.,<br>°C           | C, %         |                | H, %         |                | N, %         |                | Гидро-<br>хлорид,<br>т. пл., °C |
|-----------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------|----------|-------------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|---------------------------------|
|                 |                                 |                               |                |          |                         | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |                                 |
| II              | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>               |                | 96       | 109<br>(спирт)          | 57,33        | 57,69          | 5,40         | 5,77           | 13,77        | 13,46          | 188—190                         |
| III             | CH <sub>3</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                | 87       | 63—64<br>(спирт + эфир) | 59,90        | 59,46          | 6,76         | 6,31           | 12,12        | 12,61          | 154—156                         |
| IV              | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                               |                | 91       | 130<br>(спирт + эфир)   | 63,13        | 62,90          | 6,80         | 6,45           | 11,04        | 11,29          | 206—209                         |
| V               | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>               |                | 70       | 100<br>(спирт)          | 66,90        | 66,66          | 5,43         | 5,19           | 10,78        | 10,37          | —                               |
| VI              | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>               |                | 72       | 108—182<br>(спирт)      | 56,12        | 55,71          | 5,34         | 5,71           | 10,34        | 10,00          | —                               |
| VII             | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>               |                | 68       | 190—191<br>(спирт)      | 67,34        | 67,60          | 5,95         | 5,63           | 10,22        | 9,68           | —                               |
| VIII            | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>               |                | 84       | 156<br>(спирт + эфир)   | 53,91        | 54,10          | 6,11         | 6,19           | 12,66        | 12,38          | —                               |
| IX              | CH <sub>3</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                | 73       | 86—88<br>(спирт)        | 55,22        | 55,00          | 6,23         | 6,66           | 11,91        | 11,67          | —                               |
| X               | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                               |                | 80       | 291—232<br>(спирт)      | 58,22        | 58,65          | 7,23         | 6,77           | 10,91        | 10,53          | —                               |

Взаимодействие амидоксимов с ледяной уксусной кислотой при кипячении привело к продуктам ацилирования аминогруппы—соответствующим N-ацетиламидоксимам бутенолидов.



VIII.  $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{CH}_3$ ; IX.  $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{C}_2\text{H}_5$ ; X.  $R, R' = (\text{CH}_2)_3$

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометрах ИКС-14 и UR-20 в вазелиновом масле.

*Взаимодействие 2-амидоксим-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидов с уксусным ангидридом.* Смесь 0,005 моля амидоксима, 2 г уксусного ангидрида и 10 мл уксусной кислоты перемешивали 1 ч, отогнали растворитель, твердый остаток промывали эфиром, перекристаллизовывали. Физико-химические константы синтезированных соединений II—IV приведены в таблице.

В ИК спектрах гидрохлоридов соединений II—IV имеются полосы поглощения, характерные для лактонного карбонила ( $1760 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C}=\text{C}$  связи ( $1650 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C}=\text{N}$  ( $1670 \text{ см}^{-1}$ ), и группа полос, характерная для гидрохлорида ( $2600\text{—}3300 \text{ см}^{-1}$ ).

*Взаимодействие 2-амидоксим-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида с хлорангидридами кислот.* Смесь 0,0055 моля амидоксима, 0,008 моля хлорангидрида соответствующей кислоты и 3 мл ледяной уксусной кислоты нагревали при  $160^\circ$  30 мин с обратным холодильником. Отгоняли растворители, остаток промывали эфиром, перекристаллизовывали. Физико-химические константы соединений V—VII приведены в таблице. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1760 ( $\text{C}=\text{O}$  лакт.), 1650 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1725 ( $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), 1600 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1670 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

*Взаимодействие 2-амидоксим-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидов с ледяной уксусной кислотой.* Смесь 0,005 моля амидоксима и 5 мл ледяной уксусной кислоты кипятили 15 мин с обратным холодильником. Отгоняли растворитель, остаток промывали эфиром, перекристаллизовывали. Физико-химические константы соединений VIII—X приведены в таблице. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1760 ( $\text{CO}$  лакт.), 1650 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1670 ( $\text{CO-ам.}$ ), ( $\text{C}=\text{N}$ ), 3300 ( $\text{NH}$ ), 3640 ( $\text{OH}$ ).

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аветисян, А. В. Галстян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 35, 468 (1982).
2. E. D. Bergmann, H. Bendes, U. d'Avilla, J. Org. Chem., 18, 64 (1953).
3. K. Clarke, J. Chem. Soc., 1954, 4251.