

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.812

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

LXXX. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 3-ЦИАНО-4,6,6-ТРИМЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2-ПИРОНА

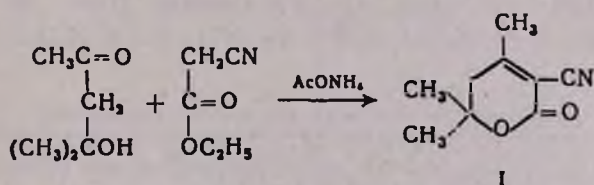
А. А. АВЕТИСЯН, Б. К. КАСПАРЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 X 1981

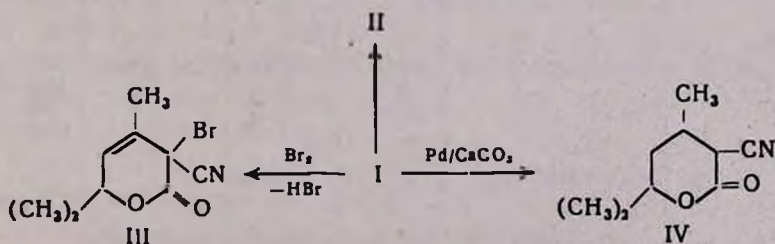
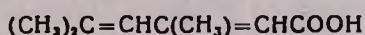
Ранее было показано, что соединения, содержащие активные метиленовые группы, с α -кетоспиртами образуют функционально замещенные ненасыщенные лактоны [1—4].

В настоящей работе изучено взаимодействие циануксусного эфира с диацетоновым спиртом. Показано, что наилучшие выходы получаются в присутствии безводного ацетата аммония без растворителя при молярном соотношении компонентов—диацетоновый спирт, циануксусный эфир, ацетат аммония—1 : 1 : 0,5 и нагревании до 120—130° в течение 30—35 ч. При этом образуется 3-циано-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирон (I) (65%).



В присутствии пиридина, пиперидина, этилата натрия или поташа целевой продукт либо не образуется вовсе, либо получается с очень низкими выходами (до 10%).

Осуществлен гидролиз нагреванием I с 2-кратным избытком едкого кали в растворе этиленгликоля [5] с образованием 3,5-диметил-2,4-гексадиеновой кислоты (II) (32%).



Бромирование I в хлороформном растворе при 0—5° сопровождается отщеплением бромистого водорода с образованием 3-циано-3-бром-4,6,6-триметил-3,6-дигидро-2-пиона (III) (81%).

Гидрированием I в спиртовом растворе в присутствии катализатора Pd/CaCO_3 (5% Pd) получен 3-циано-4,6,6-триметилтетрагидро-2-пирон (IV) (40%).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R-20 В» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт—ТМС; масс-спектр—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник.

3-Циано-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирон (I). Смесь 23,2 г (0,02 моля) двенадцанового спирта, 22,6 г (0,2 моля) циануксусного эфира и 7,7 г (0,1 моля) безводного ацетата аммония перемешивают 30—35 ч при 120—130°, подкисляют разбавленной (1 : 1) HCl , вылавливают кристаллы, отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды (табл.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,45 с (6— CH_3), 2,40 с (CH_2), 2,70 с (4— CH_3). Масс-спектр, m/e : 165 (M^+).

3,5-Диметил-2,4-гексадиеновая кислота (II). Раствор 52 г (0,03 моля) I и 3,36 г (0,06 моля) KOH в 20 мл этиленгликоля кипятят с обратным холодильником до прекращения выделения аммиака (11—12 ч). После этого смесь разбавляют водой (40—50 мл), подкисляют 20% H_2SO_4 , экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки высушивают сульфатом магния, растворитель отгоняют, кристаллический остаток перекристаллизовывают из воды (табл.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,85 с [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 2,30 с (4— CH_3), 5,75 м ($=\text{CH}$), 11,5 с (COOH).

Таблица

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C Т. кип., °C / мм	R_f	С, %		Н, %		N, %		Br, %		ИК спектр, ν , cm^{-1}
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
I	65	116—118	0,67	64,99	65,45	6,26	6,67	8,53	8,48	—	—	1710 ($\text{C}=\text{O}$) 1620 ($\text{C}=\text{C}$) 2350 (CN)
II	32	92—93**	0,76	68,86	68,57	8,26	8,57	—	—	—	—	1675 ($\text{C}=\text{O}$) 1628 ($\text{C}=\text{C}$) 1585 ($\text{C}=\text{C}$) 2250—2700 (COOH)
III	81	86—88	0,84	44,51	44,26	3,84	4,10	5,48	5,74	33,14	32,78	1715 ($\text{C}=\text{O}$) 1638 ($\text{C}=\text{C}$) 600 ($\text{C}-\text{Br}$) 2250 (CN)
IV	40	84—85	0,75	65,03	64,67	7,40	7,78	8,11	8,38	—	—	1725 ($\text{C}=\text{O}$) 2262 (CN)

* Элюент—ацетон : бензол, 1 : 3. ** Лит. данные, т. пл. 93° [6].

3-Циано-3-бром-4,6,6-триметил-3,6-дигидро-2-пирон (III). К раствору 4 г (0,024 моля) I в 6 мл хлороформа при 0—5°, поддерживая температуру неизменной, прикапывают раствор 1,92 г (0,024 моля) брома

в 12 мл хлороформа. Растворитель отгоняют с помощью водоструйного насоса, остаток перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода (табл.).

3-Циано-4,6,6-триметилтетрагидро-2-пирон (IV). В термостатированной «утке» при интенсивном встряхивании в раствор 1 г (0,06 моля) I в 50 мл абс. этанола в присутствии каталитических количеств катализатора Pd/CaCO_3 (5% Pd) пропускают водород. После полного поглощения последнего (3 ч) смесь фильтруют, из фильтрата удаляют растворитель, остаток перекристаллизовывают из гексана (табл.).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацюян, М. Т. Дангян, ЖОрХ 6, 962 (1970).
2. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 7, 692 (1971).
3. А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 26, 578 (1973).
4. А. А. Аветисян, А. Н. Джанджанян, С. Х. Кирагсзян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 30, 90 (1977).
5. Органикум. Практикум по органической химии, т. 2, пер. с нем, Изд. «Мир», М., 1978, стр. 108.
6. *Rape, Lotz, Ber.*, 35, 15 (1933).

Армянский химический журнал, т. 36, № 5, стр. 343—344 (1983 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 641.64 : 537.311

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ И МЕТАЛЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С ЙОДОМ

Комплексы с переносом заряда получают при добавлении к раствору ароматических соединений йода. Кристаллические комплексы бензола и нафталина с йодом, выделенные из раствора, недостаточно устойчивы и легко распадаются на исходные составляющие [1, 2]. Допированные акцепторами сопряженные полиароматические комплексы, полученные при воздействии на полимер акцептором в жидкой или газовой фазе, обладают значительной проводимостью [3].

Нам удалось реакцией нафталина и антрацена с йодом получить высокопроводящие, термостойкие, нерастворимые продукты черного цвета, с металлическим блеском, которые, по данным элементного анализа, соответствуют общей формуле $(\text{ArI}_x)_n$. В зависимости от температуры реакции и соотношения реагентов содержание йода в синтезированных продуктах меняется от 5 до 30%. Выход полиароматических комплексов растет с увеличением температуры и концентрации йода в реакционной системе.

В спектрах ЭПР полученных продуктов обнаружены узкие симметричные сигналы с интегральной интенсивностью 10^{17} — 10^{18} спин/г и $g =$