

ամինո-2-մեթիլ-3,4-հեքսադիեն-2-ոլի և 6-դիմեթիլամինո-2-մեթիլ-4-հեքսին-2-ոլի խառնուրդի՝

Получены аминированные с соответствующими вторичными и третичными α-кетоспиртами с замещенными циануксусными эфирами

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XCII. ABOUT THE REGIOSELECTIVITY OF THE ADDITION OF DIMETHYLAMINO TO 2-METHYL-5-HEXEN-3-YN-2-OL

R. G. AGABABIAN, A. P. KHRIMIAN, R. T. GRIGORIAN and Sh. O. BADANIAN

It has been shown that the addition of dimethylamino to 2-methyl-5-hexen-3-yn-2-ol takes place in protonic solvents only yielding a mixture of 6-dimethylamino-2-methyl-3,4-hexadiene-2-ol and 6-dimethylamino-2-methyl-4-hexyn-2-ol in the ratio of 3:1. The dependence of the proportion of the obtained amines on the reaction temperature and duration has been studied. The PMR and mass spectra have been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
2. Ш. О. Баданян, С. К. Вартапетян, в кн. «Химия непредельных соединений», Изд. АН Арм. ССР, 1979, стр. 7.
3. С. А. Вартапетян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян. Изв. АН Арм. ССР, 17, 407 (1964).
4. Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян, Г. В. Асратян, М. Г. Восканян, С. А. Вартапетян, Арм. хим. ж., 27, 401 (1974).
5. С. А. Вартапетян, С. А. Мелконян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 671 (1967).
6. Ш. О. Баданян, Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киоян, С. К. Вартапетян, Арм. хим. ж., 33, 899 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 382—386 (1983 г.)

УДК 547.473.2

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXII. СИНТЕЗ γ-ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ВТОРИЧНЫХ И ТРЕТИЧНЫХ α-КЕТОСПИРТОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИАНОКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Р. Г. НАЗАРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

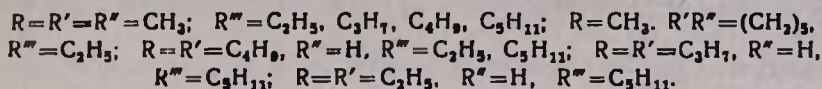
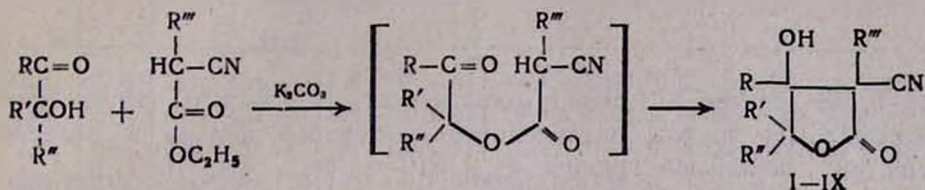
Поступило 8 I 1982

Показано, что замещенные циануксусные эфиры в присутствии поташа легко вступают в конденсацию со вторичными и третичными α-кетоспиртами с образованием соответствующих α-циано-β-окси-α,β,γ-триалкил- и α-циано-β-окси-α,β,γ,γ-тетраалкил-γ-бутиролактонов с выходами 50–64%. Изучались кислотный гидролиз и взаимодействие α-циано-β-окси-α-алкил-β,γ,γ-триметил-γ-бутиролактонов с бензоил-, ацетил- и п-бутоксibenzoилхлоридами.

Табл. 2, библиограф. ссылки 7.

В продолжение исследований в области конденсации α -кетоспиртов с псевдокислотами [1—5] нами разработан удобный способ получения функционально замещенных γ -бутиролактонов.

Установлено, что алкилзамещенные циануксусные эфиры легче алкилзамещенных ацетоуксусных и малоновых эфиров [6—7], вступают в реакцию со вторичными и третичными α -кетоспиртами в присутствии поташа, образуя α -циано- β -окси- α,β,γ -триалкил- и α -циано- β -окси- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -тетраалкил- γ -бутиролактоны (I—IX).



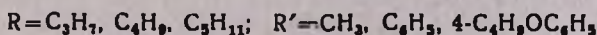
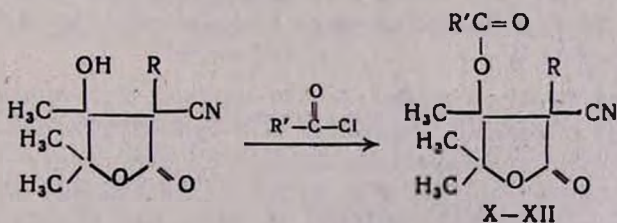
Установлено, что оптимальными условиями реакции являются эквимолярные количества реагентов и катализатора, $T = 80-90^\circ$, время 10—15 ч, при этом соответствующие α -циано- β -окси- α,β,γ -триалкил- и α -циано- β -окси- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -тетраалкил- γ -бутиролактоны получаются с выходами до 65% (табл. 1).

Строение полученных цианлактонов подтверждено элементарным анализом, данными ИК спектроскопии, а также химическими превращениями.

В ИК спектрах имеются характерные частоты поглощения $\text{C}=\text{O}$ группы γ -лактонного кольца (1750 см^{-1}), $\text{C}\equiv\text{N}$ группы (2245 см^{-1}) и OH группы ($3150-3300 \text{ см}^{-1}$).

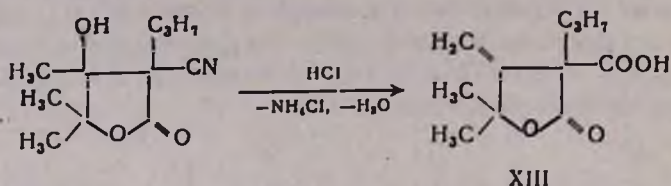
Чистота полученных соединений контролировалась методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии.

Взаимодействием α -циано- α -алкил- β -окси- β,γ,γ -триметил- γ -бутиролактонов с ацетил-, бензоил- и *n*-бутоксibenзоилхлоридами синтезированы соответствующие сложные эфиры (табл. 2).



В ИК спектрах X—XII обнаружены характерные частоты поглощения карбонильной группы пятичленного лактонного кольца (1760 см^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной группы (1730 см^{-1}), $\text{C}\equiv\text{N}$ (2245 см^{-1}) и ($730, 1500, 1600 \text{ см}^{-1}$) фенильной группы.

Проведен гидролиз α -циано- α -пропил- β -окси- β , γ , γ -триметил- γ -бутиролактона в среде конц. соляной кислоты при нагревании в течение 4—5 ч. В результате выделен α -карбокси- α -пропил- β -метил- γ , γ -диметил- γ -бутиролактон с выходом 65,4%.



В ИК спектре XIII обнаружены характерные частоты поглощения карбонильной группы пятичленного лактонного кольца в области 1755 см^{-1} , винильной группы δ_{CH} , 910 и 990, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1650 и ν_{CH} , 3050 см^{-1} и для карбоксильной группы 2450—3200 см^{-1} , соответственно.

Биологические испытания показали, что полученные α -циано- α -амил- β -окси- β , γ , γ -триметил- и α -циано- α -амил- β -окси- β , γ -дипропил- γ -бутиролактоны обладают умеренной активностью в отношении вирусов гриппа, ВЭЛ, Герпеса, а α -циано- α -амил- β -*n*-бутоксibenзоил- β , γ , γ -триметил- γ -бутиролактон — слабым противогрибковым эффектом.

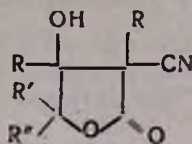
Экспериментальная часть

Чистота полученных продуктов контролировалась методом ТСХ на окиси алюминия, растворитель—эфир: гексан, 2 : 1. ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ-8МД. 3% Silicone XE-60 на хромосорбе W (0,125—0,16 мм). Т. кол. = 170°, т. исп. 225°, 1 кол. 1 м, расход He 30 мл/мин.

Смесь 0,1 моля этилового эфира алкилзамещенного циануксусного эфира, 0,1 моля вторичного или третичного α -кетоспирта и 0,1 моля безводного поташа при перемешивании нагревают при 80—90° 15—20 ч. Затем реакцию смесь подкисляют разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы α -циано- β -окси- α , β , γ , γ -тетраалкил- и α -циано- β -окси- α , β , γ -триалкил- γ -бутиролактонов, полученных по этому методу, приведены в табл. 1.

Взаимодействие α -циано- β -окси- α -алкил- β , γ , γ -триметил- γ -бутиролактонов с ацетил-, бензоил- и *n*-бутоксibenзоилхлоридами. К смеси 0,1 моля α -циано- β -окси- α -алкил- β , γ , γ -триметил- γ -бутиролактона в 20 мл сухого пиридина и 20 мл сухого хлороформа по каплям добавляют 0,1 моля соответствующего хлорангидрида. Реакционную смесь нагревают 2 ч при 60—65°, затем отфильтровывают, удаляют растворители, перекристаллизовывают из смеси петролейный эфир-спирт и отделяют соответствующие ацетаты и бензоаты. Выходы, данные анализов и физико-химические константы полученных ацетатов и бензоатов приведены в табл. 2.

Таблица 1

 α -Циано- β -окси- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -тетраалкил- и α -циано- β -окси- α,β,γ -триалкил- γ -бутиролактоны

R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
								C	H	N	C	H	N
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	52	126—129/1,5	1,4440	0,69	60,59	7,45	6,95	60,91	7,61	7,10
C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	57	132—133/1,5	1,4520	0,69	62,35	8,00	6,35	62,55	8,05	6,63
C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	57	136—138/1,5	1,4525	0,71	63,85	8,56	6,20	64,00	8,44	6,22
C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	50	140—141/1,5	1,4430	0,71	65,25	8,65	6,0	65,27	8,78	5,85
C ₃ H ₇	CH ₃	(CH ₂) ₃		54	160—165/1,5	—	0,72	66,75	8,30	5,45	66,93	8,36	5,57
					т. пл. 112—113								
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	63	109—110/1	1,4450	0,75	67,30	9,20	5,05	67,41	9,36	5,24
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	58	155—157/1,5	1,4500	0,76	69,20	9,85	4,52	69,32	10,03	4,53
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H	55	148—150/1,5	1,4450	0,76	68,25	9,40	4,75	68,32	9,60	4,98
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	56	140—142/2	1,4520	0,75	66,30	9,00	5,32	66,40	9,09	5,53

Таблица 2

Замещенные β -ацетил-, β -бензонл- и β -п-бутоксibenзонл- γ -бутиролактоны

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
C ₃ H ₇	CH ₃	47	81—82 (из гексана)	63,90	8,05	4,85	64,05	8,18	4,98
C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	64	59—60 (из гексана)	69,10	6,75	4,20	69,30	6,99	4,25
C ₃ H ₇	CH ₃	62	55—56 (из спирта)	61,45	7,30	5,60	61,66	7,50	5,53
C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₅	70	144—145 (из спирта)	69,00	7,90	3,25	69,23	8,17	3,36

Кислотный гидролиз α -циано- α -пропил- β -окси- β,γ,γ -триметил- γ -бутиролактона. Смесь 6 г лактона и 37 мл конц. соляной кислоты нагревают на кипящей водяной бане при перемешивании 4—5 ч. После удаления растворителя остаток перекристаллизовывают и получают α -карбокси- α -пропил- β -метил- γ,γ -диметил- γ -бутиролактон с выходом 65,4%. Т. пл. 104—105° (петрол. эфир—бензол, 2:1). Найдено %: С 62,15; Н 7,50. С₁₁H₁₆O₄. Вычислено %: С 62,26; Н 7,55.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXXII. ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ, ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ և ԿԵՏՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՆՎ ՏՆՂԱԿԱՎԱՅ
ՑԻԱՆՔԱՑԱԽԱԹՔՎԻ ԷԹԻԼԵՍԹԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՄԱՐ Դ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ՆՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ՆԱԶԱՐԻԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ տեղակալված ցիանաքացախաթթվի էթիլէսթերները պո-
տաշի ներկայությամբ հեշտությամբ կոնդենսվում են երկրորդային և երրորդա-
յին α -կետոսպիրտների հետ՝ առաջացնելով համապատասխան α -ցիանո- β -օք-
սի- α , β , γ -տետրաակիլ- և α -ցիանո- β -օքսի- α , β , γ -տրիակիլ- γ -բուտիրոլակ-
տոններ 50—64% ելքով, α -ցիանո- β -օքսի- α , β , γ -տետրաակիլ- γ -բուտիրոլակ-
տոնների փոխադրեցությամբ ացետիլ-, բենզոիլ- և β - κ -բուտօքսիբենզոիլ քլո-
րիդների հետ ստացվում են համապատասխան ացետատները և բենզոատները
մինչև 70 % ելքով:

α -ցիանո- β -օքսի- α -պրոպիլ- β , γ -տրիմեթիլ- γ -բուտիրոլակտոնը ենթարկ-
վում է թթվային հիդրոլիզի՝ առաջացնելով α -կարբօքսի- α -պրոպիլ- β -մեթիլին-
 γ , γ -դիմեթիլ- γ -բուտիրոլակտոն 65,4 % ելքով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF SATURATED LACTONES

LXXXII. SYNTHESIS OF γ -LACTONES BY THE CONDENSATION OF SECONDARY AND TERTIARY α -KETO ALCOHOLS WITH SUBSTITUTED ETHYL CYANOACETATES AND CERTAIN CHEMICAL TRANSFORMATIONS

A. A. AVETISSIAN, R. O. NAZARIAN and M. T. DANGIAN

It has been shown that substituted ethyl cyanoacetates condense readily with secondary and tertiary α -keto alcohols in the presence of potassium carbonate yielding α -cyano- β -hydroxy- α , β , γ , γ -tetraalkyl and α -cyano- β -hydroxy- α , β , γ -trialkyl- γ -butyrolactones, respectively, in yields of 50—64%.

The corresponding acetates and benzoates have been obtained in a yield of 70% by the interaction of α -cyano- β -hydroxy- α , β , γ , γ -tetraalkyl- γ -butyrolactones with acetyl benzoyl and p -butoxybenzoyl chlorides.

α -Cyano- β -hydroxy- α -propyl- β , γ , γ -trimethyl- γ -butyrolactone under-
goes acid hydrolysis forming α -carboxy- α -propyl- β -methylene- γ , γ -di-
methyl- γ -butyrolactone in a yield of 65,4%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
2. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 7, 964 (1971).
4. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
5. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, Г. Е. Татевосян, ЖОрХ, 8, 376 (1972).
6. А. А. Аветисян, Р. Г. Назарян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 31, 506 (1978).
7. А. А. Аветисян, Р. Г. Назарян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 31, 665 (1978).