

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. A. Spielman, J. Am. Chem. Soc., 66, 1244 (1944).
2. Фр. пат. № 2108868 (1972); [С. А. 78, 4346 е, (1973)].
3. W. J. Middleton, D. Wedzger, K. B. Cunningham, C. G. Krespan, J. Hel. Chem., 7, 1045 (1979).
4. С. М. Давтян, Г. Л. Папаян, С. Н. Асратян, Арм. хим. ж., 23, 251 (1970).

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 246—249 (1984 г.)

УДК 547.724'3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

СXXXV. СИНТЕЗ δ -ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ДИАЦЕТОНОВОГО СПИРТА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИАНОКУСУСНЫМИ ЭФИРАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, А. А. КАГРАМАНЯН, Р. Г. НАЗАРЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

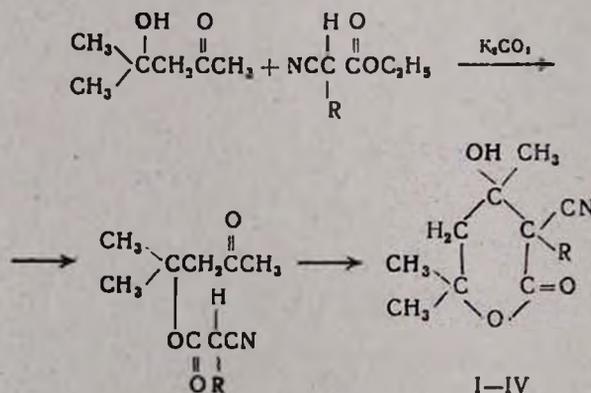
Ереванский государственный университет

Поступило 10 XII 1982

Взаимодействием замещенных цианоксусных эфиров с диацетоновым спиртом синтезированы функционально замещенные δ -лактоны. Изучены их некоторые химические превращения.

Табл. 3, библиограф. ссылок 1.

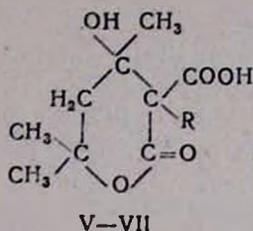
В продолжение исследований в области синтеза ненасыщенных и насыщенных лактонов нами разработан метод синтеза функционально замещенных лактонов взаимодействием алкилзамещенных цианоксусных эфиров с диацетоновым спиртом.



R: I — C₂H₅; II — C₃H₇; III — C₄H₉; IV — C₅H₁₁

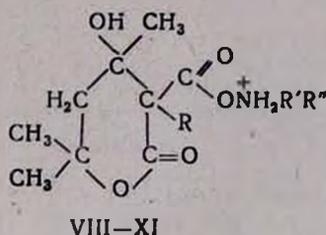
Строение δ -лактонов I—IV доказано данными ИК, ПМР спектроскопии, а также некоторыми химическими превращениями.

Кислотным гидролизом δ -лактонов I—IV в конц. соляной кислоте получены 3-карбоксо-, 3-алкил-, 4-окси-, 4,6,6-триметилтетрагидропирины (V—VII).



R: V — C₂H₅; VI — C₃H₇; VII — C₆H₁₁

Кислоты V—VII при комнатной температуре образуют с аминами соответствующие соли VIII—XI.



VIII. R=C₂H₅; R'=C₆H₅CH₂; R''=H. IX. R=C₂H₅; R'=R''=C₄H₉.

X. R=C₃H₇; R'=R''=C₄H₉. XI. R=C₃H₇; R'R''=

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе ИК-20 в виде жидкой пленки или в вазелиновом масле. ГЖХ анализы выполнены на приборе ЛХМ детектор по теплопроводности. Колонка (3 мм × 1 м, сталь), наполнитель 5% ХЕ-60 на хроматоне N-AW HMDS, при расходе газа-носителя (He) 40 мл/мин. ПМР спектры сняты на приборе Т-60 фирмы «Varian» США, в качестве стандарта применялся тетраметилсилилан.

Алкилзамещенные циануксусные эфиры получены по прописи [1].

Получение 3-алкил-3-циано-4-окси-4,6,6-триметилтетрагидропирионов I—IV. Смесь 0,1 моля алкилциануксусного эфира, 0,1 моля диэктонового спирта и 0,1 моля сухого поташа нагревали при перемешивании при 110—130° 9—12 ч. Реакционную смесь по окончании подкисляли разбавленной соляной кислотой (1 : 1), экстрагировали эфиром и эфирные вытяжки сушили над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме и фракционированием выделяли продукты I—IV (табл. 1).

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1730—1750 (C=O шестичл. лакт.), 3150—3300 (ОН), 2245 (CN). ЯМР спектр (растворитель ССl₄): 1,32 с (6H), 1,40 с (3H), 1,28—1,45 т (3H), 4,51—4,75 кв (2H), 4,15 с (ОН), 1,95 (2H).

Получение 3-карбокси-3-алкил-4-окси-4,6,6-триметилтетрагидропирионов V—VII. Смесь 6,75 г (0,03 моля) лактона и 40 мл конц. HCl нагревали на кипящей бане 3—4 ч. После удаления воды и избыточного HCl остаток перекристаллизовывали и получали лактонокислоты V—VII (табл. 2).

Таблица 1

3-Циан-4-алкил-4-окси-4,6,6-триметилтетрагидропироны (I—IV)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
I	47	116—118	1,4425	62,81	7,89	6,28	62,56	8,06	6,63
II	50	128—130	1,4415	64,30	8,17	6,45	64,00	8,44	6,22
III	47	131—132	1,4420	65,86	8,56	5,61	66,05	8,78	5,85
IV	48	134—135	1,4440	66,11	9,30	5,32	66,44	9,09	5,53

Таблица 2

3-Карбокси-3-алкил-4-окси-4,6,6-триметилтетрагидропироны (V—VII)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
			C	H	C	H
V	63	94—94	57,81	7,35	57,39	7,83
VI	66	84—85	59,44	8,51	59,02	8,196
VII	68	78—79	61,98	8,44	61,76	8,82

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1730—1750 (C=O шестичл. лакт.), 3150—3300 (OH), 2400—3200 (COOH). ЯМР спектр (растворитель CCl_4): 1,30 с (6H), 1,40 с (3H), 1,30—1,50 т (3H), 4,50—4,75 кв (2H), 4,20 с (OH), 12,0 (COOH), 1,95 с (2H).

Взаимодействие 3-карбокси-3-алкил-4-окси-4,6,6-триметилтетрагидропиранов V—VII с аминами. К раствору 2,25 г (0,01 моля) соединений V—VII в 15 мл эфира добавляли эквимольное количество амина. Выпадали кристаллы соответствующих солей VIII—XI (табл. 3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1730—1750 (C=O шестичл. лакт.), 3150—3300 (OH), 2400—2800 для группы полос. ЯМР спектр, δ , м. д. (растворитель CCl_4): 1,32 с (6H), 1,40 с (3H), 1,35—1,57 т (3H), 1,95 с (2H), 4,50—4,75 кв (2H), 4,20 (OH), 7,2 (5H).

Таблица 3

Аммониевые соли VIII—XI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
VIII	88	139—140	64,52	8,51	4,39	64,09	8,01	4,15
IX	86	121—122	63,78	10,79	3,45	63,33	10,55	3,88
X	89	103—104	64,99	10,34	3,41	64,69	10,78	3,77
XI	89	67—68	58,12	9,12	4,01	57,83	9,03	4,21

XXXV. γ -ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԴԻԱԿԵՏՈՆԱՑԻՆ ՍԳԻՐՏԻ ԵՎ ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ԶԻԱՆՔԱՑԱՆԱԶՔՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆԿԵՆՍԱՑՈՒՄՈՎ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱԶՐԱՄԱՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ և Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Մշակված է ֆունկցիոնալ տեղակալված լակտոնների սինթեզի մեթոդ տեղակալված ցիանքացախաթթվի էսթերների և դիացետոնային սպիրտի կոնդենսացումով: Ուսումնասիրված են ստացված լակտոնների մի քանի փոխարկումները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF SATURATED LACTONES

XXXV. SYNTHESIS OF γ -LACTONES BY THE CONDENSATION OF DIACETONE ALCOHOL WITH ALKYL-SUBSTITUTED CYANOACETIC ESTERS

A. A. AVETISSIAN, A. A. KAGRAMANIAN, G. S. MELIKIAN
and R. G. NAZARIAN

A method for the synthesis of functionally-substituted δ -lactones by the interaction of substituted cyanoacetic esters with diacetone alcohol has been elaborated and some of their chemical transformations have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, пер. с немец., Изд. «Мир», М., 1965, стр. 469.

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 249—253 (1984 г.)

УДК 547.497.1

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ И ГИДРАЗОНОТИАЗОЛИНОВ

Т. Р. ОВСЕПЯН, Э. Р. ДИЛАНЯН, Н. О. СТЕПАНЯН и Ж. М. БУНАТЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 IV 1983

Для испытания биологических свойств синтезирован ряд 4-(4-алкокси-3-бромбензил)тиосемикарбазидов, изучены некоторые их превращения, приводящие к замещенным тиосемикарбазонам и гидразонотиазолинам.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Ранее сообщалось о выраженной противосудорожной, гипогликемической, противовоспалительной и антибактериальной активности тиосемикарбазидов, тиосемикарбазонов и продуктов их циклизации, содержащих остатки алкоксифенилуксусной кислоты [1, 2]. В продолжение изучения связи строения соединений с их биологической активностью