

СИНТЕЗ ЛАКТОНОВ И АМИДОВ γ -АРИЛ- γ -[2-АРИЛ-5-ОКСОПИРРОЛИНИЛИДЕН-4]МАСЛЯНЫХ И КРОТОНОВЫХ КИСЛОТ

Э. В. САФАРЯН, Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VII 1985

Показано, что кипячение γ -арил- γ -[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]масляных и кротоновых кислот с уксусным ангидридом приводит к образованию лактонов этих кислот, являющихся производными пиролооксепина.

Табл. 4, библиограф. ссылок 3.

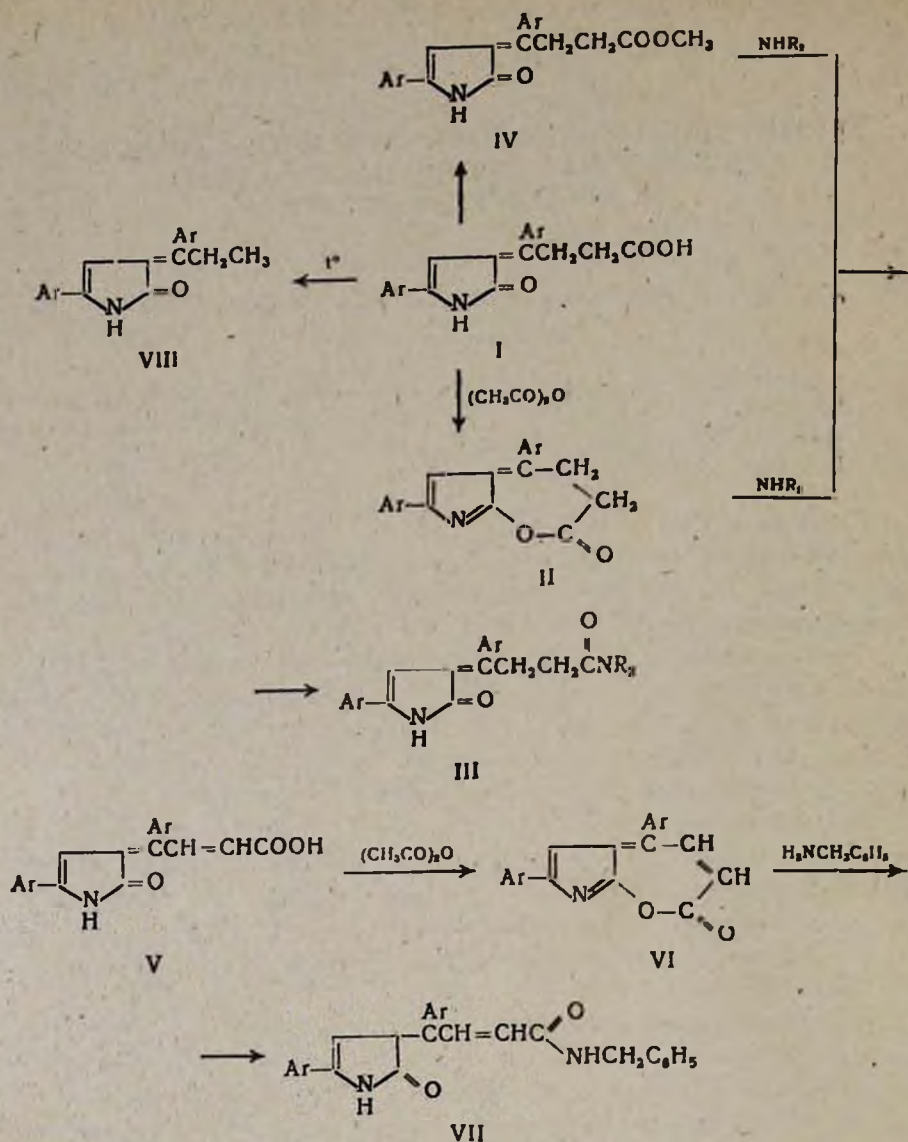
Ранее нами был разработан удобный метод получения γ -арил- γ -[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]масляных кислот I [1], дегидрированием которых бромом были синтезированы *транс*- γ -арил- γ -[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]кротоновые кислоты V [2].

Согласно данным работы [3], при взаимодействии γ -фенил- γ -[2-фенил-5-оксопирролинилиден-4]масляной кислоты с хлористым ацетилом образуется лактон этой кислоты. При воспроизведении этого опыта нами было получено вещество, идентичное описанному по т. пл., однако, согласно данным ИК спектров, не являющееся лактоном.

При кипячении с уксусным ангидридом кислот I нам удалось синтезировать лактоны II, структура которых была подтверждена методом ИК спектроскопии, а также превращением в амиды взаимодействием с первичными и вторичными аминами. Те же амиды III были получены при взаимодействии метиловых эфиров IV с первичными и вторичными аминами [2].

Аналогично при взаимодействии кротоновых кислот V с уксусным ангидридом удалось получить циклические лактоны VI, образование которых было установлено методом ИК спектроскопии. Лактоны VI не удалось выделить в чистом виде, однако из них удалось получить амиды VII взаимодействием с бензиламином.

При нагревании масляных кислот I при температуре плавления, согласно данным ИК спектроскопии и элементного анализа, образуются продукты декарбоксилирования VIII.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. УФ спектры—на спектрофотометре «Спекорд». Чистота и индивидуальность проверены методом ТСХ (на силуфол, подвижная фаза гексан-ацетон, 2:1, 3:1, 1:1, проявитель—пары йода).

Лактоны γ-арил-γ-[2-арил-5-оксопирроликилиден-4]масляных кислот II. 0,01 моля кислоты I в 5 мл уксусного ангидрида кипятили 1 ч. Уксусный ангидрид частично отгоняли в вакууме водоструйного насоса. К остатку добавляли 10—20 мл воды, маслообразный осадок при стоянии кристаллизовался. Сырой продукт переосадили из смеси хлорформ-гексан. ИК спектры, см^{-1} : 1760 (C=O), 1590, 700, 770 (аром.).

полоса поглощения NH отсутствует. УФ спектр, $\lambda_{\max}$ (этанол), $\mu\text{м}$: 205, 233—270, 295—305, 401—408 (табл. 1). Спектр ПМР, (II, $\text{Ag} = \text{C}_6\text{H}_5$), δ , μ . δ .: 2,46 м (2H, CH_2CO), 3,28 м (2H, CCH_2), 6,35 с (1H, $=\text{CH}$), 7,1—7,6 м (10H, C_6H_5).

Таблица 1

Лактоны II

Ag	Т. пл., °C (хлороформ— гексан)	Найдено, %		Вычислено, %		Выход, %	R_f (гексан— ацетон, 2:1)
		C	H	C	H		
C_6H_5	136—137	79,98	5,75	79,71	5,01	95	0,38
$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	170—171	80,30	5,92	80,22	5,81	97	0,42
β -Тетралил	205—206	82,04	6,60	82,12	6,64	80	0,46
$\text{p-BrC}_6\text{H}_4$	169—170	52,29	3,12	52,32	2,89	98	0,46

Амиды γ -арил- γ -[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]масляных кислот
III. а) К 0,005 моля соответствующего лактона добавляли 0,02 моля первичного или вторичного амина. После завершения экзотермичной реакции реакционную смесь нагревали на водяной бане 3 ч. На следующий день добавляли воду, образовавшийся осадок отфильтровывали и после высушивания переосаждали из смеси ацетон-вода (диэтиламиды и пиперидиды), а бензиламиды перекристаллизовывали из метанола. ИК спектры, см^{-1} : 1660—1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1560—1580, 1540, 1510, 710, 760 (аром.), 3300—3400 (NH) (табл. 2).

Таблица 2

Амиды III

Ag	NR_2	Т. пл., °C (растворитель для кристалли- зации)	N, %		Выход, %	R_f (гексан— ацетон)
			найде- но	вычис- лено		
C_6H_5	$\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	145 (метанол)	6,50	6,85	75	0,50 2:1
$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	190 (метанол)	6,50	6,41	78	0,50 2:1
$\text{p-BrC}_6\text{H}_4$	$\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	210 (метанол)	5,07	4,94	72	0,51 2:1
β -Тетралил	$\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	148 (метанол)	5,25	5,41	70	0,47 2:1
$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{N}(\text{CH}_2)_5$	185 (ацетон—вода)	6,71	6,75	87	0,29 3:1
$\text{p-BrC}_6\text{H}_4$	$\text{N}(\text{CH}_2)_5$	192—193 (ацетон—вода)	5,10	5,14	90	0,31 3:1
β -Тетралил	$\text{N}(\text{CH}_2)_5$	196—197 (ацетон—вода)	5,46	5,66	77	0,33 3:1
C_6H_5	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	183—185 (ацетон—вода)	7,60	7,48	81	0,24 3:1
$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	185—186 (ацетон—вода)	6,87	6,96	75	0,26 3:1
$\text{p-ClC}_6\text{H}_4$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	201—203 (ацетон—вода)	6,21	6,31	91	0,27 3:1

б) К 0,01 моля метилового эфира IV добавляли 0,04 моля первичного или вторичного амина. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 6 ч, амиды выделяли как в предыдущем опыте. ИК спектры идентичны спектрам амидов, полученным в (а).

Лактоны транс-γ-арил[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]кртоновых кислот VI. К 0,005 моля соответствующей кислоты V добавляли 5—10 мл уксусного ангидрида и кипятили 2 ч. Реакционную смесь сливали на воду. После переосаждения осадка из смеси ацетон-вода получили непредельные лактоны VI. ИК спектры, см^{-1} : 1685—1690, (C=C) 1730—1735 (C=O), 1590, 1540, 1510, 710, 760 (аром.), полоса поглощения NH отсутствует.

γ-Арил-γ-[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]пропаны VIII. Нагревали 0,01 моля соответствующей кислоты I до расплавления и выдерживали 30 мин. при этой температуре. Реакционную смесь растворяли в хлороформе и приливали к гексану. ИК спектры, см^{-1} : 1680 (C=O лакт.), 1600, 1560, 1530, 710, 760 (аром), 3260 (NH) (табл. 3).

Таблица 3

Продукты декарбоксилирования VIII

Ar	Т. пл., °C (хлороформ—гексан)	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C_6H_5	176	82,62	6,00	5,09	82,88	6,22	5,08	79
$p\text{-ClC}_6\text{H}_5$	236	65,77	4,50	4,13	66,29	4,39	4,07	59

Бензилами́ды транс-γ-арил-γ-[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]кртоновых кислот VII получили взаимодействием 0,001 моля соответствующего непредельного лактона VI и 0,22 г (0,002 моля) бензиламина аналогично амидам III. ИК спектры, см^{-1} : 1680—1690 (C=O), 1590—1600, 1510, 710, 730 (аром), 3300—3360 (NH) (табл. 4).

Таблица 4

Амиды VII

Ar	Т. пл., °C (ацетон—вода)	N, %		Выход, %	R_f (гексан—ацетон, 1:1)
		найде-но	вычис-лено		
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	210	6,40	6,44	60	0,69
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	210	5,94	5,89	55	0,66
β-Тетралия	196	5,40	5,44	30	0,69

γ -ԱՐԻԼ- γ -[2-ԱՐԻԼ-5-ՕՔՍՈՊԻՐՐՈԼԻՆԻԼԻԴԵՆ-4] ԿԱՐԱԳԱԹԹՎԻ
ԵՎ ԿՐՈՏՈՆԱԹԹՎԻ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Է. Վ. ՍԱՖԱՐԻԱՆ, Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ և Ս. Գ. ԱԳԽԱԼԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ γ -արիլ- γ -(2-արիլ-5-օքսոպիրրոլինիլիդեն-4) կարա-
գաթթվի և կրոտոնաթթվի փոխազդումից քաջախաթթվի անհիդրիդի հետ ստաց-
վում են լակտոններ, որոնք հանդիսանում են պիրրոլոպեպտիդի ածանցյալներ:

SYNTHESIS OF γ -ARYL- γ -[2-ARYL-5-OXOPYRROLINYLIDEN-4]- BUTYRIC AND CROTONIC ACIDS

E. V. SAFARIAN. G. V. GRIGORIAN and S. G. AGHBALIAN

Refluxing of γ -aryl- γ -[2-aryl-5-oxopyrrolinylyden-4]butyric and
crotonic acids with acetic anhydride results lactones, which are pyrrolo-
olepines derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1109389 (1983), СССР/Агбалиан С. Г., Сафарян Э. В., Григорян Г. В. —
Бюлл. изобр., 1984, № 31.
2. Сафарян Э. В., Григорян Г. В., Агбалиан С. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 38.
3. Fiesselmann H., Ehmann W. — Chem. Ber., 1958, Bd. 91, № 8, s. 1713.

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 193—197 (1987 г.)

УДК 641.64.182.4/6.

ПОВЕДЕНИЕ РАСТУЩИХ РАДИКАЛОВ ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Г. А. МАНУКЯН, В. Г. БОЯДЖЯН, А. А. ОГАНЕСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 V 1986

С помощью электрохимических и оптических измерений исследована кинетика
выделения полимерной фазы при полимеризации винилацетата в водном растворе пер-
сульфата калия. Установлено, что интенсивное образование дисперсных частиц по-
лимера начинается после достижения в системе пересыщения относительно полимер-
ных молекул. Показана существенная роль концевой иницирующей группы и эфир-
ных групп в молекуле полимера в ее коллоидном поведении в воде.

Рис. 3, библи. ссылок 11.

Как известно [1—3], полимеризация винилацетата (ВА) в водном
растворе персульфата калия (ПК) сопровождается образованием дис-
персной полимерной фазы (ДПФ). В указанных работах исследована
кинетика полимеризации и определена константа скорости роста цепи
в начальной гомогенной стадии процесса. В настоящее время в связи с
возросшей потребностью в монодисперсных латексах особый интерес
представляет установление механизмов генерации и роста ДПФ.