

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ СИНТЕЗ δ -ЛАКТОНОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 9 XI 1988

Ранее был разработан метод синтеза функционально замещенных лактонов конденсацией 2-метил-3-оксобутанола с циануксусным, ацетоуксусным и малоновым эфирами. Полученные соединения оказались эффективными регуляторами роста томатов [1].

С целью получения потенциальных ростостимуляторов—производных дигидропиран-2-онов, содержащих гетероциклические фрагменты в качестве заместителей, в настоящей работе нами синтезирован 3-бромацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-он (I) бромированием 3-ацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-она молекулярным бромом в растворе четыреххлористого углерода при 65—70°.

Изучено взаимодействие 3-бромацетил-4,5-диметилпиран-2-она с тиомочевинной и замещенной тиомочевинной. Установлено, что в результате реакции получают 3-(2'-аминотиазолил-4')-4,5-диметилдигидропиран-2-оны с выходами 45—75%. Синтезирован также гидробромид 3-(2'-тиоимидазолилацетил)-4,5-диметилдигидропиран-2-она реакцией 3-бромацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-она с 2-меркаптоимидазолином в аналогичных условиях.

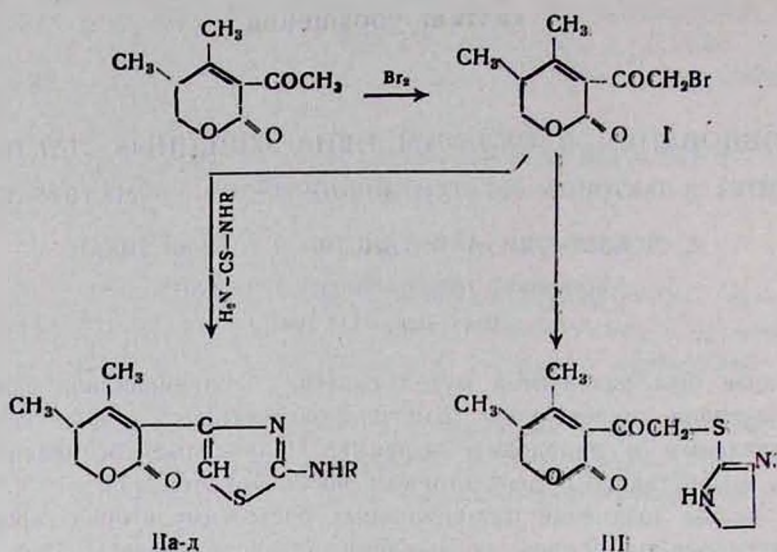
Экспериментальная часть

3-Бромацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-он (I). К 5,5 г (0,035 моля) 3-ацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-она в 30 мл четыреххлористого углерода добавляют 5,60 г (0,35 мля) брома в 30 мл четыреххлористого углерода и реакционную смесь нагревают при 75° до прекращения выделения бромистого водорода. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл.).

3-(2'-Аминотиазолил-4')-4,5-диметилдигидропиран-2-оны (IIa-d). К раствору 0,01 моля тиомочевины в 15 мл ацетона по каплям добавляют при перемешивании 2,47 г (0,01 моля) 3-бромацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-она в 5 мл ацетона и продолжают перемешивать 4 ч. После отгонки растворителя остаток промывают эфиром и перекристаллизовывают (табл.).

3-(2'-Тиоимидазолилацетил)-4,5-диметилдигидропиран-2-он (III). Смесь 2,47 г (0,01 моля) 3-бромацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-она, 1,02 г (0,01 моля) 2-меркаптоимидазолина и 50 мл ацетона переме-

шивают 2 ч, выпавший осадок фильтруют и перекристаллизовывают (табл.).



IIa. R=H; IIб. R=OC₂H₅; IIв. R=C₆H₅; IIг. R=C₆H₄-4-CH₃;
IIд. R=C₆H₄-4-Cl

3-Замещенные-4,5-диметилдигидропиран-2-оны (II, III)

Таблица

Соедине- ние	Выход, %	Т. пл., °C (Т. кип., °C/мм; п _D ²⁰)	Найдено, %				Вычислено, %			
			C	H	N	S	C	H	N	S
I	25	(159—162/2; 1,5320)	44,02	4,72	—	—	43,74	4,50	—	—
IIa	45	82 вода	53,51	5,80	12,71	14,54	53,56	5,40	12,49	14,27
IIб	47	211—213	56,48	6,07	5,26	12,50	56,67	6,35	5,51	12,59
IIв	50	71—72 ксилол	64,19	5,13	9,22	10,36	63,98	5,38	9,93	10,66
IIг	49	45—46 ксилол	65,23	6,04	9,30	9,89	64,94	5,78	8,91	10,18
IIд	73	130 ксилол	57,11	4,68	8,45	9,68	57,40	4,53	8,37	9,56
						Cl=10,87			Cl=10,59	
III	43	166 ксилол	41,65	5,20	7,78	9,48	41,27	4,92	8,02	9,17

Строение полученных соединений доказано данными элементного анализа и ИК спектроскопии. В ИК-спектрах имеются характерные полосы поглощения в областях 1760 (δ-лакт. кольцо), 1580 (бенз. кольцо), 1620 (C=C), 1660 (C=N), 3250 см⁻¹ (NH). Экспериментальные данные по преимущественному алкилированию меркапто-группы имидазолина согласуются с литературными [2, 3].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян А. А., Галстян А. В., Хачатрян И. Г., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 872.
2. Baer J. E., Lockwood R. G. — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 1162.
3. Easton N. R., Ulynsky A., Foster U. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3507.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 659—660 (1989 г.)

УДК 547.394

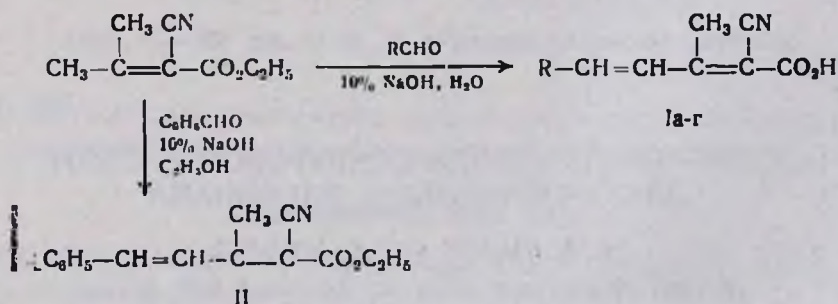
НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ЦИАН-3-МЕТИЛ-2,4-ПЕНТАДИЕНОВЫХ КИСЛОТ

А. А. АВЕТИСЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 XII 1988

Известно, что полиненасыщенные карбоновые кислоты представляют интерес как исходное сырье в синтезе азот- и кислородсодержащих гетероциклических соединений, в клеевых композициях, а также в синтезе инсектицидов [1]. Ранее было показано, что 3-циан-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолид легко вступает в реакцию конденсации с ароматическими альдегидами, образуя соответствующие 4-стирилпроизводные [2]. Эта реакция использована нами для синтеза 5-замещенных 2-циан-3-метил-2,4-пентадиеновых кислот с различными заместителями в бензольном кольце. Разработан простой способ получения вышеуказанных диеновых кислот конденсацией этилового эфира изопропилиденциануксусной кислоты с ароматическими и гетероциклическими альдегидами в среде 10% водного раствора гидроокиси натрия при комнатной температуре с хорошими выходами. При проведении реакции в 10% этанольном растворе гидроокиси натрия образуется этиловый эфир кислоты.



Ia. R = C₆H₅; Ib. R = C₆H₄-3-NO₂; Ic. R = C₆H₄-4-Cl; Id. R = Fu.

Экспериментальная часть

Получение замещенных 2-циан-3-метил-2,4-пентадиеновых кислот (I a-g). К 10 мл 10% водного раствора гидроокиси натрия добавляют 0,01 моля этилового эфира изопропилиденциануксусной кислоты II