

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

РЕАКЦИИ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ И ЦИАНЭТИЛИРОВАНИЯ В РЯДУ γ - И β -ЛАКТОНОВ

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

Ереванский государственный университет

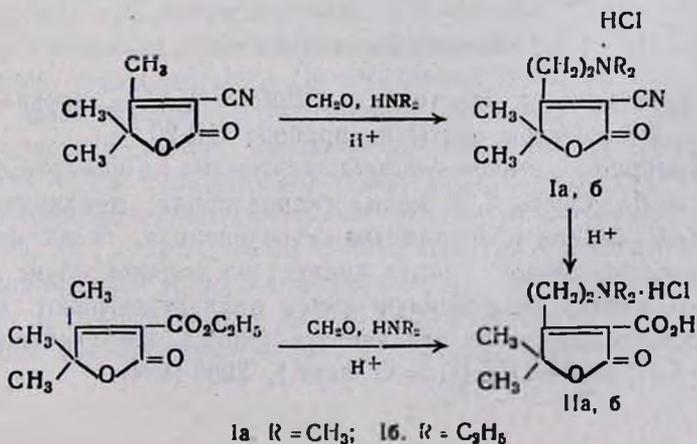
Поступило 9 XI 1988

Показана способность 3-циан- и 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолиды вступать в реакцию Манниха по метильной группе при двойной связи. Синтезированы новые азотсодержащие производные 3-циан-4,6,6-триметилдигидропиран-2-она.

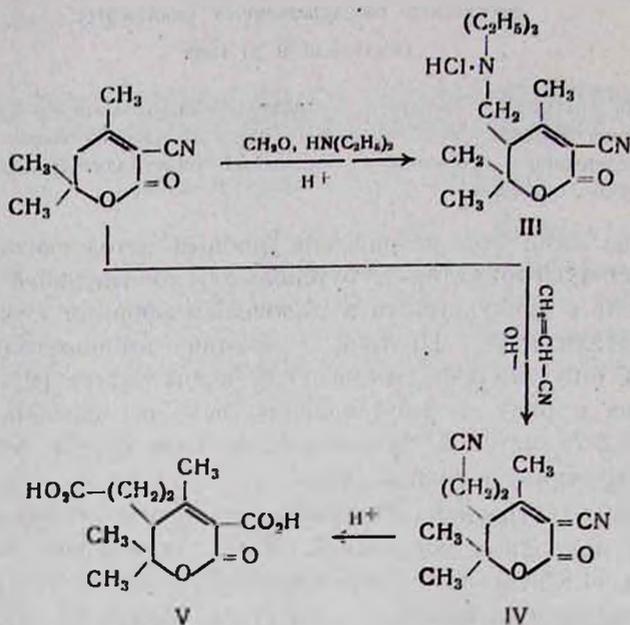
Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Недавно нами был разработан удобный метод синтеза 3-циан- и 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолидов конденсацией диметилацетилкарбинола с циануксусным и малоновым эфирами в условиях межфазного катализа [1]. Примеры реакций аминометилирования по Манниху β , γ -бутенолидов встречаются в литературе [2], а аналогичная реакция в ряду α , β -бутенолидов была исследована только для 3-ацетил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида, в этом случае она протекала с участием ацетильной группы [3].

Известно, что реакция Манниха представляет собой ценный путь биосинтеза природных соединений. Нами установлено, что 3-циан- и 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолиды вступают в эту реакцию в условиях кислотного катализа с участием метильной группы в положении С(4) цикла с образованием гидрохлоридов 4-диалкиламиноэтильных производных. В случае 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида реакция сопровождается гидролизом сложноэфирной группы в положении С(3) с образованием гидрохлорида 3-карбокси-4-диалкиламиноэтил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида, который был получен нами также из 3-циан-4-диалкиламиноэтил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида кислотным гидролизом.



С целью получения новых производных δ -лактонов реакция Маннинга была распространена на 3-циан-4,6,6-триметилдигидропиран-2-он, обладающий биологической активностью. Особенности строения последнего [4] обуславливают высокую СН-кислотность метиленовой группы цикла, что проявляется в их способности вступать в реакции цианэтилирования и аминометилирования по Маннингу. Не исключено протекание указанных реакций по метильной группе в положении С(4) гетероцикла. Однако обнаружить соответствующие продукты нам не удалось. Установлено, что дигидропиран-2-оны в условиях кислотного катализа реагируют и с акрилонитрилом.



Строение полученных новых производных δ - и γ -лактонов было установлено данными ИК спектров, встречным синтезом и химическими превращениями.

В результате кислотного гидролиза обеих нитрильных групп соединения IV образуется 3-карбокси-4,6,6-триметил-5-(2'-карбоксиэтил)дигидропиран-2-он (V).

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявление—парами йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20.

Гидрохлориды 3-циан-4-диалкиламиноэтил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолидов (I а, б). Смесь 0,02 моля гидрохлорида диалкиламина, 3 г (0,02 моля) 3-циан-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида, 4 мл формальдегида в 35 мл этилового спирта кипятят на водяной бане в течение 5 ч. По окончании реакцию смесь отфильтровывают, кристаллы перекристаллизовывают из этилацетата (табл.). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1660 (C=C), 1750—1755 (C=O лакт.), 2250 (CN).

*Гидрохлориды 3-карбокци-4-диалкиламиноэтил-5,5-диметил- Δ^3 -бу-
тенолидов (II а, б). Метод А.* Смесь 2 мл диалкиламина, 4 мл конц.
соляной кислоты, 4 г (0,02 моля) 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бу-
тенолида, 7 мл формальдегида в 35 мл этилового спирта кипятят на
водяной бане 5 ч. По окончании реакцию смесь отфильтровывают,
кристаллы перекристаллизовывают из гексана (табл.). ИК спектры,
 ν , cm^{-1} : 1655 (C=C), 1755 (C=O лакт.), 1700 (COOH). *Метод Б.*
Смесь 2 г гидрохлорида 3-циан-4-алкиламино-5,5-диметилбутенолида
и 10 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты нагревают 3—4 ч на
водяной бане. После отгонки растворителя реакцию смесь пере-
кристаллизовывают из гексана (табл.).

Таблица

Замещенные γ - и δ -лактоны I—V

Соедине- ние	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %			
			C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
Ia	78	45—46	54,19	7,30	11,74	14,70	53,98	7,02	11,45	14,48
Iб	81	190—192	56,88	7,45	10,46	13,25	57,23	7,77	10,27	12,99
IIa	76	82—84	50,42	7,12	15,08	13,08	50,09	6,89	5,31	13,44
IIб	78	99—100	53,31	7,98	4,63	12,52	53,50	7,61	4,80	12,15
III	84	188—190	55,85	7,11	11,26	14,06	55,69	7,42	10,83	13,70
IV	72	86—88	65,74	6,80	13,17	—	66,03	6,48	12,84	—
V	85	202—204	59,49	6,38	—	—	59,98	6,73	—	—

*Гидрохлорид 3-циан-4,6,6-триметил-5-диэтиламинометилдигидропи-
ран-2-она (III).* Смесь 2,2 г (0,02 моля) диэтиламина солянокислого,
3,3 г (0,02 моля) 3-циан-4,6,6-триметилдигидропиран-2-она, 12 мл
10% раствора формальдегида в 35 мл этилового спирта кипятят на
водяной бане 4—5 ч. По окончании реакцию смесь перекристал-
лизуют из ацетона (табл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2255 (CN),
1665 (C=C), 1740 (CO лакт.).

3-Циан-4,6,6-триметил-5(2'-цианоэтил)дигидропиран-2-он (IV). К
3,3 г (0,02 моля) 3-циан-4,6,6-триметилдигидропиран-2-она и 1,1 мл
акрилонитрила при перемешивании прикапывают 10 мл метилата нат-
рия. Перемешивание продолжают в течение 4—5 ч при температуре
реакционной среды 45—50°. По окончании реакцию смесь под-
кисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, а образовавшуюся
кристаллическую массу перекристаллизовывают из спирта (табл.).
ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2255—2260 (CN), 1660 (C=C), 1740 (CO лакт.).

*3-Карбокци-4,6,6-триметил-5(2'-карбокциэтил)дигидропиран-2-он
(V).* Смесь 2,17 г (0,01 моля) 3-циан-4,6,6-триметил-5-(2'-цианоэтил)-
дигидропиран-2-она и 15 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты
нагревают в течение 3—4 ч при 80—85°. После отгонки растворителя
оставшуюся кристаллическую массу перекристаллизовывают из спир-
та (табл.).

ԱՄԻՆՈՄԵԹԻԼԱՑՄԱՆ ԵՎ ՑԻԱՆԷԹԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ γ - ԵՎ δ -ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱՀՐԱՄԱՆՅԱՆ և Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Ցույց է տրված 3-ցիան- և 3-կարբոէթօքսի-4,5,5-տրիմեթիլ- Δ^3 -բուտենոլիդների լրնդունակությունը Մաննիխի ռեակցիայի նկատմամբ մեթիլային խմբի համադրկրկնակի կապի մոտ: Սինթեզված են 3-ցիան-4,6,6-տրիմեթիլ-դիհիդրոպիրան-2-օնի նոր ազոտ պարունակող ածանցյալներ:

INVESTIGATIONS OF UNSATURATED LACTONES.
AMINOMETHYLATION AND CYANOETHYLATION REACTIONS
IN γ - AND δ -LACTONES SERIES

A. A. AVETISSIAN, A. A. GHARAMANIAN and G. S. MELIKIAN

It has been shown that 3-cyano- and 3-carbethoxy-4,5,5-trimethyl- Δ^3 -butenolides undergo Mannich reaction with participation of methyl groups connected with double bond. A number of new nitrogen contained derivatives of 3-cyano-4,6,6-trimethylidihydropyran-2-one has been prepared.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 335.
2. Седавкина В. А., Морозова Н. А., Егорова А. Ю., Остроумов И. Г. — ХГС, 1987, № 4, с. 451.
3. Аветисян А. А., Джанджапанян А. Н., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 10, с. 841.
4. Аветисян А. А., Гаспарян Б. К., Джанджапанян А. Н., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36 № 5, с. 341.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 636—641 (1989 г.)

УДК 547.831.836.715.832

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ N-АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
2-ОКСО(ТИОКСО)-4-МЕТИЛХИНОЛИНОВ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, И. Л. АЛЕКСАНИЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 XI 1988

На основе N-аллильных производных 2-оксо(тиоксо)-4-метилхинолинов получены соответствующие ангидрооснования оксазоло-, тиазолохинолинового рядов. Табл. 2, библи. ссылок 5.

С целью синтеза новых гетеротрициклических соединений нами исследована реакция электрофильной внутримолекулярной гетероциклизации N-аллил-(I, II), N-(3-хлор-2-бутенил)-(III, IV) [1] и N-(3,3-