

ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 6,8—6,6 м (3H, ароматич.); 3,8—3,65 м (7H, $2\text{CH}_3\text{O}$, $\text{CH}-\text{O}-$); 3,6—3,2 м (6H, $(\text{CH}_2)_2\text{O}$, CH_2N); 2,0 с (6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 1,9—1,7 м (4H, 2CH_2). Т.пл. оксалата 100—101° (из спирта).

ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXV. ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ԱՐԻԼՏԵՏՐԱԴԻԴՐԱԳԻՐԱՆԻԼԵԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ա. ԱՂԵԿԻԱՆ, Լ. Շ. ՊԻՐԺԱՆՈՎ, Հ. Ս. ՆՈՐԱՎԻԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

4-(3,4-Դիմեթօքսիֆենիլ)-4-տետրահիդրպիրանիլկարբալդեհիդի հիման վրա համապատասխան ցիանհիդրին և նիտրովինիլ ածանցյալների անցման ճանապարհով ստացված են ամիններ, որոնք էշվեյլեր-Վլարկի ռեակցիայի պայմաններում վերածված են N_1N -դիմեթիլ ածանցյալների:

ARYLALKYLAMINES DERIVATIVES

XXV. SYNTHESIS OF SUBSTITUTED ARYL TETRAHYDROPYRANYLETHYLAMINES

A. A. AGHEKIAN, L. Sh. PIRJANOV, H. S. NORAVIAN and E. A. MARKARIAN

On the basis of 4-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-tetrahydropyranylcarbalddehyde, through its cyanohydrin and nitrovinyl derivative the corresponding amines have been synthesized. The latter by Eschweiler—Clarke reaction have been transformed into N,N-dimethyl derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агекян А. А., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, с. 692.
2. Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Василян С. С., Маркарян К. Ж. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 7, с. 591.
3. Stephen T., Stephen H. — J. Chem. Soc., 1956, p. 4695.
4. Yashiro T., Yamada K., Shirai H. — Chem. Pharm. Bull., 1975, v. 23, p. 2054.

Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 708—712 (1989 г.)

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ. ОБЩИЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ γ - И δ -ЛАКТОНОВ МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

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

Ереванский государственный университет

Поступило 30 XII 1988

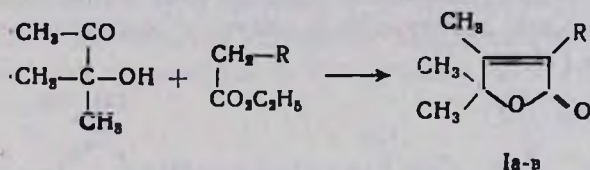
Методом межфазного катализа с использованием диметилбензилалкиламмоний-хлорида (катализ АВ) синтезированы функционально замещенные γ - и δ -лактоны на базе α - и β -кетоспиртов. Показано преимущество данного метода.

Табл. 1, библи., ссылок 13.

Функционально замещенные γ - и δ -лактоны обладают определенной биологической активностью [1—3]. Ранее были проведены исследования по синтезу γ - и δ -лактонов конденсаций α - и β -кетоспиртов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы в присутствии катализаторов основного характера (этилат натрия, амины, карбонат калия и т. д.) [4—9].

В связи с выявлением у синтезированных лактонов выраженных ростостимулирующих свойств, а также наличия альгицидной и бактериостатической активности, что делает их перспективными в плане практического применения в сельском хозяйстве и в рыбоводстве, возникла необходимость разработки более доступных методов их получения. В настоящей работе установлена возможность получения аналогичных соединений методом межфазного катализа с применением катамина АБ. Применение этого метода позволило существенно сократить время проведения реакции и использовать в качестве оснований водные растворы щелочей, что устранило необходимость использования безводных сред.

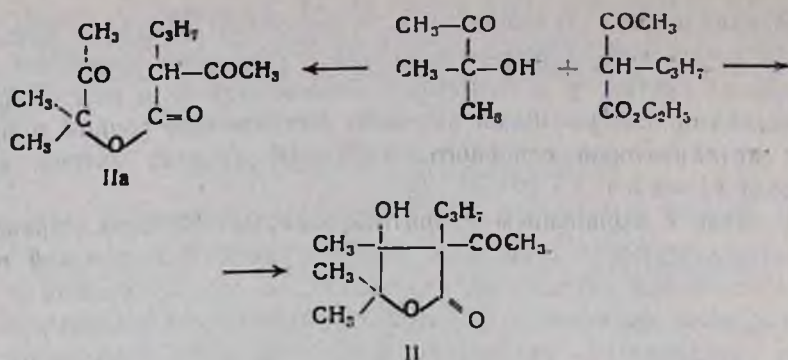
Найдено, что при взаимодействии диметилацетилкарбинола с циануксусным, малоновым и ацетоуксусным эфирами в присутствии катамина АБ образуются целевые 4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолиды с функциональными заместителями при $C_{(3)}$ с выходами 70—80% (табл.) [4, 5].



Ia. R = CN; Ib. R = COCH₃; Ic. R = CO₂C₂H₅.

Разработаны оптимальные условия реакции (соотношение реагентов, количество катализатора и температура). В межфазных условиях проведения реакции, видимо, как и при применении этилата натрия, имеет место переэтерификация с последующей внутримолекулярной конденсацией. При использовании этилового эфира бенилуксусной кислоты в тех же условиях в результате гидролиза выделена бенилуксусная кислота вместо ожидаемого 3-фенил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида.

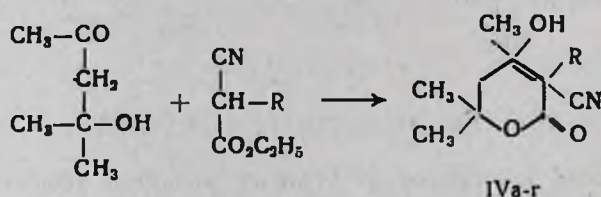
Реакция была применена также для получения 3-ацетил-3-пропил-4-окси-4,5,5-триметилбутиролактона (II) взаимодействием диметилацетилкарбинола с этиловым эфиром пропилацетоуксусной кислоты. При проведении реакции в присутствии поташа выделен только промежуточный продукт IIa.



Преимущество метода межфазного катализа в синтезе γ -лактонов на основе диметилацетилкарбинола и сложных эфиров с активной метиленовой группой по сравнению с обычными методами видно из данных, приведенных в таблице.

Ранее нагреванием при 120—130° в течение 30—35 ч диацетонового спирта с циануксусным эфиром в присутствии ацетата аммония был получен 3-циан-4,6,6-триметилпирон-2 (III) с выходом 65% [8]. Нам удалось синтезировать этот лактон в условиях межфазного катализа с 80% выходом при 60° в течение 4 ч.

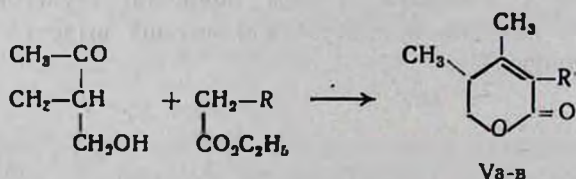
Положительный эффект метода межфазного катализа отчетливо проявляется и при получении 4-окси-3-циан-3-алкил-4,6,6-триметилпиронов-2 реакцией диацетонового спирта с замещенными циануксусными эфирами [7].



IVa. R = C₂H₅; IVб. R = C₃H₇; IVв. R = C₄H₉; IVг. R = C₆H₁₁.

Отметим, что полученные функционально замещенные δ -лактоны IV являются производными мевалонолактона, который представляет практический интерес [10—13].

Повышение выходов целевых продуктов наблюдалось нами также при получении 3-функционально замещенных 4,5-диметил-5,6-дигидропиронов-2 (V а-в) [9], исходя из 2-метил-3-оксобутанола и циануксусного, ацетоуксусного и малонового эфиров (табл.).



Va. R = CN; Vб. R = COCH₃; Vв. R = CO₂C₂H₅.

Синтезированные пироны V а-в являются ростостимуляторами лука, моркови и томатов.

Таблица

γ - и δ -лактоны I—V

Условия реакции	Соединения											
	Ia	Iб	Iв	II	III	IVa	IVб	IVв	IVг	Va	Vб	Vв
Этилат натрия. 80°												
Выход, %	81,3	60,0	65,6	—	65°					46,5	29	13
Время, ч	4	4	4		30—35					25—40	25—40	25—40
Поташ												
Выход, %	—	—	—	—		47	50	47	48			
Время, ч						12	12	12	12			
Кат. АБ, КОН 60°, 4 ч												
Выход, %	80	74	71	65	80	68	67	65	66	51,4	47,5	31,8

* 120—130°, ацетат аммония.

Таким образом, разработанный метод синтеза функционально замещенных Δ^3 -бутенолидов и пионов-2 в условиях межфазного катализа позволяет значительно сократить время проведения реакции, исключить высокую температуру и значительно повысить выходы целевых продуктов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в тонком слое. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—пары йода.

Общая методика синтеза γ - и δ -лактонов (I—V). Раствор 0,1 моля кетоспирта и 0,1 моля сложного эфира добавляют к смеси 20 мл бензола, 20 мл 5% водного раствора гидроокиси калия, 4 мл катамина АБ и перемешивают 4 ч при 60°. Экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над безводным сульфатом магния, фракционируют или перекристаллизовывают после отгонки растворителей.

Физико-химические константы, данные ИК и ПМР спектров идентичны аналогичным показателям полученных ранее веществ.

Получение эфира II а. Смесь 0,1 моля диметилацетилкарбинола, 0,1 моля пропилацетоуксусного эфира и 10 г сухого карбоната калия перемешивают 9 ч при 120—130°. Подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром, сушат и фракционируют.

Получают 1,5 г (68%) соединения IIa с т. кип. 102—104°/3 мм. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1700 (C=O), 1720 (—CO—O—). Найдено. %: С 63,20; Н 8,57; С₁₂H₂₀O₄. Вычислено, %: С 63,20; Н 8,77.

Մշակված է ֆունկցիոնալիզացված γ - և δ -լակտոնների սինթեզի ընդհանուր մեթոդ α - և β -կետոսպիրտների հիման վրա միջֆազային կատալիզի մեթոդով:

INVESTIGATIONS OF UNSATURATED LACTONES

THE GENERAL METHOD OF FUNCTIONALIZED γ - AND δ -LACTONES PREPARATIONS UNDER THE CONDITIONS OF INTERFASE CATALYSIS

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

The functionalized γ - and δ -lactones on the basis of α - and β -keto-alcohols have been synthesized under conditions of interface catalysis in the presence of dimethylbenzylalkylammonium chloride (catamine AB), and the advantages of the method have been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян А. А., Дангян М. Т. — Усп. хим., 1977, т. 46, № 7, с. 1250.
2. Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г. — ХГС, 1987, № 6, с. 723.
3. Шушерина Н. П., Дмитриева Н. Д., Лукьянец Е. Л., Левина Р. Я. — Усп. хим., 1967, т. 36, № 3, с. 437.
4. Аветисян А. А., Мангасарян И. А., Меликян Г. С., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1971, № 7, с. 962.
5. Аветисян А. А., Татевосян Г. Е., Мангасарян И. А., Мацолян С. Г., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1970, № 6, с. 962.
6. Аветисян А. А., Каграманян А. А., Назарян Р. Н., Меликян Г. С. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 33.
7. Аветисян А. А., Каграманян А. А., Назарян Р. Г., Меликян Г. С. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 426.
8. Аветисян А. А., Каспарян Б. К., Джанджапанян А. Н., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 5, с. 341.
9. Аветисян А. А., Галстян А. В., Хачатрян Н. Г., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 872.
10. Cornforth R. H., Cornforth J. W., Porjak A. — Tetrah., 1962, v. 18, p. 1351.
11. Яп. заявка № 61-35987, Бюлл. изобр., 1987, № 10, ч. 2, с. 157.
12. Яп. заявка № 61-26518, Бюлл. изобр., 1987, № 10, ч. 2, с. 157.
13. Яп. заявка № 61-36834, Бюлл. изобр., 1987, № 10, ч. 2, с. 158.