

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №4, 2002 Химический журнал Армении

Посвящается памяти М.Т.Дангыана

УДК 547.867.1.07.724

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АЦЕТИЛ-3,4,4-ТРИМЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА С
ГИДРАЗИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИЗУЧЕНИЕ
ВОЗМОЖНОСТИ КОЛЬЧАТО-ЦЕПНОЙ ТАУТОМЕРИИ В
СИНТЕЗИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ**

**А. А. АВЕТИСЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН,
Л. В. КАРАПЕТЯН и С. А. СОГОМОНЯН**

Ереванский государственный университет

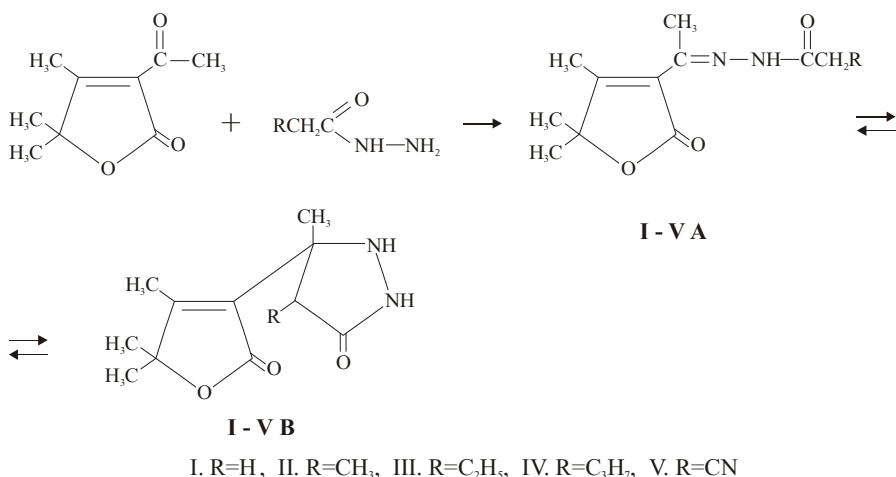
Поступило 28 II 2002

Взаимодействием 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида с гидразидами некоторых карбоновых кислот синтезированы соответствующие алкил(цианалкил)карбонилгидразоны. Изучена возможность кольчато-цепной таутомерии в синтезированных системах, а также их биологическая активность. Установлено, что, по данным ПМР, синтезированные соединения находятся только в линейной форме, в условиях же снятия масс-спектров происходит циклизация систем с электроноакцепторными группами.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Ранее была показана возможность кольчато-цепной таутомерии в алкилиденгидразидах циануксусной кислоты—продуктах взаимодействия гидразида циануксусной кислоты и ряда альдегидов и кетонов [1,2]. В продолжение исследований по синтезу новых производных 2-бутен-4-олидов и с целью изучения возможности кольчато-цепной таутомерии в этих системах нами было исследовано взаимодействие 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида с гидразидами циануксусной и ряда алифатических карбоновых кислот. Найдены оптимальные условия реакции. Показано, что наилучшие выходы соединений **I-V** (75-90%) получаются при кипячении в среде абс. этанола эквимольных количеств исходных компонентов в течение 7-8 ч.

Строение синтезированных соединений устанавливалось на основании ИК и ПМР спектральных данных (табл. 2), свидетельствующих об отсутствии циклической (пиразолидоновой) **B** формы в указанных системах. Так, в ИК



спектрах присутствуют поглощения при 1620 и 1660 см^{-1} , которые характерны для сопряженных C=C и C=N связей. В ПМР спектрах наличие сигналов метиленовой группы ($-\text{CH}_2-$) в ацильной части молекулы (2,4-3,9 м.д. в зависимости от конкретного строения) и отсутствие сигнала протона метиновой группы ($-\text{CH}-$) говорят об исключительном наличии линейной формы.

Следует отметить, что в ПМР спектрах, снятых в диметилсульфоксиде и хлороформе, было замечено интересное обстоятельство, а именно, если в дейтерированном хлороформе сигналы метильных групп при C=C и C=N связях выходят слитно при 2,2-2,3 м.д., то в ДМСО- d_6 или в смеси этих растворителей (2/3ч CDCl_3 +1/3ч ДМСО- d_6) сигналы указанных метильных групп выходят раздельно в виде дублета.

Считается [2], что для точной и однозначной идентификации кольчато-цепных таутомеров ИК и ПМР спектры мало информативны, и для этой цели применяют метод анализа масс-спектров электронного удара в газовой фазе.

Проведенные масс-спектральные исследования показали, что среди синтезированных соединений соединение V (R=CN) в газовой фазе выступает в циклической пиразолидоновой форме, о чем свидетельствуют сигналы соответствующих фрагментов.

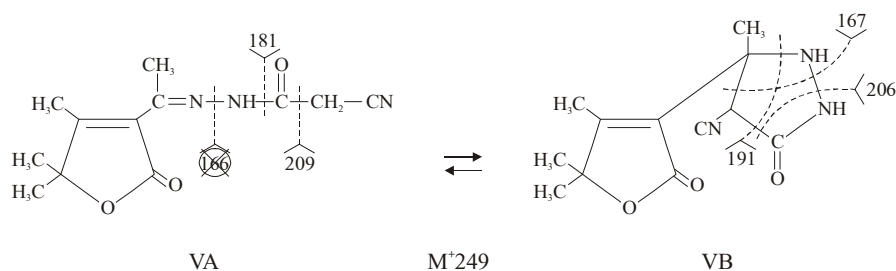


Таблица 1

Физико-химические константы соединений I-VA

Соединение	R	Т. пл., (С	R _f	Выход, %
I	H	178	0,41	85
II	CH ₃	144	0,52	81
III	C ₂ H ₅	140	0,59	79
IV	C ₃ H ₇	126	0,65	75
V	CN	182	0,5	90

♦ ацетон-бензол (2:1)

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений I-VA

Соединение	ПМР спектр, δ , м.д., J, Гц, CDCl ₃	ИК спектр, ν , см ⁻¹
I	1,5с/6H, 2CH ₃ /, 2,25с/6H, CH ₃ -C=C, CH ₃ -C=N/, 2,29с/3H, CH ₃ -CO/, 8,96с/1H, NH/ ➤ 1,5с/6H, 2CH ₃ /, 2,24с/3H, CH ₃ -C=N/, 2,26с/3H, CH ₃ -C=C/, 2,29с/3H, CH ₃ -CO/, 8,96с/1H, NH/	1620/C=C сопр./ 1660/C=N сопр./ 1650/C=O амидный/ 1755/C=O лактонный/ 3200/NH ассоц.с C=O/
II	1,2т/3H, CH ₃ /, 1,4с/6H, 2CH ₃ /, 2,25с/6H, CH ₃ -C=C, CH ₃ -C=N/, 2,7 к/2H, CH ₂ /, 9,6с/1H, NH/	1620/C=C сопр./ 1660/C=N сопр./ 1680/C=O амидный/ 1720/C=O лактонный/ 3200/NH ассоц.с C=O/
III	1,0т/3H, CH ₃ /, 1,5с/6H, тCH ₃ /, 1,7м/тH, CH _т -CH _т -CH ₃ /, т,ттс /6H, CH ₃ -C=C, CH ₃ -C=N/, т,6т/тH, CH _т -CH _т -CH ₃ /, 8,9с/1H, NH/ ➤ 1,0т/3H, CH ₃ /, 1,5с/6H, тCH ₃ /, 1,7м/тH, CH _т -CH _т -CH ₃ /, т,тс/3H, CH ₃ -C=N/, т,22с/3H, CH ₃ -C=C/, 2,6т/2H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ /, 10,0с/1H, NH/	1620/C=C сопр./ 1660/C=N сопр./ 1680/C=O амидный/ 1755/C=O лактонный/ 3200/NH ассоц.с C=O/
IV	1,0т/3H, CH ₃ /, 1,5с/6H, тCH ₃ /, 1,3-т,0м/4H, CH _т -CH _т -CH _т -CH ₃ /, т,т5с/6H, CH ₃ -C=C, CH ₃ -C=N/, т,7т/2H, CO-CH ₂ /, 9,2с/1H, NH/ ➤ 1,0т/3H, CH ₃ /, 1,5с/6H, 2CH ₃ /, 1,3-2,0м/4H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ /, 2,22с/3H, CH ₃ -C=N/, 2,24с/3H CH ₃ -C=C/, 2,65т/2H, CO-CH _т /, 9,9с/1H, NH/	1620/C=C сопр./ 1660/C=N сопр./ 1680/C=O амидный/ 1760/C=O лактонный/ 3200/NH ассоц.с C=O/
V	♦ 1,5с/6H, тCH ₃ /, т,14с/3H, CH ₃ -C=C/, т,17с/3H, CH ₃ -C=N/, 3,98с/тH, CH _т -C≡N/, 11,4с/1H, NH/	1640/C=C сопр./ 1660/C=N сопр./ 1680/C=O амидный/ 1760/C=O лактонный/ 2280/C(N/ 3200/NH ассоц. с C=O/

➤ т/3CDCl₃ + 1/3(CD)_тCO♦ (CD)_тCO

Так, кроме сигнала иона с m/z 209 (M^+-CH_2CN), имеется сигнал иона с m/z 206 (M^+-NHCO), который может образоваться лишь из циклической формы. О наличии циклической формы свидетельствуют также сигналы ионов с m/z 191 ($M^+-CO-N_2H_2$) и 167 ($M^+-NH-COCHCN$) и отсутствие сигнала иона с m/z 166, характерного для линейной формы. Во всех остальных случаях циклический изомер не обнаружен. Как и следовало ожидать, наличие электроноакцепторных групп как в карбонильной, так и в ацильной части молекулы, или хотя бы в одной из них, способствует образованию пиразолидоновой формы. Однако нельзя исключить, что образование циклического продукта обусловлено условиями снятия масс-спектров, а не наличием кольчато-цепной таутомерии.

Из синтезированных соединений соединения **I** и **IV** прошли испытания на биологическую активность на кафедре генетики биологического факультета ЕГУ. Изучалось их воздействие на прорастание и динамику роста семян овса. Проведенные опыты показали, что семена овса сорта “Арарат-7” показали различную реакцию по отношению к испытуемым соединениям (табл. 3). Хотя растворы соединений **I** и **IV** по всем показателям превосходят данные контрольного опыта (всхожесть семян и динамика роста), однако сравнительно высокие показатели получены при использовании растворов соединения **IV** всех взятых концентраций (0,1, 0,01, 0,001%). Что касается соединения **I**, то сравнительно высокие показатели получены при применении растворов 0,1% концентрации.

Таблица 3

Влияние растворов веществ **I и **IV** на всхожесть и динамику роста семян овса сорта “Арарат-7”**

Опыт	Вещество	Концентрация, %	Время обработки, ч	Всхожесть, %	Динамика роста, см		
					5.05.99г.	10.05.99г.	17.05.99г.
1	I	0,001	5	55	7,6	12,5	20
2	I	0,01	5	36	6,5	11	17
3	I	0,1	5	76	7,7	19,4	29,7
4	IV	0,001	5	94	8,5	21,7	34
5	IV	0,01	5	70	12	20	35
6	IV	0,1	5	97	10	20	37
контр.опыт	Дистиллир. вода	—		85	8,3	18,7	28

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрометре “Specord 751R” в вазелиновом масле, ПМР спектры – на спектрометрах “Mercury-300 Varian” (с рабочей частотой 300 МГц) и “Tesla BS-497” (с рабочей частотой 100 МГц) с применением в качестве внутреннего стандарта ГМДС. Чистота синтезированных соединений контролировалась методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254”, проявление – парами йода и в УФ-свете.

2-Ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид был синтезирован по известной методике[3], а гидразиды кислот – взаимодействием соответствующих этиловых эфиров с гидразингидратом, также по известным методикам [4,5].

Соединения I-VA. Смесь 0,42 г (0,0025 моля) 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида, 0,0025 моля гидразида карбоновой кислоты и 6 мл абс. этанола кипятят с обратным холодильником в течение 7–8 ч. После отгонки части растворителя выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и сушат на воздухе. Физико-химические константы, ИК и ПМР спектральные данные приведены в табл. 1 и 2.

2-ԱՅԵՏԻԼ-3,4,4-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԴԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ ԵՎ ՕՂԱԿԱ-ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻԱՅԻ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱՋՅԱՆ, Լ. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ս. Ա.
ՍՈՂՈՍՈՆՅԱՆ

Ցիանքացախաթթվի, ինչպես նաև ալիֆատիկ շարքի որոշ կարբոնաթթուների հիդրազիդների և 2-ացետիլ-3,4,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի փոխազդեցությամբ սինթեզվել են համապատասխան ալկիլ (ցիանալկիլ)կարբոնիլհիդրազոնները: Սինթեզված համակարգերում ուսումնասիրվել է օդակա-շղթայական տաուտոմերիայի հնարավորությունը: ՊՄՌ սպեկտրալ տվյալները հաստատել են, որ սինթեզված միացություններն ունեն միայն զծային կառուցվածք, իսկ մասս-սպեկտրալ անալիզի պայմաններում տեղի է ունենում ցիկլացում այն համակարգերում, որտեղ առկա են էլեկտրոակցեպտոր խմբեր: Սինթեզված միացություններից I և IV ցուցաբերել են կենսաբանական ակտիվություն: Ուսումնասիրվել է նրանց ազդեցությունը զարու “Արարատ- 7” տեսակի սերմերի ծլունակության և աճի դինամիկայի վրա: Փորձարկվող նյութերը բոլոր ցուցանիշներով գերազանցել են ստուգիչ փորձի տվյալները:

THE INTERACTION OF 2-ACETYL-3,4,4-TRIMETHYL-2-BUTENE-4-OLIDE WITH CARBONIC ACIDS HYDRAZIDES AND THE STUDY OF POSSIBILITY OF RING-CHAIN TAUTOMERISM IN SYNTHESIZED SYSTEMS

A. A. AVETISSYAN, G. G. TOKMAJYAN,
L. V. KARAPETYAN and S. A. SOGHOMONYAN

The interaction between 2-acetyl-3,4,4-trimethyl-2-butene-4-olide and cyano-acetic acid hydrazide and a number of aliphatic carbonic acids hydrazids gives corresponding alkyl(cyanoalkyl)carbonylhydrazones. It has been elaborated optimal conditions of reactions and it has been shown that this interaction proceeds by boiling the mixture of equimolar initial compounds in absolute ethanol environment for 7-8 hours, which gives final products **I-V** with high yields (75-90%).

The structure of obtained compounds has been established by the methods IR and NMR spectroscopy, which testify the presence of chain (hydrazone) **A** shape and the absence of ring (pyrazolidone) **B** shape.

It has been studied the possibility of ring-chain tautomerism in obtained systems. Carried out the mass-spectral investigations show that among the obtained compounds compound **V** in gas-phase exists on the whole by ring shape and partially by chain shape.

Thus, the presence of electronacceptor groups both in acyl and carbonyl parts of molecule or at least in one of them promotes the formation of ring (pyrazolidone) shape.

Compounds **I** and **IV** have biological activity. It has been studied their influence on the germination and the dynamics of the growth of "Ararat 7" oats' seeds. It has been shown that the solutions of both compounds by all indexes predominate the data of control experiment, however comparatively high indexes have been recieved by using the solutions of different (0,1%, 0,01%, 0,001%) concentrations of compound **IV**. The same can be said about the solution of 0,1% concentration of compound **IV**.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Аветисян А.А., Каграманян А.А., Маркарян Ш.А., Меликян Г.С.* // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, №6, с. 385.
- [2] *Овчаренко В.В., Терентьев П.Б., Аветисян А.А., Каграманян А.А.* // ХГС, 1995, №11, с. 1525.
- [3] *Аветисян А.А., Мангасарян И.А., Меликян Г.С., Дангян М.Т.* // ЖОрХ, 1971(7), с. 962.
- [4] *Органические реакции* // под ред. Кочешкова К. А., 1951, М., ИЛ, сб. 3, с. 366.
- [5] *Хейльброн И., Бенбери Г. М.* Словарь органических соединений, 1949, М., ИЛ, т. 1, с. 6, с. 372, т. 3, с. 517.