

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.314.491.728

НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ЦИАН-3-МЕТИЛ-4,4-ЦИКЛО-  
ПЕНТАМЕТИЛЕН-2-БУТЕН-4-ОЛИДА

А. А. АВЕТИСЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и Л. Ф. КАРАПЕТЯН

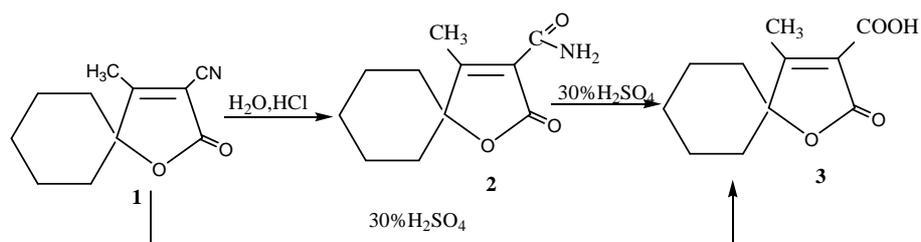
Ереванский государственный университет  
Армения, 0049, Ереван, ул. А. Манукяна, 1  
E-mail:organkim@sun.yasu.am

Поступило 12 XII 2008

Осуществлен гидролиз 2-циан-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида (**1**) под действием соляной и серной кислот. Взаимодействием хлорангидрида полученной кислоты с *o*-фенилендиамином и тиосемикарбазидом синтезированы 2-(бензимидазол-2-ил)- (**5**) и 2-(3-меркапто-1,2,4-триазол-3-ил)-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олиды (**6**), а с бензальдегидом и салициловым альдегидом – 2-циан-3-(2'-фенил)-(**7**) и 2-циан-3-(2'-*o*-окси-фенил)-винил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олиды (**8**).

Библ. ссылок 4.

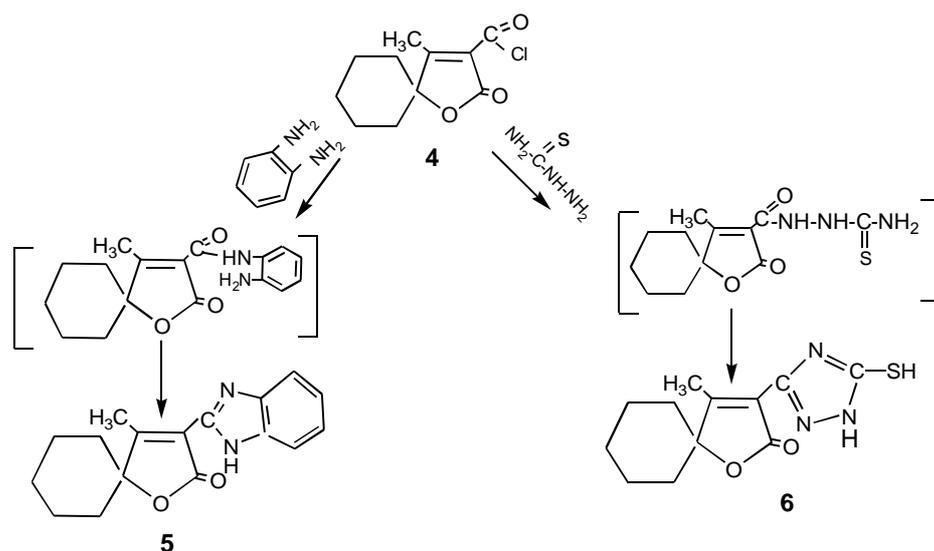
С целью синтеза новых потенциально биологически активных соединений, содержащих спиролактонный фрагмент, нами осуществлен ряд химических превращений лактона **1**. Показано, что при нагревании лактона **1** в мягких условиях (40 мин, 40-46°C) в присутствии HCl гидролиз CN-группы приводит к 2-амидо-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олиду (**2**). В жестких условиях, при длительном кипячении в присутствии 30% серной кислоты как из продукта **2**, так и из лактона **1** образуется 2-карбоксивещество **3**.



Физико-химические константы карбоксилактона **3** совпадают с данными соединения, полученного гидролизом карбэтоксилактона [1].

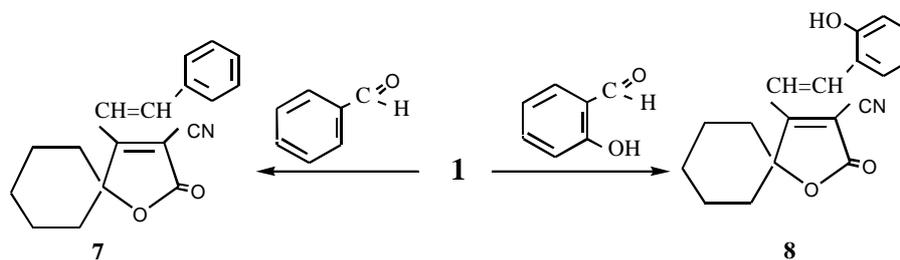
Наличие карбоксильной группы в соединении **3** дало возможность синтезировать ряд новых потенциально биологически активных производных, содержащих спиролактонный фрагмент.

Взаимодействием лактона **3** с хлористым тиоилом в среде ДМСО получен 2-хлоркарбонил-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид **4**. Реакциями полученного соединения с *o*-фенилендиамином и тиосемикарбазидом [2] синтезированы новые N-содержащие гетероциклические соединения – 2-(бензимидазол-2-ил) (5) и 2-(3-меркапто-1,2,4-триазол-3-ил)-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олиды (6).



Данные элементного анализа и ИК-спектров, а также физико-химические константы соединения **5** совпадают с данными соединения, полученного непосредственно из **1** в жестких условиях.

Взаимодействием **1** с бензальдегидом и салициловым альдегидом синтезированы 2-циан-3-(2'-фенил)винил-(**7**) и 2-циан-3-(2'-*o*-оксифенил)винил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олиды (**8**), строение которых установлено на основании данных ИК- и ЯМР<sup>1</sup> Н спектров [3].



### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н получены на спектрометре “Mercury-300” (фирмы Varian) с рабочей частотой 300 МГц, растворитель – ДМСО-d<sub>6</sub>; T=30°. ИК-спектры жидких пленок веществ в вазелиновом масле сняты на приборах “UR-20” или “Nikolet FTIR NEXUS”. Индивидуальность и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254”, элюент – уксусная кислота-этанол (1:1), проявление – парами йода. Соединение **1** получено по методике [4].

**2-Амидо-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (2).** Смесь 1 г (0,0052 моля) соединения **1** и 4 мл конц. соляной кислоты перемешивали 20 мин при 40°C и 20 мин при 46°C. Реакционную смесь охлаждали и прикапывали 10 мл ледяной воды. Смесь выдерживали 1 ч, образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали ледяной водой. Получили 0,7 г (70%) продукта с т.пл. 100°C (из спирта), R<sub>f</sub> 0.76. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1450 (CH<sub>2</sub> циклогексан), 1660 (C=C), 1770 (C=O ненас. γ-лакт), 1640 (C=O амидн).

**2-Карбокси-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (3).** а) 0.7 г (0.0033 моля) соединения **2** и 4 мл 30% серной кислоты кипятили 6 ч. После охлаждения образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из гептана. Получили 0,6 г (85%) продукта с т.пл. 144°C. R<sub>f</sub> 0.64. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1450 (CH<sub>2</sub> циклогексан), 1660 (C=C), 1770 (C=O ненас. γ-лакт), 3500–2500 (ОН кислотн), 1680 (C=O кислотн).

б) 1 г (0.0052 моля) соединения **1** и 6 мл 30% серной кислоты кипятили 15 ч. После обработки аналогично предыдущей получили 0,9 г (81%) продукта с т.пл. 144°C, R<sub>f</sub> 0,64. Образцы соединения **3**, полученного из соединений **1** и **2**, не давали депрессии температуры плавления.

**2-Хлоркарбонил-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (4)** получен по методике [2].

**2-(Бензимидазол-2-ил)-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (5).** Смесь 0.9 г (0.004 моля) соединения **4**, 0.4 г (0.004 моля) *o*-фенилендиамина в 15 мл безводного пиридина нагревали на водяной бане 10-12 ч. После отгонки растворителя к остатку

добавляли 30 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и сушили. Получили 0,7 г (70%) соединения **5** с т.пл. 125°C (из воды), Rf 0.72. Найдено, %: С 71.31; Н 6.29; N 9.79. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 72; Н 6.38; N 9.93. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1450 (CH<sub>2</sub> циклогексан), 1660 (C=C), 1770 (C=O ненас.  $\gamma$ -лакт), 1680 (C=N), 1760 (N-H). Спектр ЯМР<sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.г: 1.45-1.80 ш.м (10H, CH<sub>2</sub>; 3H, CH<sub>3</sub>), 5.00 с (1H, NH), 7.28т (2H,CH-аром), 7.60д (2H, CH-аром).

**2-(3-Меркапто-1.2.4-триазол-3-ил)-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (6)** получали аналогично предыдущему из 0.8 г (0.0035 моля) хлорангидрида и 0.37 г (0.0035 моля) тиосемикарбазида в 14 мл пиридина. Получили 0.7 г (81%) продукта **6** с т.пл. 185°C (спирт-вода), Rf 0.7. Найдено, %: С 53.5; Н 5.57; N 15.6; S 11.89. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 54; Н 5.56; N 16; S 11.94. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1450 (CH<sub>2</sub> циклогексан), 1660 (C=C), 1770 (C=O ненас.  $\gamma$ -лакт), 1680 (C=N), 1760 (N-H), 2600-2550 (S-H), 800-600 (C-S). Спектр  $\beta^1\text{D}^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.г: 1.45-1.80 ш.м (10H, CH<sub>2</sub>; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.00 с (1H, SH), 1.35с (1H, NH).

**2-Циан-3-(2'-фенил)винил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (7)**. Смесь 1 г (0.0052 моля) соединения **1**, 0.013 г гидроксида натрия и 0.6 г (0.0057 моля) бензальдегида в 4 мл абс. этанола при комнатной температуре перемешивали 5 ч. К реакционной смеси добавляли HCl (1:1) до pH 4-5. Выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получили 1 г (71%) кристаллов соединения **7** с т.пл. 145°C (из спирта), Rf 0,8. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1450 (CH<sub>2</sub> циклогексан), 1660 (C=C), 1770 (C=O ненас.  $\gamma$ -лакт), 2250 (CN), 1655 (C=C винильная). Спектр  $\beta^1\text{D}^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.г: 6,83 1H, ддд, (J<sub>1</sub>=7.9, J<sub>2</sub>=7.2, J<sub>3</sub>=1.1, 5-H<sub>арил</sub>); 6,92 1H, дд, (J<sub>1</sub>=8.3, J<sub>2</sub>=1.1, 3-H<sub>арил</sub>); 7.09 1H, д, (J=16.5, = CH); 7.23 1H, ддд, (J<sub>1</sub>=8.3, J<sub>2</sub>=7.2, J<sub>3</sub>=1.7, 4-H<sub>арил</sub>); 7.65 1H, дд, (J<sub>1</sub>=7.9, J<sub>2</sub>=1.7, 6-H<sub>арил</sub>); 8.24 1H, д, (J=16.5, = CH);

**2-Циан-3-(2'-о-оксифенил)винил-4,4-циклопентаметилен-2-бутенолид-4 (8)**. Аналогично предыдущему из 0.5 г (0.0026 моля) соединения **1**, 0.007 г гидроксида натрия, 0.35 г (0.0029 моля) салицилового альдегида и 2.1 мл этанола получили 0.58 г (75%) кристаллов соединения **8** с т.пл. 208°C (из спирта), Rf 0.7. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1450 (CH<sub>2</sub> циклогексан), 1660 (C=C), 1770 (C=O ненас.  $\gamma$ -лакт), 2250 (CN), 1655 (C=C винильная). Спектр ЯМР<sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.г: 1,43 (1H, м), 1.63-1,88 (7H, м) и 2,04 (2H, м C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>); 6,83 1H, ддд, (J<sub>1</sub>=7.9, J<sub>2</sub>=7.2, J<sub>3</sub>=1.1, 5-H<sub>арил</sub>); 6,92 1H, дд, (J<sub>1</sub>=8.3, J<sub>2</sub>=1.1, 3-H<sub>арил</sub>); 7.09 1H, д, (J=16.5, = CH); 7.23 1H, ддд, (J<sub>1</sub>=8.3, J<sub>2</sub>=7.2, J<sub>3</sub>=1.7, 4-H<sub>арил</sub>); 7.65 1H, дд, (J<sub>1</sub>=7.9, J<sub>2</sub>=1.7, 6-H<sub>арил</sub>); 8.24 1H, д, (J=16.5, = CH); 10.24(1H, с, OH).

### 2-ՑԻԱՆ-3-(2'-ֆենիլ)վինիլ-4,4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդի ՄԻ ՔԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Լ. Ֆ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Իրականացվել է 2-ցիան-3-մեթիլ-4,4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդի հիդրոլիզը ծծմբական թթվի և աղաթթվի ներկայությամբ: Մտացված կարբոնաթթվի ըլորանհիդրիդի փոխազդեցությամբ օ-ֆենիլենդիամինի և թիոսեմիկարբազիդի հետ սինթեզվել են 2-(բենզիլմիդազոլ-2-իլ)- և 2-(3-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ)-3-մեթիլ-4,4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդները: 1 փոխազդեցությամբ բենզալդեհիդի և սալիցիլալդեհիդի հետ ստացվել են 2-ցիան-3-(2'-ֆենիլ)վինիլ- և 2-ցիան-3-(2'-օ-օքսիֆենիլ)վինիլ-4,4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդները:

**STUDY OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS  
OF 2-CYANO-3-METHYL-4,4-CYCLOPENTAMETHYLENE-2-BUTENE-4-OLIDES**

**A. A. AVETISSYAN, L. A. KHACHATRYAN and L. F. KARAPETYAN**

Yerevan State University  
1, A. Manoukyan str., Yerevan, 0049, Armenia  
E – mail: organkim@sun.ysu.am

The hydrolysis of 2-cyano-3-methyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olide in presence of hydrochloric and sulfuric acids has been realized. By interection of resulting acid chloride with *o*-phenylenediamine and thiosemicarbazide 2-(benzimidazole-2-yl)-3-methyl-4,4-cyclopentamethylene-2-buten-4-olide and 2-(3-mercapto-1,2,4-triazol-3-yl)- 3-methyl-4,4-cyclopentamethylene-2-buten-4-olide have been synthesized.

By interaction of I with benzaldehyde and salicylaldehyde 2-cyano-3-( $\beta$ -phenyl) vinyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olide and 2-cyano-3-( $\beta$ -orthooxyphenyl) vinyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olide have been synthesized.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Аветисян А.А, Тадевосян Г.Е, Дангян М.Т.* // Арм. хим. ж., 1971, т. 26, №9, с. 778.
- [2] *Аветисян А.А, Галстян А.В, Меликян Г.С.* // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, №6, с. 357.
- [3] Collect. Czech. Chem. Commun. vob 54.1666 (1989); *Pasguinet E., Rocca P., Godart A., Marsais F., Quguiner G.J.*, Chem. Soc., Perkin Trans, 1998, 3807; *Джоуль Д., Миллс К.* Химия гетероциклических соединений. М., Мир, 2004, с. 132; *Неницеску К.Д.* Органическая химия. М., 1962, с. 643.
- [4] *Аветисян А.А, Токмаджян Г.Г, Карапетян Л.В.* // Ученые записки ЕГУ, 2005, №1, с. 84.