

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

ХІХ. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ 4-КАРБОКСИ-5-МЕТИЛ-6,6-ДИАЛКИЛ-3,6-ДИГИДРОПИРОНОВ-2 И ИХ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

А. А. АВЕТИСЯН, К. Г. АКОПЯН, А. Г. АКОПЯН  
 и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 IX 1972

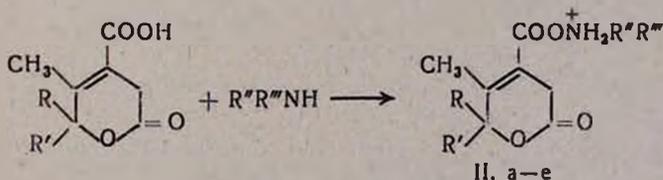
Для сравнительной оценки реакционной способности лактонного кольца и свободной карбоксильной группы изучалась реакция 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 с аминами. Показано, что реакция протекает с сохранением лактонного кольца и получаются аммониевые соли 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 с хорошими выходами. Термическое разложение полученных аммониевых солей приводит к амидам соответствующих лактонокислот.

Табл. 2, библи. ссылок 1.

Ранее нами были получены 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионы-2 из соответствующих 4-карбэтокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 при кислотном гидролизе последних [1].

В настоящей работе изучалась солеобразующая способность указанных кислот с аминами с целью выяснения сравнительной реакционной способности лактонного кольца и карбоксильной группы.

Показано, что 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионы-2 реагируют с аминами при комнатной температуре с сохранением лактонного кольца и при этом получают аммониевые соли указанных лактонокислот [II, а-е] с хорошими выходами:



а. R=R'=CH<sub>3</sub>, R''=R'''=H; б. R=R'=CH<sub>3</sub>, R''=H, R'''=CH<sub>3</sub>;

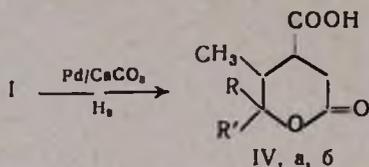
в. R=R'=R''=R'''=CH<sub>3</sub>; г. R, R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R''=R'''=H;

д. R, R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R''=H, R'''=CH<sub>3</sub>; е. R, R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R''=R'''=CH<sub>3</sub>.

Все полученные соли—кристаллические вещества, хорошо растворяющиеся в воде. В ИК спектре найдены полосы поглощения в области 1740, 1600, 2725 и 3155 см<sup>-1</sup>, характерные для шестичленного лактона C=O, C=C связи, NH и OH групп соответственно.

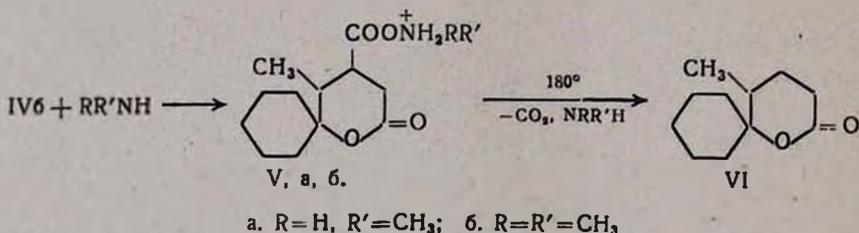
Термическое разложение этих солей показало, что реакция протекает с выделением воды и получением соответствующих амидолактонов—4-карбэтокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 (III), физико-химические константы которых полностью совпадают с константами ранее синтезированных нами амидов [1].

Для сравнения солеобразующей способности предельных и непредельных лактонокислот каталитическим гидрированием замещенных дигидропионов-2 на катализаторе Pd/CaCO<sub>3</sub> были получены 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкилтетрагидропионы-2 [IV, а, б]:



а. R=R'=CH<sub>3</sub>; б. R, R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

При взаимодействии этих кислот с аминами получены соответствующие четвертичные аммониевые соли [V, а, б]. В отличие от солей непредельных лактонокислот термическое разложение этих солей протекает с выделением амина и углекислого газа, что приводит к образованию лактона, не содержащего заместителя в четвертом положении.



Строение этих соединений доказано спектральным исследованием. Найдены полосы поглощения в области 1740, 2725, 3155 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний шестичленного лактона, С=О, NH и OH групп соответственно.

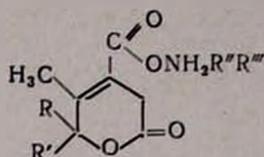
### Экспериментальная часть

**Взаимодействие 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 с аминами (II, а-е).** Смесь 0,5 г 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 и соответствующего амина (в избытке) оставляют при комнатной температуре 10—15 час. После удаления растворителя перекристаллизовывают из ксилола и получают соответствующие аммониевые соли. Физико-химические данные полученных соединений приведены в табл. 1.

**Термическое разложение аммониевых солей 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропионов-2 (III, а-е).** Нагревают 0,2 г аммониевых

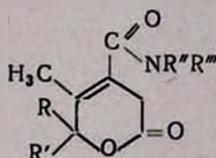
солей при 180° в течение 1 часа, охлаждают, и остаток перекристаллизовывают из смеси гексан-бензол. Физико-химические данные приведены в табл. 2.

Таблица 1



Продукт реакции				Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %	
R	R'	R''	R'''				найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	56,4	162	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	6,8	6,96
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	70	102—104	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	6,2	6,48
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	64,8	126—127	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	6,5	6,1
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		H	H	62,5	136	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	5,62	5,8
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		H	CH <sub>3</sub>	95,4	108	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	5,15	5,5
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	83,3	128—129	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	4,9	5,02

Таблица 2



Продукт реакции				Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %	
R	R'	R''	R'''				найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	77	92—93	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	7,32	7,65
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	60	46—48	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	7,01	7,1
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	94,1	112—113	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	6,8	7,18
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		H	H	97,3	154—155	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	6,13	6,28
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		H	CH <sub>3</sub>	81	148—150	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	5,7	5,9
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	96,7	112—113	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	5,71	5,6

Гидрирование 4-карбокси-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропирона-2 (IV а, б). 1 г лактонокислоты растворяют в 20 мл абс. спирта, прибавляют 0,1 г катализатора Pd/CaCO<sub>3</sub>. В смесь при взбалтывании пропускают водород в течение 3—4 час., отфильтровывают катализатор, перегоняют растворитель, полученный осадок перекристаллизовывают из гексана и получают: а) 0,85 г (85%) 4-карбокси-5-метил-6,6-диметилтетрагидропирона-2 (IVа) с т. пл. 176°. Найдено %: С 58,2; Н 7,3. С<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: С 58,06; Н 7,47. б) 0,74 г (74,3%) 4-карбокси-5-метил-6,6-пентаметилтетрагидропирона-2 (IVб) с т. пл. 158°. Найдено %: С 63,5; Н 7,8. С<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: С 63,71; Н 7,96.

*Получение солей 4-карбокси-5-метил-6,6-пентаметилентетрагидропирона-2 (V a, б).* Смесь 0,3 г тетрагидропиринонхислоты и соответствующего амина (в избытке) в присутствии воды оставляют при комнатной температуре 10—15 час. После удаления воды полученное вещество перекристаллизовывают из ксилола и получают: Va—0,31 г (89,0%) с т. пл. 112°. Найдено %: N 5,4.  $C_{13}H_{23}NO_4$ . Вычислено %: N 5,44. Vб—0,25 г (51,0%) с т. пл. 124°. Найдено %: N 4,7.  $C_{14}H_{25}NO_4$ . Вычислено %: N 5,16.

*Термическое разложение аммониевых солей 4-карбокси-5-метил-6,6-пентаметилентетрагидропирона-2 (IV a, б).* Нагревают 0,2 г аммониевых солей на металлической бане при 180° в течение 1 часа. Во время реакции выделяются углекислый газ и амин. Остаток охлаждают и перекристаллизовывают из смеси петролейной эфир-бензол и получают из Va вещество с т. пл. 103°, а из Vб—вещество с т. пл. 109°, температура плавления этих двух веществ депрессии не дает. Найдено %: C 72,2; H 10,0.  $C_{11}H_{18}O_2$ . Вычислено %: C 72,47; H 9,89.

#### ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԴԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XIX. 4-ԿԱՐՔՈՔՍԻ-5-ՄԵԹԻԼ-6,6-ԴԻԱԼԿԻԼ-3,6-ԴԻԴՐՈՊՐՈՆԻՆ-2-ՆԵՐԻ ԱՂԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՑՈՒՄԸ

Հ. Բ. ԱՅՍԵՆՅԱՆ, Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Լակտոնային օղակի և ազատ կարբօքսի խմբի համեմատական ռեակցիոնունակության գնահատման համար ուսումնասիրվել է ամինների հետ 4-կարբօքսի-5-մեթիլ-6,6-դիալկիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ների ռեակցիան: Ցույց է տրված, որ այդ ռեակցիան ընթանում է լակտոնային օղակի պահպանումով և լավ ելքերով ստացվում են 4-կարբօքսի-5-մեթիլ-6,6-դիալկիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ների ամոնիոնիումային աղեր: Ստացված աղերի ջերմային քայքայումը հանգեցնում է համապատասխան լակտոնաթթուների ամիդների ստացման (աղյուսակներ 1 և 2):

#### THERMIN DECOMPOSITION OF SALTS OF 4-CARBOXY-5,6,6-THRYALKYL-3,6-DIHYDROPYRONES-2

A. A. AVETISSIAN, K. G. HAKOPIAN, A. G. HAKOPIAN and M. T. DANGHIAN

The interaction 4-carboxy-5,6,6-thryalkyl-3,6-dihydropyrones-2 with amines have been studied. The reaction products ammonium salts of 4-carboxy-5,6,6-thryalkyl-3,6-dihydropyrones-2 on thermic decomposition produce amides of the corresponding lactone-acids.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 26, 578 (1973).