

Из циклогексилмина фурфурола получили трифторуксуснокислую соль циклогексилamina. Выход 0,79 г (18,2%), т. пл. 133°. Из бензилминов бензальдегида и фурфурола получили трифторуксуснокислую соль бензиламина с выходами 1,1 г (25,7%) и 0,6 г (15,6%), т. пл. 110—112°. Для идентификации ранее не известные трифторуксуснокислые соли циклогексилamina и бензиламина синтезированы взаимодействием эквимольных количеств трифторуксусной кислоты с циклогексилмином и бензиламином, т. пл. 130—133° и 112—113°, соответственно.

ԱԼԻԻՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՏՐԻՖՏՈՐՔԱՑԱԽԱԹՓՎԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ն. Գ. ՄԿՐՏՁՅԱՆ, Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ԱՂԲԱԼԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալդիմինները, կախված կառուցվածքից, տրիֆտորքացախաթթվի հետ ռեակցելով առաջացնում են գեմ-ամինոպիրտների բարդ եթերների տրիֆտորքացախաթթվային աղեր կամ ամինների տրիֆտորքացախաթթվային աղեր:

ABOUT THE REACTION OF ALDIMINES WITH TRIFLUOROACETIC ACID

N. D. MKRTCHIAN, G. V. GRIGORIAN and S. G. AGBALIAN

It has been shown that aldimines reacting with trifluoroacetic acid form trifluoroacetates of gem-aminoalcohols or trifluoroacetates of amines, depending upon their structure.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалин, А. О. Ншанян, Арм. хим. ж., 24, 289 (1971).
2. A. Lukaszewicz, H. Czarnodala, Roczn. Chem., 46, 2321 (1972).

Армянский химический журнал, т. 36, № 11, стр. 713—717 (1983 г.)

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

LXXXII. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АЦЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. С. МЕЛИҚЯН и Б. К. КАСПАРЯН

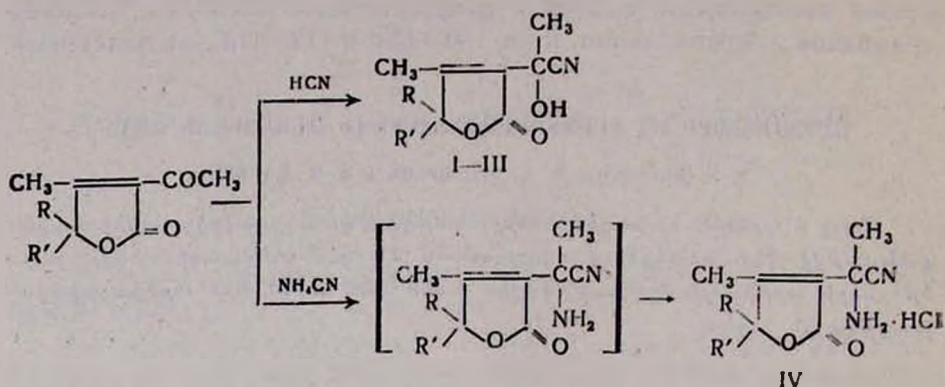
Ереванский государственный университет

Поступило 20 VII 1982

Взаимодействием 2 ацетил-2-бутен-4-олидов с цианистым водородом или цианистым аммонием получены соответствующие окси- и аминонитрилы, а с солянокислым аммонием—амидоксими. Оксинитрилы синтезированы также из 2-ацетилбутанолидов. Они идентичны с полученными гидрированием непредельных аналогов.

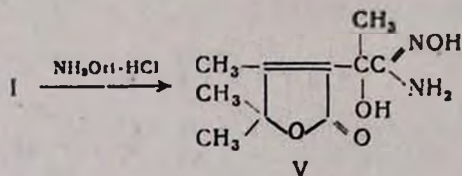
Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

В продолжение работ по химическим превращениям функционально замещенных ненасыщенных γ -лактонов изучено взаимодействие 2-ацетил-2-бутен-4-олидов с цианистым водородом или аммонием [1, 2]. Показано, что взаимодействие эквимольных количеств указанных компонентов при комнатной температуре приводит к соответствующим α -окси- и α -аминонитрилам.

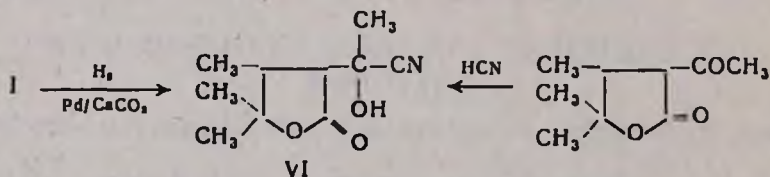


I. R=R'=CH₃; II. R=CH₃, R'=C₂H₅; III. R, R'=(CH₂)₅; IV. R=R'=CH₃

Известно, что амидоксимы являются биологически активными соединениями [3]. С целью получения бутенолидов, содержащих амидоксимную группу, была осуществлена реакция цианобутенолида I с солянокислым гидроксиламином.



Изучено также гидрирование I в присутствии 10% палладия на карбонате кальция. В результате получен соответствующий цианобутанолид VI. Он получен также реакцией 2-ацетил-3,4,4-триметилбутанолида с цианистым водородом.



Экспериментальная часть

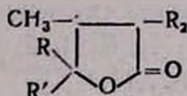
ИК спектры сняты на спектрофотометрах ИКС-14 и UR-20 в вазелиновом масле. Чистота синтезированных соединений проверена хроматографированием на силуфолу UF-254 в системе бензол—опирт, 2 : 1.

2-(1-Циан-1-оксиэтил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олиды (I—III). К смеси 0,025 моля ацетилбутенолида, 1,5 г (0,03 моля) цианистого натрия,

10 мл воды и 10 мл спирта при перемешивании и охлаждении водой прикапывали 12 г 30% раствора серной кислоты. Перемешивание продолжали 4 ч. На следующий день смесь экстрагировали эфиром, эфирный слой сушили над сульфатом магния. Отгоняли растворители, остаток перекристаллизовали. Физико-химические константы соединений I—III приведены в табл. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1750 (СО лакт.), 1660 (C=C), 2230 (C≡N), 3300—3500 (ОН).

Таблица

Производные бутенолидов



Соединение	R	R'	R ²	Выход, %	Т. пл., °С	С, %		Н, %		N, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCN} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	97	91—92 (бензол)	61,10	61,64	6,45	6,67	7,02	7,18
II	CH ₃	C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCN} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	90	98—99 (бензол)	62,51	63,16	6,95	7,18	7,02	6,70
III	(CH ₂) ₅		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCN} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	85	120—121 (бензол)	66,01	66,38	7,10	7,23	6,12	5,96
IV	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCN} \\ \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	71	96—67 (спирт+эфир)	52,31	52,06	6,31	6,51	11,71	12,15
V	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CC} \begin{array}{l} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	33	168—170 (спирт+вода)	52,64	52,63	6,91	7,02	12,23	12,18

Гидрохлорид 2-(1-циан-1-аминоэтил)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида (IV). К смеси 4,2 г (0,025 моля) ацетилбутенолида, 1,8 г (0,025 моля) хлористого аммония и 10 мл метанола при перемешивании прикапывали 1,7 г (0,025 моля) цианистого натрия в 3 мл воды. Перемешивание продолжали 30 ч. Смесь подкисляли разбавленной соляной кислотой. Кристаллический осадок отфильтровали и перекристаллизовали (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1750 (СО лакт.), 1650 (C=C), 2230 (CN), 2880, 2950 (NH).

2-(1-Амидоксим-1-оксиэтил)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (V). Смесь 4 г (0,02 моля) оксинитрила I, 1,4 г (0,02 моля) солянокислого гидроксилamina, 1,38 г (0,01 моля) поташа, 20 мл этанола и 20 мл воды кипятили 10 ч. Растворители отгоняли при пониженном давлении. Оста-

ток растворяли в спирте и осаждали водой. Физико-химические константы соединения V приведены в табл. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1750 (СО лакт.), 1650 (C=C), 2950—3050 (NH_2), 3200—3400 (ОН).

2-(Циан-1-оксиэтил)-3,4,4-триметилбутанолид (VI). А. Гидрирование осуществляли в термостатированной «утке» при интенсивном встряхивании. В «утку» помещали 2 г (0,01 моля) оксинитрила I, 0,2 г Pd/CaCO₃, 30 мл абс. этанола и пропускали ток водорода при интенсивном встряхивании 5 ч. Смесь фильтровали, отгоняли спирт. Остаток перекристаллизовали из бензола. Получили 1,6 г (80%) VI с т. пл. 80--81°. Найдено %: С 61,32; Н 7,33; N 7,64. C₁₀H₁₅NO₃. Вычислено %: С 60,91; Н 7,61; N 7,11.

Б. К смеси 3,4 г (0,02 моля) 2-ацетил-3,4,4-триметилбутанолида, 1,2 г (0,025 моля) цианистого натрия, 20 мл этанола и 20 мл воды при капывали при перемешивании 10 г 30% серной кислоты. Перемешивание продолжали 5 ч. На следующий день смесь экстрагировали эфиром, эфирный слой сушили над сульфатом магния. После отгонки эфира получили 3,2 г (82%) VI с т. пл. 80° (бензол). Не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в А. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 (СО лакт.), 2230 (CN), 3300 (ОН).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXII. 2-ԱՑԵՏԻԼ-2-ՐՈՒՅԵՆ-4-ՈՒԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Ս. ՄԵԼԻԲՅԱՆ և Բ. Կ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-ացետիլ-2-բուտեն-4-ուլիդների փոխազդեցությունը կապտաթթվի և ամոնիումի ցիանիդի հետ բերում է 2-օքսի և L-ամինոնիտրիլների ստացման: 2-Օքսինիտրիլների ռեակցիան աղաթթվային հիդրօքսիլամինի հետ բերում է համապատասխան ամիդօքսիմների: 2-Օքսինիտրիլները ստացվում են նաև 2-ացետիլբուտանոլիդներից: Վերջիններիս կառուցվածքն ապացուցվել է հանդիսակաց սինթեզով՝ համապատասխան չհազեցած անալոզների հիդրամար: Կատարվել է բուտենուլիդների L-օքսինիտրիլների վերականգնումը լիտիայումոհիդրիդով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LXXXII. CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF 2-ACETYL-2-BUTEN-4-OLIDES

A. A. AVETISSIAN, G. S. MELIKIAN and B. K. KASPARIAN

It has been shown that the interaction of 2-acetyl-2-buten-4-olides with hydrogen and ammonium cyanides leads to the formation of 2-hydroxy and α -aminonitriles, respectively.

The reaction of 2-hydroxynitriles with hydroxylamine hydrochloride yielded the corresponding amidoximes.

α -Hydroxynitriles have been obtained also from 2-acetylbutanolides. Their structure has been determined by reducing the corresponding unsaturated analogues.

The reduction of α -hydroxynitrile butenolides has been carried out with lithium aluminum hydride.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аветисян, Ц. А. Мпнгасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацолян, Арм. хим. ж., 26, 659 (1973).
2. А. А. Аветисян, А. Н. Джанджапанян, Г. В. Симонян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 27, 954 (1974).
3. F. Eloy, R. Lonaers, Chem. Rev., 62, 155 (1962).

Армянский химический журнал, т. 36, № 11, стр. 717—721 (1983 г.)

УДК 542.91+547.831/811.822.3

СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ γ -АМИНО- β -ОКСИПРОПИЛОВЫХ ЭФИРОВ ФЕНОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОЕ ИЛИ ПИПЕРИДИНОВОЕ КОЛЬЦО

Г. И. МАНУЧАРЯН, М. Р. БАГДАСАРЯН, А. О. ТОСУНЯН,
С. А. ВАРТАНЯН, О. С. НОРАВЯН и О. М. АВАКЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 IX 1982

Взаимодействием фенолов с эпихлоргидрином получены β,γ -эпоксипропиловые эфиры, переведенные амилолизом в γ -амино- β -оксипропиловые эфиры фенолов, содержащие тетрагидропирановое или пиперидиновое кольцо.

Табл. 2, библиограф. ссылки 9.

Ранее нами были синтезированы [1] аналоги известных β -адреноблокаторов [2—4]— γ -амино- β -оксипропиловые эфиры, содержащие тетрагидропирановое или тетрагидротиапирановое кольцо. Было установлено, что некоторые из них обладают выраженной β -адреноблокирующей активностью.

В продолжение поисков в этой области нами осуществлен синтез γ -амино- β -оксипропиловых эфиров фенолов, содержащих тетрагидропирановое или пиперидиновое кольцо, и исследовано их действие на β -адреноблокаторы.

Взаимодействием фенолов с эпихлоргидрином в щелочной среде получены соответствующие β,γ -эпоксипропиловые эфиры, которые действием аминов тетрагидропиранового или пиперидинового рядов переведены в искомые γ -амино- β -оксипропиловые эфиры фенолов I—XX.