

152. Cardillo G., Orena M., Pozzi G., Sandri S. — J. Chem. Soc. Comm., 1981, v. 10, p. 465.
153. Cardillo G., Orena M., Pozzi G., Sandri S. — J. Chem. Soc. Comm., 1982, № 22, p. 1308.
154. Пат. 49-20163 (1974), Яп./Цума С., Ясуи А. — РЖХим., 1975, 9 Р, 489 П.
155. Yamamura J., Umezumi K., Maruoka K., Yamamoto H. — Tetrah. Lett., 1982, v. 23, № 18, p. 1933.
156. Mire J., Lucien S. — J. Chem. Res. Synop., 1978, № 8, p. 269.
157. Platk-Eing S., Larry W. — Can. J. Chem., 1979, v. 57, № 12, p. 1475.
158. Haslouin J., Roussac F. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1977, p. 2, № 11-12, p. 1242.
159. Djahanbini D., Cuses B. — Tetrah., 1985, v. 41, № 5, p. 867.
160. Джаскобсон М. — Половые феромоны насекомых. Мяр, М., 1976, с. 254.
161. Gargers C. F., Scott F. — Tetrah. Lett., 1976, № 19, p. 1625.
162. Косян С. М. — Новые данные по проявлению р-эффекта соседней группы в элиминировании протона и некоторые пути их использования для синтеза гомоалилиловых спиртов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1985.
163. Cardillo G., Conteno M., Sandri T. — Tetrah. Lett., 1974, № 25, p. 2215.
164. Cardillo G., Conteno M., Sandri S., Panazio M. — J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1979, part 1, № 7, p. 1729.
165. Авт. свид. 2405859 (1979), СССР/Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г. — РЖХим., 1980, 6 Н, 219 П.
166. Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г., Саакян Л. А. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 8, с. 693.
167. Fujita K., Moret E., Schlosser M. — Chem. Letters, 1982, № 11, p. 1819. — РЖХим., 1983, 12Ж46.
168. Ayer S. W., Hellou J., Tischer M., Andersen R J. — Tetrah. Lett., 1984, d. 25, № 2, p. 141.
169. Пат. 1815328 (1968), ФРГ/Trieschmann H. G., Pfanumeller H., Gropper H., Gierth V., Beck O. — С. А., 1970, v. 73, 46212.
170. Пат. 3212748 (1983), ФРГ/Ziegler W., Brandstetter F. — РЖХим., 1984, 13С287.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 539—544 (1991 г.)

УДК 547.314:547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ.

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ ПРИ C³ АТОМЕ 2-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-3,4,4-ТРИМЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА В ФОРМИЛЬНУЮ И НОВЫЕ СИНТЕЗЫ НА БАЗЕ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН, А. Б. ДАВТЯН и И. Г. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

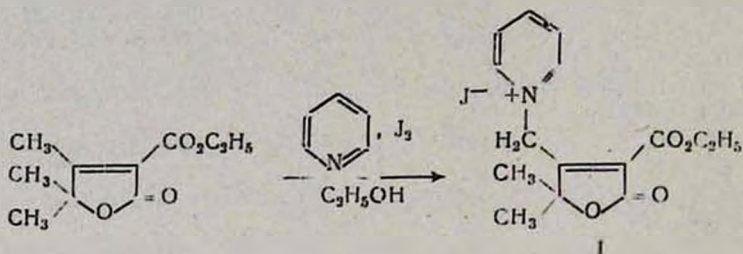
Поступило 4 II 1991

Осуществлен синтез 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида реакцией Крёнке исходя из 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида. Синтезирован ряд новых производных 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида взаимодействием последнего с мочевиной, тиомочевиной и её арилзамещенными аналогами. Дегидратацией оксима 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида хлорокисью фосфора получено 3-нитрильное производное, доказывающее анти-строение исходного оксима.

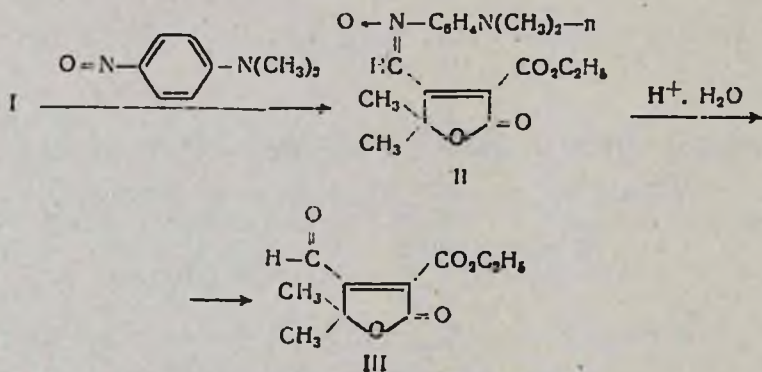
Библ. ссылок 3.

Ранее нами прямым воздействием диметилсульфоксида на 2-этоксикарбонил-3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид при 75—80° было осуществлено селективное окисление 3-бромметильной группы в формильную [1].

В продолжение проводимых исследований по изучению химических свойств 2-бутен-4-олидов, в частности, повышенной активности метильной группы при C³ атоме лактонного кольца, был осуществлен синтез 3-формильных производных реакцией Крёнке [2]. В первой стадии разработанной нами схемы последовательных превращений впервые на примере 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида была осуществлена реакция Кинга [3]. Взаимодействием указанного лактона с пиридином и кристаллическим йодом в этаноле при 65—70° в течение 3—4 ч синтезирован йодид 2-этоксикарбонил-3-пиридиновый-метил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I) с выходом 70—75%.



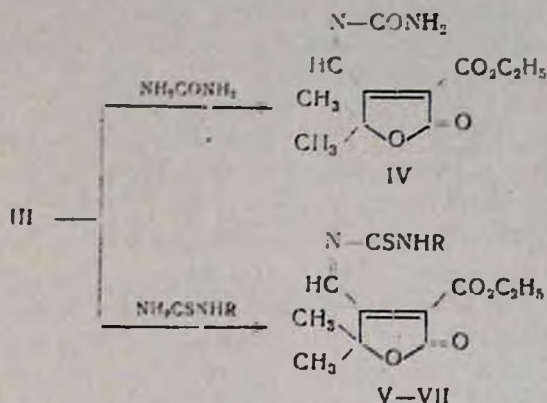
Далее взаимодействием йодпиридиновой соли с *p*-нитрозодиметиланилином в присутствии пиперидина в этаноле синтезирован нитрон II, который под действием разбавленного раствора (1 *n*) соляной кислоты гидролизован до альдегида III.



Строение полученного альдегида было доказано ИК и ПМР спектральными данными и элементарным анализом и он оказался полностью идентичен альдегиду, полученному окислением 3-бромметильного производного диметилсульфоксидом по [1]. Были получены также оксим и 2,4-динитрофенилгидразон 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида и они также оказались идентичны ранее полученным оксиму и гидразону [1].

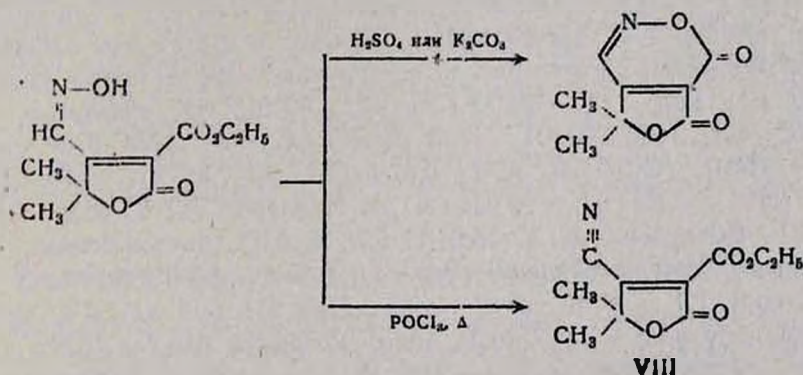
С целью синтеза новых потенциально биологически активных производных 2-бутен-4-олидов изучено взаимодействие 2-этоксикарбо-

нил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида с мочевиной, тиомочевиной и её арилзамещенными аналогами. Реакция осуществлена смешением эквимольных количеств исходных соединений в 50% водном этаноле в присутствии поташа при комнатной температуре.



V. $\text{R} = \text{H}$, VI. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, VII. $\text{R} = o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$.

С целью получения конденсированных циклов в ряду 2-бутен-4-олидов изучена возможность циклизации оксима 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида под действием как кислотных, так и щелочных агентов. Установлено, что кипячение в присутствии хлорокиси фосфора (POCl_3) приводит к дегидратации и образованию 3-цианпроизводного VIII, строение которого доказано ИК, ПМР и масс-спектральными данными.



Подобное превращение оксимной группировки в нитрильную говорит о том, что мы имеем дело с анти-изомером оксима 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометрах «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц и «Tesla BS-497» с рабочей частотой 100 МГц с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV-254», элюент—ацетон-бензол, 1:2, проявление—парами йода или в УФ свете.

Йодид 2-этоксикарбонил-3-пиридинийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I). Смесь 3,96 г (0,02 моля) 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида, 5,08 г (0,02 моля) кристаллического йода, 20 мл сухого пиридина и 80 мл этанола кипятят 3—4 ч с обратным холодильником, затем выпавшие после стояния кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром. Получают 5,9 г (73,2%) соединения I с т. пл. 158—160° (из спирта). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1740 ($\text{C}=\text{O}$ сл. эфир.), 1790 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.), 2500—2800 (группа полос). Спектр ПМР, (DMCO-d_6), δ , м. д.: 1,20 т (3H, $J=7,5$ Гц); 1,70 с (6H); 4,05 с (2H); 4,25 к (2H, $J=7,5$ Гц); 8,50—9,50 м (5H). Найдено, % С 44,50; Н 4,32; N 3,65. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{IN}_4$. Вычислено, %: С 44,66; Н 4,47; N 3,47.

N-Оксид 2-этоксикарбонил-3-пиридинийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (II). К смеси 0,6 г (1,5 ммоль) соединения I, 0,225 г (1,5 ммоль) *n*-нитрозодиметиланилина в 10 мл этанола при перемешивании прикапывают 0,16 мл (1,5 ммоль) пиперидина при комнатной температуре. После 24-часового стояния смесь обрабатывают 20 мл воды. Кристаллический осадок отфильтровывают, промывают водой. Получают 0,25 г (48,2%) соединения II с т. пл. 195°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1530 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1620 ($=\text{CH}$), 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1730 ($\text{C}=\text{O}$ сл. эфир.), 1790 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.). Спектр ПМР (DMCO-d_6), δ , м. д.: 1,44 т (3H, $J=7$ Гц); 1,75 с (6H); 4,30 к (2H, $J=7$ Гц); 6,75 д (2H, $J=9$ Гц); 7,90 д (2H, $J=9$ Гц); 8,50 с (1H). Найдено, %: С 62,24; Н 6,48; N 8,04. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$. Вычислено, %: С 62,43; Н 6,36; N 8,09.

2-Этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (III). К раствору 0,2 г (0,58 ммоль) соединения II в 5 мл теплой воды прибавляют 1 мл 1 *n* HCl. Реакционную смесь нагревают до 70° на водяной бане в течение 1 ч. Экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. Отгоняют растворитель и получают 0,06 г (49%) соединения III с т. кил. 127—128°/2 мм, n_D^{20} 1,4900. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1690 (CHO), 1730 ($\text{C}=\text{O}$ сл. эф.), 1785 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.). Спектр ПМР, (CCl_4), δ , м. д.: 0,87 т (3H, $J=7,5$ Гц); 1,10 с (6H); 3,95 к (2H, $J=7,5$ Гц); 10,0 с (1H). Найдено, %: С 56,9; Н 5,1. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 56,6; Н 5,7; R_f 0,85 (ацетон-бензол, 1:2).

2-Этоксикарбонил-3-уреидометил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (IV). К раствору 2,1 г (0,01 моля) соединения III в 5 мл 50% водного этанола прибавляют 0,6 г (0,01 моля) мочевины и 0,7 г (0,005 моля) поташа, растворенного в 5 мл 50% водного этанола. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе. Получают 1,09 г (47%) соединения IV с т. пл. 170—172° (из этанола). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1680 ($\text{C}=\text{N}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$ сл. эф.), 1770 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.), 3130, 3420 (NH_2). Найдено, %: С 56,0; Н 5,76; N 12,0. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 56,61; Н 5,98; N 11,96.

2-Этоксикарбонил-3-тиоуреидометил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (V). К раствору 2,1 г (0,01 моля) соединения III в 7 мл 50% водного этанола прибавляют 0,79 г (0,01 моля) тиомочевины и 0,7 г (0,005 моля) поташа, растворенного в 7 мл 50% водного этанола. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе. Получают 1,8 г (66%) соединения V с т. пл. 190° (из этанола). ИК спектр,

ν , см^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1680 ($\text{C}=\text{N}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$ сл. эф.), 1770 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.), 3130, 3420 (NH , NH_2). Спектр ПМР, (DMCO-d_6), δ , м. д.: 1,20 т (3H, $J=7,5$ Гц); 1,60 д (6H, $J=10$ Гц); 4,20 к (2H, $J=7,5$ Гц); 4,80 с (1H). 5,30 с (2H, NH_2). Найдено, %: С 48,30; Н 5,55; N 9,95. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 48,89; Н 5,18; N 10,37.

2-Этоксикарбонил-3-(фенил)тиоуреидометилен-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (VI). Аналогично взаимодействием 0,64 г (0,003 моля) соединения III, 0,5 г (0,003 моля) фенилтиомочевины и 0,2 г (0,0015 моля) поташа получают 0,52 г (50%) соединения VI с т. пл. 170—175° (из этанола). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1680 ($\text{C}=\text{N}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$ сл. эф.), 1770 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.), 3140 (NH). Найдено, %: С 58,96; Н 5,20; N 8,09. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 58,70; Н 4,90; N 8,45.

2-Этоксикарбонил-3-(о-толил)тиоуреидометилен-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (VII). Аналогично взаимодействием 1,48 г (0,07 моля) соединения III, 1,2 г (0,07 моля) о-толилтиомочевины и 0,4 г (0,0035 моля) поташа получают 1,3 г (52%) соединения VII с т. пл. 220—225° (из этанола). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1675 ($\text{C}=\text{N}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$ сл. эф.), 1770 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.), 3140 (NH). Найдено, %: С 59,75; Н 5,60; N 7,86. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 60,0; Н 5,55; N 7,78.

2-Этокаикарбонил-3-циано-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (VIII). К 6,7 г (0,025 моля) оксима 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида добавляют 7,25 мл (0,08 моля) POCl_3 и кипятят 1 ч с обратным холодильником. Реакционную смесь обрабатывают 20 мл ледяной воды, органический слой экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя получают 1,0 г (47,8%) соединения VIII с т. пл. 72—73° (из гексана). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{C}$), 1725 ($\text{C}=\text{O}$ сл. эф.), 1790 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.), 2240 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ПМР, (DMCO-d_6), δ , м. д.: 1,55 т (3H, $J=7$ Гц); 1,80 (6H); 4,60 к (2H, $J=7$ Гц). Найдено, %: С 57,10; Н 5,00; N 6,35. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 57,40; Н 5,12; N 6,69. $M^+ = 209$.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

2-Էթօքսիկարբոնիլ-3,4,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգոմեր C₃ ԱՏՈՄԻ ՄՈՏ ՄԵԹԻԼ ԽՄԻՐ ՍՆԵԿՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՄԻՆՁՆՎ ՅՈՐՄԻԼ ԽՈՒՄԲ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՆՈՐ ՄԻՆԵՐՁՆԵՐԻ ԻՐԱԿԱՑՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԱՂԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԲՈՔՐԱԶՅԱՆ, Ա. Բ. ԳԱԼԵՅԱՆ Ե Ի. Հ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Երևանի 2-էթօքսիկարբոնիլ-3,4,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգից Կրյոնկեի առանցիկությամբ իրականացվել է 2-էթօքսիկարբոնիլ-3-ֆորմիլ-4,4-դիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգի սինթեզը: Սինթեզվել են 2-էթօքսիկարբոնիլ-3,4,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգի հոր ածանցյալներ միզանյութի, թիոմիզանյութի և նրա արիլտեղակալած անալոգների հետ վերջինիս փոխազդեցությամբ: 2-էթօքսիկարբոնիլ-3-ֆորմիլ-4,4-դիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգի օքսիմը ֆոսֆորի քլորօքսիդով փոխարկատացնելով ստացվել է 3-նիտրիլային ածանցյալը, որը ապա-ցուցում է նրա յին օքսիմի անտի-կառուցվածքը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

THE SELECTIVE OXIDATION OF METHYL GROUP AT C³ ATOM
IN 2-ETOXYCARBONYL-3,4,4-TRIMETHYL-2-BUTENE-4-OLIDE TO FORMYL GROUP
AND THE NEW SYNTHESIS ON THE BASIS OF THE RESULTING DERIVATIVES

A. A. AVETISSIAN, G. G. TOKMAJIAN, A. B. DAVTIAN and I. H. AVETISSIAN.

The synthesis of 2-etoxy carbonyl-3-formyl-4,4-dimethyl-2-butene-4-olide by Krönke reaction from 2-etoxy carbonyl-3,4,4-trimethyl-2-butene-4-olide has been carried out. The new derivatives of 2-etoxy carbonyl-3,4,4-trimethyl-2-butene-4-olide by the reaction with urea, thiourea and its aryl substituted analogous have been obtained. Dehydration of 2-etoxy carbonyl-3-formyl-4,4-dimethyl-2-butene-4-olide oxime by phosphorus oxychloride to 3-nitrilic proves an anti-structure of the initial oxime.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аветисян А. А., Овсепян В. В., Токмаджян Г. Г. — ХГС, 1984, № 6, с. 740
2. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. — Именные реакции, М., Химия, 1976, с. 238.
3. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. — Именные реакции, М., Химия, 1976, с. 304.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 544—547 (1991 г.)

УДК 547.415+661.185.23

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XVIII. N,N'-(БУТИЛЕН-2)БИС[N-(АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ)-
ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДЫ].

А. В. БАБАХАНЫЦ, Х. КАУАС и Р. С. АРУТЮНЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 4 VII 1991

Взаимодействием 1,4-бис-диметиламинобутена-2 с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты с высокими выходами получены соответствующие N,N'-(бутилен-2)бис[N-(алкилоксикарбонилметил)диметиламмоний хлориды]. Изучены коллоидно-химические характеристики синтезированных соединений и установлена их бактерицидная активность в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Ненасыщенные поверхностно-активные четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), синтезированные на базе производных сопряженных диенов [1—3], обладают антимикробной активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов [4—6]. Изучение поверхностно-активных и бактерицидных свойств синтезированных ЧАС подтвердило их зависимость от химического строе-