

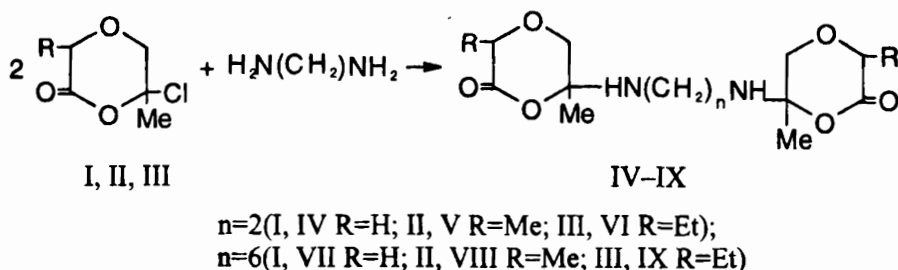
УДК 547.314+547.841

С.М. АКОПЯН, Г.П. ПИРУМЯН

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСО-3-АЛКИЛ-6-МЕТИЛ-1,4-ДИОКСАНОВ

Взаимодействием 2-оксо-3-алкил-6-хлор-1,4-диоксанов с этилендиамином или гексаметилендиамином в мольных соотношениях 2:1 соответственно получены 1,2-*N*, *N'*-этан-бис-1,6-*N*, *N'*-гексан-2-оксо-3-алкил-6-метил-6-амино-1,4-диоксаны. А при взаимодействии этих же хлордиоксанов с замещенными пирролин-2-онами получены *N*-(2-оксо-3-алкил-6-метил-1,4-диоксан)ил-3-алкил-4-метил-5-фенил- Δ^3 -пирролин-2-оны. Изучено влияние алкильных заместителей на скорость образования *N*-диоксанонилзамещенного лактама.

Ранее нами осуществлен синтез 3,6-замещенных-1,4-диоксанонов и диоксенонов и исследованы некоторые экологические параметры полученных соединений [I]. Целью настоящего исследования является синтез новых производных 1,4-диоксанонов, которые могут обладать потенциально экоактивными свойствами. Для осуществления поставленной задачи нами синтезированы 1,2-*N*, *N'*-этан-бис-(IV, V, VI), 1,6-*N*, *N'*-гексан-бис-2-оксо-3-алкил-6-метил-6-амино-1,4-диоксаны (VII-IX) взаимодействием 2-оксо-3-алкил-6-метил-6-хлор-1,4-диоксанов (I-III) с этилендиамином или гексаметилендиамином в мольных соотношениях 2:1 соответственно при комнатной температуре:



Строение полученных соединений подтверждено ИК- и ПМР-спектрами, а чистота их контролировалась ТСХ (см. табл. 1 и 2).

Соединения I, II, III взаимодействуют с 3-алкил-4-метил-5-фенил- Δ^3 -пирролин-2-онами при 50–60°С, образуя *N*-(2-оксо-3-алкил-6-метил-1,4-диоксан)ил-3-алкил-4-метил-5-фенил- Δ^3 -пирролин-2-оны. Строение последних подтверждено ИК-спектрами (табл. 3):

Таблица 1

Характеристики соединений IV-VI

Соединение	Выход, %	T _{пл} , °C	Найдено, %			Вычислено, %			ИК-спектр, см ⁻¹	ПМР, δ , м.д.	R _f
			C	H	N	C	H	N			
IV	91,2	87-89	50,13	7,0	9,80	50,0	6,94	9,72	1692 (C=O) 1115(COC)	2,1-2,3, с(7H)	0,41
V	89,4	113	53,18	7,61	8,91	53,16	7,59	8,86	1690 (C=O) 1122(COC)	1,95-2,2 с(7H)	0,43
VI	93,5	95-96	55,83	8,15	8,20	55,81	8,14	8,14	1685 (C=O) 1115(COC)	2,1-2,4, с(7H)	0,43

Таблица 2

Характеристики соединений VII-IX

Соединение	Выход, %	T _{пл} , °C	Найдено, %			Вычислено, %			ИК-спектр, см ⁻¹	ПМР, δ , м.д.	R _f
			C	H	N	C	H	N			
VII	95,3	110-112	55,78	8,11	8,10	55,81	8,14	8,14	1685 (C=O) 1117(COC)	2,1-2,4, с(7H)	0,43
VIII	90,5	125-126	57,11	8,32	7,78	56,98	8,38	7,82	1690 (C=O) 1120(COC)	—	0,44
IX	82,7	97-98	58,17	8,60	7,47	58,06	8,60	7,52	1700 (C=O) 1115(COC)	—	0,41

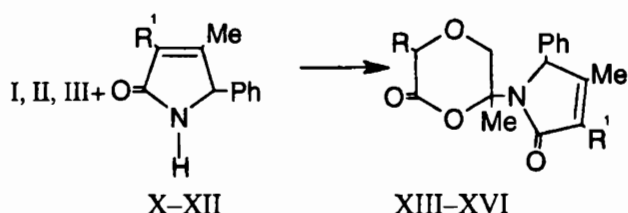
Таблица 3

Характеристика соединений XIII-XVI

Соединение	Выход, %	T _{пл} , °C	Найдено, %			Вычислено, %			Ик-спектр, см ⁻¹	R _f
			C	H	N	C	H	N		
XIII	85,5	85-87	66,86	5,88	4,76	66,90	5,92	4,88	1720(C=O) 1113(COC) 1643 (C=C)	0,40
XIV	87,3	72-73	67,75	6,29	4,62	67,78	6,31	4,65	1720(C=O) 1115(COC) 1640 (C=C)	0,43
XV	78,6	98-99	68,55	6,62	4,40	68,57	6,66	4,44	1725(C=O) 1117(COC) 1645 (C=C)	0,42
XVI	65,7	73-75	67,73	6,29	4,58	67,78	6,31	4,65	1720(C=O) 1115(COC) 1645 (C=C)	0,45

С помощью корреляционного уравнения Тафта нами сделана попытка оценить влияние алкильных заместителей и в диоксаноне, и в лактаме, находящихся в различных положениях к реакционному центру, на скорость образования *N*-диоксанонилпирролинона. С этой целью экспериментально получена константа $k_{01} = 0,1433$ (рис., кр. 1) скорости реакции при 30°C (когда $R = H$, $R = Me$). Принимая в качестве стандартного полученное нами k_{01} и учитывая, что в данной алифатической серии в уравнении Тафта $\rho^* = 2,48$, $\delta = 1$, можно с помощью индукционных σ^* -констант и

стерических E_s -констант [2, 3] определить константы скоростей реакции для этильного (κ'_1), пропильного (κ'_2), бутильного (κ'_3) заместителей в положении 3 в пирролиноне (ПРН):



X, XIII $R=H$, $R^1=H$; XI, XIV $R=H$, $R^1=Me$; XII, XV $R=H$, $R^1=Et$; XVI $R=Me$, $R^1=H$.

$$R = H, R = Et; \lg \frac{\kappa'_1}{0,143} = -0,318; \kappa'_1 = 0,069;$$

$$R = H, R = Pr; \lg \frac{\kappa'_2}{0,143} = -0,6452; \kappa'_2 = 0,032;$$

$$R = H, R = Bu; \lg \frac{\kappa'_3}{0,143} = -0,7124; \kappa'_3 = 0,0277.$$

Аналогичным способом на основании экспериментальных данных получена (см. рис., кр. 3) константа скорости реакции аминирования хлор-диоксанона (ХЛД). при $30^\circ C$ (когда $R = Me$, $R = H$), $\kappa_o = 0,075$, и рассчитаны κ_1 , κ_2 , κ_3 для этильного (κ_1), пропильного (κ_2), бутильного (κ_3) заместителей в положении 3 в ХЛД:

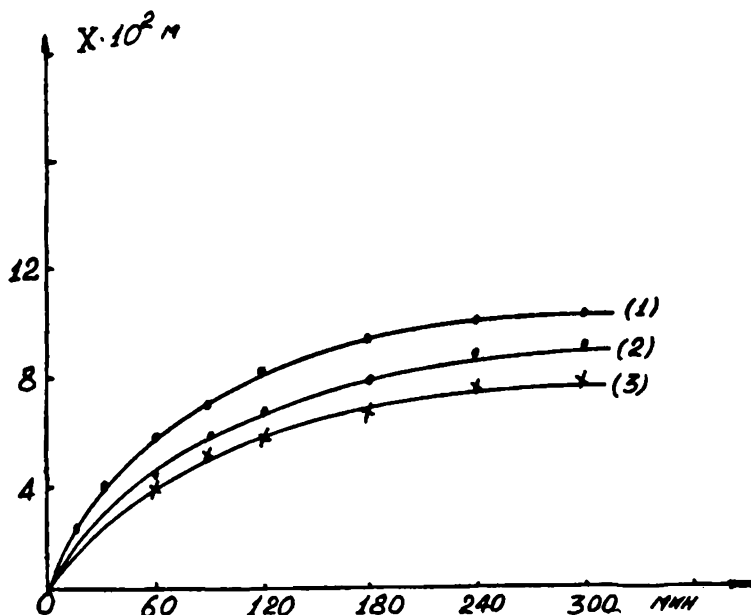
$$R = Et, R = H; \lg \frac{\kappa_1}{0,075} = -0,318; \kappa_1 = 0,036;$$

$$R = Pr, R = H; \lg \frac{\kappa_2}{0,143} = -0,6452; \kappa_2 = 0,017;$$

$$R = Bu, R = H; \lg \frac{\kappa_3}{0,075} = -0,7124; \kappa_3 = 0,0146.$$

Из вычисленных констант скоростей следует, что в среднем $\bar{K}'$ в 1,89 раза больше $\bar{K}$, где $\bar{K}' = (\kappa'_1 + \kappa'_2 + \kappa'_3)/3$ и $\bar{K} = (\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3)/3$, т.е. $\bar{K}' = 1,89\bar{K}$. Наблюдаемая закономерность показывает, что изменение R^1 -заместителя более существенно влияет на скорость реакции, чем R -заместители, находящиеся в ХЛД. Можно предположить, что такое изменение скорости вызвано уменьшением электрофильности карбонильной группы лактамного кольца из-за близкого расположения R^1 -электронодонорных групп к реакционному центру по сравнению с R -группой (что сказывается на нуклеофильности атома азота в лактаме). В результате замедляется отщепление протона от азота. В свою очередь, это вызывает понижение реакционной

способности по отношению к нуклеофильной атаке, результатом чего является уменьшение скорости реакции при переходе от этильного производного к пропильному и далее – бутильному, симбатно – к величинам индуктивного влияния заместителя. Следует отметить, что при соответствующей замене R и R^1 в 3 положении ХЛД и ПРН порядок реакции не меняется.



Кинетические кривые реакции ХЛД-ПРН при 303К, где [ХЛД] – концентрация 2-оксо-3-алкил-6-метил-6-хлор-1,4-диоксана, [ПРН] – концентрация 3-алкил-4-метил-5-фенил- Δ^3 -пирролин-2-она: кр. 1. $R = H$; $R^1 = Me$;

[ХЛД]=[ПРН]=0,6М; кр. 2. $R^1 = Et$; $R = H$; [ХЛД]=[ПРН]=0,6М;

кр. 3. $R^1 = H$; $R = Me$; [ХЛД]=[ПРН]=0,6М.

С целью проверки достоверности наших расчетов экспериментально получена константа скорости реакции образования XV ($k_{1\text{экс}} = 0,083$) (см. рис., кр. 2). Разница экспериментально полученного и рассчитанного значений для константы скорости реакции ($R^1 = Et$, $R = H$) составляет $0,083 - 0,069 = 0,014$.

Экспериментальная часть. ИК-спектры сняты на приборе UR-20, ПМР-спектры – Varian T – 60°C (рабочая частота – 60 МГц, внутренний стандарт – ТМС). Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol-UV-254, в качестве элюента выбрана система бутанол-уксусная кислота-вода-2:2:1 (проявитель – пары йода).

Кинетические измерения проводили по ГЖХ на приборе ЛХМ-72М методом абсолютной калибровки. Колонки 2000×4 мм, насадки: хроматон-N+7% SE-30, хромосорб-PAW+5% SE-30. Температура колонки 453–533К, детектор по теплопроводности – катарометр, газ-носитель (гелий) 50–60 мл/мин. Пробы, взятые из реактора, экстрагировали толуолом, а из верхнего органического слоя брали пробу для хроматографирования.

Кинетические измерения скорости реакции образования XV. К 0,6 М/л ХЛД добавляли 0,6 М/л 3-этил-4-метил-5-фенил- Δ^3 -пирролин-2-она, 0,6 моля бикарбоната натрия и прибавляли воду, доводя раствор до 20 мл. Нагревание реакционной массы 50°C продолжали 1,5 часа. Пробы, взятые из реактора, экстрагировали толуолом. Из верхнего органического слоя брали новую пробу для хроматографирования (рис., кр. 2).

1,2-N, N'-этан-бис-(2-оксо-3-алкил-6-метил-1,4-диоксаны) (IV-VI). К суспензии 0,05 моля бикарбоната натрия (20 мл воды) прибавляли 0,025 моля этилендиамина, а затем при перемешивании – 0,05 моля 2-оксо-3-алкил-6-метил-6-хлор-1,4-диоксана. Перемешивание продолжали 1–1,5 ч., после чего реакционную смесь насыщали поташем, а продукт извлекали толуолом (табл. 1).

1,2-N, N'-гексан-бис-(2-оксо-3-алкил-6-метил-1,4-диоксаны) (VII-IX). Получены по вышеизложенному способу (табл. 2).

N-(2-оксо-3-алкил-6-метил-1,4-диоксан)ил-3-алкил-4-метил-5-фенил- Δ^3 -пирролин-2-оны (XIII-XVI). Получены по вышеизложенному способу в мольных отношениях ХЛД и лактама – 1:1 в толуоле (табл. 3).

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 07.02.2000

ЛИТЕРАТУРА

1. Акопян С.М., Залинян М.Г. – Арм. хим. ж., 1990, т. 43, №10, с. 664.
2. Черкасов А.Р., Галкин В.И., Сибгатуллин И.М., Черкасов Р.А. – ЖОрХ, 1997, т. 33, в. 9, с. 1321.
3. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии, Ростов: Изд-во Ростовского госуниверситета, 1966, с. 302.

Ս.Մ. ՀԱՇՈՐՅԱՆ, Գ.Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ

2-ՕՔՍՈ-3-ԱԼԿԻԼ-6-ՄԵԹԻԼ-1,4-ԴԻՕՔՍԱՆՆԵՐԻ ՆՈՐ
ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա մ փ ո փ ու մ

2-Օքսո-3-ալկիլ-6-մեթիլ-6-քլոր-1,4-դիօքսանները էթիլենդիամինի կամ հեքսամեթիլենդիամինի հետ 2:1 մոլային հարաբերությամբ փոխազդելիս տալիս են 1,2-N, N'-էթանբիս-, 1,6-N, N'-հեքսան-2-օքսո-3-ալկիլ-6-մեթիլ-6-ամինո-1,4-դիօքսաններ: Իսկ այդ քլորդիօքսանները փոխազդելիս տեղակալված պիրոլինոնի հետ առաջացնում են N-(2-օքսո-3-ալկիլ-6-մեթիլ-1,4-դիօքսան)իլ-3-ալկիլ-4-մեթիլ-5-ֆենիլ- Δ^3 -պիրոլին-2-ոններ: Ուսումնասիրված է ալկիլ տեղակալիչների ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա:

THE SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF 2-OXO-3-ALKYL-6-METHYL-1,4-DIOXCANES

Summary

It has been shown that interaction of 2-oxo-3-alkyl-6-methyl-6-chloric-1,4-dioxanes with etylendiamine or hexamethylenediamine gives 1,2-*N, N'*-ethanebic-, 1,6-*N, N'*-hexane-2-oxo-3-alkyl-6-methyl-6-amino-1,4-dioxanes. The interaction of chloricdioxanes with substituted pyrrolinone gives N-(2-oxo-3-alkyl-6-methyl-1,4-dioxan)il-3-alkyl-4-methyl-5-phenyl- Δ^3 -pyrolin-2-ones. The influence of alkyl substitutes on the reaction rate is considered.