

Академия наук Латвийской ССР  
Институт органического синтеза

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Тезисы докладов  
8-ой конференции молодых ученых

РИГА 1984

# КОНДЕНСАЦИЯ ФТОРИРОВАННЫХ 1,3-ДИКЕТОНОВ С МАЛОНОНИТРИЛОМ

А. В. Гутцайт, С. В. Беляков

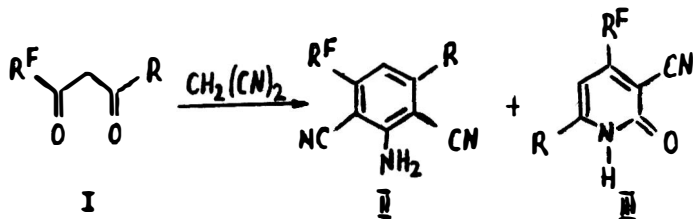
Рязанский политехнический институт им. А. А. Пельше

С целью получения новых биологически активных соединений была проведена конденсация ряда фторированных 1,3-дикетонов (I) с малонитрилом в присутствии оснований. В отличие от нефторированных 1,3-дикетонов, дающих преимущественно соответствующие 3-циано-2(1H)-пиридоны, в качестве основных производных они образуют соответствующие 2,6-дицианоанилины (II).

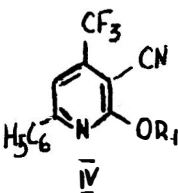
Пиридон IIIa, являясь кислотой ( $pK_a = 5,2$ ), дает соли как с гидроксидами щелочных металлов, так и с органическими основаниями.

Алкилирование пиридона IIIa приводит к O-алкилпроизводным IV. Изучены другие свойства пиридонов III.

Определяется биологическая активность полученных соединений.



- а)  $\text{R}^{\text{F}} = \text{CF}_3$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$
- б)  $\text{R}^{\text{F}} = (\text{CF}_2)_2\text{H}$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$
- в)  $\text{R}^{\text{F}} = \text{C}_3\text{F}_7$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$
- г)  $\text{R}^{\text{F}} = (\text{CF}_2)_2\text{H}$ ;  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$
- д)  $\text{R}^{\text{F}} = (\text{CF}_2)_4\text{H}$ ;  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$



- $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7,$   
 $\text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2,$   
 $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2-\text{COOCH}_3$

# СИНТЕЗ 2-ФОРМИЛ-1,3-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНОВ

Т.Ф. Козловская

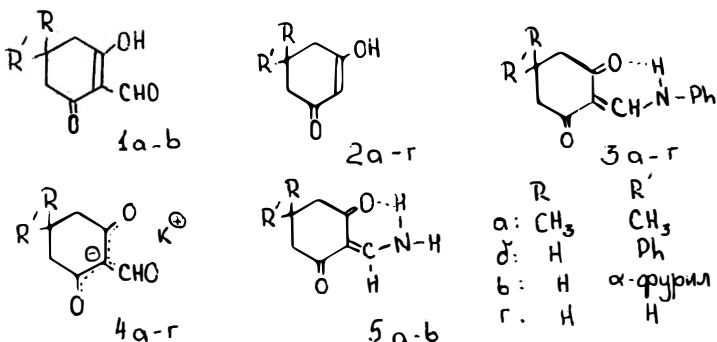
Рижский политехнический институт им. А.Я.Пельше

Наименее изученными из всех 2-ацил-/1,3-циклогександионов являются 2-формил-1,3-циклогександионы. Используя известный метод получения 2-формилдимедона (Ia), мы синтезировали 2-формил-5-фенил- (Iб), 2-формил-5-( $\alpha$ -фурил)- (Iв) и 2-формил-1,3-циклогександионы (Iг).

При взаимодействии соответствующих 1,3-циклогександионов (2а-г) с этиловым эфиром N-фенилформимидоуксусной кислоты получены 2-N-фениламинометилпроизводные (3а-г). Гидролиз последних раствором гидроксида калия в этаноле приводит к калиевым солям (4а-г). При их подкислении выделены 2-формил-1,3-циклогександионы (Ia, в), 2-формил-5-фенил- (Iб) и 2-формил-1,3-циклогександионы (Iг) являются неустойчивыми и существуют как соответствующие калиевые соли.

Действием на 4а-г гидроксидом аммония в присутствии эквивалентного количества сульфата аммония получены соответствующие  $\alpha$ -аминометил-1,3-циклогександионы (5а-в).

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК, ПМР и  $^{13}\text{C}$  спектров.

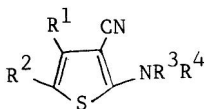


## РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ 2-АМИНОТИОФЕНОВ

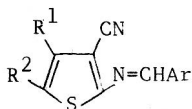
Э.Л.Палитис

Рижский политехнический институт им. А.И.Келдыша

Конденсацией 2-аминотиофенов I ( $R^3=R^4=H$ ) с ароматическими альдегидами получены соответствующие арилиденаминотиофены 2. В зависимости от применяемого альдегида в качестве катализатора использовались безводная серная или уксусная кислоты или безводный хлорид цинка.



I



2

Ацилирование аминотиофенов I ( $R^3=R^4=H$ ) ангидридами или хлорангидридами карбоновых кислот приводит к 2-N-ациламинотиофенам I ( $R^3, R^4=COR, H$ ). Реакция ацилирования, как правило, проводилась при повышенной температуре; в случае ангидрида трифтороуксусной кислоты нагревание не требуется.

2-N-Ацетиламино-4-метил-3-циано-5-этоксикарбонилтиофен, как вторичный амид, реагирует с гидроксидами щелочных металлов, давая соответствующие соли, подкислением водных растворов которых выделен исходный амид.

Бромирование аминотиофена I ( $R^1=CH_3, R^2=OEt$ ) получено его бромметильное производное (I,  $R^1=CH_2Br$ ), которое легко взаимодействует с первичными, вторичными, третичными аминами и другими нуклеофильными агентами с образованием тиофенов I ( $R^1=CH_2X$ ).

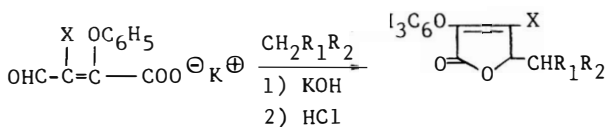
ПРОИЗВОДНЫЕ  $\Delta^3$ -БУТЕНОЛИДОВ

И.Я.Плуксе

Рижский политехнический институт им. А.Я.Пельше

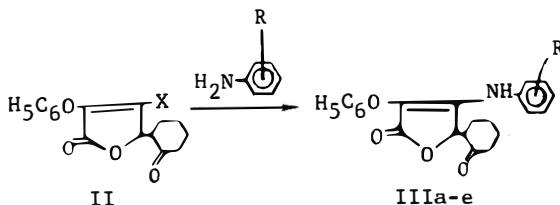
Производные  $\Delta^3$ -бутенолидов привлекают внимание широким спектром биологической активности. С целью получения новых биологически активных веществ в ряду бутенолидов (IIa-з) изучены возможности их синтеза на базе легко доступных калиевых солей  $\alpha$ -фенокси- $\beta$ -галоген- $\beta$ -формилакриловой кислоты (I) и C-H кислотных соединений.

Изучены реакции  $\alpha$ -фенокси- $\beta$ -галоген- $\gamma$ -(циклогексан-2-он-1-ил)- $\Delta^3$ -бутенолидов (IIв,г) с рядом первичных ароматических аминов. Эти реакции в отличие от уже известных  $\Delta^3$ -бутенолидов протекают с сохранением ненасыщенного лактонного цикла и замещением галогена при  $\beta$ -C на соответствующую ариламиногруппу с образованием  $\alpha$ -фенокси- $\beta$ -ариламино- $\gamma$ -(циклогексан-2-он-1-ил)- $\Delta^3$ -бутенолидов (IIIa-e),





IV,Г

IIa-з



II

IIIa-e

II	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
a	Cl	H	COCH <sub>3</sub>
б	Br	"	"
в	Cl	-	
г	Br	"	"
д	Cl	-	
е	Br	"	"
ж	Cl	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
з	Br	"	"

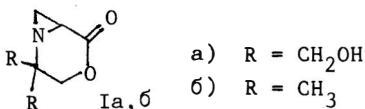
X=Cl; Br R = а) H; б) o-CH<sub>3</sub>; в) m-CH<sub>3</sub>; г) n-CH<sub>3</sub>; д) n-Br; е) n-J

СИНТЕЗ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ - I-AZA-4-OКСОБИЦИКЛО [4.1.0.] ГЕПТАН-5-ОНОВ

О.Н. Крутиус, А.Ф. Мишнев

Институт органического синтеза АН ЛатвССР, Рига

Исследованы продукты реакции различно замещенных  $\beta$ -аминоспиртов с метиловым эфиром I,2-дибромпропионовой кислоты в присутствии триэтиламина. В результате исследования установлено, что наряду с метиловыми эфирами I( $\beta$ -оксиалкил)азиридин-2-карбоновых кислот имеет место образование новой гетероциклической системы - I-аза-4-оксибицикло [4.1.0.] гептан-5-онов.



Структуры синтезированных соединений доказаны методами ПМР-, ИК- и масс-спектроскопией.

С целью определения пространственного строения бициклической системы I проведено рентгеноструктурное исследование I-аза-2,2-дигидроксиметил-4-оксибицикло [4.1.0.] гептан-5-она (Ia). Определены длины связей и валентные углы Ia. Установлено, что морфолиновый цикл в данном соединении имеет конформацию искаженной ванны, а двугранный угол между средними плоскостями азиридинового и морфолинового циклов составляет  $96^\circ$ .

