

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XL. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ КУМАРИНОВ
 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА
 С МАЛОНЫМ ЭФИРОМ

А. А. АВЕТИСЯН, Э. В. ВАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

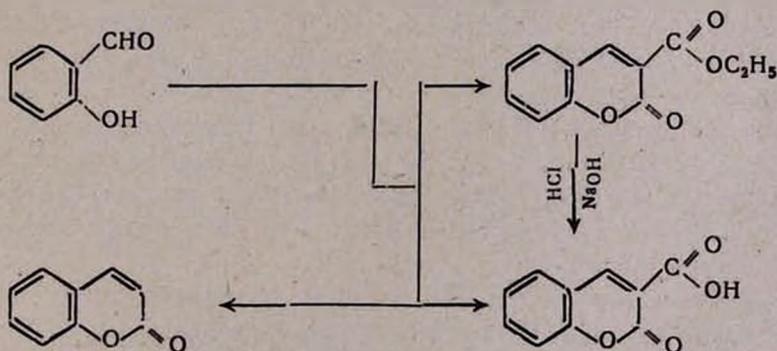
Поступило 7 IX 1978

Конденсацией салицилового альдегида с малоновым эфиром в присутствии поташа и этилата натрия синтезированы 3-карбокси- и 3-карбэтоксикумарины. Изучены их некоторые химические превращения.

Табл. 2, библиографических ссылок 8.

Синтез замещенных кумаринов был осуществлен взаимодействием салицилового альдегида с соединениями, содержащими активные метиленовые группы [1—7].

Нами установлено, что нагревание салицилового альдегида с малоновым эфиром при мольном соотношении 1 : 1 в присутствии 0,5 моля поташа при 150—155° в течение 8 час. приводит к образованию смеси 3-карбокси- и 3-карбэтоксикумарина с выходами 80 и 7%, соответственно.



3-Карбоксикумарин был подвергнут декарбоксилированию при 180—190° в присутствии небольших количеств бронзы до кумарина. Кислотным и основным гидролизом 3-карбэтоксикумарина получена соответствующая кислота.

Показано, что взаимодействие салицилового альдегида с малоновым эфиром в присутствии 0,01 моля этилата натрия при 80° в течение 7—

8 час. приводит к образованию смеси 3-карбокси- и 3-карбэтоксикумарина с выходами 20 и 25%, соответственно.

Была проведена также конденсация салицилового альдегида с малоновым эфиром в присутствии комплексного катализатора, состоящего из поташа и гидрохлорида диэтиламина при 80—90° нагреванием в течение 2—2,5 час. В результате был получен только 3-карбэтоксикумарин с почти количественным выходом.

Из 3-карбоксикумарина взаимодействием с аминами при комнатной температуре получены соответствующие аммониевые соли, а при нагревании—амиды 3-карбоксикумарина.

Экспериментальная часть

Взаимодействие салицилового альдегида с малоновым эфиром в присутствии поташа. Смесь 6,1 г (0,05 моля) салицилового альдегида, 9,6 г (0,06 моля) малонового эфира и 3,45 г (0,025 моля) поташа нагревают при 150—155° 8 час. Подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1), фильтруют, промывают бензолом и перекристаллизовывают из ксилола. Получают 7,6 г (80%) карбоксикумарина с т. пл. 187—188° [8]. Из бензольного раствора получают 0,77 г (7%) 3-карбэтоксикумарина с т. пл. 93—94° (из спирта) [8].

Взаимодействие салицилового альдегида с малоновым эфиром в присутствии этилата натрия. К раствору этилата натрия из 0,25 г Na в 25 мл абс. этанола добавляют 6,1 г (0,005 моля) салицилового альдегида и 9,6 г (0,06 моля) малонового эфира. Нагревают при 80—90° 8 час. После удаления спирта подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1), фильтруют, промывают бензолом. Получают 2,37 г (20%) 3-карбоксикумарина с т. пл. 187—188°. После удаления бензола получают 2,7 г (25%) 3-карбэтоксикумарина с т. пл. 93—94°.

Взаимодействие салицилового альдегида с малоновым эфиром в присутствии поташа и хлористого диэтиламина. Смесь 6,1 г (0,05 моля) салицилового альдегида, 9,6 г (0,06 моля) малонового эфира, 0,276 г (0,002 моля) поташа и 0,26 г (0,0024 моля) гидрохлорида диэтиламина перемешивают 2—2,5 часа при 80—90°. Охлаждают реакционную смесь, добавляют 25 мл спирта, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают. Получают 8,9 г (82%) 3-карбэтоксикумарина с т. пл. 93—94°.

Взаимодействие 3-карбоксикумарина с аминами. Смесь 0,01 моля 3-карбоксикумарина, 0,011 моля амина в 10 мл бензола оставляют при комнатной температуре около 10 час. Фильтрованием отделяют продукты реакции и перекристаллизовывают из бензола. Получают аммониевые соли 3-карбоксикумарина, физико-химические константы которых приведены в табл. 1.

Взаимодействие 3-карбэтоксикумарина с аминами. Смесь 0,01 моля карбэтоксикумарина, 0,011 моля амина в 10 мл бензола (ксилола или спирта) нагревают 6 час. После удаления растворителя получают амиды

кумариин-3-карбоновой кислоты. Физико-химические данные новых амидов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Аммониевые соли 3-карбоксикумарина

R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
H	CH ₂ C ₄ H ₉	92,8	159	64,68	6,64	4,88	64,99	6,85	5,05
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	95,2	142	67,30	7,92	4,64	67,71	7,83	4,38
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	97,6	161—162	63,90	6,62	5,61	63,83	6,46	5,32

Таблица 2

Амиды кумариин-3-карбоновой кислоты

R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	64	74	71,50	7,80	4,78	71,76	7,64	4,65
H	CH ₂ C ₄ H ₉	84	106—108	69,81	6,50	5,72	64,49	6,56	5,40

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԴԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XLI. ՍԱԼԻՑԻԼԱԼԴԵԶԻԴԻ ԵՎ ՄԱՌՆԱԹՔՎԻ ԴԻԵԹԻԼԵՍՏԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՅՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԿՈՒՄԱՐԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Է. Վ. ՎԱՆՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Սալիցիլալդեհիդի և մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի կոնդենսացիայից պոտաշի և նատրիումի էթիլատի ներկայութեամբ սինթեզվել են 3-կարբօքսի- և 3-կարբէթօքսի կումարիններ: Ուսումնասիրվել են նրանց մի քանի քիմիական փոխարկումներ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES.

XLI. SYNTHESIS OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED COUMARINS BY THE CONDENSATION OF SALICYLALDEHYDE WITH DIETHYL MALONATE

A. A. AVETISSIAN, E. V. VANIAN and M. T. DANGHIAN

3-Carboxy and 3-carbethoxy coumarins have been synthesized by the condensation of salicylaldehyde with diethyl malonate in the presence:

of potassium carbonate and sodium ethoxides and some of their chemical transformations have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Братус, И. Н. Воронин, РЖХ, 22Ж, 143 (1961).
2. К. W. Trivedi, РЖХ, 13 (1), 51983 (1960).
3. G. S. Gill, H. K. Garhar, N. K. Rolhan, K. S. Worang, РЖХ, 6Ж, 177 (1966).
4. H. Hoffmann, Ber., 31, 2593 (1898).
5. Sakurai Akio Mudo, Rikawa Hiroshi, J. Org. Chem., 34, 3612 (1969).
6. L. L. Woods, Sopp. John, J. Org. Chem., 30, 312 (1965).
7. E. Krovengel, R. Arnot, Ber., 37, 4496 (1904).
8. Matsamara Shingo, РЖХ, 5Ж, 229 (1962).