

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ КУМАРИНОВ
 С НЕКОТОРЫМИ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Э. В. ВАНЯН, Ж. Г. БОЯДЖЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

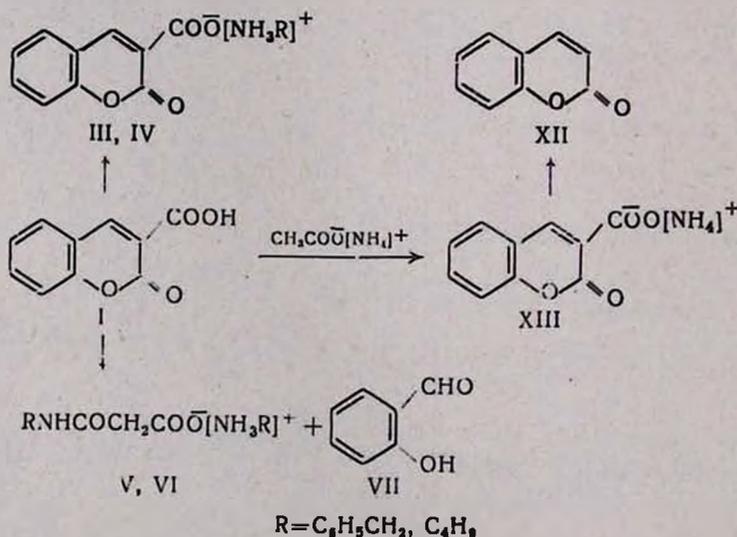
Поступило 18 VII 1980

При взаимодействии 3'-карбоксо- и 3-карбэтоксикумарина с аминами в зависимости от соотношения компонентов реакция происходит или с функциональной группой (1:1, 1:1,5), или расщеплением кумаринного кольца (1:4). При взаимодействии же с ацетатом аммония реакция происходит только за счет функциональной группы.

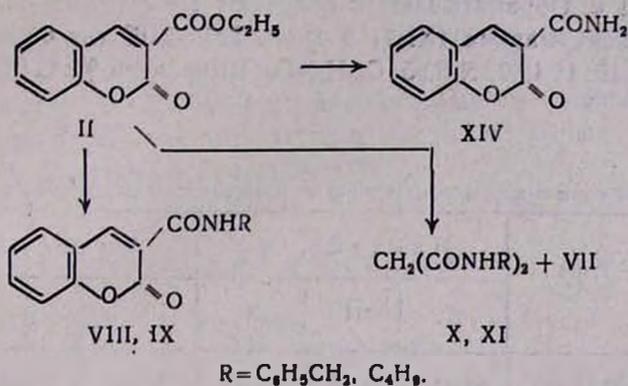
Табл. 1, библи. ссылок 4.

Известно, что расщепление лактонного кольца кумаринов происходит в средах, содержащих воду и избыток основания [1, 2].

В настоящей работе изучено взаимодействие 3-карбоксо- (I) и 3-карбэтоксикумаринов (II) с первичными аминами. Установлено, что I с аминами в присутствии воды и молярном соотношении 1:1, 1:1,5 при комнатной температуре и нагревании при 90—95° образует соответствующие аммониевые соли III, IV, а при молярном соотношении 1:4 в аналогичных условиях происходит расщепление кольца с образованием моноамидов моноаммониевых солей малоновой кислоты V, VI и салицилового альдегида (VII).



Аналогично II с аминами в присутствии воды при молярном соотношении 1 : 1, 1 : 1,5 при комнатной температуре (с меньшим выходом) и при 90—95° дает соответствующие амиды (VIII, IX), а при молярном соотношении 1 : 4 при комнатной температуре и при 90—95°—диамиды малоновой кислоты (X, XI) и салициловый альдегид.



Изучение реакции I и II с ацетатом аммония показало, что при нагревании до 130—135° получается кумарин XII. Можно предположить, что реакция протекает с промежуточным образованием аммониевой соли XIII, которая в дальнейшем расщепляется в кумарин. Доказательством является то, что I с ацетатом аммония при 50—55° дает аммониевую соль XIII, которая устойчива при нагревании до 130—135°, но в присутствии ацетата аммония при этой же температуре превращается в кумарин. II с ацетатом аммония при нагревании до 130—135° в течение 1 ч образует амид XIV почти с количественным выходом.

Экспериментальная часть

Взаимодействие 3-карбоксихкумарина с аминами. а) Смесь 0,005 моля I и 0,005 моля амина в 15 мл бензола, содержащего 0,5 мл воды, нагревают при 90—95° 5 ч. После удаления растворителей получают соответствующие аммониевые соли (III, IV).

б) Смесь 0,005 моля I и 0,02 моля амина в бензоле, содержащем воду, нагревают при 90—95° 5 ч. После удаления растворителей получают моноамиды моноаммониевых солей малоновой кислоты (V, VI) и салициловый альдегид (табл.).

Взаимодействие 3-карбэтоксихкумарина с аминами. а) Смесь 0,005 моля II и 0,005 моля амина в бензоле, содержащем 0,5 мл воды, нагревают при 90—95° 5 ч. После удаления растворителей получают амиды I (VIII, IX) [3].

б) Смесь 0,005 моля II и 0,02 моля амина нагревают при 90—95° 5 ч. После удаления растворителей получают диамиды малоновой кислоты (X, XI).

Взаимодействие 3-карбоксихкумарина с ацетатом аммония. а) Смесь 1,9 г (0,01 моля) I и 10 г ацетата аммония нагревают около 1 ч при 130—135°. Реакционную смесь обрабатывают водой, фильтруют. Получают 1,13 г (77,3%) кумарина (XII) с т. пл. 68—69° (из эфира) [4].

б) Смесь 1,9 г (0,01 моля) I и 10 г ацетата аммония нагревают при 50—55° 1 ч. Обрабатывают и получают 1,4 г (67,6%) аммониевой соли 3-карбоксихкумарина (XIII) с т. пл. 214—216° (из бензола). Найдено %: С 58,10; Н 4,50; N 6,65. $C_{10}H_9NO_4$. Вычислено %: С 57,97; Н 4,34; N 6,76.

Таблица

Аммониевые соли 3-карбоксихкумарина и моноамиды моноаммониевых солей

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
III	85	182—183	68,91	5,23	4,66	68,68	5,05	4,71
IV	79	119—120	64,12	6,71	5,42	63,88	6,46	5,32
V	83	128—129	68,34	6,39	9,13	68,00	6,66	9,33
VI	74	105—106	57,01	10,78	12,35	56,89	10,34	12,07

Взаимодействие 3-карбоксихкумарина с ацетатом аммония. Смесь 1 г II и 10 г ацетата аммония нагревают 1 ч при 130—135°, обрабатывают водой, фильтруют и получают 0,95 г (96%) амида XIV с т. пл. 266—267° (из уксусной кислоты) [3].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՁԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Լ.Ղ. ՅՈՒԿՑԻՈՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱՄ ԿՈՒՄԱՐԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԻԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱԼԻ ԱՄԻՆՈՄԻԱՑՈՒԹՅՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Է. Վ. ՎԱՆՅԱՆ, Ժ. Գ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ Է Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 3-կարբօքսի- և 3-կարբէթօքսիկումարինների ռեակցիան բուտիլ- և բենզիլամինի հետ սենյակային ջերմաստիճանում և 90—95°-ում, կոմպոնենտների 1:1, 1:1,5, 1:4 հարաբերության դեպքում:

Ուսումնասիրվել է նաև 3-կարբօքսի- և 3-կարբէթօքսիկումարինների փոխազդեցութիւնը ամոնիում ացետատի հետ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LII. INTERACTION OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED CUMARINS WITH CERTAIN AMINO COMPOUNDS

A. A. AVETISSIAN, E. V. VANIAN, G. G. BOYAJIANM and M. T. DANGIAN

The interaction of 3-carboxy and 3-carbethoxy coumarins with butyl and benzylamines, as well as with ammonium acetate has been studied at room temperature and at 90–95°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Chiodoni, Ugo*, РЖХ, 2Ж, 226 (1965).
2. *Ю. Е. Орлов, Г. В. Пискарева*, ЖОХ, 9, 2062 (1975).
3. *A. Sammour, A. Marei*, РЖХ, 2Ж, 309 (1972).
4. *E. Knoevenagel*, Ber., 71, 2603 (1898).