

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

LI. НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ КУМАРИНОВ

А. А. АВETИСЯН, Э. В. БАНЫАН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 XII 1980

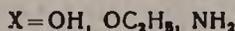
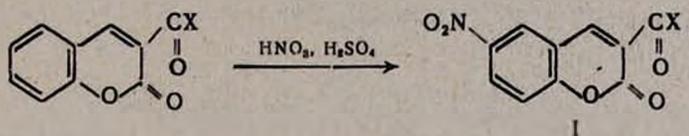
Нитрованием 3-функционально замещенных кумаринов получены соответствующие 6-нитропроизводные и изучены их некоторые химические превращения.

Табл. 2, библиографические ссылки 4.

В литературе описано получение 6-нитро-3-карбоксо- и 3-карбэтоксикумаринов конденсацией нитросалицилового альдегида с малоновой кислотой и ее эфиром [1—3]. Имеется патентная работа, в которой нитрокумарин получен нитрованием кумаринового кольца дымящей азотной кислотой при охлаждении [4].

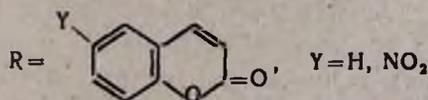
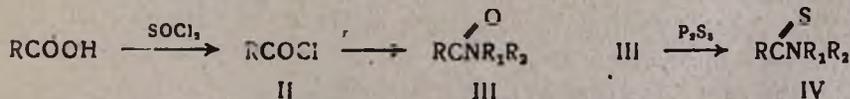
В настоящей работе изучено нитрование 3-карбоксо-3-карбэтоксо- и 3-карбамоилкумаринов нитрующей смесью [азотной ($d=1,38$) и серной кислот в соотношении 1:1] при комнатной температуре.

Установлено, что реакция экзотермична и протекает в шестом положении ароматического кольца с образованием 3-карбоксо-, 3-карбэтоксо- и 3-карбамоил-6-нитрокумаринов.

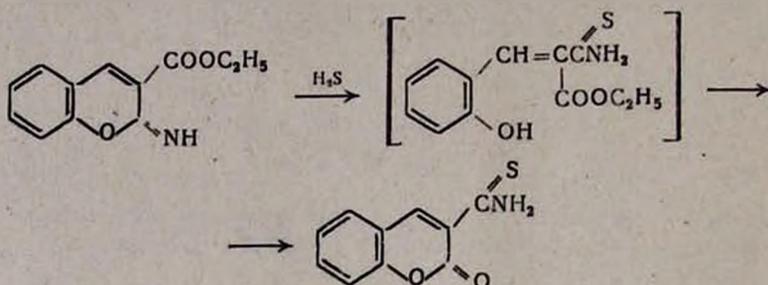


Получен хлорангидрид 3-карбоксо-6-нитрокумарина в абс. бензоле при 60—70° [2], а взаимодействием последнего с аминами в бензольном растворе при эквимолярном соотношении компонентов при 55—60°—соответствующие амиды.

Амиды 3-карбоксо- и 6-нитро-3-карбоксокумарина превращены в соответствующие тиамиды взаимодействием с пятисернистым фосфором в растворе ксилолпиридина (соотношение 1:1) при 130—135°.



Установлено, что при насыщении водно-спиртового (при комнатной температуре), а также пиридин-ксилолового (при 130—135°) растворов 2-имино-3-карбэтоксикумарина сероводородом получается тиоамид 3-карбоксикумарина. Предполагается, что реакция протекает согласно схеме



Экспериментальная часть

6-Нитро-3-функционально замещенные кумарины I. Смесь 0,2 моля 3-функционально замещенного кумарина и 10 мл нитрующей смеси [HNO_3 ($d=1,38$) : H_2SO_4 , 1 : 1] при перемешивании оставляют при комнатной температуре на 2 ч. Обрабатывают водой, фильтруют, перекристаллизовывают из диоксиана (табл. 1).

Хлорангидрид 3-карбокси-6-нитрокумарина II. Смесь 5 г (0,02 моля) 3-карбокси-6-нитрокумарина, 20 мл тионилхлорида и 30 мл абс. бензола нагревают 10 ч при 80—85°. После удаления растворителей остаток перекристаллизовывают из бензола, получают 4,5 г (72,2%) хлорангидрида 3-карбокси-6-нитрокумарина, т. пл. 171—172° [2].

Таблица 1

6-Нитро-3-функционально замещенные кумарины

X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
NH_2	84	232—233	51,40	2,75	11,69	51,20	2,56	11,96
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	66	153—154	58,15	4,65	9,78	57,93	4,12	9,64
$\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	72	231	63,08	3,92	8,80	62,96	3,70	8,64

Амиды 3-карбокси-6-нитрокумарина III. Смесь 0,024 моля хлорангидрида 3-карбокси-6-нитрокумарина, 0,024 моля амина в 30 мл абс. бензола нагревают при 50—60° 3 ч. После удаления растворителей получают амиды 3-карбокси-6-нитрокумарина (табл. 1).

В ИК спектрах амидов 6-нитро-3-карбоксикумаринов имеются полосы поглощения в областях 1740, 1640—1645 см^{-1} , характерные для валентных колебаний карбонильной группы шестичленного лактоонного кольца и амидной карбонильной группы.

Тиоамиды 3-карбоксикумарина IV. Смесь 0,02 моля амида 3-карбоксикумарина, 0,02 моля P_2S_5 в растворе 30 мл абс. пиридина и 30 мл кси-

лола нагревают при 130—135° 4 ч. После удаления растворителей получают тиоамиды 3-карбоксихкумаринов (табл. 2).

В ИК спектрах тиоамидов 6-нитро-3-карбоксихкумаринов имеются полосы поглощения в областях 1740, 1350, 1500 и 1200—1050 см⁻¹, характерные для валентных колебаний карбонильной группы шестичленного кольца, нитро- и тиогрупп, соответственно.

Таблица 2

Y	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	N	С	Н	N
NO ₂	H	H	52	159—160	48,25	2,28	11,32	48,00	2,40	11,2
NO ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	53	167—168	56,14	4,70	9,48	57,93	4,82	9,65
NO ₂	H	CH ₂ C ₆ H ₅	50	181—181,5	60,20	3,56	8,00	60,00	3,53	8,24
H	H	H	45	228—229	58,70	3,20	7,01	58,50	3,42	6,83
H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	52	137—138	69,10	5,30	5,03	69,38	4,08	4,71
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	47	87—88	64,71	5,80	5,03	64,30	5,74	5,36

Взаимодействие 2-имино-3-карбэтоксихкумарины с сероводородом. а) Водно-спиртовый (1 : 1) раствор 2,17 г (0,01 моля) 2-имино-3-карбэтоксихкумарины насыщают при комнатной температуре при перемешивании сероводородом. После отгонки растворителей получают 1 г (50%) IV с т. пл. 228—229° (из ксилола). Найдено %: С 58,7; Н 3,2; N 7,16. С₁₀H₇O₂SN. Вычислено %: С 58,50; Н 3,42; N 6,83.

б) Пиридин-ксилольный (1 : 1) раствор 2,17 г (0,01 моля) 2-имино-3-карбэтоксихкумарины при нагревании при 130—135° в течение 5 ч насыщают сероводородом. После отгонки растворителей получают IV с выходом 0,9 г (45%).

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LI. ՅՈՒԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ԿՈՄՄԱՐԻՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈՆԱԿՈՒՄՆԵՐ

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

Յ-Ֆունկցիոնալ տեղակալված կումարինների նիտրումով սինթեզվել են 6-նիտրո-3-ֆունկցիոնալ տեղակալված կումարիններ և ուսումնասիրվել են նրանց մի քանի քիմիական փոխարկումները: Սինթեզվել են համապատասխան ամիդները և թիոամիդները:

Ուսումնասիրվել է 2-իմինո-3-կարբէթօքսիկումարինի սեպտիանի ծծմբաջրածնի հետ ջուր-սպիրտային և պիրիդինի միջավայրում:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LI. CERTAIN CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED COUMARINS

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

Nitration of 3-functionally substituted coumarins yielded the corresponding 6-nitroderivatives. Some of their chemical transformations have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Fedosova, O. Magdson, С. А., 43, 2180 (1949).
2. W. Lampe, Z. Maclerewelt, С. А., 34, 2833 (1940).
3. Hisashi Schlegase, С. А., 48, 3356с (1954).
4. Albert Schlesinger, Nathan Welner, Пат. США 2,683,720 (1954); [С. А., 49, 10378g, (1955)].

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 322—325 (1982 г.).

УДК 547.491.8.07/088.8/

РЕАКЦИЯ ЦИАНАМИНО-*симм*-ТРИАЗИНОВ С ГАЛОГЕНОНИТРИЛАМИ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 25 III 1981

Показано, что калиевые соли цианаминно-*симм*-триазинов с хлорацетонитрилом и метилхлорацетатом образуют продукты циан(карбметокси)метилирования, гидролиз которых приводит к *N*-карбоксиметил-4,6-замещенным-*симм*-триазинил-2-*N*-мочевинам. Табл. 3. библиограф. ссылок 5.

В поисках новых потенциально физиологически активных соединений представлялось интересным изучить взаимодействие ранее описанных калиевых солей *N*-цианаминно-4,6-замещенных *симм*-триазинов [1, 2] с хлоронитрилами и метилхлорацетатом.

Было установлено, что указанные соли I с хлорацетонитрилом и метилхлорацетатом дают продукты нуклеофильного замещения—соединения II, III, а с α,β -дихлорпропионитрилом—продукты дегидрохлорирования: α -хлоракрилонитрил и смесь цианаминно-карбодимидо-*симм*-триазинов [3].

