

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

LXXXVIII. СИНТЕЗ ЛАКТОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫЙ ИЛИ БЕНЗОКСАЗОЛЬНЫЙ ЦИКЛЫ

А. А. АВЕТИСЯН, А. В. ГАЛСТЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

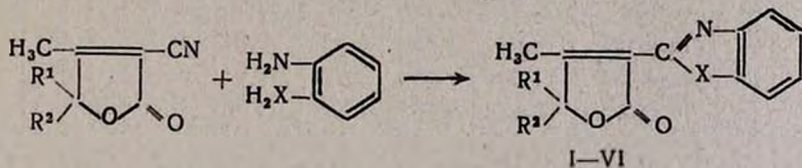
Поступило 30 VI 1983

Взаимодействием 3-циан-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолидов с *o*-фенилендиамином или *o*-аминофенолом в присутствии фосфорной кислоты получены соединения, сочетающие непредельное лактонное кольцо с бензимидазольным и бензоксазольным циклами. Аналогичная реакция осуществлена с 3-циан-4,5-диметил-5,6-дигидропироном-2.

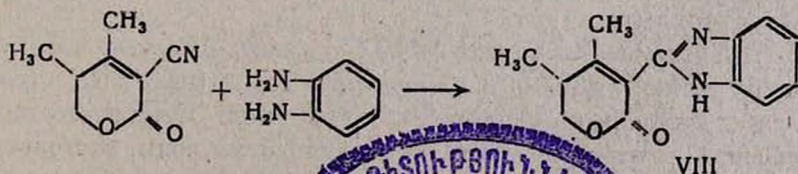
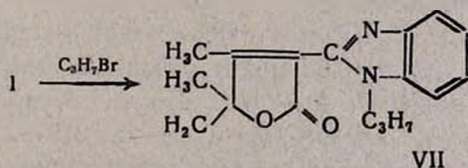
Табл. 1, библи. ссылок 5.

Среди производных бензимидазола и бензоксазола имеется немало соединений, обладающих интересными биологическими свойствами [1]. Настоящая работа является продолжением исследований в области непредельных γ - и δ -лактонов и посвящена синтезу соединений, сочетающих непредельное лактонное кольцо с бензимидазольным или бензоксазольным циклом, каждый из которых в отдельности обладает биологической активностью [2]. Реакцию осуществляли взаимодействием 3-циан-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолидов [3] с *o*-фенилендиамином или *o*-аминофенолом в присутствии фосфорной кислоты при 200°. Выходы целевых продуктов 71—95%. Аналогичная реакция была проведена с 3-циан-4,5-диметил-5,6-дигидропироном-2 и *o*-фенилендиамином.

Полученные бензимидазолы идентифицированы в виде гидрохлоридов.



I—III, X=NH; IV—VI, X=O; I, IV, R¹=R²=CH₃; II, V, R¹=CH₃, R²=C₂H₅;
III, VI, R¹R²=(CH₂)₅



Строение полученных соединений доказано данными ИК спектроскопии, а также встречным синтезом I и IV из 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида [5] и *о*-фенилендиаминна или *о*-аминофенола, соответственно.

Алкилированием I бромистым пропилом получен *N*-пропилбензимидазол VII.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле.

Чистота синтезированных бензимидазолов и бензоксазолов проверена хроматографированием на силуфол ИФ-254 в системе бензол—ацетон, 3:1, обнаружение—парами йода.

3-(Бензимидазол-2)-4,5,5-триалкил- Δ^3 -бутенолиды I—III. Смесь 0,04 моля 3-циан-4,5,5-триалкил- Δ^3 -бутенолида, 5 г (0,045 моля) *о*-фенилендиаминна и 15 г фосфорной кислоты нагревали при перемешивании при 200° 5 ч. После охлаждения полученные кристаллы промывали водой, 10% раствором углекислого калия, снова водой и перекристаллизовывали из спирта (табл.) В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения при 1620, 1680, 1760 и 3350 см^{-1} , характерные для C=C, C=N, NH связей и лактонного карбонила.

Таблица

Замещенные бутенолиды I—VIII

Соединение	Выхол. %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида, °C
			C	H	N	C	H	N	
I	95	220	69,81	6,05	11,80	69,42	5,78	11,57	194—200
II	91	160—161	70,49	6,44	11,35	70,31	6,25	10,94	132—134
III	71	250—251	72,77	6,75	10,21	72,34	6,38	9,93	196—198
IV	84	152	69,44	5,65	5,34	69,13	5,45	5,76	—
V	76	100—101	70,66	7,33	5,75	70,04	7,00	5,43	—
VI	82	184—185	72,40	6,15	5,37	72,08	6,00	5,64	—
VIII	28	171—173	69,42	5,78	11,56	70,10	6,00	12,00	—

Гидрохлориды соединений I—III получены прикапыванием к их спиртовому раствору безводного этанола, насыщенного хлористым водородом до кислой реакции.

Встречный синтез I. Смесь 4 г (0,02 моля) 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида, 2,2 г (0,02 моля) *о*-фенилендиаминна и 10 г фосфорной кислоты нагревали 4 ч при 200°. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 4,4 г (92%) I с т. пл. 219—220° (из спирта), не дающего депрессии температуры плавления в смеси с полученным в предыдущем опыте.

3-(N-Пропилбензимидазол-2)-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолид (VII). К горячему раствору (50—55°) алкоголята натрия (0,23 г Na в 5 мл абс. этанола) добавляли по каплям 2,42 г (0,01 моля) бромистого пропилла. Нагревали 5 ч, отгоняли спирт, добавляли 5 мл воды, экстрагировали

эфиром. Эфирный слой сушили над сульфатом магния, отгоняли растворитель, остаток перекристаллизовывали из спирта (табл.)

3-(Бензимидазол-2)-4,5-диметил-5,6-дигидропирон-2 (VIII). Аналогично I—III из 6,0 г (0,04 моля) 3-циан-4,5-диметил-5,6-дигидропирона-2, 2,5 г (0,045 моля) *o*-фенилендиамина и 15 г фосфорной кислоты получено 2,4 г (28%) VIII с т. пл. 171—173° (из спирта). В ИК спектрах соединений VIII имеются полосы поглощения при 1620, 1680, 1740 см^{-1} , характерные для $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ связей и лактонного карбонила.

3-(Бензоксазол-2)-4,5,5-триалкил- Δ^3 -бутенолиды (IV—VI) получены аналогично I—III (табл.). В ИК спектрах соединений IV—VI имеются полосы поглощения при 1620, 1680, 1760 см^{-1} , характерные для $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ связей и лактонного карбонила.

Встречный синтез IV проведен аналогично I. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в предыдущем опыте.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՐՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԴՈՒՄ

LXXXVIII. ԲԵՆԶԻՄԻԴԱԶՈՒՄՆԵՐ ԵՎ ԲԵՆԶՕՔՍԱԶՈՒՄՆԵՐ ՕՂԱԿԵՐ
ԳԱՌՈՒՆԱԿՈՂ ԼԱԿՏՐՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԱԼՍՏԻԱՆ, Ե. Գ. Ս. ՄԵԼԻԿԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ 3-ցիան-4,5,5-տրիալկիլբուտենոլիդները ֆոսֆորական թթվի ներկայությամբ *o*-ֆենիլենդիամինի և *o*-ամինոֆենոլի հետ առաջացնում են համապատասխան բենզիմիդազոլներ և բենզօքսազոլներ: Սինթեզված բենզիմիդազոլների հետ կատարված են ալկիլացման ռեակցիաներ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LXXXVIII. SYNTHESIS OF LACTONES CONTAINING BENZIMIDAZOLE
AND BENZOXAZOLE RINGS

A. A. AVETISSIAN, A. V. GALSTIAN and G. S. MELIKIAN

It has been shown that the corresponding benzimidazoles and benzoxazoles are formed by the interaction of 3-cyano-4,5,5-trialkylbutenolides with *o*-phenylenediamine and *o*-aminophenol in the presence of phosphoric acid. The synthesized benzimidazoles have been submitted to alkylation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Корнфорт, Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, ИЛ, М., 1961, т. 5, стр. 340.
2. А. А. Аветисян, М. Т. Дангян, Усп. хим., 7, 1250 (1977).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, Г. С. Меликян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 7, 964 (1971).
4. А. А. Аветисян, А. В. Галстян, Н. Г. Хачатрян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 34, 872 (1981).
5. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацюян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 963 (1970).