

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

ХСII. СИНТЕЗ 3-ЦИАНОКУМАРИНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА С ЦИАНОКУСУСНЫМ ЭФИРОМ

А. А. АВЕТИСЯН, Э. В. ВАНЯН, Дж. И. ГЕЗАЛЯН и А. Г. ГАЛСТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VII 1985

Показано, что взаимодействие салицилового альдегида с цианкусусным эфиром в присутствии диалкиламинов и в условиях межфазного катализа приводит к 3-цианокумарину и 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирану.

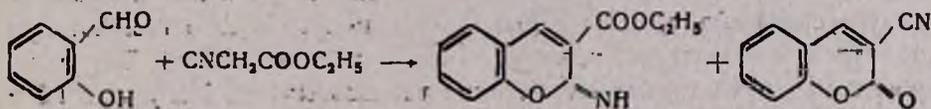
Табл. 1, библиографические ссылки 2.

Изучена конденсация салицилового альдегида с цианкусусным эфиром в присутствии диалкиламинов и в условиях межфазного катализа.

Установлено, что указанная конденсация при мольном соотношении компонентов 1 : 1 в присутствии 20 мол. % диэтиламина при комнатной температуре в течение 4 ч приводит одновременно к образованию 3-цианокумарина и 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана с выходом 21 и 6%, соответственно. В аналогичных условиях в присутствии других диалкиламинов также получают указанные продукты с невысокими выходами. Данные приведены в таблице.

На выходы продуктов сильно влияет количество катализатора. Так, при увеличении количества диэтиламина до 40 мол. % выход 3-цианокумарина увеличивается до 61%. Выход 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана составляет при этом 10%.

Установлено, что наличие каталитического количества воды практически не действует на выходы продуктов.



Изучена также конденсация салицилового альдегида с цианкусусным эфиром в условиях межфазного катализа с использованием в качестве катализатора фазового переноса катамина АБ. Реакцию осуществляют с применением каталитической системы диэтиламин—бензол—катамин АБ, взятых в различных количествах.

Показано, что оптимальными условиями реакции являются соотношение исходных компонентов 1 : 1 в присутствии диэтиламин—бензол—катамин АБ в количествах 20 мол. % диэтиламина, 25 мл бензола, 8 г катамина АБ, при комнатной температуре и длительности процесса 4 ч. Результаты реакции в присутствии различных количеств катализаторов приведены в таблице.

Взаимодействие салицилового альдегида с циануксусным эфиром в присутствии диалкиламинов и в условиях межфазного катализа (диэтиламин—бензол—катамин АБ)

Катализатор	Количество	Выход, %	
		3-цианокумарин	2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопиран
Дипропиламин	20 мол. %	16	7
Дибутиламин	—	15	13
Диэтиламин	40 мол. %	61	10
Дипропиламин	40 мол. %	49	8
Дибутиламин	40 мол. %	40	9
Диэтиламин—бензол—катамин АБ	0,1 мол. %—25 мл—8 г	—	59
" " "	0,5 мол. %—25 мл—8 г	32	5
" " "	1 мол. %—25 мл—8 г	60	—
" " "	1,4 мол. %—25 мл—8 г	63	—
" " "	20 мол. %—25 мл—8 г	70	—

В условиях межфазного катализа с применением каталитической системы поташ—бензол—катамин АБ указанная конденсация приводит только к образованию 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана с выходом 66%.

Следует особенно отметить, что на характер полученных веществ сильно влияет также соотношение исходных реактивов. Так, увеличение относительного количества циануксусного эфира до 1 : 2 как в присутствии диалкиламинов, так и в условиях межфазного катализа приводит к образованию только 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана с количественным выходом.

Экспериментальная часть

Взаимодействие салицилового альдегида с циануксусным эфиром.

а) Смесь 6,10 г (0,05 моля) салицилового альдегида, 6,78 г (0,06 моля) циануксусного эфира, 0,075 г (0,01 моля) диэтиламина оставляют при комнатной температуре 4 ч, затем добавляют 25 мл спирта. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают. Получают 1,8 г (21%) 3-цианокумарина с т. пл. 182—183° (из спирта) и 0,65 г (6%) 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана с т. пл. 136—137° (из спирта) [1, 2].

б) Смесь 6,10 г (0,05 моля) салицилового альдегида, 6,78 г (0,06 моля) циануксусного эфира, 3,45 г (0,025 моля) поташа, 8 г катамина АБ в 25 мл бензола оставляют на 2 дня при комнатной температуре. Затем подкисляют разбавленной соляной кислотой (1 : 1), фильтруют и получают 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопиран с выходом 7,1 г (66%).

в) Смесь 6,10 г (0,05 моля) салицилового альдегида, 11,3 г (0,1 моля) циануксусного эфира, 0,02 моля диэтил-, дипропил- или дибутиламини-

нов оставляют при комнатной температуре на 4 ч. После соответствующей обработки получают 92—94% 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана.

г) Смесь 6,10 г (0,05 моля) салицилового альдегида, 11,3 г (0,1 моля) циануксусного эфира, 1,5 г (0,02 моля) диэтиламина, 8 г катамина АБ в 25 мл бензола оставляют при комнатной температуре на 4 ч. После обработки аналогично опыту «б» получают 9,7 г (90%) 2-имино-3-этоксикарбонил- α -бензопирана.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՅԱՆ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XCII. Յ-ՑԻԱՆՈՒՈՒՄԱՐԻՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՍԱԼԻՑԻԼԱԼԴԵԶԻՄԻ ԵՎ ՑԻՈՆՔԱՑԱՆԱՍԹԲՎԻ ԷՍԹԵՐԻ ՓՈՆԵԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Է. Վ. ՎԱՆԻԱՆ, Զ. Ի. ԳԵՅԱԼԻԱՆ և Հ. Հ. ԳԱԼՍՏԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ սալիցիլալդեհիդի և ցիանքացախաթթվի էսթերի ին-
տերֆազային փոխազդեցությանը գիտակիլամինի ներկայությամբ և միջֆազային կատալիզի
պայմաններում բերում է 3-ցիանոկումարինի և 2-իմինո-3-էթօքսիկարբոնիլ- α -
բենզոպիրանի առաջացման:

INVESTIGATION ON THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

XCII. SYNTHESIS OF 3-CYANOCUMARIN BY INTERACTION OF SALICYLIC ALDEHYDE WITH CYANOACETIC ESTER

A. A. AVETISSIAN, E. V. VANIAN, J. I. GEZALIAN and H. H. GALSTIAN

It has been shown, that under the conditions of interphase transfer catalysis, by interaction of salicylic aldehyde with cyanoacetic ester in the presence of dialkylamines; 3-cyanocumarin, and 2-amino-3-ethoxy-carbonyl- α -benzopyran are formed.

Լ Ի Տ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Krovengel E., Arnot R. — Ber., 1904, vol. 37, p. 4496.
2. Ավետիսյան Ա. Ա., Վանյան Է. Վ., Գեյզալյան Մ. Ի. — ԽԳՏ, 1979, № 9, с. 1181.