

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 1-(ЭТОКСИКАРБОНИЛОКСИ)БЕНЗОТРИАЗОЛА

В. О. ТОПУЗЯН и Г. Ю. ХАЧВАНКЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Республики Армения, Ереван

Поступило 17 IX 1990

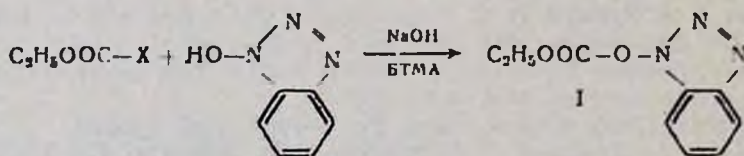
Взаимодействием этилового эфира хлоругольной кислоты или этилпирокарбоната с 1-оксibenзотриазолом в условиях межфазного катализа синтезирован 1-(этоксикарбонилокси)бензотриазол. Исследована возможность применения этого соединения для получения оксibenзотриазоловых эфиров карбоновых кислот. Показана его пригодность для этоксикарбонилирования различных аминов, в том числе и аминокислот, а также спиртов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Диэфиры угольной кислоты могут использоваться как для этерификации карбоновых кислот, так и для алкоксикарбонилирования различных аминов [1].

Целью настоящей работы является исследование методов синтеза 1-(этоксикарбонилокси)бензотриазола (I) и его применение для активации карбоксильной группы органических кислот и этоксикарбонилирования аминов.

Синтез соединения I осуществлен взаимодействием этилового эфира хлоругольной кислоты (путь А) или этилпирокарбоната (путь Б) с 1-оксibenзотриазолом в присутствии щелочи, в условиях межфазного катализа. В качестве среды для обеих реакций была применена смесь хлороформ-вода в соотношении 1:5, а в качестве межфазного катализатора использован бензилтриметиламмоний хлористый (БТМА).

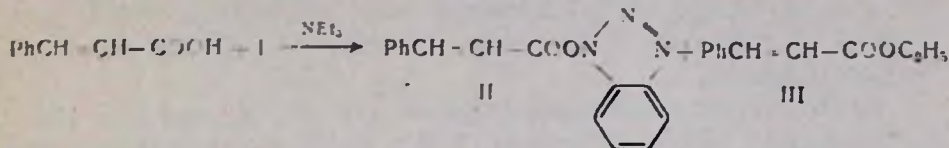


А) X = Cl, Б) X = OCOOCH₂CH₃

В обоих случаях соединение I получается с высокими выходами (93,2 и 86,9%, соответственно) в течение 2—2,5 ч. Полученный таким способом реагент I хроматографически однороден и его можно применять без дальнейшей очистки. Методом ТСХ установлено, что реагент I при комнатной температуре в течение 6 месяцев не претерпевает никаких изменений.

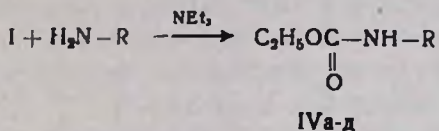
Осуществлено взаимодействие реагента I с коричной кислотой в присутствии эквимольных количеств триэтиламина в ацетонитриле. Исследованием реакционной смеси методом ТСХ (силуфол «UV-254», элюент—эфир-бензол, 1:1) установлено, что полный расход реагента

та I при комнатной температуре завершается через 45 мин. Одновременно на хроматограмме обнаруживаются новые пятна с R_f 0,64 и 0,28. Обработкой реакционной смеси установлено, что, помимо ожидаемого 1-оксибензотриазолового эфира коричной кислоты (II), полученного с 78,6% выходом, образуется также этиловый эфир коричной кислоты (III) с выходом 16,8%.

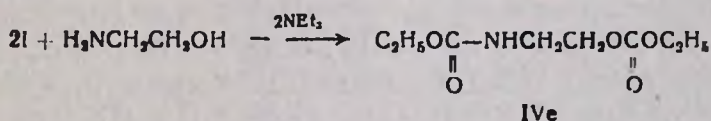


Проведение той же реакции в присутствии 0,5 или 1 эквивалента 1-оксибензотриазола уменьшает количество образования этилового эфира III до следов. Несмотря на высокий выход целевого эфира II, применение реагента I с целью синтеза активированных эфиров карбоновых кислот затрудняется неоднозначным протеканием реакции.

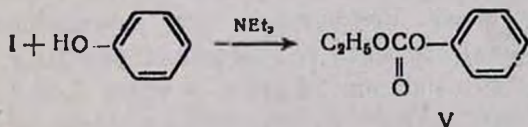
Взаимодействием реагента I с различными аминами, в том числе и эфирами аминокислот, осуществлено этоксикарбонилирование аминогруппы.



Реакцию проводили в присутствии эквимольных количеств триэтиламина для предотвращения солеобразования за счет амина и выделяющегося 1-оксибензотриазола, что, по данным [2], обнаружено на примере аминокислот. В случае взаимодействия реагента I с этаноламином в соотношении 2:1 в присутствии триэтиламина, помимо аминогруппы, наблюдается также этоксикарбонилирование гидроксильной группы.



Взаимодействием реагента I с фенолом в присутствии эквимольных количеств триэтиламина установлена пригодность этого соединения для этоксикарбонилирования фенольных гидроксильных групп.



Выходы уретанов IV довольно высоки (табл.). Кроме того, реакция ацилирования протекает гладко, не требуя особых условий (нагревание, охлаждение). Все это подтверждает пригодность соединения I как реагента для этоксикарбонилирования различных аминов и спиртов.

Экспериментальная часть

Химическую чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» в системах бензол—хлороформ, 1:1 (А), хлороформ—уксусная кислота, 19:1 (Б) и бензол—эфир, 1:1 (В); обнаружение проводили УФ светом и парами йода. ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20», спектры ПМР (в δ шкале)—на «Varian T-60», УФ спектры—на спектрофотометре „Specord UV-VIS“.

1-(Этоксикарбонилокси)бензотриазол (I). А) К раствору 10,0 г (0,074 моля) 1-оксибензотриазола, 2,96 г (0,074 моля) едкого натра и 0,1 г БТМА в смеси 50 мл воды и 10 мл хлороформа при интенсивном перемешивании добавляют 8,0 г (0,074 моля) этилового эфира хлоругольной кислоты. Через 10 мин начинает выпадать белый осадок, количество которого со временем увеличивается. Перемешивание продолжают 2 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой (3 $\times$ 25 мл) и сушат на воздухе. Переосаждение проводят добавлением гексана к этилацетатному раствору. Выход 14,3 г (93,2%).

Б) К раствору 6,75 г (0,05 моля) 1-оксибензотриазола, 2,0 г (0,05 моля) едкого натра и 0,05 г БТМА в смеси 50 мл воды и 10 мл хлороформа при интенсивном перемешивании добавляют 7,22 г (8,10 г; 0,05 моля) этилпиروкарбоната. Через 5 мин начинает выпадать осадок. Перемешивание продолжают 2,5 ч, после чего к реакционной смеси добавляют 150 мл хлороформа. При этом выпавший осадок полностью растворяется. Хлороформный слой отделяют, промывают водой (2 $\times$ 30 мл) и сушат над хлористым кальцием. После упаривания растворителя остаток—бесцветное кристаллическое вещество. После переосаждения выход 9,0 г (86,9%).

В случае проведения последней реакции в среде воды выход уменьшается до 69,0%.

Синтезированное обоими путями соединение I по физико-химическим данным идентично: т. пл. 142—144°; R_f 0,40 (Б); 0,33 (В). УФ спектр (в этаноле) λ , нм ($lg \epsilon$): 220 (5,36); 234 (5,25); 320 (5,13). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (СО—эфирн.). ПМР спектр (СДCl₃), δ , м. д.: 1,45 т (3Н, CH₃); 4,46 к (2Н, CH₂); 7,36—8,13 м (4Н, ароматические протоны). Найдено, %: С 52,25; Н 4,30; N 19,96. C₉H₉N₃O₃. Вычислено, %: С 52,17; Н 4,37; N 20,28.

1-Оксибензотриазоловый эфир коричной кислоты (II). К раствору 1,0 г (0,0067 моля) коричной кислоты и 0,94 мл (0,68 г; 0,0067 моля) триэтиламина в 10 мл ацетонитрила при перемешивании добавляют 1,39 г (0,0067 моля) реагента I. Последний быстро ($\sim$ 1 мин) растворяется, после чего раствор мутнеет, а через 5 мин начинает выпадать осадок, объем которого со временем увеличивается. Через 1,5 ч к реакционной смеси добавляют 20 мл эфира, осадок отфильтровывают, промывают эфиром (2 $\times$ 20 мл) и сушат на воздухе. Переосаждение проводят из смеси хлороформ-гексан. Выход 1,4 г (78,65%). Т. пл. 186—187°. R_f 0,64 (А). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1625 (C=C); 1700 (СО—эфирн.). Найдено, %: С 67,54; Н 4,31; N 16,00. C₁₅H₁₁N₃O₂. Вычислено, %: С 67,92; Н 4,18; N 15,84.

N-Этоксикарбониллаины IVa-д* C₂H₅OOCONH—R

IV	R	Выход, %	R _f (A)	R _f (B)	Найдено, %			Вычислено, %			Спектр ПМР (CDCl ₃), δ, м. д.	ИК спектр, ν, см ⁻¹
					С	Н	N	С	Н	N		
а	C ₆ H ₅	93,0	0,47	0,60	67,08	7,26	8,16	67,02	7,31	7,81	1,23 т (3H, CH ₃); 4,10 к (2H, OCH ₂); 4,31 д (2H, ArCH ₂); 5,93 ш. с. (1H, NH); 7,30 с (5H, C ₆ H ₅)	1705 (CO-уретан) 3350 (NH)
б	CH ₂ COOC ₂ H ₅	86,8	0,29	0,65	47,57	6,99	8,40	47,99	7,47	7,90	1,23 т и 1,26 т (6H, 2x CH ₃); 3,90 д (2H, CH ₂ -Oly); 4,05 к и 4,21 к (4H, 2x OCH ₂); 5,83 ш с (1H, NH)	1735 (CO-уретан) 1755 (CO-эфирн.) 3350 (NH)
в	CH ₂ COOCH ₂ C ₆ H ₅	90,7	0,24	0,34	60,53	6,19	6,21	60,77	6,37	5,90	1,10 т (3H, CH ₃); 3,85 д (2H, CH ₂ -Gly); 4,03 к (2H, OCH ₂); 5,08 с (2H, ArCH ₂); 5,73 т (1H, NH); 7,27 с (5H, C ₆ H ₅)	1735 (CO-уретан) 1755 (CO-эфирн.) 3360 (NH)
г	CH—COOCH ₂ C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅	58,3	0,23	0,35	63,64	6,95	5,11	63,77	7,22	5,27	1,18 т (6H, 2x CH ₃); 3,05 д (2H, CH ₂); 4,05 к и 4,11 к (4H, 2x OCH ₂); 4,58 к (1H, CH); 5,38 д (1H, NH); 7,20 с (5H, C ₆ H ₅)	1735 (CO-уретан) 1755 (CO-эфирн.) 3360 (NH)
д	CH—COOCH ₂ C ₆ H ₅ CH ₂ —CH—CH ₃ CH ₃	86,3	0,22	0,29	65,90	8,18	4,70	65,50	7,90	4,7	0,91 д (6H, 2x CH ₃); 1,21 т (3H, CH ₃); 1,58 м (1H, CH); 1,67 т (2H, CH ₂); 4,08 к (2H, OCH ₂); 4,36 м (1H, CH); 5,15 с (2H, ArCH ₂); 5,50 д (1H, NH); 7,33 с (5H, C ₆ H ₅)	1700 (CO-уретан) 1750 (CO-эфирн.) 3345 (NH)

* Все соединения маслообразны, за исключением IVa, т. пл. 49—50°, в лит. [3] т. пл. 48°.

Объединенные эфирные вытяжки промывают водой (2×25 мл) и сушат над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток—бесцветное маслообразное вещество. Выход 0,20 г (16,85%). R_f 0,28 (А). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,46 т (3Н, CH_3); 4,40 к (2Н, CH_2); 6,53 д (1Н, СН); 7,33—7,70 м (5Н ароматические протоны); 8,16 д (1Н, СН). Найдено, %: С 75,03; Н 6,53. $C_{11}H_{12}O_2$. Вычислено, %: С 74,97; Н 6,86.

N-Этоксикарбониламины (IVa-d). К раствору 0,005 моля амина в 10 мл хлороформа добавляют 1,03 г (0,005 моля) реагента I и 0,69 мл (0,5 г; 0,005 моля) триэтиламина (в случае солей эфиров аминокислот к реакционной смеси добавляется вдвое больше триэтиламина). Смесь перемешивают при комнатной температуре 12 ч, разбавляют хлороформом до 100 мл, промывают 5% раствором бикарбоната натрия (2×20 мл), водой (20 мл), разбавленным раствором соляной кислоты (2×20 мл), водой (3×20 мл) и сушат над хлористым кальцием. Растворитель удаляют на роторном испарителе. Выходы, физико-химические константы, данные ПМР и ИК спектров соединений IVa-d приведены в таблице.

N,O-Дизетоксикарбониламиноэтанол (IVe). К раствору 0,5 г (0,0081 моля) 2-аминоэтанола и 1,65 г (2,28 мл; 0,0163 моля) триэтиламина в 20 мл хлороформа при перемешивании добавляют 3,39 г (0,0163 моля) реагента I. Реакционная смесь через 5 мин становится гомогенной, после чего ее оставляют на ночь, затем разбавляют хлороформом до 100 мл и промывают 5% раствором бикарбоната натрия (2×20 мл), водой (30 мл), разбавленным раствором соляной кислоты (2×20 мл), водой (2×20 мл) и сушат над хлористым кальцием. После удаления растворителя на роторном испарителе остаток—масло. Выход 1,2 г (71,48%). R_f 0,80 (А); 0,44 (Б). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1730 (СО-уретан); 1760 (СО-эфирн.); 3350 (NH). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,23 т (3Н, CH_3); 1,28 т (3Н, $2\times CH_3$); 3,43 к (2Н, CH_2N); 3,95—4,39 м (6Н, $3\times OCH_2$); 6,06 т (1Н, NH). Найдено, %: С 46,95; Н 7,63; N 6,59. $C_8H_{15}NO_5$. Вычислено, %: С 46,82; Н 7,37; N 6,82.

O-Этоксикарбонилфенол (V). К раствору 1,5 г (0,0159 моля) фенола и 1,61 г (2,29 мл; 0,0159 моля) триэтиламина в 20 мл хлороформа добавляют 3,3 г (0,0159 моля) реагента I. Смесь перемешивают при комнатной температуре 48 ч, после чего разбавляют хлороформом до 100 мл, промывают 5% раствором бикарбоната натрия (2×20 мл), водой до нейтральной реакции и сушат хлористым кальцием. После удаления растворителя выход маслообразного вещества 2,4 г (90,91%). R_f 0,85 (А); 0,84 (Б). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1795 (СО-эфирн.). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,20 т (3Н, CH_3); 4,18 к (2Н, OCH_2); 7,00—7,30 м (5Н, ароматические протоны). Найдено, %: С 65,18; Н 6,19. $C_9H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 65,05; Н 6,06.

1-(ԷԹՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻՆՈՔՍԻ) ԲԵՆԶՈՏՐԻԱԶՈՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆ ՈՒ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Օ. ԹՈՒԶԻԱՆ և Գ. ՅՈՒ. ԽԱՉՎԱՆԿԻԱՆ

Իրականացված է 1-(էթօքսիկարբոնիլօքսի) բենզոտրիազոնի սինթեզը միջֆազային կատալիզի պայմաններում քլորածխաթթվի էթիլ էսթերի կամ պիկթիկաիրոկարբոնատի ու 1-օքսիբենզօտրիազոնի փոխազդեցությամբ: Ուսումնասիրված է այդ միացության կիրառման հնարավորությունը օքսիբենզօտրիազոնային էսթերների ստացման համար: Ցույց է տրված նրա կիրառելիությունը ամինների, այդ թվում և ամինաթթուների, ինչպես նաև սպիրտների էթօքսիկարբոնիլացման համար:

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF
1-(ETHOXYCARBONYLOXY)BENZOTRIAZOLE

V. O. TOPUZIAN and G. Yu. KHACHVANKIAN

The synthesis of 1-(ethoxycarbonyloxy)benzotriazole has been carried out under the conditions of interface catalysis by the reaction between ethyl chloroformate or diethylpyrocarbonate and 1-hydroxybenzotriazole. The possibility of application of the reaction product in the preparation of hydroxybenzotriazoles esters has been studied and its usefulness for ethoxycarbonilation of amines, amino-acids and alcohols has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Общая органическая химия/под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. М., Химия, 1983, т. 4, с. 539.
2. Hortli K., Murakami A. — Peptide chemistry. 1980, p. 89; C. A., 1980, v. 93, 221036p.
3. Schmidt H., Holltzer O., Seewald A., Steglich N. — Chem. Ber., 1979, v. 112, p. 727.

Армянский химический журнал, т. 44, № 5, стр. 321—326 (1991 г.)

УДК 541.64(547.79+538.141)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
1-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА СО СТИРОЛОМ

В. Г. ХАРАТЯН, Н. Ш. МАИЛЯН, Р. С. АСАТЯН, Ф. С. КИНОЯН,
Г. В. АСАТЯН, Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 V 1989

Исследованы закономерности радикальной сополимеризации 1-метил-5-винилтетразола со стиролом. Определены константы сополимеризации r_1 и r_2 и параметры Алфрей-Прайса. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами квантово-химических расчетов и спектральными параметрами ЯМР ^{13}C и ^1H 5-винилтетразолов.

Табл. 4, библиографических ссылок 11.