

3-(*N*-этоксикарбонил)аминокумарин (VII). а) Смесь 1,87 г (0,01 моля) изоцианат-3-кумарина V и 30 мл. абс. этанола перемешивают при комнатной температуре 8 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, эфиром и высушивают. Выход 0,5 г (22,2%), т. пл. 104—106° (этанол). Найдено, %: С 61,55; Н 4,46; N 6,56. Вычислено, %: С 61,80; Н 4,71; N 6,01. $C_{10}H_7NO_4$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=O), 1740 (C=O лакт.), 3380 (NH). ПМР спектр (в пиридине- d_5), б. м. д.: 9,93 с (1H, NH); 8,55 с (1H, 4-CH); 7,60—7,0 ч (4H, C_6H_4); 4,28 кв (2H, I=7,0 Гц, OCH_2CH_3); 1,27 г (3H I=7 Гц, OCH_2CH_3).

б) Процесс проводят при кипячении в течение 8 ч. Выход 1,5 г (66,7%), т. пл. 104—106° (этанол).

3-Аминокумарин VI. а) Смесь 1,87 г (0,01 моля), изоцианат 3-кумарина V и 30 мл воды кипятят 8 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают. Выход 1,1 г (68,7%), т. разл. 330° (этанол). Найдено, %: С 67,28; Н 4,24; N 6,54. $C_{10}H_7NO_4$. Вычислено, %: С 67,08; Н 4,28; N 8,61. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1620 (C=C); 1650 (C=O); 1750 (C=O лакт.); 3080 и 3340 (NH).

б) Смесь 2,33 г (0,01 моля) 3-(*N*-этоксикарбонил)аминокумарина II и 60 мл 10% едкого натра кипятят 7 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают водой. Выход 1,2 г (53,7%), т. разл., 330° (этанол).

ЛИТЕРАТУРА

1. Sammour A., Marei A. El., Ashry S. — J. Chem. UAR, 1970, v. 13, № 3, p. 281 — РЖХим. 1972, № 2, Ж 309.
2. Аветисян А. А., Валян Э. В., Бояджян М. Г., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 10, с. 876.
3. Monille P., Dabire H., Joly G., Schmitt H. — *Annales-Forsch.*, 1984, v. 34 (II), № 12, p. 1749.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 102—104 (1994 г.)

УДК 547.587.51

СИНТЕЗ 1,3-ДИОКСОЛАНИЛПРОИЗВОДНЫХ 3-КУМАРИНА

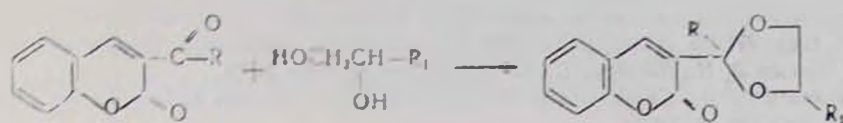
Дж. Н. ГЕЗАЛЯН, Ш. П. ГАЛСТЯН, А. А. АВЕТИСЯН и Р. Н. ГЕЗАЛЯН

Ереванский государственный медицинский институт
Ереванский государственный университет

Поступило 10 V 1994

Диоксоланилпроизводные различных карбонильных соединений обладают комплексом биологических свойств [1—3]. Относительно методов синтеза и биологических свойств диоксоланилпроизводных кумаринового ряда в литературе данные отсутствуют. Имеется сообщение о синтезе 3-(1',3'-диоксолан-2-ил)-бензопира-4-ола [4].

Нами проведена конденсация 3-ацетил- и 3-формилкумаринов с этиленгликолем и 1,2-пропандиолом в среде инертного растворителя в присутствии катионита КУ-2. В результате реакций получены соответствующие диоксоланпроизводные III—V с выходами 75—85%.



III. $R=R_1=H$; IV. $R=CH_3$, $R_1=H$; V. $R=R_1=CH_3$.

Строение диоксоланов III—V подтверждено данными ИК и ПМР спектров, чистота проверена методом ТСХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле. Спектры ПМР зарегистрированы на приборе «Perkin-Elmer R12B» (60 МГц) в дейтерированном хлороформе (внутренний стандарт ГМДС). Тонкослойная хроматография проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системе бензол: хлороформ-3:1, проявитель—пары йода. Температуры плавления определены на нагревательном столике «Boetius».

3-(1',3'-Диоксолан-2'-ил)кумарин (III). Смесь 1,74 г (0,01 моля) 3-формилкумариона, 1,25 г (0,02 моля) этиленгликоля, 0,5 г катионита КУ-2 и 50 мл хлороформа кипятят в аппарате Сокслета (20 мл) с 2 г безводного сульфата меди, находящегося на фильтровальной бумаге в течение 6 ч. Охлаждают, фильтруют, фильтрат трижды промывают водой и сушат сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают. Получают 1,64 г (75%) диоксолана III, т. пл. 63°. Найдено, %: С 66,35; Н 4,47. $C_{12}H_{10}O_4$. Вычислено, %: С 66,05; Н 4,62. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C), 1720 (C=O), 945 (C—O—C). Спектр ПМР, δ , м. д.: 10,23 с (1H, OCH); 8,08 с (1H, CH); 7,21—7,62 м (4H, C_6H_4), 3,25 с (4H, OCH_2).

3-(2'-Метил-1',3'-диоксолан-2'-ил)кумарин (IV). Аналогично из 1,88 г (0,01 моля) 3-ацетилкумариона и 1,25 г (0,02 моля) этиленгликоля получают 2 г (85%) диоксолана IV, т. пл. 69°. Найдено, %: С 67,0; Н 5,37. $C_{13}H_{12}O_4$. Вычислено, %: С 67,23; Н 5,21. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 935 (C—O—C); 1620 (C=C), 1720 (C=O). Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,06 с (1H, CH); 7,20—7,60 м (4H, C_6H_4); 3,20 с (4H, OCH_2); 2,14 с (3H, CH_3).

3-(2',4'-Диметил-1',3'-диоксолан-2'-ил)кумарин (V). Аналогично из 1,88 г (0,01 моля) 3-ацетилкумариона и 1,52 г (0,02 моля) 1,2-пропандиола получают 1,95 г (79%) диоксолана V, т. пл. 92°. Найдено, %: С 68,20; Н 5,91. $C_{14}H_{14}O_4$. Вычислено, %: С 68,28; Н 5,73. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 940 (C—O—C); 1690 (C=C); 1720 (C=O). Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,07 с (1H, CH); 7,20—7,62 м (4H, C_6H_4); 3,50 м (3H, OCH_2CH); 2,14 с (3H, 2— CH_3); 1,1 с (3H, 4— CH_3).

1. Пат. 2001616 (1971). ФРГ/Allen R. E., Thompson Ch. R., Hidalgo J. — С. А., 1971, в. 74, 13129в.
2. Авт. свид. 516670 (1976), СССР/Олещенко И. Н., Свищук А. А., Степанова В. Н., Махновский Н. К.—Бюлл. изобр., 1976, № 21.
3. Авт. свид. 777033 (1980), СССР/Рахманкулов Д. П., Злотский С. С., Иманов У. Б., Узикова В. Н., Злотский С. Н.—Бюлл. изобр., 1981, № 2.
4. Chandrakanta G., Chandrakanta B., Christophe M. — J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983 (9), p. 1989.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 104—106 (1994 г.)

УДК 547.724.3

АЦИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АЗОЛОВ ХЛОРАНГИДРИДОМ 3-КУМАРИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Дж. И. ГЕЗАЛЯН, В. В. ЦЕРУНЯН, Ш. П. ГАЛСТЯН, В. Д. ВАРДАНЯН,
и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 10 V 1994

Производные кумарина хорошо известны как физиологически активные соединения с широким спектром биологического действия. С целью синтеза новых производных кумарина, содержащих азольный фрагмент, изучена реакция ацилирования некоторых производных пиразола и имидазола хлорангидридом 3-кумаринкарбонической кислоты (ХКК) [1]. В литературе известен синтез амидов первичных аминов ХКК [2]. Известно также, что N-H азолы (пиразол, имидазол) легко ацилируются хлорангидридами кислот в присутствии акцепторов HCl [3, 4].

Нами установлено, что реакция ацилирования азолов протекает успешно при использовании триэтиламина (ТЭА) в качестве акцептора хлористого водорода (HCl), при мольном соотношении ХКК: азол: ТЭА, 1:1:1, при комнатной температуре в растворе о-ксилола.

