

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНОВ
И 2-ТИОКСО-2Н-ХРОМЕНОВ

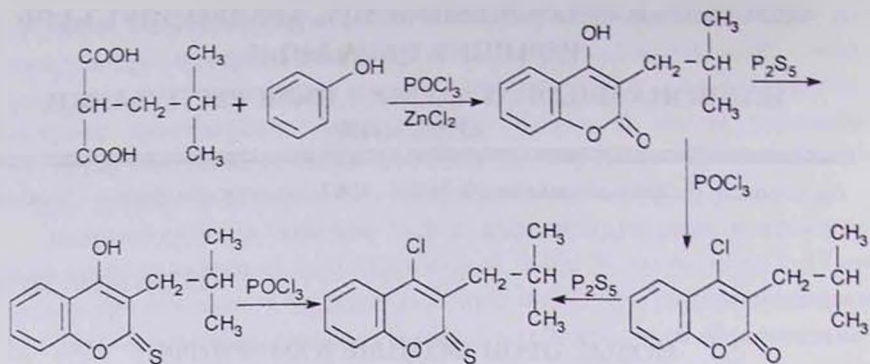
А. А. АВЕТИСЯН, И. Л. АЛЕКСАНЯН и А. Г. АЛВАНДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1996

В продолжение исследований по синтезу и химическим превращениям новых производных кумаринового ряда [1-3] нами изучена конденсация фенола с изобутилмалоновой кислотой. Показано, что их нагревание при 60-70°C в течение 40 ч, в присутствии хлорокиси фосфора и хлористого цикла приводит к 3-изобутил-4-гидроксикумарину (I) с 64% выходом. Взаимодействием полученного кумарина I с пентасернистым фосфором в ксилоле получен 2-тиоксо-3-изобутил-4-гидрокси-2Н-хромен (II). Взаимодействием с хлорокисью фосфора осуществлен синтез 3-изобутил-4-хлоркумарина (III) с количественным выходом. Под действием пентасернистого фосфора соединение III превращено в 2-тиоксо-3-изобутил-4-хлор-2Н-хромен (IV), который получен также взаимодействием 2-тиоксо-3-изобутил-4-гидрокси-2Н-хромена с хлорокисью фосфора.

В ИК спектрах соединений I-IV имеются полосы поглощения при 1150, 1630, 1670 см^{-1} , характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ групп, соответственно.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20" в вазелиновом масле, спектр ПМР — на "Tesla B5-497" с рабочей частотой 100 МГц в СДCl₃:ДМСО (1:1) с внутренним стандартом ГМДС; ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", проявитель — пары йода.

3-Изобутил-4-гидроксикумарин (I). Смесь 8 г (0,05 моля) изобутилмалоновой кислоты [4], 4,7 г (0,05 моля) фенола, 20,54 г (0,151 моля) ZnCl₂ и 13,77 г (0,09 моля) POCl₃ при перемешивании нагревают на водяной бане при 60-70°C 40 ч. После охлаждения прибавляют ледяную воду и оставляют на ночь. Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из гептана. Выход 7 г (64%), т.пл. 139-140°, R_f 0,65 (бензол-этилацетат, 2:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1630 (C=C), 1670 (C=O), ПМР спектр, δ, м.д.: 1,20 д (6H, 2CH₃), 2,0 кв (H, CH), 2,7 д (2H, CH₂). Найдено, %: С 71,48; Н 6,53. С₁₃H₁₄O. Вычислено, %: С 71,56; Н 6,42.

2-Тиоксо-3-изобутил-4-гидрокси-2Н-хромен (II). Смесь 2,18 г (0,01 моля) I, 1,66 г (0,0075 моля) пятисернистого фосфора в 20 мл сухого ксилола кипятят 2 ч. После удаления растворителя к остатку прибавляют 50 мл ледяной воды и оставляют на ночь. Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из гептана. Выход 1,76 г (75%), т.пл. 95-97°, R_f 0,65 (гептан-бензол, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1150 (C=S), 1670 (C=C). Найдено, %: С 66,52; Н 6,09; S 13,41. С₁₃H₁₄O₂. Вычислено, %: С 66,67; Н 5,98; S 13,68.

3-Изобутил-4-хлоркумарин (III). Смесь 10,9 г (0,05 моля) соединения II и 30 мл хлорокиси фосфора нагревают на кипящей

водяной бане около 4 ч. Под уменьшенным давлением отгоняют избыток хлорокиси фосфора, к остатку прибавляют 100 г толченого льда и оставляют на ночь. Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси спирт — вода (1:1). Выход количественный, т.пл. 61-62°, R_f 0,55 (бензол-этилацетат, 4:1). Найдено, %: С 66,11; Н 5,39; Cl 14,83. $C_{13}H_{13}O_2Cl$. Вычислено, %: С 65,96; Н 5,50; Cl 15,01.

2-Тиоксо-3-изобутил-4-хлор-2Н-хромен (IV).

а) Аналогично III из 1,17 г (0,005 моля) 2-тиоксо-3-изобутил-4-гидрокси-2Н-хромена (II) и 25 мл хлорокиси фосфора получают IV. Выход количественный, т.пл. 54° (диоксан).

б) Аналогично II из 1,26 г (0,005 моля) 3-изобутил-4-хлоркумарина (III) и 0,833 г (0,00375 моля) пятисернистого фосфора в 20 мл сухого ксилола получают 0,9 г (71%) соединения IV, т.пл. 54°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в а). R_f 0,7 (гептан-бензол 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1150 (C=S), 1670 (C=C). Найдено, %: Cl 15,21; S 12,49. $C_{13}H_{13}OSCl$. Вычислено, %: Cl 14,06; S 12,67.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аветисян А.А., Ванян Э.В., Дангян М.Т. — ХГС, 1979, №9, с.1182.
2. Аветисян А.А., Алексанян И.Л., Алванджян А.Г. — ХГС, 1996, №7, с.909.
3. Аветисян А.А., Алексанян И.Л., Алванджян А.Г. — ХГС, 1996, №7, с.1002.
4. Органикум. Практикум по органической химии (перевод с нем.). М., Мир, 1979, т.1, II, с.94, 176.