

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.787

### СИНТЕЗ СУКЦИНИМИДОВ С ПОМОЩЬЮ 3-(ЭТОКСИКАРБОНИЛ)БЕНЗОТРИАЗОЛ-1-ОКСИДА

В. О. ТОПУЗЯН и Г. Ю. ХАЧВАНКЯН

Институт тонкой органической химии им. А.Л. Мнджояна

НАН Республики Армения, Ереван

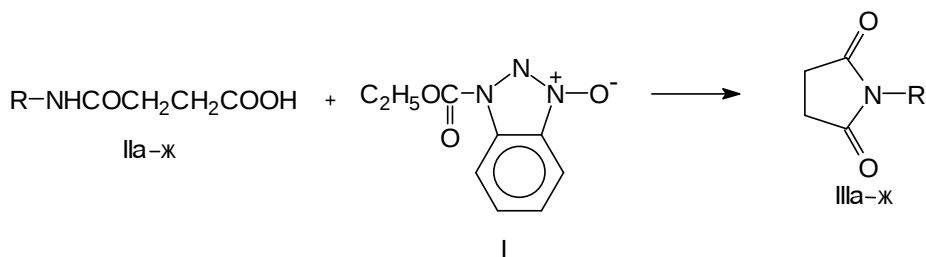
Поступило 10 XII 1999

Исследована возможность применения 3-(этоксикарбонил)бензотриазола для синтеза N-замещенных сукцинимидов. Выявлено влияние растворителя, температуры, а также количества триэтиламина на реакцию циклизации моноанилидов янтарной кислоты.

Табл. 2, библи. ссылок 7.

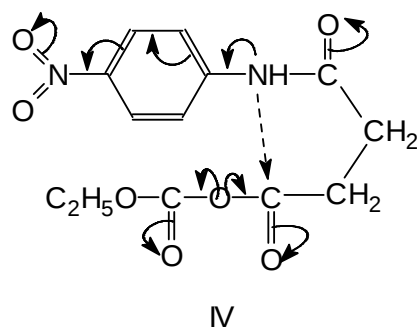
При исследовании химических свойств 3-(этоксикарбонил) бензотриазол-1-оксида (I) установлено, что его взаимодействие с карбоновыми кислотами может протекать с образованием смешанного ангидрида, активируя органическую кислоту [1,2]. Целью настоящей работы является исследование возможности применения реагента I для синтеза N-замещенных сукцинимидов (III).

Взаимодействие моноанилидов II с реагентом I осуществлено в присутствии триэтиламина в среде ацетонитрила.



На примере синтеза N-фенилсукцинимиды (IIIa) исследована реакция моноанилида янтарной кислоты (IIa) с реагентом I в различных условиях (табл. 1). Согласно полученным данным, выход сукцинимиды IIIa заметно повышается при увеличении количества триэтиламина до двух эквивалентов (оп. 1 и 2 в табл.1). Исходя из данных опыта можно предположить, что синтез сукцинимиды IIIa при комнатной температуре в основном завершается через 15 ч. Однако в среде ацетонитрила в условиях кипящей водяной бани целевой сукцинимид IIIa с высоким выходом образуется в течение 3 ч (оп. 5 и 6 в табл.1). Та же реакция осуществлена в среде хлороформа, этилацетата и ацетона. Данные опытов 2, 7-9 табл.1 свидетельствуют о том, что для синтеза сукцинимиды IIIa с помощью реагента I наилучшей средой является ацетонитрил. Нам не удалось осуществить взаимодействие кислоты IIa с реагентом I в среде бензола из-за плохой растворимости реагентов в этой среде.

Синтез ряда N-замещенных сукцинимидов IIIб-ж осуществлен в среде ацетонитрила в присутствии двух эквивалентов триэтиламина (табл.2). Как видно из таблицы, выходы синтезированных сукцинимидов высокие. Необходимо отметить, что выход N-л-ацетилфенилсукцинимиды (IIIв), в случае осуществления синтеза при комнатной температуре, сравнительно низкий, тогда как в условиях кипящей водяной бани вещество IIIв получается с 73,9% выходом. Нам не удалось осуществить циклизацию моно-п-нитроанилида янтарной кислоты (IIг). Сравнительно отрицательные результаты циклизации реагентом I анилидов янтарной кислоты, содержащих электроноакцепторные группы в бензольном кольце, вероятно, можно объяснить сравнительно малой нуклеофильностью атома азота в анилидах IIв, IIг. Очевидно, что наличие электроакцепторной нитрогруппы в моноанилиде IIг, уменьшая электронную плотность на атоме азота, препятствует его внутримолекулярной атаке на активированную карбонильную группу согласно структуре IV.



Наблюдаемое явление согласуется с литературными данными [3], согласно которым, моноанилиды малеиновой кислоты, содержащие электроакцепторные группы, также не циклизуются. В ИК спектрах синтезированных сукцинимидов IIIа-ж наблюдаются поглощения при 1785-

1769 и 1705-1730  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие карбонильным группам. Таким образом, показана пригодность реагента I для синтеза сукцинимидов из амидокислот.

### Экспериментальная часть

Химическую чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках “Силуфол UV-254” в системах эфир-бензол, 1:1 (А); обнаружение проводили УФ спектром и парами йода. ИК спектры сняты на спектрометре “Spesord IR-75”, спектры ПМР – на приборе “Brucer 300”. Синтез соединения I описан в работе [4]. Амидокислоты II синтезированы аналогично методу [5].

**N-Замещенные сукцинимиды (III).** К раствору 0,0026 моля амидокислоты II и 0,0052 моля (или 0,0026 моля) триэтиламина в 15 мл органического растворителя (ацетонитрил, этилацетат, хлороформ или ацетон) добавляют 0,0026 моля реагента I. Смесь нагревают на водяной бане 3 ч (или оставляют при комнатной температуре на 24 ч). В случае ацетонитрила или ацетона растворитель удаляют, остаток растворяют в 100 мл хлороформа (при проведении взаимодействия в среде хлороформа или этилацетата реакционная смесь разбавляется соответствующим растворителем), промывают 5% раствором бикарбоната натрия (2х20 мл), водой (20 мл), разбавленной соляной кислотой (2х20 мл), водой (3х20 мл) и сушат хлористым кальцием. После удаления растворителя на роторной установке остаток перекристаллизовывают. Данные выходов и т.пл. соединений IIIа-ж приведены в табл.1 и 2.

Таблица 1

**Зависимость выхода N-фенилсукцинимида от соотношения реагентов, растворителя, температуры и продолжительности реакции**

| Опыты | Соотношение кислоты II и $\text{NEt}_3$ | Растворитель                         | Температура, °C | Продолжительность реакции, ч | Выход, % |
|-------|-----------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|------------------------------|----------|
| 1     | 1 : 1                                   | $\text{CH}_3\text{CN}$               | 25              | 24                           | 68,1     |
| 2     | 1 : 2                                   | $\text{CH}_3\text{CN}$               | 25              | 24                           | 89,9     |
| 3     | 1 : 2                                   | $\text{CH}_3\text{CN}$               | 25              | 15                           | 80,9     |
| 4     | 1 : 2                                   | $\text{CH}_3\text{CN}$               | 80              | 1                            | 70,3     |
| 5     | 1 : 2                                   | $\text{CH}_3\text{CN}$               | 80              | 2                            | 82,6     |
| 6     | 1 : 2                                   | $\text{CH}_3\text{CN}$               | 80              | 3                            | 89,4     |
| 7     | 1 : 2                                   | $\text{HCCl}_3$                      | 25              | 24                           | 76,9     |
| 8     | 1 : 2                                   | $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ | 25              | 24                           | 54,9     |
| 9     | 1 : 2                                   | $\text{CH}_3\text{COCH}_3$           | 25              | 24                           | 57,1     |

Таблица 2

**Данные N-замещенных сукцинимидов III,  
синтезированных с помощью реагента I**

| Опыты | Соединение<br>No | R                                                      | Температура, °C | Продолжительность<br>реакции, ч | Выход,<br>% | Т. пл.,<br>°C          |
|-------|------------------|--------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------|-------------|------------------------|
| 1     | IIIa             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                          | 25              | 24                              | 89,9        | 153 – 154 <sup>a</sup> |
| 2     | IIIa             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                          | 80              | 3                               | 89,4        | 152 – 154 <sup>a</sup> |
| 3     | IIIб             | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>          | 25              | 24                              | 85,9        | 102 – 103 <sup>б</sup> |
| 4     | IIIб             | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>          | 80              | 3                               | 80,4        | 101 – 103 <sup>б</sup> |
| 5     | IIIв             | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub> –<br>4 | 25              | 24                              | 54,4        | 140 – 142 <sup>в</sup> |
| 6     | IIIв             | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub> –<br>4 | 80              | 3                               | 73,9        | 141 – 143 <sup>в</sup> |
| 7     | IIIг             | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> – 4      | 25              | 24                              | 0           | –                      |
| 8     | IIIг             | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> – 4      | 80              | 3                               | 0           | –                      |
| 9     | IIIд             | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> – 4      | 25              | 24                              | 82,7        | 158 <sup>г</sup>       |
| 10    | IIIд             | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> – 4      | 80              | 3                               | 78,9        | 155 – 156 <sup>г</sup> |
| 11    | IIIе             | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> – 4     | 25              | 24                              | 86,1        | 163 <sup>а</sup>       |
| 12    | IIIе             | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> – 4     | 80              | 3                               | 85,2        | 163 – 164 <sup>а</sup> |
| 13    | IIIж             | C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> <sup>*</sup>            | 25              | 24                              | 81,0        | 174 – 175              |
| 14    | IIIж             | C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> <sup>*</sup>            | 80              | 3                               | 77,8        | 175 – 177              |

\* – нафтил; а – по лит. данным [6] т. пл. 158°C; б – по лит. данным [6] т. пл. 104°C; в – по лит. данным [7] т. пл. 143-144°C; г – по лит. данным [6] т. пл. 157°C; д – по лит. данным [6] т. пл. 166°C.

IIIa, ПМР спектр (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 2,80 с (4H 2xCH<sub>2</sub>); 7,20-7,60 (5H ароматические протоны).

IIIж, ПМР спектр (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 2,85 с (4H 2xCH<sub>2</sub>); 7,38-8,00 (5H ароматические протоны).

**ՍՈՒԿՑԻՆԻՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ**

**3-(ԷԹՕՔՍԻԿԱԴՐՈՆԻԼ)ԲԵՆԶՍՏՐԻԱԶՈՒԼ-1-ՕՔՍԻԴԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ**

**Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ և Գ. ՅՆԼ. ԽԱՉՎԱՆՔՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է 3-(էթօքսիկարբոնիլ)բենզատրիագոլ-1-օքսիդի օգնությամբ սուլցինիլիդների սինթեզի հնարավորությունը: Բացահայտված է լուծիչի, ջերմաստիճանի, ինչպես նաև տրիէթիլամինի քանակի ազդեցությունը սաթաթթվի մոնոանիլիդների ցիկլման ռեակցիայի վրա:

# SYNTHESIS OF THE SUCCINIMIDES BY THE 3-(ETHOXYCARBONYL)BENZOTRIAZOL-1-OXIDE

V. O. TOPUZYAN and G. Yu. KHACHVANKYAN

The synthesis of N-substituted succinimides by the 3-(ethoxycarbonyl)benzotriazol-1-oxid has been realized. Investigated effect of the solvent, temperature as well as of triethylamine on the cyclisation reaction of monoanilides of succinic acid.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю.* // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №1-2, с. 81.
- [2] *Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю., Котоликян А.С., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2001, т. 37, вып.3. с. 379.
- [3] *Mehta N.B., Phillips A.P., Lui F.F.* // J. Org. Chem., 1960, v.25, №6, p.1012.
- [4] *Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю., Карапетян А.А., Терзян С.С., Куртикян Т.С.* // ЖОрХ, 1997, т. 33, вып.10, с. 1537.
- [5] *Глузман М.Х., Мильнер З.С.* // Изв. высших учебных заведений, хим. и хим. технология, 1960, т. III, №2, с. 305.
- [6] *Matsuo T.* // Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v.37, №12, p. 1844.
- [7] *Albertson N.F.* // J. Am. Chem. Soc., 1951, v.73, №1, p. 452.