

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №4, 2003 Химический журнал Армении

УДК 615.778.25+547

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОКСАЗОЛА
И 2-МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛА

Ջ. Դ. ՄԵՏՐՈՓՅԱՆ, Դ. Բ. ԱՄԲԱՐՇՅԱՆ, Ա. Տ. ԴԱԼՏՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՅԱՆ

Ереванский государственный университет

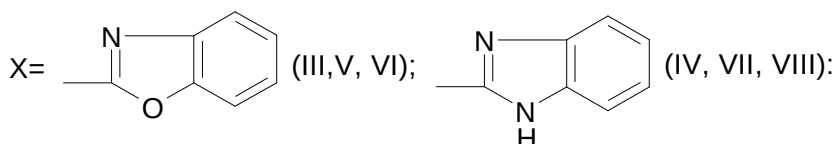
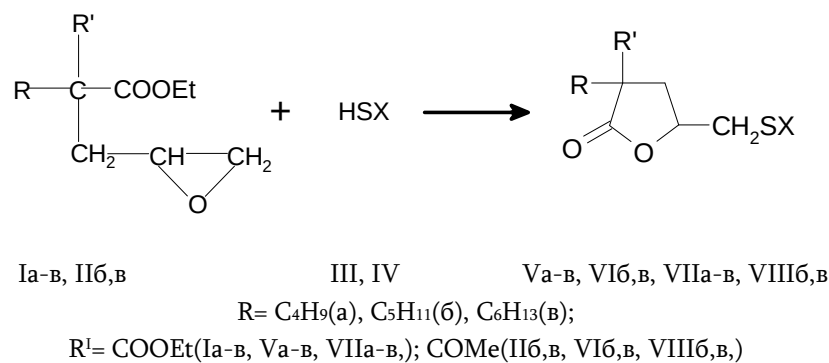
Поступило 5 VI 2002

Осуществлен синтез 2-алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(2¹-бензоксазолилтиометил)- и 2-алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(2¹-бензимидазолитиометил)-4-бутанолидов взаимодействием алкилглицидилмалоновых и алкилглицидилацетоуксусных эфиров с 2-меркаптобензоксазолом и 2-меркаптобензимидазолом.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

В продолжение исследований[1,2] по изучению взаимодействия несимметричных оксиранов с конденсированными гетероциклами с целью получения новых 4-бутанолидов с гетероциклическими заместителями нами осуществлены реакции алкилглицидилмалоновых и алкилглицидилацетоуксусных эфиров с 2-меркаптобензоксазолом и 2-меркаптобензимидазолом как в присутствии, так и в отсутствие растворителя.

Установлено, что в результате образуются 2-алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(2¹-бензоксазолилтиометил)- и 2-алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(2¹-бензимидазолитиометил)-4-бутанолиды V-VIII, выходы которых увеличиваются в присутствии каталитических количеств воды или при проведении реакции в диметилформамиде.



Экспериментальная часть

ИК спектры продуктов сняты на спектрофотометре "75IR", спектры ЯМР ¹H- на "Mercury-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц в ДМСО, внутренний стандарт – ГМДС. Индивидуальность и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках "Silufol UV-254", элюент – хлороформ-гексан, 1,2:1 (Va-в), 0,8:1 (VIб,в); гексан-ацетон, 0,6:0,7 (VIIa-в), 0,8:0,6 (VIIIб,в); проявление – парами йода.

Алкилглицидилмалоновые (Ia-в) и алкилглицидилацетоуксусные (IIб,в) эфиры получены по [3,4].

2-Алкил-4-(2¹-бензоксазолиптиометил)-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды Va-в. а) К 10 ммоль диэтилового эфира алкилглицидилмалоновой кислоты добавляют 10 ммоль 2-меркаптобензоксазола и 2 капли воды. Реакционную смесь нагревают 1 ч, доводя температуру реакционной смеси до 120-130°C, затем 10 ч при 90-95°C, после подвергают вакуумной перегонке (табл.).

б) Реакцию проводили также в среде 15 мл диметилформамида, нагревая реакционную смесь 7 ч при 120-125°C (табл.). Полученные лактоны – желтоватые, вязкие вещества, хорошо растворимые в диэтиловом эфире, этаноле, бензоле, гексане, а цетоне, диметилсульфоксиде, хлороформе и не растворимые в воде.

2-Алкил-2-ацетил-4-(2¹-бензоксазолиптиометил)-4-бутанолиды VIб,в.

а) Реакцию проводили аналогично вышеописанному нагреванием реакционной смеси в течение 0,5 ч при 120-130°C, затем 8 ч при 90-95°C.

б) Реакцию проводили также в 15 мл диметилформамида, нагревая реакционную смесь 8 ч при 100-110°C. Данные бутанолидов, полученных двумя способами, совпадают (табл.). Полученные лактоны VI хорошо растворяются в диэтиловом эфире, этаноле, бензоле, ацетоне, диметилсульфоксиде, хлороформе, плохо – в воде, не растворяются в гексане.

2-Алкил-4-(2^l-бензимидазолилтиометил)-2-этоксикарбонил-4-бутаноли-ды VIIa-в. К 10 ммоль диэтилового эфира алкилглицидилмалоновой кислоты добавляют 10 ммоль 2-меркаптобензимидазола в 20 мл диметилформамида. Реакционную смесь нагревают 8-10 ч при 90-95°C. После удаления растворителя остаток подвергают вакуумной перегонке (табл.). Полученные лактоны растворяются в диэтиловом эфире, этаноле, ацетоне, диметилсульфоксиде, не растворимы в воде.

Таблица

Выходы, температуры кипения и плавления, данные ТСХ и элементного анализа соединений(V-VIII)

Соединение	R	Метод синтеза	Выход, %	Т.кип., °C/мм рт.ст. (Т.пл., °C)	n _D ²⁰	R _f	Найденно, %	Брутто-формула	Вычислено, %
							N		N
V	C ₄ H ₉		53,2	173 – 177/1	1,5449	0,50	3,68	C ₁₉ H ₂₃ NO ₅ S	3,71
			75,6	170 – 175/1	1,5453				
V	C ₅ H ₁₁		51,6	182 – 186/0,5	1,5446	0,52	3,54	C ₂₀ H ₂₅ NO ₅ S	3,58
			74,1	180 – 185/0,5	1,5442				
V	C ₆ H ₁₃		51,4	213 – 217/1	1,5375	0,52	3,38	C ₂₁ H ₂₇ NO ₅ S	3,45
			74,0	215 – 220/1	1,5371				
VI	C ₅ H ₁₁		55,1	176 – 180/0,5	1,5605	0,53	3,90	C ₁₉ H ₂₃ NO ₄ S	3,87
			79,0	175 – 180/0,5	1,5610				
VI	C ₆ H ₁₃		41,8	214 – 216/1	1,5640	0,56	3,50	C ₂₀ H ₂₅ NO ₄ S	3,73
			49,1	210 – 215/1	1,5638				
VII	C ₄ H ₉	–	48,5	164 – 169/1	1,4600	0,56	6,97	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₄ S	7,45
VII	C ₅ H ₁₁	–	52,0	170 – 172/0,5	1,4950	0,56	6,59	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₄ S	7,18
VII	C ₆ H ₁₃	–	53,0	180 – 185/0,5	1,5220	0,54	6,45	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	6,93
VIII	C ₅ H ₁₁	–	56,0	(250 – 255)	–	0,52	7,41	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	7,78
VIII	C ₆ H ₁₃	–	58,0	(278 – 280)	–	0,51	7,01	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃ S	7,49

2-Алкил-2-ацетил-4-(2^l-бензимидазолилтиометил)-4-бутанолиды VIIIб,в синтезированы аналогично предыдущему опыту (VI, метод б). Полученные лактоны – кристаллические вещества, растворяются в этаноле, ацетоне, диоксане, диметилсульфоксиде, не растворяются в воде. ИК спектры V а-в и VIIa-в, см⁻¹: 1760-1770 (>C=O лактон); 1730-1740 (>C=O сложный эфир); 1640 (C=N для V а-в); 1600-1610 (C=C в аром. кольце); 3180-3100(-NH для VIIa-в).

Спектры ЯМР ^1H лактонов Va-в и VIIa-в (δ , м. д.): 6,6-7,8м(4H Ar); 4,8м(1H, CH лактон)(V); 4,2к(2H, COOCH_2); 3,2д(2H, S- CH_2); 2,15м(2H, CH_2 лактон); 1,3т(3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 0,9т(3H, CH_3).

ИК спектры VI б,в и VIIIб,в, ν , см^{-1} : 1765-1770 ($>\text{C}=\text{O}$ лактон); 1715-1725 ($>\text{C}=\text{O}$ кетон); 1640($\text{C}=\text{N}$); 1605 ($\text{C}=\text{C}$ в аром. кольце); 3180-3100 ($-\text{NH}$ для VIIIб,в).

Спектры ЯМР ^1H для VIб,в и VIIIб,в (δ , м.д.): 6,6-7,8м (4H Ar); 4,9м(1H, CH в лактоне); 2,9д(2H, S- CH_2); 2,3м(2H, CH_2 в лактоне); 1,8с (3H, COCH_3); 0,9т(3H, CH_3).

2-ՄԵՐԿԱՊՏՈՒՆԱԶՈՔՍԱԶՈՒԼԻ ԵՎ 2-ՄԵՐԿԱՊՏՈՒՆԻԴԱԶՈՒԼԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Սինթեզվել են 2-ալկիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ(ացետիլ)-4-(2'-բենզօքսազոլիլթիոմեթիլ)- և 2-ալկիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ(ացետիլ)-4-(2'-բենզիմիդազոլիլթիոմեթիլ)-4-բուտանոլիդներ՝ փոխազդեցության մեջ դնելով 2-մերկապտոբենզօքսազոլը և 2-մերկապտոբենզիմիդազոլը ալկիլգլիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի և ալկիլգլիցիդիլացետոքսաթթվի էթիլէսթերի հետ էկվիմոլ հարաբերությամբ: Ռեակցիան ուսումնասիրված է ինչպես լուծիչի՝ դիմեթիլֆորմամիդի, միջավայրում, այնպես և առանց լուծիչի: Ցույց է տրված, որ արգասիքների ելքը մեծանում է, երբ ռեակցիան տարվում է լուծիչի՝ դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում: Արգասիքների ելքը մեծանում է նաև, երբ ռեակցիան տարվում է առանց լուծիչի, ջրի կատալիտիկ քանակության ներկայությամբ:

THE SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF 2-MERCAPTOBENZOXAZOLE AND 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOLE

E. G. MESROPYAN, G. B. HAMBARDZUMYAN,
A. S. GALSTYAN and A. A. AVETISSYAN

2-Alkyl-2-etoxy carbonyl(acetyl)-4-(2'-benzoxazolylthiomethyl)- and 2-alkyl-2-etoxy carbonyl(acetyl)-4-(2'-benzimidazolylthiomethyl)-4-butanolids were synthesized by treatment of 2-mercaptobenzoxazole and 2-mercaptobenzimidazole with diethyl ester of alkylglycidylmalonic acid and ethyl ester of alkylglycidylacetoacetic acid in equimolar relation. The reaction was studied in the presence of dissolvent- dimethylformamide, as well as without dissolvent. It was shown that the yield of the products increased when the reaction was done in the presence of dissolvent- dimethylformamide. The yield of the products increased also when the reaction was done without dissolvent, in the presence of catalytic amount of water.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А. // ЖОрХ, 1995, т. 31, вып. 10, с. 1557.
- [2] Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А. // ЖОрХ, 1998, т. 34, вып. 1, с. 118.
- [3] Месропян Э.Г., Карапетян З.Т., Дангян М.Т. // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №10, с. 904.
- [4] Месропян Э.Г., Дангян М.Т. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №10, с. 888.