

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.294.314.07

З. Т. Карапетян, Р. А. Макарян, академик А. А. Аветисян

Синтез новых лактон-анизидинов

(Представлено 14/IX 2007)

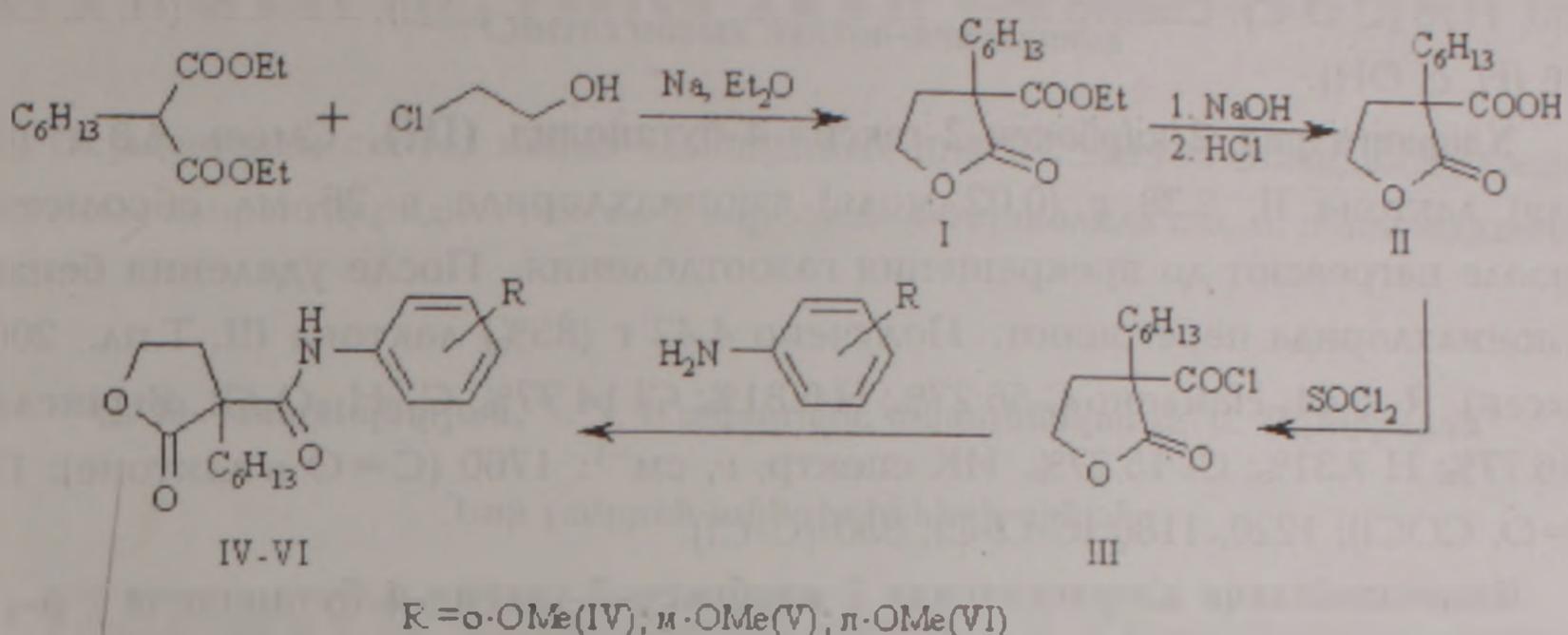
Ключевые слова: 4-бутанолид, о-, м-, п-анизидин

Анизидины нашли широкое применение в органических синтезах, особенно о-анизидин, из которого получают гваякол, ванилин и др. [1]. Соединения, содержащие одновременно и лактонное кольцо, - малоизвестный класс веществ. Данных о сочетании анизидинов с лактонами, в частности, при С-2, в литературе мы не встречали.

В настоящей статье представлены результаты исследования по синтезу 4-бутанолида с о-, м-, п-анизидинами.

С этой целью взаимодействием гексилмалонового эфира с этиленхлоргидрином в абсолютном эфире в присутствии натрия получен новый 2-гексил-2-этоксикарбонил-4-бутанолид по методике [2], щелочным гидролизом которого выделен 2-гексил-2-карбокси-4-бутанолид. Полученный при С-2 карбоксибутанолид является хорошим синтоном для получения разнообразных гетероциклических систем [3].

Изучена реакция полученного карбоксибутанолида с тионилхлоридом в абсолютном бензоле [4]. Установлено, что с хорошим выходом получается хлорангидрид 2-гексил-2-карбокси-4-бутанолида, который поставлен во взаимодействие с о-, м-, п-анизидинами.



Изучено влияние различных факторов и разработаны оптимальные условия проведения реакции: нагреванием реагирующих компонентов в соотношении 1:2 в среде абсолютного бензола в течение 3 ч. Установлено, что с хорошим выходом образуются соответствующие целевые бутанолиды, строение которых доказано элементарным анализом, ИК и ЯМР ^1H спектрами.

Спектры ЯМР ^1H получены при 30°C на спектрометре Varian Mercury-300 с рабочей частотой 300 МГц, растворитель - ДМСО- d_6 . ИК спектры сняты на спектрофотометре Specord 75-IR или Nicolet FTIR NEXUS в вазелиновом масле и в тонком слое. Индивидуальность и чистота полученных соединений установлены методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, проявленных парами йода.

2-Этоксикарбонил-2-гексил-4-бутанолид (I). К эфирному раствору натриевой соли гексилмалонового эфира, приготовленного из 6.38 г (0.28 моля) натрия и 67.6 г (0.28 моля) гексилмалонового эфира в 150 мл абсолютного эфира, прикапывают 23.3 г (0.28 моля) этиленхлоргидрина и нагревают 8 ч. После отгонки растворителя остаток перегоняют. Выход 40.2 г (60 %), т.кип. $165^\circ\text{C}/4\text{ мм}$, n_D^{20} 1.4520, d_4^{20} 1.0383, R_f 0.41. Найдено MR_D 62.86; С 63.96%; Н 8.59%; $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Вычислено MR_D 63.36; С 64.46%; Н 9.05%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770 (C=O в лактоне); 1730 (C=O, COOEt); 1210, 1180 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.2 (3H, т, COOCH₂CH₃); 2.15 (2H, д, CH₂ в лактоне); 2.8 (2H, д, CH₂ в лактоне); 4.1 (2H, к, COOCH₂CH₃).

2-Карбокси-2-гексил-4-бутанолид (II). Смесь 15.3 г (0.06 моля) лактона I, 7.2 г (0.18 моля) гидроксида натрия и 15 мл воды нагревают 3 ч, после добавляют 10 мл воды, экстрагируют бензолом, остаток подкисляют соляной кислотой (лакмус), маслянистый слой экстрагируют бензолом, высушивают сульфатом магния. Получено 7.7 г (54%) лактона II, т.пл. 117°C (петролейный эфир). R_f 0.52. Найдено С 61.1%; Н 7.91%; $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено С 61.6%; Н 8.41%.

спектр, ν , см^{-1} : 3200-3400 (ОН); 1771 (C=O в лактоне); 1700 (C=O, COOH); 1210, 1170 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.9 (3H, т, CH_3); 2.2-4.28 (H, м, CH_2); 11.6 (H, с, ОН).

Хлорангидрид 2-карбокси-2-гексил-4-бутанолид (III). Смесь 4.8 г (0.02 моля) лактона II, 2.38 г (0.02 моля) тионилхлорида в 26 мл абсолютном бензоле нагревают до прекращения газоотделения. После удаления бензола и тионилхлорида перегоняют. Получено 4.42 г (85%) лактона III. Т.пл. 200°C (гексан). R_f 0.44. Найдено С 56.27%; Н 6.81%; Cl 14.77%; $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Cl}$. Вычислено С 56.77%; Н 7.31%; Cl 15.27%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 (C=O в лактоне); 1730 (C=O, COCl); 1220, 1180 (C-O-C); 850 (C-Cl).

Взаимодействие хлорангидрида 2-карбокси-2-гексил-4-бутанолида с о-, м- и п-анизидинами. Смесь 3 г (0.013 моля) лактона III, 3.25 г (0.02 моля) о-, м- или п-анизидина в 50 мл абсолютном бензоле нагревают 6 часов при 75-80°C. После соответствующей обработки получены лактоны IV-VI.

2-Гексил-2-карбоксил-N-(о-анизидинил)-4-бутанолид (IV). Выход 2.6 г (65%). Т.пл. 70°C (петролейный эфир). R_f 0.62. Найдено N 5.21%; $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$. Вычислено N 5.01%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3380-3510 (NH, =C-OH); 1760 (C=O в лактоне); 1640 (C=O, амидный); 1520, 1600 (C=C, Ar); 1240, 1280 (C-O-C); 760 (о-Ar). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.15 (2H, д, CH_2 в лактоне); 2.8 (2H, д, CH_2 в лактоне); 3.67 (3H, с, OMe); 6.96-7.46 (4H, м, Ar).

2-Гексил-2-карбоксил-N-(м-анизидинил)-4-бутанолид (V). Выход 2.8 г (69%). Т.пл. 72°C (петролейный эфир). R_f 0.64. Найдено N 5.31%; $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$. Вычислено N 5.01%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3380-3510 (NH, =C-OH); 1760 (C=O в лактоне); 1640 (C=O, амидный); 1510, 1600 (C=C, Ar); 1220, 1280 (C-O-C); 690, 780 (м-Ar). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.15 (2H, д, CH_2 в лактоне); 2.8 (2H, д, CH_2 в лактоне); 3.67 (3H, с, OMe); 6.83-7.24 (4H, м, Ar).

2-Гексил-2-карбоксил-N-(п-анизидинил)-4-бутанолид (VI). Выход 2.6 г (65%). Т.пл. 68°C (петролейный эфир). R_f 0.59. Найдено N 5.34%; $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$. Вычислено N 5.01%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3380-3510 (NH, =C-OH); 1771 (C=O в лактоне); 1630 (C=O, амидный); 1520, 1600 (C=C, Ar); 1210, 1280 (C-O-C); 810-840 (п-Ar). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.15 (2H, д, CH_2 в лактоне); 2.8 (2H, д, CH_2 в лактоне); 3.67 (3H, с, OMe); 6.89-7.32 (4H, м, Ar).

Ереванский государственный университет

З. Т. Карапетян, Р. А. Макарян, академик А. А. Аветисян

Синтез новых лактон-анизидинов

Осуществлен синтез новых замещенных при С-2 лактон-анизидинов, взаимодействием хлорангидрида 2-гексил-2-карбокси-4-бутанолида с о-, м-, п-анизидинами.

Զ. Թ. Կարապետյան, Ռ. Ն. Մակարյան, ակադեմիկոս Ա. Ա. Ավետիսյան

Նոր լակտոն-անիզիդինների սինթեզ

Իրականացվել է 2-С փեղակավված նոր լակտոն-о-, մ- և պ-անիզիդինների սինթեզը 2-կարբոքսի-2-հեքսիլ-4-բուտանոլիդի բլորանհիդրիդի փոխազդեցությամբ о-, մ- և պ-անիզիդինների հետ:

Z. T. Karapetyan, H. H. Makaryan, academician A. A. Avetissyan

New Lakton-Anisidines Synthesis

The interaction of 2-hexyl-2-carboxy-4-butanolids chloroanhydride with o-, m-, p-anisidines lead to formation of new o-, m-, p-anisidin-lactones.

Литература

1. Гаупман З., Герече Ю., Ремане Х. Органическая химия. М. Химия. 1979.
2. Аветисян А.А., Карапетян З.Т. - Тезисы Респ. науч. конф. по органическому синтезу. Ереван. 1997. с. 45.
3. Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. - Хим. ж. Армении. 2003. Т. 56. N1-2. С. 57.
4. Карапетян З.Т., Дангян М.Т. - Арм. хим. ж. 1982. Т. 35. N5. С. 258.