

УДК 547.476.2+547.36

НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ-4,5-ДИФЕНИЛ- Δ^3 -БУТЕНОЛИДОВ

К. Г. АКОПЯН, Л. Ф. КАРАПЕТЯН*, Л. А. АРИСТАКЕСЯН

Кафедра аналитической химии ЕГУ, Армения

Осуществлен гидролиз 3-циано- и 3-карбэтокси-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолидов в присутствии соляной или серной кислот, а также едкого натра. Показано, что 3-циано-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолид в присутствии соляной кислоты как при 40⁰С, так и при кипячении превращается в 3-амидо- Δ^3 -бутенолид, а в присутствии 30%-й серной кислоты с количественным выходом получается 3-карбоксии- Δ^3 -бутенолид. Последний при нагревании до 170⁰С декарбоксиируется с образованием 4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида.

3-Карбоксии-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолид получается также при гидролизе 3-карбэтокси-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида как в присутствии серной кислоты, так и 10%-го едкого натра.

Ключевые слова: 3-циано-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолид, бутенолиды, 3-карбэтокси-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолид, гидролиз, едкий натрий.

Ранее были синтезированы различные 3-функционально замещенные-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолиды взаимодействием бензоина со сложными эфирами, содержащими активные метиленовые группы [1–3]. Известно, что 3-функционально замещенные бутенолиды входят в состав натуральных и синтетических соединений, обладающих широким диапазоном биологической активности [4–9].

В представленной работе с целью получения новых функционально замещенных производных изучены некоторые химические превращения синтезированных бутенолидов. В частности осуществлен гидролиз 3-циано- (2) и 3-карбэтокси-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолидов (3) в присутствии соляной или серной кислот, а также едкого натра (см схему).

Показано, что в присутствии соляной кислоты при нагревании до 40⁰С в течение 20 мин из 3-цианолактона [2] получается амид 3-карбоксии-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида (4). Дальнейший гидролиз амида при кипячении с серной кислотой в течение 2 ч приводит к 3-карбоксии-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолиду (1).

Строение соединения 4 установлено как данными ИК-спектров, так и встречным синтезом из 3-карбэтоксилактона и газообразного аммиака в спиртовом растворе.

* E-mail: lilia.karapetyan@ysu.am

При гидролизе 3-цианобутинолида 30%-й серной кислотой при 40°C с хорошим выходом получается соединение **1**. Гидролиз **3** осуществляли как в присутствии серной кислоты с кипячением реакционной смеси в течение 2 ч, так и с 10%-м раствором едкого натра при нагревании до 50°C в течение 1 ч. В обоих случаях выход продукта реакции почти количественный. С 70%-м выходом протекает реакция гидролиза эфиrolактона в присутствии соляной кислоты при нагревании до 50°C в течение 3 ч. Показано, что независимо от характера катализатора реакция протекает только за счет карбэтокси-группы с сохранением лактонного кольца.

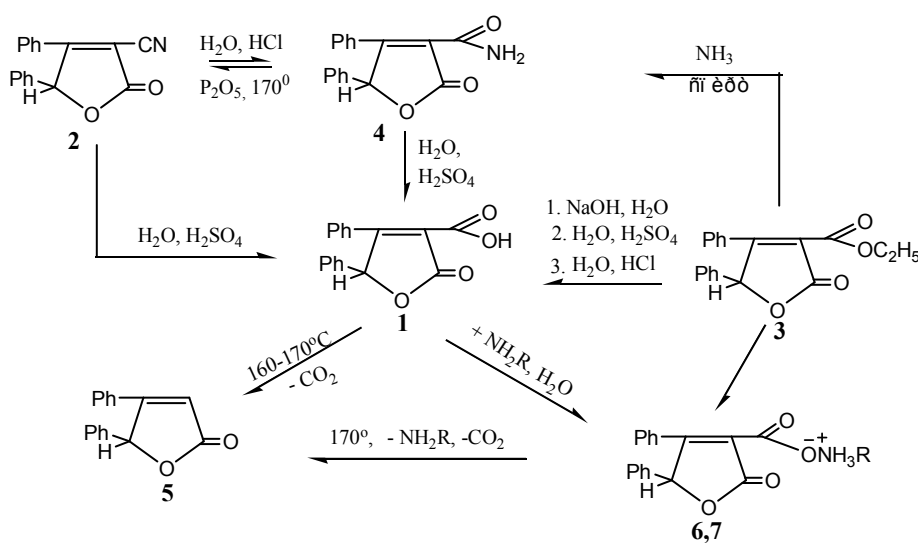


Схема.

При нагревании соединения **1** в течение 1 ч до $160\text{--}170^{\circ}\text{C}$ происходит декарбоксилирование и получается 4,5-дифенил- Δ^3 -бутинолид (**5**) с $T_{\text{пл}} 78\text{--}79^{\circ}\text{C}$ с количественным выходом (см. схему).

Нагревание исходного амида при той же температуре с P_2O_5 приводит к образованию исходного 3-цианлактона с выходом до 58%.

Изучено также взаимодействие соединения **2** с водными растворами аммиака и метиламина. Показано, что в обоих случаях с хорошими выходами получаются четвертичные аммониевые соли бутинолида.

Эти же соли получены взаимодействием соединения **1** с водными растворами аммиака и метиламина при комнатной температуре. Полученные соли подвергнуты термическому разложению. Показано, что при нагревании до 170°C они разлагаются с выделением амина, углекислого газа и 4,5-дифенил- Δ^3 -бутинолида. При температуре ниже 160°C разложения почти не наблюдается, а при высоких температурах происходит осмоление реакционной среды.

Строение полученных веществ доказано спектральными исследованиями, а чистота проверена тонкослойной хроматографией на пластине Silufol UV-254.

Экспериментальная часть.**Синтез 3-карбоксо-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида (1).**

1) Гидролиз 3-циано-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида (2). Смесь 2,61 г (0,06 моль) 3-цианобутенолида и 30 мл 30%-й серной кислоты нагревают при 100⁰С в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 20 мл ледяной воды, отфильтровывают полученный 3-карбоксібутенолид. Выход 85 % (2,4 г). Т_{пл} 115⁰С (из смеси этанол–вода, 1:2).

2) Гидролиз 3-карбэтокси-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида (3).

а) Смесь 1 г (0,003 моль) 3-карбэтоксилактона с 30 мл 30%-й серной кислоты кипятят в течение 2 ч и вышеописанным методом выделяют 0,8 г (выход 80 %) 3-карбоксібутенолида с Т_{пл} 114–115⁰С.

б) Из смеси 1 г (0,003 моль) 3-карбэтоксібутенолида и 30 мл конц. соляной кислоты вышеописанным методом нагреванием при 50⁰С в течение 2 ч выделяют 0,75 г (выход 70%) 3-карбоксібутенолида с Т_{пл} 114–115⁰С.

в) Смесь 1 г (0,003 моль) 3-карбэтокси- Δ^3 -бутенолида с 20 мл 10%-го раствора NaOH кипятят в течении 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры нейтрализуют разбавленной (1:1) соляной кислотой, отфильтровывают выпавшие кристаллы, и получают 0,9 г (выход 97 %) 3-карбоксібутенолида с Т_{пл} 115⁰С.

Синтез амида 3-карбоксо-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида (4).

1) Смесь 2,61 г (0,01 моль) 3-цианобутенолида и 25 мл конц. соляной кислоты нагревают при 45–50⁰С в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры в реакционную смесь добавляют 10 мл ледяной воды. Отфильтровывают выпавшие кристаллы и после сушки и перекристаллизации из смеси этанол–вода (1:2), получают 2,5 г (выход 90 %) белого кристаллического вещества с Т_{пл} 125–126⁰С.

2) Через раствор 3 г (0,01 моль) 3-карбэтокси-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида в 50 мл абсолютного этанола пропускают газообразный сухой аммиак в течение 5–6 ч. Отфильтровывают выпавшие кристаллы и получают 2,2 г (выход 80 %) амида с Т_{пл} 126⁰С.

Гидролиз амида 3-карбоксо-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида. 2,8 г (0,001 моль) амида бутенолида и 30 мл 30%-й серной кислоты кипятят в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 20 мл ледяной воды, отфильтровывают осадок и получают 2,3 г (выход 82%) 3-карбоксібутенолида с Т_{пл} 115⁰С.

Синтез 4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида (5). 1,4 г (0,005 моль) соединения 1 нагревают при 160–170⁰С в течение 1–2 ч до полного прекращения выделения углекислого газа. Охлаждают и остаток перекристаллизовывают из гексана. Получают 0,8 г (выход 66,6 %) соединения 5 с Т_{пл} 78–79⁰С.

Синтез 3-циано-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида (2). 2,8 г (0,01 моль) соединения 4 нагревают с 5 г Р₂О₅ при 150⁰С в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 20 мл ледяной воды, отфильтровывают выпавшие кристаллы, промывают водой (дважды по 10 мл) и получают 1,5 г (выход 58 %) соединения 2 с Т_{пл} 140⁰С (из бензола).

Синтез четвертичных аммониевых солей 3-карбоксо-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида (6, 7).

1) К 1,4 г (0,005 моль) 3-карбоксібутенолида добавляют 15 мл конц. водного раствора аммиака и оставляют при комнатной температуре в течение

10 չ. Отфильтровывают выпавшие кристаллы, сушат и получают 1,45 г (выход 90 %) аммониевой соли **6** с $T_{\text{пл}}$ 135–136⁰С (см. схему).

2) Вышеописанным методом из 1,5 г (0,005 моль) 3-карбэтоксibuтенолида и 15 мл водного аммиака получают 1,46 г (выход 92 %) аммониевой соли **6** с $T_{\text{пл}}$ 135–136⁰С.

3) Аналогично из 1,4 г (0,005 моль) 3-карбоксивутенолида и 15 мл водного раствора метиламина получают 1,3 г (выход 90 %) метиламиновой соли **7** с $T_{\text{пл}}$ 137⁰С.

4) Аналогично из 1,5 г (0,005 моль) 3-карбэтоксibuтенолида и 15 мл водного диметиламина получают 1,2 г (выход 85 %) белого кристаллического вещества **7** с $T_{\text{пл}}$ 136–137⁰С. Плавление смешанной пробы с вышеописанной солью не дают депрессии $T_{\text{пл}}$.

Разложение четвертичных аммониевых солей 3-карбоксивутенолида (**5**). Нагреванием 1,2 г аммониевой и N-метиламмониевой солей 3-карбоксивутенолида при 170⁰С в течение 0,5 ч получают 4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолид с $T_{\text{пл}}$ 78–79⁰С с выходами соответственно 0,8 г (90 %) и 1,4 г (92 %).

Поступила 17.05.2011

ЛИТЕРАТУРА

1. **Акопян К.Г., Карапетян Л.Ф., Аристакесян Л.А.** // Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2011, № 3, с. 26–29.
2. **Gewald K.** // Z. Chem. I, 1961, s. 349.
3. **Gewald K.** // Z. Chem. Ber., 1965, v. 98, s. 1002.
4. **Ley S.V. Clase T.A. Mansfield D.S., Osborn H.M.** // J. Heterocycl. Chem., 1996, v. 33, p. 153.
5. **Tsuchide T., Jinuma H., Nishida C.** // Anal., 1995, v. 6, p. 218.
6. **Hong H., Comins D.L.** // J. Org. Chem., 1966, v. 61, p. 391–392.
7. **Monde K., Takasugi M., Katsui N., Masamue T.** // Chem. Lett., 1990, v. 19, № 8, p. 1283–1285.
8. **Yokota M., Masagyuki J., Yanagisawa T., Kosakai K.** // Chem. Pharm. Bull., 1994, v. 42, p. 865–871.
9. **Pshenichnyi G.V., Mashenkov V.A. Stanishevskii L.S.** // Khim. Geterotsikl. Soedin., 1986, p. 1371–1374.

Ք. Գ. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Լ. Ֆ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Լ. Հ. ԱՐԻՍՏԱԿԵՍՅԱՆ

3-ՖՈՒԿՏԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼ ՎԱԾ-4,5-ԴԻՖԵՆԻԼ- Δ^3 -
-ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈՒՍԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Անվիովում

Իրականացվել են 3-ցիան- և 3-կարբեթօքսի-4,5-դիֆենիլ- Δ^3 -բուտենոլիդների հիդրոլիզի ռեակցիաներն ինչպես աղաթթվի և ծծմբական թթվի, այնպես էլ նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ:

Ցույց է տրվել, որ 3-ցիան-4,5-դիֆենիլ- Δ^3 -բուտենոլիդն աղաթթվի ներկայությամբ ինչպես 40°C , այնպես էլ եռացնելու պայմաններում վերածվում է 3-ամիդա- Δ^3 -բուտենոլիդի, իսկ 30%-ոց ծծմբական թթվի ներկայությամբ՝ կարբօքսի- Δ^3 -բուտենոլիդի, քանակական ելքով: Վերջինս 170°C տաքացնելու ընթացքում ապակարբօքսիլացվում է՝ առաջացնելով 4,5-դիֆենիլ- Δ^3 -բուտենոլիդ:

3-Կարբօքսի-4,5-դիֆենիլ- Δ^3 -բուտենոլիդ է ստացվում նաև 3-կարբէթօքսի-4,5-դիֆենիլ- Δ^3 -բուտենոլիդի հիդրոլիզից ինչպես թթուների, այնպես էլ նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ:

K. G. HAKOBYAN, L. F. KARAPETYAN, L. H. ARISTAKESYAN

SOME CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF
3-FUNCTIONALLY-4,5-DIPHENYL- Δ^3 -BUTENOLIDES

Summary

The hydrolysis of 3-cyano- and 3-carbethoxy-4,5-diphenyl- Δ^3 -butenolides in the presence of hydrochloric or sulfuric acids as well as in sodium hydroxide has been realized. It has been shown that 3-cyano-4,5-diphenyl- Δ^3 -butenolide in the presence of hydrochloric acid either at 40°C , or when boiled converts into 3-amido- Δ^3 -butenolide, but in the presence of 30% sulfuric acid with quantitative yield by 3-carboxy- Δ^3 -butenolide is obtained. The latter when heated to 170°C undergoes decarboxylation with the formation of 4,5-diphenyl- Δ^3 -butenolides.

3-Carboxy-4,5-diphenyl- Δ^3 -butenolide is obtained also by hydrolysis of 3-carbethoxy-4,5-diphenyl- Δ^3 -butenolide in the presence of sulfuric acid as well as 10% sodium hydroxide.