

Химия

УДК 547.724

Г.С. МЕЛИКЯН, А.О. ПИРОЯН, А.А. АВЕТИСЯН

СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ
 4-ФЕНИЛ-Δ³-БУТЕНОЛИДОВ

Синтезированы новые непредельные γ-лактоны с фенольным заместителем. Реакцией 3-циано-4-фенил-Δ³-бутенолидов с сероводородом получены 3-тиоамидо-4-фенил-Δ³-бутенолиды.

Непредельные γ-лактоны представляют определенный интерес в качестве биологически активных соединений, используются они и в синтезе ценных продуктов [1–3]. Наиболее интересными среди производных бутенолидов являются их функционализированные представители, в частности, с ароматическим заместителем или непредельной связью [4–6]. В продолжение исследований, проводимых на кафедре органической химии ЕГУ в области непредельных γ-лактонов, мы синтезировали новые производные, используя в качестве исходных α-кетоспиртов 2-гидрокси-2-метилпропиофенон и 1-гидроксициклогексилфенилкетон. При взаимодействии указанных третичных кетоспиртов с циануксусным и малоновым эфирами в условиях основного катализа образуются соответствующие 3-ацетил-4-фенил-Δ³-бутенолиды с выходами до 70–80% (см. схему 1):

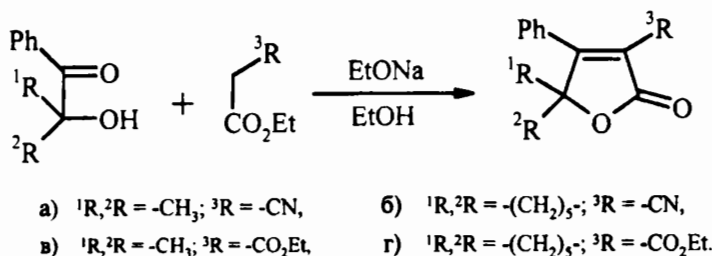


Схема 1.

Полученные 3-карбэтокси- и 3-циано- Δ^3 -бутенолиды представляют самостоятельный интерес, вместе с тем они могут быть использованы в синтезе новых производных с потенциально ценными свойствами.

Так, известно, что тиоамиды являются интересным классом соединений и находят широкое применение в сельском хозяйстве и в качестве селективных адсорбентов [7]. Ранее реакцией 3-циано- Δ^3 -бутенолидов с газообразным сероводородом в присутствии каталитических количеств триэтиламина в среде абсолютного бензола синтезированы 3-тиоамидо- Δ^3 -бутенолиды [8].

С целью расширения области применения этой реакции изучено взаимодействие с Δ^3 -бутенолидами синтезированных нами Δ^3 -бутенолидов, содержащих в положении С-4 лактонного кольца ароматический радикал. Разработаны оптимальные условия реакции и синтезированы новые 3-тиоамидо- Δ^3 -бутенолиды по схеме 2:

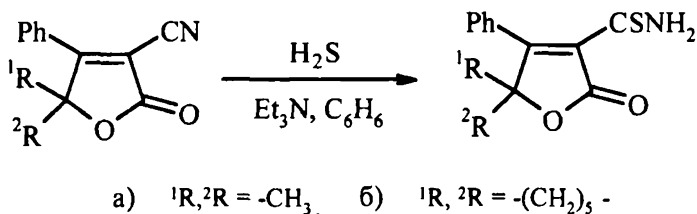


Схема 2.

Структуры всех синтезированных соединений подтверждены данными ИК- и ЯМР 1H -спектроскопии.

Экспериментальная часть. ИК-спектры сняты на спектрофотометре "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР 1H – на приборе "Mercury-300". Чистота соединений контролировалась методом ТСХ на пластинках "Silufol UV-254" в системе бензол–ацетон (2:1). Найденные и вычисленные значения элементного анализа находятся в пределах допустимых интервалов.

3-Циано-4-фенил- Δ^3 -бутенолиды (схема 1 а, б). К 1% раствору этилата натрия в абсолютном этаноле добавили эквимолярные количества этилового эфира циануксусной кислоты и соответствующего α -кетоспирта. Смесь оставили при комнатной температуре в течение 24 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из разбавленного этанола. Получили (схема 1):

а) выход 88,4%; $t_{пл} = 162-163^\circ C$;

ИК-спектр, μ, cm^{-1} – 1605, 1702, 1745, 2246;

ЯМР 1H , δ , м.д. – 1,55с(6H, 2CH₃), 7,2–7,6м(5H, Ph);

б) выход 85,4%; $t_{пл} = 122-124^\circ C$;

ИК-спектр, μ, cm^{-1} – 1608, 1692, 1710, 1742, 2244;

ЯМР 1H , δ , м.д. – 1,05–1,75м(10H, C₅H₁₀), 7,22–7,65м(5H, Ph).

3-Карбэтокси-4-фенил- Δ^3 -бутенолиды (схема 1 в, г). К раствору каталитических количеств этилата натрия в абсолютном этаноле добавили экви-

молярные количества этилового эфира малоновой кислоты и соответствующего α -кетоспирта. Смесь кипятили в течение 10 ч. с обратным холодильником на водяной бане. Затем отогнали растворитель, подкислили остаток разбавленной соляной кислотой (1:1), экстрагировали хлороформом. Органический слой отделили, сушили над безводным сульфатом магния. Затем отогнали растворитель, остаток держали при температуре -15°C 25–30 ч. Полученные кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из разбавленного этанола:

в) выход 67,5%; $t_{\text{пл}} = 91-93^{\circ}\text{C}$;

ИК-спектр, $\mu, \text{см}^{-1}$ – 1604, 1690, 1712, 1747;

ЯМР ^1H , δ , м.д. – 1,3т(3H, CH_3), 1,4с(6H, 2CH_3), 4,1м(2H, CH_2), 7,2–7,5м(5H, аром.);

г) выход 75,5%, $t_{\text{пл}} = 163-165^{\circ}\text{C}$;

ИК-спектр, $\mu, \text{см}^{-1}$ – 1601, 1692, 1709, 1745;

ЯМР ^1H , δ , м.д. – 1,1–1,9м(13H, $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_{10}$), 4,2м(2H, CH_2), 7,2–7,6м(5H, аром.).

3-Тиоамидо-4-фенил- Δ^3 -бутенолиды (схема 2 а, б). Через раствор 0,01 моль соответствующего 3-циано-4-фенил- Δ^3 -бутенолида в 30 мл абсолютного бензола в присутствии 0,5 мл триэтиламина пропускали сероводород в течение 2 ч. Реакционную смесь оставили на ночь при температуре 4°C . Образовавшиеся кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из бензола. Получили (схема 2):

а) выход 60,0%; $t_{\text{пл}} = 155-157^{\circ}\text{C}$;

ИК-спектр, $\mu, \text{см}^{-1}$ – 1601, 1692, 1710, 1746;

ЯМР ^1H , δ , м.д. – 1,42с(6H, CH_3), 7,15–7,45м(5H, аром.), 7,6с(1H, NH), 8,9с(1H, NH);

б) выход 61,0%; $t_{\text{пл}} = 208-209^{\circ}\text{C}$;

ИК-спектр, $\mu, \text{см}^{-1}$ – 1601, 1692, 1713, 1743;

ЯМР ^1H , δ , м.д. – 1,1–1,8м(10H, C_5H_{10}), 7,1–7,4м(5H, аром.), 7,5с(1H, NH), 8,9с(1H, NH).

Кафедра органической химии

Поступило 10.07.2002

ЛИТЕРАТУРА

1. Аветисян А.А., Дангян М.Т. – Усп. химии, 1977, т. 46, с. 1250.
2. Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г. – ХГС, 1987, т. 23.
3. Rao J.S. – Chem. Rev., 1976, v. 76, p. 625.
4. Hollingworth G.J., Sweeney J.B. – Tetrahedron Letters, 1992, v. 46. № 33, p. 7049.
5. Dal Pozzo A., Dansi A., Mariotti V., Meneghini E. – Boll. Chim. Farm., 1972, № 6, p. 111.
6. Меликян Г.С., Аветисян А.А., Секерка В. – Биолог. журн. Армении, 1991, № 4, с. 44.
7. Зильберман Е.И. Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972.
8. Аветисян А.А., Меликян Г.С., Дангян М.Т. Способ получения тиоамидов замещенных Δ^3 -бутенолидов, АС СССР № 424425 от 11.11.1971г.

Գ.Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Ա.Օ. ՓԻՐՈՅԱՆ, Ա.Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

ՆՈՐ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼԱՅՎԱԾ 4-ՖԵՆԻԼ- Δ^3 -ԲՈՒԹԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶ

Ամփոփում

Մինթեզված են ֆենիլ խումբ պարունակող նոր չհագեցած γ -լակտոններ: 3-Ցիանո-4-ֆենիլ- Δ^3 -բութենոլիդների ծծմբաջրածնի հետ ռեակցիայի արդյունքում ստացվել են 3-թիոամիդ-4-ֆենիլ- Δ^3 -բութենոլիդները:

G.S. MELIKYAN, A.O. PIROYAN, A.A. AVETISYAN

THE SYNTHESIS OF NEW FUNCTIONALIZED
4-PHENYL- Δ^3 -BUTENOLIDES

Summary

New unsaturated 4-phenyl- γ -lactones were obtained. The reaction of 3-cyano-4-phenyl- Δ^3 -butenolides with hydrogen sulfide leads to 3-thioamido-4-phenyl- Δ^3 -butenolides.