

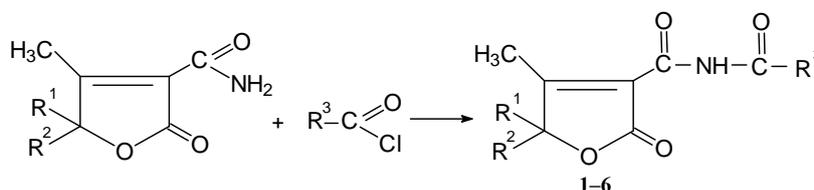
УДК 547.724

МОРТЕЗА БИДАР

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,5-ДИГИДРО-2-ОКСОФУРАНОВ
НА БАЗЕ 2,5-ДИГИДРО-4-МЕТИЛ-5,5-ДИМЕТИЛ(ПЕНТАМЕТИЛЕН)-2-
-ОКСОФУРАН-3-КАРБОКСАМИДОВ

Синтезирован ряд новых производных 2,5-дигидро-2-оксофуранов взаимодействием 2,5-дигидро-4-метил-5,5-диметил(пентаметилен)-2-оксофуран-3-карбоксамидов с хлорангидридами уксусной, пропионовой, масляной кислот, а также с 2,5-дигидро-3-этоксикарбонил-4-бромметил-5,5-диметил-2-оксофураном.

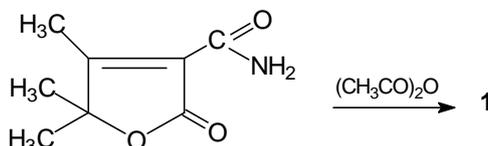
Известно, что 3-функционально замещенные 2,5-дигидро-2-оксофураны являются реакционноспособными соединениями, которые могут подвергаться химическим превращениям как за счет функциональных групп и двойной связи лактонного кольца, так и в результате раскрытия кольца. В продолжение работ по изучению химических превращений этих соединений и с целью синтеза на их основе новых потенциально биологически активных производных γ -лактонного ряда осуществлено взаимодействие 2,5-дигидро-4-метил-5,5-диметил(пентаметилен)-2-оксофуран-3-карбоксамидов [1] с хлорангидридами карбоновых кислот — уксусной, пропионовой [2] и масляной [3] согласно схеме:



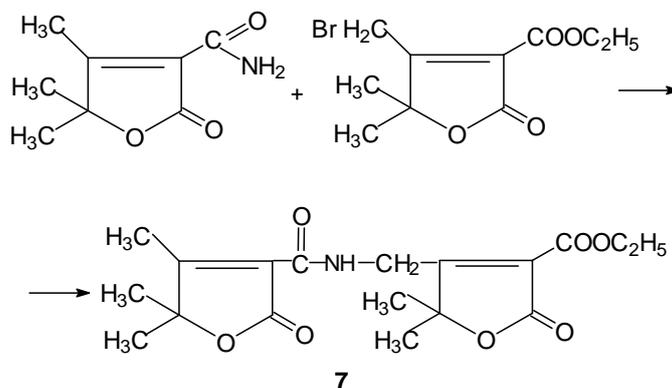
1. $R^1=R^2=R^3=CH_3$; 2. $R^1=R^2=CH_3$; $R^3=C_2H_5$; 3. $R^1=R^2=R^3=C_3H_7$; 4. $R^1, R^2=(CH_2)_5$; $R^3=CH_3$;
5. $R^1, R^2=(CH_2)_5$; $R^3=C_2H_5$; 6. $R^1, R^2=(CH_2)_5$; $R^3=C_3H_7$.

Реакция осуществлялась кипячением эквимольных количеств исходных соединений в среде бензола в течение 4–5 ч. Строение соединений 1–6 доказано ИК, ЯМР 1H спектральными данными, элементным анализом, а для

соединения **1** – встречным синтезом с использованием в качестве ацетилирующего агента ангидрида уксусной кислоты.



Было также осуществлено взаимодействие 2,5-дигидро-4,5,5-триметил-2-оксофуран-3-карбоксамид с ранее синтезированным 2,5-дигидро-3-этоксикарбонил-4-бромметил-5,5-диметил-2-оксофураном [4], которое приводит к замещению атома брома и образованию соединения **7**, строение которого доказано ИК и ЯМР ^1H спектральными данными.



Экспериментальная часть. ИК-спектры синтезированных соединений в вазелиновом масле сняты на спектрометре Specord 751R, ЯМР-спектры – на спектрометре Mercury Varian-300 с применением в качестве внутреннего стандарта гексаметилдисилана. Чистота синтезированных соединений контролировалась методом тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol UV-254 в системе элюентов ацетон–бензол (1:2), проявление парами йода и в УФ-свете.

Общая методика получения соединений 1–7. К раствору 0,005 моль 2,5-дигидро-4-метил-5,5-диметил(пентаметилен)-2-оксофуран-3-карбоксамиды в 5 мл бензола приливают 0,0055 моль хлорангидрида карбоновой кислоты. Смесь кипятят в течение 5 ч, а в случае соединения **7** – 8 ч (ТСХ-контроль). После охлаждения и отгонки растворителя получают белый кристаллический остаток.

N-Ацетил-2,5-дигидро-4,5,5-триметил-2-оксофуран-3-карбоксамид (**1**). Выход 0,74 г (70%). $T_{\text{пл}}$ 118–120 $^{\circ}\text{C}$. R_f 0,65. Найдено, %: С 56,55; Н 6,00; N 6,54. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 56,87; Н 6,16; N 6,63. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C сопряж.), 1660, 1680 (C=O амид.), 1755 (C=O лакт.), 3200 (NH ассоц.).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,50 с (6H, 2 CH_3); 2,25 с (3H, $\text{CH}_3\text{-C=C}$); 2,29 с (3H, CH_3CO); 8,96 с (1H, NH).

Соединение **1**, полученное взаимодействием 2,5-дигидро-4,5,5-триметил-2-оксофуран-3-карбоксамид с уксусным ангидридом, не дает депрессии температуры плавления с вышеописанным образцом.

2,5-Дигидро-4,5,5-триметил-N-пропионил-2-оксофуран-3-карбоксамид (2). Выход 0,77 г (68%). $T_{пл}$ 121–123⁰С. R_f 0,56. Найдено, %: С 58,45; Н 6,38; N 6,15. $C_{11}H_{15}NO_4$. Вычислено, %: С 58,67; Н 6,67; N 6,22. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C сопряж.), 1660, 1670 (C=O амид.), 1760 (C=O лакт.), 3200 (NH ассоц.).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1,12 т (3H, $\underline{C}H_3CH_2$); 1,40 с (6H, 2CH₃); 2,25 с (3H, $\underline{C}H_3-C=C$); 2,70 кв (2H, $\underline{C}H_3CH_2$); 9,40 с (1H, NH).

N-Бутирил-2,5-дигидро-4,5,5-триметил-2-оксофуран-3-карбоксамид (3). Выход 0,78 г (65%). $T_{пл}$ 129–130⁰С. R_f 0,48. Найдено, %: С 60,48; Н 7,00; N 5,58. $C_{12}H_{17}NO_4$. Вычислено, %: С 60,25; Н 7,11; N 5,86. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C сопряж.), 1660, 1680 (C=O амид.), 1760 (C=O лакт.), 3200 (NH ассоц.).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1,00 т (3H, $\underline{C}H_2CH_2CH_3$); 1,50 с (6H, 2CH₃); 1,70 м (2H, $\underline{C}H_2CH_2CH_3$); 2,22 с (3H, $\underline{C}H_3-C=C$); 2,60 т (3H, $\underline{C}H_2CH_2CH_3$); 8,90 с (1H, NH).

N-Ацетил-2,5-дигидро-4-метил-5,5-пентаметилен-2-оксофуран-3-карбоксамид (4). Выход 0,94 г (75%). $T_{пл}$ 151–159⁰С. R_f 0,55. Найдено, %: С 62,40; Н 6,54; N 5,75. $C_{13}H_{17}NO_4$. Вычислено, %: С 62,15; Н 6,77; N 5,58. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (C=C сопряж.), 1660, 1675 (C=O амид.), 1765 (C=O лакт.), 3300 (NH ассоц.).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1,19–1,83 м (10H, C₆H₁₀); 2,25 с (3H, $\underline{C}H_3-C=C$); 2,30 с (3H, $\underline{C}H_3CO$); 9,00 с (1H, NH).

2,5-Дигидро-4-метил-5,5-пентаметилен-N-пропионил-2-оксофуран-3-карбоксамид (5). Выход 0,95 г (72%). $T_{пл}$ 165–167⁰С. R_f 0,47. Найдено, %: С 63,65; Н 7,43; N 5,34. $C_{14}H_{19}NO_4$. Вычислено, %: С 63,40; Н 7,17; N 5,28. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (C=C сопряж.), 1660, 1680 (C=O амид.), 1770 (C=O лакт.), 3300 (NH ассоц.).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1,10 т (3H, $\underline{C}H_3CH_2$); 1,20–1,80 м (10H, C₆H₁₀); 2,25 с (3H, $\underline{C}H_3-C=C$); 2,70 кв (2H, $\underline{C}H_3CH_2$); 8,90 с (1H, NH).

N-Бутирил-2,5-дигидро-4-метил-5,5-пентаметилен-2-оксофуран-3-карбоксамид (6). Выход 0,96 г (69%). $T_{пл}$ 170–171⁰С. R_f 0,60. Найдено, %: С 64,60; Н 7,35; N 5,20. $C_{15}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: С 64,52; Н 7,53; N 5,02. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C сопряж.), 1660, 1670 (C=O амид.), 1760 (C=O лакт.), 3300 (NH ассоц.).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1,00 т (3H, $\underline{C}H_2CH_2CH_3$); 1,20–1,80 м (10H, C₆H₁₀; 2H, $\underline{C}H_2CH_2CH_3$); 2,30 с (3H, $\underline{C}H_3-C=C$); 2,60 т (3H, $\underline{C}H_2CH_2CH_3$); 9,00 с (1H, NH).

Этил 5,5-диметил-2-оксо-4-[(4,5,5-триметил-2-оксо-2,5-дигидрофуран-3-карбоксамидо)метил]-2,5-дигидрофуран-3-карбоксилат (7). Выход 1,13 г (62%). $T_{пл}$ 178–180⁰С. R_f 0,56. Найдено, %: С 59,45; Н 6,15; N 3,70. $C_{18}H_{23}NO_7$. Вычислено, %: С 59,18; Н 6,30; N 3,84. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C сопряж.), 1660 (C=O амид.), 1720 (C=O сл.эфир), 1760 (C=O лакт.), 3200 (NH ассоц.).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,30 т (3H, CH_2CH_3); 1,35 с (6H, 2CH_3); 1,50 с (6H, 2CH_3); 2,30 с (3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}$); 2,60 д (2H, CH_2 , $J=1,70$); 4,27 кв (2H, CH_2CH_3); 9,00 с (1H, NH).

Кафедра органической химии

Поступило 03.02.2011

ЛИТЕРАТУРА

1. **Аветисян А. А., Хачатрян Л.А., Карапетян Л.Ф.** Хим. ж. Армении, 2009, т. 69, № 1–2, с. 183–187.
2. Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА, 1965, вып. 12, с. 235.
3. Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА, 1961, вып. 2, с. 235.
4. **Аветисян А. А., Токмаджян Г.Г., Аветисян И.Г.** Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с.36–39.

ՄՈՐԹԵԶԱ ԲԻԴԱՐ

2,5-ԳԻԿԻԴՐՈՆ-2-ՕՔՍՈՖՈՒՐԱՆԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ
2,5-ԳԻԿԻԴՐՈՆ-4-ՄԵԹԻԼ-5,5-ԳԻՄԵԹԻԼ(ՊԵՆՏԱՄԵԹԻԼԵՆ)-2-
-ՕՔՍՈՖՈՒՐԱՆ-3-ԿԱՐԲՕՔՍԱՄԻԴՆԵՐԻ ՀԻՍԱՆ ՎՐԱ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

2,5-Գիիիդրոն-4-մեթիլ-5,5-դիմեթիլ(պենտամեթիլեն)-2-օքսոֆուրան-3-կարբօքսամիդների և քացախաթթվի, պրոպիոնաթթվի, կարագաթթվի քլորանհիդրիդների, ինչպես նաև 2,5-դիիիդրոն-3-էթօքսիկարբոնիլ-4-բրոմմեթիլ-5,5-դիմեթիլ-2-օքսոֆուրանի փոխազդեցությամբ սինթեզվել են 2,5-դիիիդրոն-2-օքսոֆուրանի նոր ածանցյալներ:

MORTEZA BIDAR

SYNTHESIS OF 2,5-DIHYDRO-2-OXOFURAN NEW DERIVATIVES ON THE BASE OF 2,5-DIHYDRO-4-METHYL-5,5-DIMETHYL(PENTAMETHYLEN)-2-OXOFURAN-3-CARBOXAMIDES

Summary

New derivatives of 2,5-dihydro-2-oxofurans have been obtained by interaction of 2,5-dihydro-4-methyl-5,5-dimethyl(pentamethylen)-2-oxofuran-3-carboxamides with chloranhydrides of acetic, propionic, butyric acids and also with 2,5-dihydro-3-ethoxycarbonyl-4-brommethyl-5,5-dimethyl-2-oxofuran.