

Химия

УДК 547.476.2+547.36

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

СИНТЕЗ 3-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ-4,5-ДИФЕНИЛ- Δ^3 -БУТЕНОЛИДОВ

Взаимодействием бензоина со сложными эфирами, содержащими активные метиленовые группы, синтезированы 3-функционально замещенные-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолиды с высокими выходами.

Ранее было изучено взаимодействие вторичных и третичных α -кетоспиртов со сложными эфирами, содержащими активные метиленовые группы, и был разработан общий метод синтеза различных функционально замещенных бутенолидов и пиранонов-2 [1–7].

В продолжение этих исследований в настоящей работе нами изучена конденсация бензоина с эфирами малоновой, ацетоуксусной, циануксусной и фенилуксусной кислот с целью синтеза 3-функционально замещенных- Δ^3 -бутенолидов с ароматическими заместителями в положении 4 и 5 лактонового кольца.

Взаимодействием бензоина с циануксусным эфиром в присутствии каталитических количеств основных катализаторов (метилата или этилата натрия, триэтиламина и пиридина) был синтезирован 3-циано-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолид (**1**). Показано, что на выход лактона большое влияние оказывает характер и концентрация катализатора, а также растворитель, температура проведения реакций и соотношение исходных компонентов.

Оптимальными условиями реакции являются: 1%-й раствор метилата натрия в метаноле при температуре 50°C , соотношение исходных компонентов бензоин : циануксусный эфир : метилат натрия = 1:2:0,001, продолжительность реакции 1–2 ч.

В тех же условиях в присутствии катализатора 1%-го этилата натрия в этаноле выход лактона понижается до 45%, а в присутствии триэтиламина и пиперидина – до 16 и 25% соответственно. Во всех случаях был выделен также промежуточный сложный эфир – продукт переэтерификации циануксусного эфира бензоином, который при нагревании до 50°C в течение 0,5 ч почти количественным выходом превращается в 3-циано-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолид.

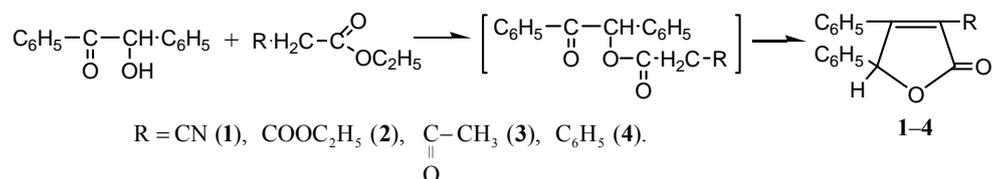
В [8] описан метод синтеза 3-циано-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида взаимодействием циануксусного эфира с бензоином в присутствии эквимолярного количества этилата натрия (1:2:1) в этаноле при кипячении реакционной смеси в течение 8–10 ч. Выход лактона 85%.

Таким образом, разработанный нами метод имеет значительное преимущество по сравнению с описанным в [8]. Он прост в исполнении, дает возможность сократить количество применяемого катализатора (металлического натрия) от 1 до 0,001 *моль*, время синтеза – от 10 до 1 ч и температуру реакционной смеси – от 80 до 50 °С.

Взаимодействие в тех же условиях бензоина с малоновым эфиром привело к образованию 3-карбэтокси-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида (70%) и промежуточного кетоэфира (25%) (2). Нагреванием с 1%-ым раствором метилата натрия последний полностью переходит в бутенолид.

В аналогичных условиях конденсацией ацетоуксусного эфира с бензоином получен 3-ацето-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолид с 60%-ым выходом (3).

Взаимодействием бензоина с этиловым эфиром фенилуксусной кислоты при 50 °С в течение 1 ч с применением в качестве катализатора метилата натрия получается 3,4,5-трифенил- Δ^3 -бутенолид с выходом до 55,5% (4).



Таким образом, изучение взаимодействия бензоина с эфирами СН-кислот показывает, что активность последних понижается согласно следующему ряду: циануксусный, малоновый, ацетоуксусный, фенилуксусный эфиры, что и можно было ожидать, сравнивая электроотрицательность функциональных групп. Получение промежуточных кетоэфиров подтверждает, что реакция протекает через стадию перэтерификации СН-кислот с последующим замыканием лактонового кольца.

Экспериментальная часть.

Синтез 3-циано-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида (1).

а) К 25 мл 1%-го раствора метилата натрия добавляют 5,3 г (0,025 *моль*) бензоина и 3,25 г (0,025 *моль*) циануксусного эфира и перемешивают при 50 °С в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают осадок, перекристаллизовывают из бензола и получают 3,8 г белого кристаллического вещества с $T_{\text{пл}}$ 139–141 °С с 57%-ым выходом. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3045 (C_6H_5), 1600 (C_6H_5 аром.), 1764 (C=O лакт.), 2250 (CN), 1642 (C=C).

б) К 25 мл 1%-го раствора метилата натрия добавляют 5,3 г (0,025 *моль*) бензоина и 6,5 г (0,05 *моль*) циануксусного эфира и перемешивают при комнатной температуре в течение 10 ч. Отфильтровывают осадок, перекристаллизовывают из бензола и получают 4 г 3-циано-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида с $T_{\text{пл}}$ 140–141 °С. Выход 60%.

в) При повторении вышеописанного опыта (б), но при нагревании до 50 °С в течение 0,5 ч выход бутенолида повышается до 80%.

г) Повторение опыта (б) при нагревании до 50 °С в течение 2 ч приводит к повышению выхода еще на 5%. Выход составляет 85%, а при нагревании в течение 5 ч изменения выхода почти не наблюдается.

д) Смесь 25 мл 1%-го раствора этилата натрия, 5,3 г (0,025 моль) бензоина и 6,5 г (0,05 моль) циануксусного эфира при перемешивании кипятят в течение 10 ч. Затем отгоняют этанол, остаток нейтрализуют разбавленным (1:1) раствором соляной кислоты. Отфильтрованный осадок промывают водой, затем перекристаллизовывают из смеси вода–этанол (2:1). Выход лактона 45% (3 г).

е) Смесь 5,3 г (0,025 моль) бензоина, 6,5 г (0,05 моль) циануксусного эфира и 0,5 мл триэтиламина в 25 мл диметилформамида перемешивают при комнатной температуре 10 ч. Отфильтровывают осадок, перекристаллизовывают из бензола и получают 1,2 г лактона (выход 16%) с $T_{пл}$ 139–140°C. После отгонки диметилформамида в колбе остается вязкое вещество. Перекристаллизацией из гексана получают 1,3 г белого кристаллического вещества с $T_{пл}$ 127–128°C, которое является продуктом переэтерификации циануксусного эфира бензоином. Нагреванием этого вещества с метилатом натрия в абсолютном метаноле почти количественно получается 3-циано-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолид.

з) Смесь 5,3 г (0,025 моль) бензоина, 6,5 г (0,05 моль) циануксусного эфира, 1 мл пиперидина и 25 мл абсолютного этанола перемешивают при 50°C в течение 1 ч. После охлаждения смеси до комнатной температуры выпадает 2 г кристаллического вещества с $T_{пл}$ 128–129°C (спирт : вода = 1:1), которое представляет из себя промежуточный кетоэфир – продукт переэтерификации циануксусного эфира бензоином. Нагреванием 2 г этого вещества с 10 мл 1%-го раствора метилата натрия получают 1,8 г 3-циано-4,5-дифенил- Δ^3 -бутенолида с $T_{пл}$ 141°C. Выход 85%.

Синтез 3-карбэтоксидифенил- Δ^3 -бутенолида (2).

а) Смесь 25 мл 1%-го раствора метилата натрия, 5,3 г (0,025 моль) бензоина, 7,5 г (0,05 моль) малонового эфира перемешивают в течение 10 ч при комнатной температуре. После отфильтровывания осадок перекристаллизовывают из смеси вода–этанол (1:1) и получают 2 г 3-карбэтоксидифенил- Δ^3 -бутенолида. Выход 30%, $T_{пл}$ 131–132°C.

После отгонки метанола получают белое кристаллическое вещество с $T_{пл}$ 95–97°C – промежуточный кетоэфир, продукт переэтерификации малонового эфира бензоином. Нагреванием 2 г этого вещества с 10 мл 1%-го раствора метилата натрия получают 3-карбэтоксидифенил- Δ^3 -бутенолида с $T_{пл}$ 131°C. Выход 87,5%.

б) Вышеописанным методом при нагревании исходных веществ при 50°C в течение 1 ч получают 4,4–4,5 г 3-карбэтоксидифенил- Δ^3 -бутенолида. Выход 66–70%. ИК-спектр, $\nu, см^{-1}$: 1764 (C=O лакт.), 1721 (сл. эфир), 1642 (C=C), 3045 (C_6H_5), 1600 (C_6H_5 аром.).

Синтез 3-ацетилдифенил- Δ^3 -бутенолида (3).

Смесь 5,3 г (0,025 моль) бензоина, 6 г (0,05 моль) ацетоуксусного эфира в 25 мл 1%-го раствора метилата натрия нагревают в течение 1 ч при 50°C. Вышеописанным методом получают 4,5 г 3-ацетилдифенил- Δ^3 -бутенолида (выход 65%) с $T_{пл}$ 124–125°C (из бензола). ИК-спектр, $\nu, см^{-1}$: 1766 (C=O лакт.), 1720 (C=O карбон.), 1620 (C=C), 3045 (C_6H_5), 1600 (C_6H_5 аром.).

Синтез 3,4,5-трифенил- Δ^3 -бутенолида (4).

а) Смесь 100 мл 1%-го раствора метилата натрия, 21,2 г (0,1 моль) бензоина и 24,6 г (0,15 моль) этилового эфира фенилуксусной кислоты нагревают при 50⁰С в течение 1 ч. После охлаждения выпадают кристаллы, которые отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 19 г (выход 55,5 %) белого кристаллического вещества с T_{пл} 199–201⁰С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3045 (С₆Н₅), 1600(С₆Н₅ аром.), 1764(С=О лакт.), 1720 (С=О карбон.), 1620(С=С).

б) Смесь 21,2 г (0,1 моль) бензоина, 24,6 г (0,15 моль) этилового эфира фенилуксусной кислоты и 5 г сухого поташа нагревают до 150⁰С в течение 10 ч. После охлаждения и нейтрализации разбавленной (1:1) соляной кислотой отфильтровывают осадок, перекристаллизовывают его из спирта и получают 15,4 г 3,4,5-трифенил- Δ^3 -бутенолида (выход 45%) с T_{пл} 201⁰С.

Кафедра органической химии

Поступила 08.11.2010

ЛИТЕРАТУРА

1. Аветисян А.А. и др. ЖОрХ, 1970, вып. 6, с. 962.
2. Аветисян А.А. и др. ЖОрХ, 1971, вып. 5, с. 961.
3. Аветисян А.А. и др. ЖОрХ, 1972, вып. 2, с. 274
4. Аветисян А.А. и др. ЖОрХ, 1972, вып. 4, с. 876.
5. Аветисян А.А. и др. Арм. хим. ж, 1973, т. 7, с. 581.
6. Аветисян А.А., Акопян К.Г., Дангян М.Т. Арм. хим. ж, 1973, т. 7, с. 578.
7. Аветисян А.А., Акопян К.Г., Дангян М.Т. ХГС, 1973, т. 12, с. 1604.
8. Mc Rae J.A. and Kuehner A.L. JACS, 1930, v. 52, p. 3377.

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

3-ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ-4,5-ԴԻՖԵՆԻԼ- Δ^3 -
-ԲՈՒԹԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա մ փ ո փ ո մ

Իրականացվել են բենզոինի փոխազդեցության ռեակցիաները ցիան-
քացախաթթվի, մալոնաթթվի, ացետոքացախաթթվի, ֆենիլքացախաթթվի էս-
թերների հետ հիմնային բնույթի կատալիզատորների ներկայությամբ: Ար-
դյունքում ստացվել են 3-ֆունկցիոնալ տեղակալված-4,5-դիֆենիլ- Δ^3 -բութե-
նոլիդներ բարձր ելքերով.

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

SYNTHESIS OF 3-FUNCTIONALLY SUBSTITUTED-4,5-DIPHENYL-
- Δ^3 -BUTENOLIDES

Summary

Reactions of benzoine interaction with cyanacetic acid, malonic acid, acetoacetic and phenylacetic acid esters have been carried out in the presence of basic catalysts. As a result 3-functionally-substituted-4,5-diphenyl- Δ^3 -butenolides with high yields have been obtained.