

Ի ԾԱՂԻ Է՝ ԱՆԷՆՅ ԾԷՆ ԷՅ

УДК 547.294.314.07

Շ. Օ. Էաձա՛ի աձյ՛ի, Ծ. Ա. Ի աձաձյ՛ի, աձաձա՛ի ԷԷ Ա. Ա. Աաձոձնյ՛ի

Նե՛ի ձաճ ի՛ի ա՛ւձ Էաձո՛ի ի՛ - ա՛ի ԷճԷաձե՛ի ի՛ ա

(Представлено 14/IX 2007)

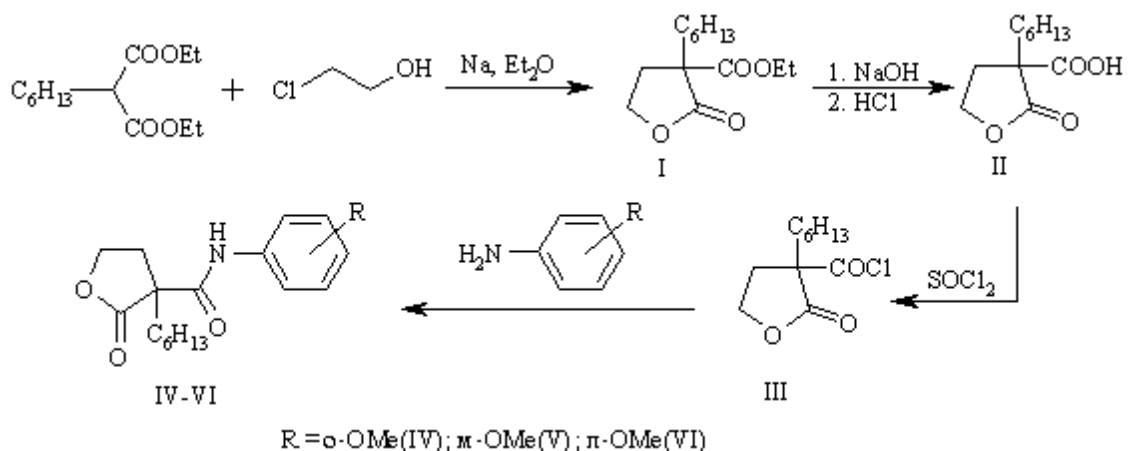
Էթր-աձա՛նա լե՛ի աձ: 4-բութանոլիձ, օ-, մ-, ք-անիզիձին

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-анизидами.

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-анизидами.



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  $^1\text{H}$  спектрами.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены при  $30^\circ\text{C}$  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 пластинах Silufol UV-254, проявленных парами йода.

**2-Үöî êñèèàðáî î èè-2-ããèñèè-4-áóðàî î èèä (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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1770 (C=O в лактоне); 1730 (C=O, COOEt); 1210, 1180 (C-O-C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.2 (3H, т,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.15 (2H, д,  $\text{CH}_2$  в лактоне); 2.8 (2H, д,  $\text{CH}_2$  в лактоне); 4.1 (2H, к,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ).

**2-Êàðáî îñèè-2-ããèñèè-4-áóðàî î èèä (II).** Смесь 15.3 г (0.06 моля) лактона I, 7.2 г (0.18 моля) гидроксида натра 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.  $117^\circ\text{C}$  (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%. ИК

спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3200-3400 (ОН); 1771 (C=O в лактоне); 1700 (C=O, COOH); 1210, 1170 (C-O-C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.9 (3H, т,  $\text{CH}_3$ ); 2.2-4.28 (H, м,  $\text{CH}_2$ ); 11.6 (H, с, ОН).

**2-*o*-анизида-2-тионилхлорида-4-*o*-анизида (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,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1760 (C=O в лактоне); 1730 (C=O, COCl); 1220, 1180 (C-O-C); 850 (C-Cl).

**2-*o*-анизида-2-тионилхлорида-4-*o*-анизида *n* *i*-, *i*-*o*-анизида *i* *e***. Смесь 3 г (0.013 моля) лактона III, 3.25 г (0.02 моля) *o*-, *m*- или *p*-анизида в 50 мл абсолютном бензоле нагревают 6 часов при 75-80°C. После соответствующей обработки получены лактоны IV-VI.

**2-*o*-анизида-2-тионилхлорида-N-(*i*-анизида *e*)-4-*o*-анизида (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,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 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 (*o*-Ar). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.15 (2H, д,  $\text{CH}_2$  в лактоне); 2.8 (2H, д,  $\text{CH}_2$  в лактоне); 3.67 (3H, с, OMe); 6.96-7.46 (4H, м, Ar).

**2-*o*-анизида-2-тионилхлорида-N-(*i*-анизида *e*)-4-*o*-анизида (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,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 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 (*m*-Ar). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.15 (2H, д,  $\text{CH}_2$  в лактоне); 2.8 (2H, д,  $\text{CH}_2$  в лактоне); 3.67 (3H, с, OMe); 6.83-7.24 (4H, м, Ar).

**2-*o*-анизида-2-тионилхлорида-N-(*i*-анизида *e*)-4-*o*-анизида (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,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 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 (*p*-Ar). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.15 (2H, д,  $\text{CH}_2$  в лактоне); 2.8 (2H, д,  $\text{CH}_2$  в лактоне); 3.67 (3H, с, OMe); 6.89-7.32 (4H, м, Ar).

Ереванский государственный университет

Շ. Օ. Էձձա՛ւ աձյ՛ւ, Ծ. Ա. Ի՛ ձեձձյ՛ւ, ձեձձա՛ւ ե՛ Ը. Ա. Աձձձե՛նյ՛ւ

Նե՛ւ ձա՛ ի՛նձձ Էձձձ՛ւ-ա՛ւ Է՛ճԷձձ՛ւ

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, Ն. Ն. Մակարյան, ակադեմիկոս Ա. Ա. Ավետիսյան**

**Նոր լակտոն-անիզիդինների սինթեզ**

Իրականացվել է 2-С փնդակալված նոր լակտոն-օ-, մ- և պ-անիզիդինների սինթեզը 2-կարբօքսի-2-հեքսիլ-4-բութանոլիդի քլորանհիդրիդի փոխազդեցությամբ օ-, 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.

**Էձձձձձձձ**

1. Гаупман З., Герсфе 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.