

*Химия*

УДК 547.724+547.717

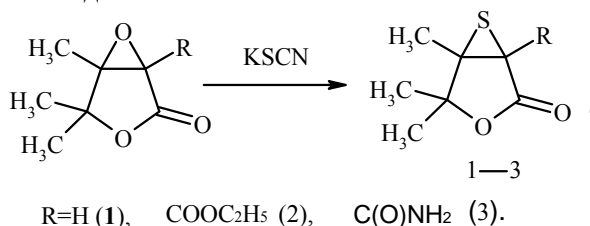
А. А. АВЕТИСЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН, А. А. МНАЦАКАНЯН

НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ,  
 СОДЕРЖАЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ОКСИРАНОВОЕ И  
 $\gamma$ -ЛАКТОННОЕ КОЛЬЦА

Синтезирован ряд новых производных  $\gamma$ -лактонов взаимодействием соединений, содержащих конденсированные оксирановое и  $\gamma$ -лактонное кольца, с роданидом калия, фенолом, анилином и бензиламином, а также с натрий-малоновым эфиром.

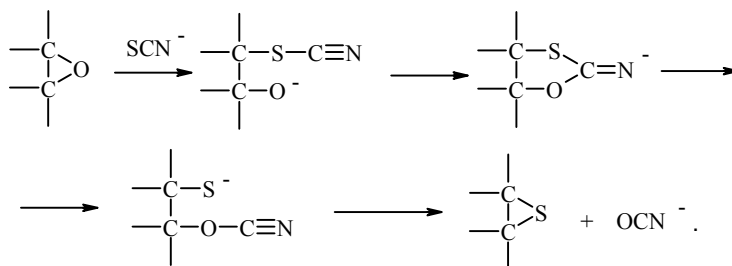
В продолжение работ по изучению химических превращений функционально замещенных 2-бутен-4-олидов и синтезу новых производных  $\gamma$ -лактонов ранее нами была осуществлена реакция эпексидирования двойной связи С=С лактонного кольца пероксидом водорода в условиях межфазного катализа [1]. Исходя из весьма своеобразного строения полученных соединений и наличия в них нескольких реакционных центров (оксирановое и  $\gamma$ -лактонное кольца, функциональные группы в лактонном кольце), мы сочли интересным осуществить ряд реакций, протекающих с сохранением  $\gamma$ -лактонного и раскрытием оксиранового кольца.

Первое осуществленное нами превращение – это взаимодействие с роданидом калия, приведшее к соединениям, в которых с  $\gamma$ -лактонным кольцом конденсировано тирановое кольцо. Метод синтеза тирановых соединений взаимодействием оксирановых соединений с роданидами щелочных металлов (или аммония) или с тиомочевинной был предложен немецкими химиками [2]. По этому методу были получены некоторые тирановые соединения [3]. Используя этот метод, сущность которого заключается в замещении в трехчленном цикле атома кислорода атомом серы, нам удалось получить целевые соединения согласно схеме:



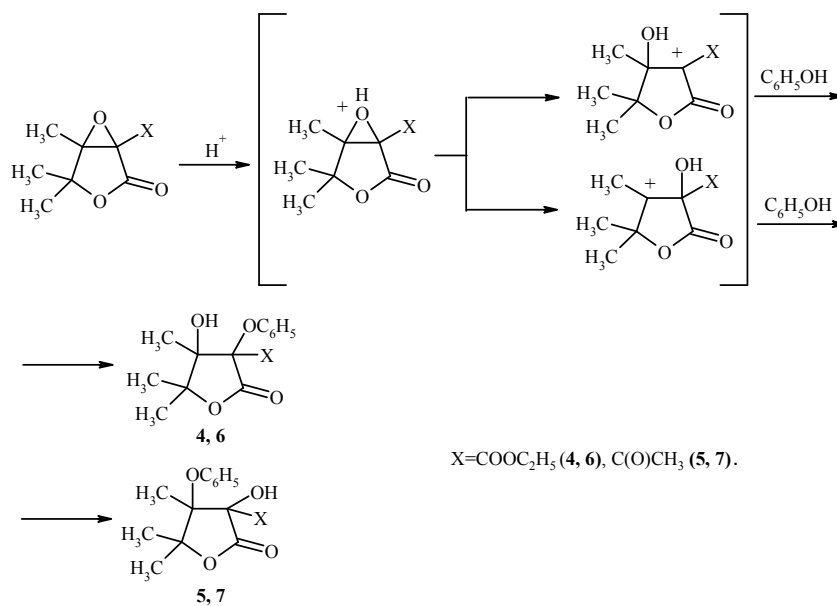
Для оптимизации условий осуществления реакции нами предложено проводить ее при нагревании до  $60^{\circ}\text{C}$ , что позволяет сократить время проведения от 36 часов [2] до 15 часов (ТСХ-контроль).

Механизм протекания вышеуказанной реакции можно представить следующей схемой:



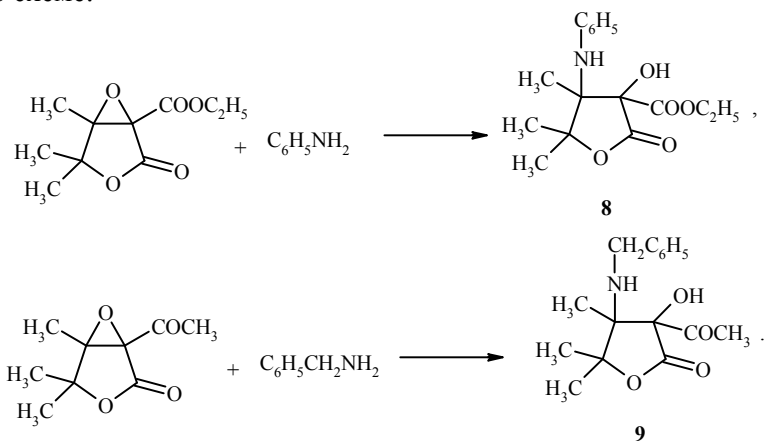
Приведенный механизм полностью объясняет невысокие выходы конечных продуктов (40–45%), т.к. в нашем случае образование третьего промежуточного состояния, которое состоит из двух конденсированных пятичленных циклов, стерически крайне неблагоприятно. Строение соединений **1–3** доказано ИК- и ПМР-спектральными данными, а также элементным анализом.

Следующее превращение исходных соединений было при их взаимодействии с фенолом. Известно, что соединения, содержащие оксирановое кольцо, могут взаимодействовать с фенолом и его производными в присутствии как основных (гидроксид натрия, металлический натрий) [4, 5], так и кислотных (п-толуолсульфокислота) агентов [6]. Исходя из строения исходных соединений (наличие  $\gamma$ -лактонного цикла), взаимодействие с фенолом нами было осуществлено в присутствии п-толуолсульфокислоты согласно схеме:



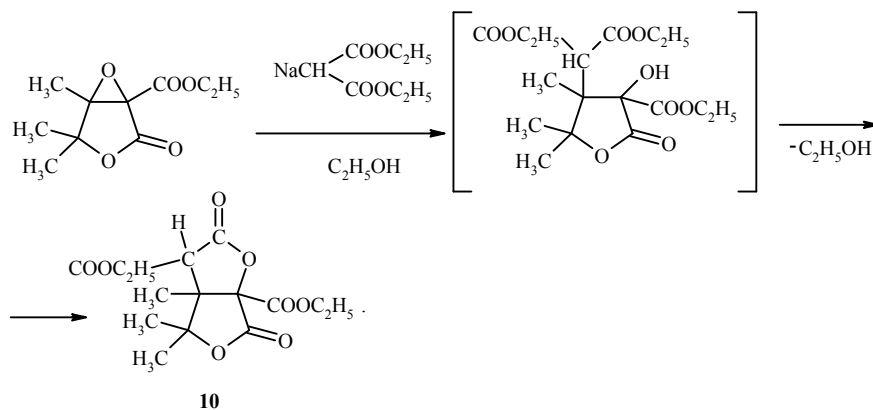
Согласно данным ТСХ, продукты реакций были получены в виде смеси двух соединений: в одном случае – **4**, **5**, в другом – **6**, **7**, в которых, скорее всего, преобладают соединения **5** и **7**, что находится в соответствии со сравнительной устойчивостью карбокатионных интермедиатов.

Далее было осуществлено взаимодействие с аминами, а именно, с анилином и бензиламином. Так как в выбранных нами соединениях атомы углерода, входящие в эпоксидный цикл, являются третичными и направление раскрытия эпоксидного кольца невозможно однозначно предвидеть по правилу Красусского [7], то в этом случае также, как и в предыдущем, направление раскрытия эпоксидного цикла, по всей вероятности, протекает с промежуточным образованием сравнительно устойчивых карбокатионных интермедиатов и приводит к образованию 2-гидрокси-производных насыщенных  $\gamma$ -лактонов согласно схеме:



Данные ТСХ свидетельствуют об образовании в результате обоих превращений только продуктов **8** и **9**.

Представлялось интересным также изучить поведение эпоксидированных  $\gamma$ -лактонов при взаимодействии с другим нуклеофилом – диэтиловым эфиром натрий-малоновой кислоты. Взаимодействие было осуществлено при нагревании эквимолярной смеси реагентов в среде абс. этанола при 40–45<sup>0</sup>С в течение 4 ч.



Хотя соединения **10** и было получено с невысоким выходом (35%), но из-за особенности своего строения – два конденсированных  $\gamma$ -лактонных цикла, по нашему мнению, оно может представлять большой интерес и может служить основой для новых превращений и получения новых ценных соединений. Строение соединений **8**, **9** и **10** доказано ИК- и ПМР-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 пластинках Silufol UV-254 в системе элюентов ацетон–бензол (1:2), проявление парами йода и в УФ-свете.

*Соединения 1–3.* К водно-спиртовому раствору (0,6 мл воды и 0,5 мл 95%-го этанола) и 0,65 г (0,0065 моль) роданида калия добавляют 0,005 моль 1-замещенного(1-Н)-4,4,5-триметил-3,6-диоксабицикло[3.1.0]гексан-2-она двумя равными порциями, причем вторую половину через 2 ч после начала перемешивания. Реакционная смесь интенсивно перемешивается на магнитной мешалке при 60°C в течение 15 ч (ТСХ-контроль). Удаляют растворители под низким давлением, кристаллический остаток перекристаллизовывают.

*1-Этоксикарбонил-4,4,5-триметил-3-окса-6-тиабицикло[3.1.0]гексан-2-он(1).* Выход 0,3 г (40%).  $T_{пл}=35^{\circ}C$  (из гексана).  $R_f$  0,65. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 655 (C–S–C), 1725 (C=O сл. эфир), 1790 (C=O лакт.). Спектр ЯМР  $^1H$ , ДМСO-d<sub>6</sub>: 1,38 т (3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,40 с и 1,47 с (6H, 2CH<sub>3</sub>); 1,7с (3H, CH<sub>3</sub>); 4,35 с (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Найдено, S %: 20,5. C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, S %: 20,25.

*1-Карбамоил-4,4,5-триметил-3-окса-6-тиабицикло[3.1.0]гексан-2-он(2).* Выход 0,5 г (44%).  $T_{пл}=110–112^{\circ}C$  (из ацетона).  $R_f$  0,6. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 650 (C–S–C), 1690 (C=O амид), 1780 (C=O лакт.), 3180 (NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^1H$ , ДМСO-d<sub>6</sub>: 1,42 и 1,45 с (6H, 2CH<sub>3</sub>); 1,6 с (3H, CH<sub>3</sub>); 7,4 и 7,65 уш. с (2H, NH<sub>2</sub>). Найдено, S %: 14,2. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, S %: 13,9.

*4,4,5-Триметил-3-окса-6-тиабицикло[3.1.0]гексан-2-он (3).* Выход 0,45 г (45%).  $T_{пл}=36–38^{\circ}C$  (из гексана).  $R_f$  0,56 ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 650 (C–S–C), 1790 (C=O лакт.). Спектр ЯМР  $^1H$ , ДМСO-d<sub>6</sub>: 1,40 и 1,45 с (6H, 2CH<sub>3</sub>); 1,8 с (3H, CH<sub>3</sub>); 5,70 (1H, J=1,5). Найдено, S %: 15,7. C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS. Вычислено, S %: 15,92.

*Общая методика получения соединений 4, 5 и 6, 7.* Смесь 15 мл воды, 0,275 г (0,0016 моль) п-толуолсульфокислоты и 2,8 г (0,03 моль) фенола при перемешивании нагревают на водяной бане до полной гомогенизации, затем небольшими порциями добавляют 0,01 моль 1-этоксикарбонил- или 1-ацетил-4,4,5-триметил-3,6-диоксабицикло[3.1.0]гексан-2-она и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Добавляют водный раствор 0,8 г (0,02 моль) гидроксида натрия для нейтрализации избытка фенола. Органический слой отделяют, а из водного слоя экстрагируют эфиром. Сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя получают кристаллический остаток.

*Смесь соединений 4, 5.* Выход 1,3 г (42%).  $T_{пл}=125–128^{\circ}C$ .  $R_f$  0,45 и  $R_f$  0,52 (ацетон:бензол=2:1). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1500, 1520, 1600 (аром. кольцо), 1720 (C=O сл. эфир), 1780 (C=O лакт.), 3610(OH).

Смесь соединений **6**, **7**. Выход 1,2 г (43%).  $T_{\text{пл}}=115-118^{\circ}\text{C}$ .  $R_f$  0,47 и  $R_f$  0,55 (ацетон:бензол=2:1). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1500, 1520, 1600 (аром.кольцо), 1730(C=O сл. эфир), 1780 (C=O лакт.), 3610 (ОН).

Общая методика получения соединений **8** и **9**. Смесь 0,01 моль 1-этоксикарбонил- или 1-ацетил-4,4,5-триметил-3,6-диоксабицикло[3.1.0]гексан-2-она, 0,01 моль анилина (бензиламина) и 10 мл этанола нагревают при перемешивании при  $75^{\circ}\text{C}$  в течение 6 ч. После отгонки растворителя кристаллический остаток промывают эфиром и сушат.

Соединение **8**. Выход 1,25 г (41%).  $T_{\text{пл}}=115-117^{\circ}\text{C}$ .  $R_f$  0,57 (ацетон:бензол=2:1). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1500, 1520, 1620 (аром. кольцо), 1720 (C=O сл. эфир), 1780 (лакт.), 3350 (NH). 3610 (ОН). ПМР-спектр,  $\delta$ , ДМСО- $d_6$ : 1,38 т (3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,40 и 1,45 с (6H, 2CH<sub>3</sub>); 1,60 с (3H, CH<sub>3</sub>); 4,35 к (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 9,7 уш. с (1H, NH); 10,2 с (1H, OH).

Соединение **9**. Выход 1,1 г (38%).  $T_{\text{пл}}=129-131^{\circ}\text{C}$ .  $R_f$  0,6 (ацетон:бензол=2:1). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1500, 1520, 1620 (аром. кольцо), 1730 (C=O кетон.), 1770 (C=O лакт.), 3300 (NH), 3650 (ОН). ПМР-спектр,  $\delta$ , ДМСО- $d_6$ : 1,4 и 1,47 с (6H, 2CH<sub>3</sub>); 1,70 (3H, CH<sub>3</sub>); 2,30 (3H, CH<sub>3</sub>CO); 4,45 уш. с (2H, CH<sub>2</sub>); 6,8–7,2 м (5H, аром.); 8,96 уш. с (1H, NH); 10,0 с (ОН).

1,6-Диэтоксикарбонил-4,5,5-триметил-3,8-диоксабицикло[3.3.0]октан-2,7-дион (**10**). К этанольному раствору этилата натрия, приготовленному из 0,23 г (0,01 моль) натрия и 10 мл абсолютного этанола, при перемешивании добавляют небольшими порциями 1,6 г (0,01 моль) малонового эфира. Температуру смеси доводят до  $40^{\circ}\text{C}$  и при этой температуре по каплям добавляют раствор 2,14 г (0,01 моль) 1-этоксикарбонил-4,4,5-триметил-3,6-диоксабицикло[3.1.0]гексан-2-она в 5 мл этанола. Реакционную смесь перемешивают при  $40^{\circ}\text{C}$  4 ч, затем подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой до pH $\approx$ 5, отгоняют этанол, из остатка экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разгоняют под вакуумом. Получают 1,15 г (35%) вязкой жидкости.  $T_{\text{пл}}=138-140^{\circ}\text{C}$  при 2 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,4680 (кристаллизуется в морозильнике). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1720 (C=O сл. эфир), 1780 (C=O лакт.). ПМР-спектр,  $\delta$ , ДМСО- $d_6$ : 1,30 т (3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,35 т (3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,95 с (6H, 2CH<sub>3</sub>); 2,60 с (3H, 1CH<sub>3</sub>); 3,30 с (1H, CH); 4,15 кв (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4,25 кв (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Кафедра органической химии

Поступила 26.02.2010

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Карапетян Л.В., Балаян Л.С. Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, № 1–2, с. 101–106.
2. Dachlauer K., Jackel L. Патент Германии № 636708, 1936.
3. Biswanath Das, Saidi Reddy V., Krishnaiah M. Tetrahedron Lett., 2006, v. 47, № 48, p. 8471–8473.
4. Guss C.O., Williams H.R. J. Org. Chem., 1951, v. 16, p. 1809.
5. Petrov V.A. Journal of Fluorine Chemistry, 2004, v. 125, № 4, p. 531–536.
6. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968, с. 510.
7. Giraud F., Lode C., Padniez F., Crepin D., Le Pape P., Le Borgne M. Bioorganic & Medical Chemistry Letters, 2008, v. 18, № 6, p. 1820–1824.

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱՋՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՆԱՅԱԿԱՆՅԱՆ

ԿՈՆԴԵՆՍԱՅՎԱԾ ՕՔՍԻՐԱՆԱՅԻՆ ԵՎ  $\gamma$ -ԼԱԿՏՈՆԱՅԻՆ ՕՂԱԿՆԵՐ  
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՔԻՄԻԱԿԱՆ  
ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կոնդենսացված օքսիրանային և  $\gamma$ -լակտոնային օղակներ պարունակող միացությունների փոխազդեցությամբ կալիումի ռոդանիդի, ֆենոլի, անիլինի և բենզիլամինի, ինչպես նաև նատրիումի մալոնաթթվական էսթերի հետ սինթեզվել են  $\gamma$ -լակտոնների մի շարք նոր ածանցյալներ:

A. A. AVETISYAN, G. G. TOKMAJYAN, A. A. MNATSAKANYAN

SOME CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF CONDENSED TWO-RING  
SYSTEMS, THAT INCLUDE  $\gamma$ -LACTONE AND OXIRANE FRAGMENTS

Summary

New derivatives of  $\gamma$ -lactones are synthesized by interaction of condensed two-ring systems, that include  $\gamma$ -lactone and oxirane fragments, with potassium thiocyanate, phenol, aniline, benzylamine, as well as with sodium malonic ester.