

*Химия*

УДК 547.476.2+547.36

### НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ-4,5-ДИФЕНИЛ- $\Delta^3$ -БУТЕНОЛИДОВ

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

*Кафедра аналитической химии ЕГУ, Армения*

Осуществлен гидролиз 3-циано- и 3-карбэтокси-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолидов в присутствии соляной или серной кислот, а также едкого натра. Показано, что 3-циано-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолид в присутствии соляной кислоты как при 40<sup>0</sup>С, так и при кипячении превращается в 3-амидо- $\Delta^3$ -бутенолид, а в присутствии 30%-й серной кислоты с количественным выходом получается 3-карбоксо- $\Delta^3$ -бутенолид. Последний при нагревании до 170<sup>0</sup>С декарбоксоксируется с образованием 4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолида.

3-Карбоксо-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолид получается также при гидролизе 3-карбэтокси-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолида как в присутствии серной кислоты, так и 10%-го едкого натра.

**Ключевые слова:** 3-циано-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолид, бутенолиды, 3-карбэтокси-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолид, гидролиз, едкий натрий.

Ранее были синтезированы различные 3-функционально замещенные-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолиды взаимодействием бензоина со сложными эфирами, содержащими активные метиленовые группы [1–3]. Известно, что 3-функционально замещенные бутенолиды входят в состав натуральных и синтетических соединений, обладающих широким диапазоном биологической активности [4–9].

В представленной работе с целью получения новых функционально замещенных производных изучены некоторые химические превращения синтезированных бутенолидов. В частности осуществлен гидролиз 3-циано- (2) и 3-карбэтокси-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолидов (3) в присутствии соляной или серной кислот, а также едкого натра (см схему).

Показано, что в присутствии соляной кислоты при нагревании до 40<sup>0</sup>С в течение 20 мин из 3-цианолактона [2] получается амид 3-карбоксо-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолида (4). Дальнейший гидролиз амида при кипячении с серной кислотой в течение 2 ч приводит к 3-карбоксо-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолиду (1).

Строение соединения 4 установлено как данными ИК-спектров, так и встречным синтезом из 3-карбэтоксилактона и газообразного аммиака в спиртовом растворе.

\* E-mail: [lilia.karapetyan@ysu.am](mailto:lilia.karapetyan@ysu.am)

При гидролизе 3-цианобутонолида 30%-й серной кислотой при  $40^{\circ}\text{C}$  с хорошим выходом получается соединение **1**. Гидролиз **3** осуществляли как в присутствии серной кислоты с кипячением реакционной смеси в течение 2 ч, так и с 10%-м раствором едкого натра при нагревании до  $50^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. В обоих случаях выход продукта реакции почти количественный. С 70%-м выходом протекает реакция гидролиза эфиrolактона в присутствии соляной кислоты при нагревании до  $50^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч. Показано, что независимо от характера катализатора реакция протекает только за счет карбэтокси-группы с сохранением лактонного кольца.

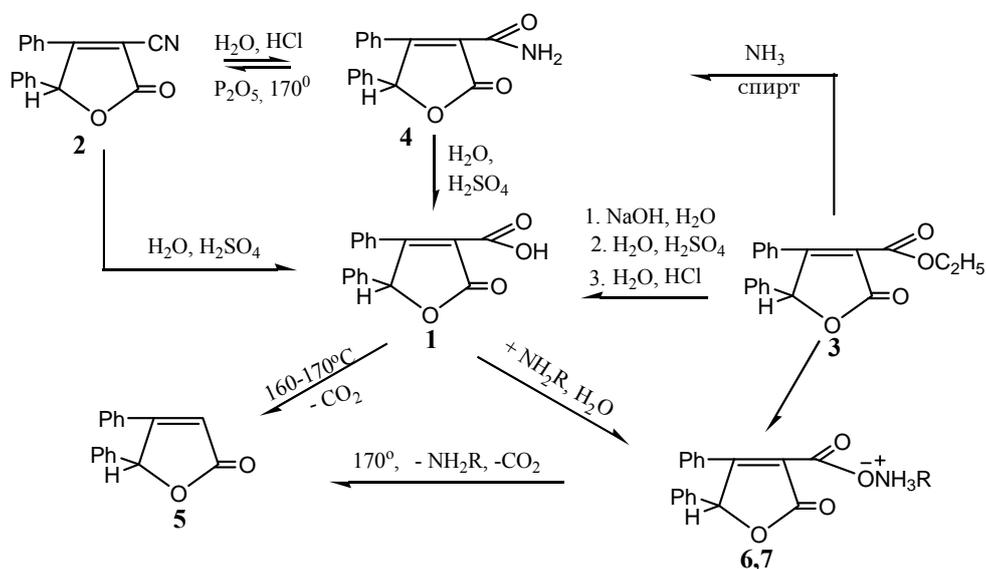


Схема.

При нагревании соединения **1** в течение 1 ч до  $160\text{--}170^{\circ}\text{C}$  происходит декарбосилирование и получается 4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутонолид (**5**) с  $T_{\text{пл}} 78\text{--}79^{\circ}\text{C}$  с количественным выходом (см. схему).

Нагревание исходного амида при той же температуре с  $\text{P}_2\text{O}_5$  приводит к образованию исходного 3-цианлактона с выходом до 58%.

Изучено также взаимодействие соединения **2** с водными растворами аммиака и метиламина. Показано, что в обоих случаях с хорошими выходами получаются четвертичные аммониевые соли бутонолида.

Эти же соли получены взаимодействием соединения **1** с водными растворами аммиака и метиламина при комнатной температуре. Полученные соли подвергнуты термическому разложению. Показано, что при нагревании до  $170^{\circ}\text{C}$  они разлагаются с выделением амина, углекислого газа и 4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутонолида. При температуре ниже  $160^{\circ}\text{C}$  разложения почти не наблюдается, а при высоких температурах происходит осмоление реакционной среды.

Строение полученных веществ доказано спектральными исследованиями, а чистота проверена тонкослойной хроматографией на пластине Silufol UV-254.

**Экспериментальная часть.**

*Синтез 3-карбоксо-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолида (1).*

1) Гидролиз 3-циано-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолида (2). Смесь 2,61 г (0,06 моль) 3-цианобутенолида и 30 мл 30%-й серной кислоты нагревают при 100<sup>0</sup>С в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 20 мл ледяной воды, отфильтровывают полученный 3-карбоксібутенолид. Выход 85 % (2,4 г).  $T_{пл}$  115<sup>0</sup>С (из смеси этанол–вода, 1:2).

2) Гидролиз 3-карбэтокси-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолида (3).

а) Смесь 1 г (0,003 моль) 3-карбэтоксилактона с 30 мл 30%-й серной кислоты кипятят в течение 2 ч и вышеописанным методом выделяют 0,8 г (выход 80 %) 3-карбоксібутенолида с  $T_{пл}$  114–115<sup>0</sup>С.

б) Из смеси 1 г (0,003 моль) 3-карбэтоксібутенолида и 30 мл конц. соляной кислоты вышеописанным методом нагреванием при 50<sup>0</sup>С в течение 2 ч выделяют 0,75 г (выход 70%) 3-карбоксібутенолида с  $T_{пл}$  114–115<sup>0</sup>С.

в) Смесь 1 г (0,003 моль) 3-карбэтокси- $\Delta^3$ -бутенолида с 20 мл 10%-го раствора NaOH кипятят в течении 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры нейтрализуют разбавленной (1:1) соляной кислотой, отфильтровывают выпавшие кристаллы, и получают 0,9 г (выход 97 %) 3-карбоксібутенолида с  $T_{пл}$  115<sup>0</sup>С.

*Синтез амида 3-карбоксо-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолида (4).*

1) Смесь 2,61 г (0,01 моль) 3-цианобутенолида и 25 мл конц. соляной кислоты нагревают при 45–50<sup>0</sup>С в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры в реакционную смесь добавляют 10 мл ледяной воды. Отфильтровывают выпавшие кристаллы и после сушки и перекристаллизации из смеси этанол–вода (1:2), получают 2,5 г (выход 90 %) белого кристаллического вещества с  $T_{пл}$  125–126<sup>0</sup>С.

2) Через раствор 3 г (0,01 моль) 3-карбэтокси-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолида в 50 мл абсолютного этанола пропускают газообразный сухой аммиак в течение 5–6 ч. Отфильтровывают выпавшие кристаллы и получают 2,2 г (выход 80 %) амида с  $T_{пл}$  126<sup>0</sup>С.

*Гидролиз амида 3-карбоксо-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолида.* 2,8 г (0,001 моль) амида бутенолида и 30 мл 30%-й серной кислоты кипятят в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 20 мл ледяной воды, отфильтровывают осадок и получают 2,3 г (выход 82%) 3-карбоксібутенолида с  $T_{пл}$  115<sup>0</sup>С.

*Синтез 4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолида (5).* 1,4 г (0,005 моль) соединения 1 нагревают при 160–170<sup>0</sup>С в течение 1–2 ч до полного прекращения выделения углекислого газа. Охлаждают и остаток перекристаллизовывают из гексана. Получают 0,8 г (выход 66,6 %) соединения 5 с  $T_{пл}$  78–79<sup>0</sup>С.

*Синтез 3-циано-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолида (2).* 2,8 г (0,01 моль) соединения 4 нагревают с 5 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 150<sup>0</sup>С в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 20 мл ледяной воды, отфильтровывают выпавшие кристаллы, промывают водой (дважды по 10 мл) и получают 1,5 г (выход 58 %) соединения 2 с  $T_{пл}$  140<sup>0</sup>С (из бензола).

*Синтез четвертичных аммониевых солей 3-карбоксо-4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолида (6, 7).*

1) К 1,4 г (0,005 моль) 3-карбоксібутенолида добавляют 15 мл конц. водного раствора аммиака и оставляют при комнатной температуре в течение

10 ժ. Отфильтровывают выпавшие кристаллы, сушат и получают 1,45 г (выход 90 %) аммониевой соли **6** с  $T_{\text{пл}} 135\text{--}136^{\circ}\text{C}$  (см. схему).

2) Вышеописанным методом из 1,5 г (0,005 моль) 3-карбэтоксibuтенолида и 15 мл водного аммиака получают 1,46 г (выход 92 %) аммониевой соли **6** с  $T_{\text{пл}} 135\text{--}136^{\circ}\text{C}$ .

3) Аналогично из 1,4 г (0,005 моль) 3-карбоксивутенолида и 15 мл водного раствора метиламина получают 1,3 г (выход 90 %) метиламиновой соли **7** с  $T_{\text{пл}} 137^{\circ}\text{C}$ .

4) Аналогично из 1,5 г (0,005 моль) 3-карбэтоксibuтенолида и 15 мл водного диметиламина получают 1,2 г (выход 85 %) белого кристаллического вещества **7** с  $T_{\text{пл}} 136\text{--}137^{\circ}\text{C}$ . Плавление смешанной пробы с вышеописанной солью не дают депрессии  $T_{\text{пл}}$ .

*Разложение четвертичных аммониевых солей 3-карбоксивутенолида* (**5**). Нагреванием 1,2 г аммониевой и N-метиламмониевой солей 3-карбоксивутенолида при  $170^{\circ}\text{C}$  в течение 0,5 ч получают 4,5-дифенил- $\Delta^3$ -бутенолид с  $T_{\text{пл}} 78\text{--}79^{\circ}\text{C}$  с выходами соответственно 0,8 г (90 %) и 1,4 г (92 %).

Поступила 17.05.2011

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Акопян К.Г., Карапетян Л.Ф., Аристакесян Л.А. // Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2011, № 3, с. 26–29.
2. Gewald K. // Z. Chem. I, 1961, s. 349.
3. Gewald K. // Z. Chem. Ber., 1965, v. 98, s. 1002.
4. Ley S.V. Clase T.A. Mansfield D.S., Osborn H.M. // J. Heterocycl. Chem., 1996, v. 33, p. 153.
5. Tsuchide T., Jinuma H., Nishida C. // Anal., 1995, v. 6, p. 218.
6. Hong H., Comins D.L. // J. Org. Chem., 1966, v. 61, p. 391–392.
7. Monde K., Takasugi M., Katsui N., Masamue T. // Chem. Lett., 1990, v. 19, № 8, p. 1283–1285.
8. Yokota M., Masagyuki J., Yanagisawa T., Kosakai K. // Chem. Pharm. Bull., 1994, v. 42, p. 865–871.
9. Pshenichnyi G.V., Mashenkov V.A. Stanishevskii L.S. // Khim. Geterotsikl. Soedin., 1986, p. 1371–1374.

Ք. Գ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Լ. Ֆ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Լ. Հ. ԱՐԻՍՏԱԿԵՍՅԱՆ

3-ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ-4,5-ԴԻՖԵՆԻԼ- $\Delta^3$ -  
-ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՄԻ ԲԱՆԻ ԶԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Իրականացվել են 3-ցիան- և 3-կարբոէթոքսի-4,5-դիֆենիլ- $\Delta^3$ -բուտենոլիդների հիդրոլիզի ռեակցիաներն ինչպես աղաթթվի և ծծմբական թթվի, այնպես էլ նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ:

Ցույց է տրվել, որ 3-ցիան-4,5-դիֆենիլ- $\Delta^3$ -բուտենոլիդն աղաթթվի ներկայությամբ ինչպես  $40^{\circ}\text{C}$ , այնպես էլ եռացնելու պայմաններում վերածվում է 3-ամիդա- $\Delta^3$ -բուտենոլիդի, իսկ 30%-ոց ծծմբական թթվի ներկայությամբ՝ կարբօքսի- $\Delta^3$ -բուտենոլիդի, քանակական ելքով: Վերջինս  $170^{\circ}\text{C}$  տաքացնելու ընթացքում ապակարբօքսիլացվում է՝ առաջացնելով 4,5-դիֆենիլ- $\Delta^3$ -բուտենոլիդ:

3-Կարբօքսի-4,5-դիֆենիլ- $\Delta^3$ -բուտենոլիդ է ստացվում նաև 3-կարբօքսի-4,5-դիֆենիլ- $\Delta^3$ -բուտենոլիդի հիդրոլիզից ինչպես թթուների, այնպես էլ նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ:

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

### SOME CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF 3-FUNCTIONALLY-4,5-DIPHENYL- $\Delta^3$ -BUTENOLIDES

#### Summary

The hydrolysis of 3-cyano- and 3-carbethoxy-4,5-diphenyl- $\Delta^3$ -butenolides in the presence of hydrochloric or sulfuric acids as well as in sodium hydroxide has been realized. It has been shown that 3-cyano-4,5-diphenyl- $\Delta^3$ -butenolide in the presence of hydrochloric acid either at  $40^{\circ}\text{C}$ , or when boiled converts into 3-amido- $\Delta^3$ -butenolide, but in the presence of 30% sulfuric acid with quantitative yield by 3-carboxy- $\Delta^3$ -butenolide is obtained. The latter when heated to  $170^{\circ}\text{C}$  undergoes decarboxylation with the formation of 4,5-diphenyl- $\Delta^3$ -butenolides.

3-Carboxy-4,5-diphenyl- $\Delta^3$ -butenolide is obtained also by hydrolysis of 3-carbethoxy-4,5-diphenyl- $\Delta^3$ -butenolide in the presence of sulfuric acid as well as 10% sodium hydroxide.