

А. А. Аветисян, И. Л. Алексанян, А. Г. Алванджян

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-(3,3-ДИХЛОРАЛЛИЛ)-4-ГИДРОКСИКУМАРИНА

Разработан метод синтеза и изучены некоторые превращения 3-(3,3-дихлораллил)-4-гидроксикумарина и 2-тиоксо-3-(3,3-дихлораллил)-4-гидрокси-2Н-хромена. Показано, что они легко подвергаются кислому гидролизу с образованием соответственно 3-(4-гидрокси-3-кумарин)- и 3-(2-тиоксо-4-гидрокси-2Н-хромен-3)пропионовых кислот, которые под действием уксусного ангидрида превращаются в соответствующие лактоны.

В продолжение исследований по синтезу и химическим превращениям новых производных кумаринового ряда [1—3] в данной работе мы изучили конденсацию фенола с 3,3-дихлораллилмалоновой кислотой в присутствии хлорокиси фосфора и хлористого цинка, которая приводит к получению 3-(3,3-дихлораллил)-4-гидроксикумарина (I).

Взаимодействием полученного кумарина I с пятисернистым фосфором получен 2-тиоксо-3-(3,3-дихлораллил)-4-гидрокси-2Н-хромен (II) с высоким выходом. Гидролиз соединений I и II 96% серной кислотой приводит к соответствующим карбоновым кислотам III и IV.

3-(4-Гидрокси-3-кумарин)-(III) и 3-(2-тиоксо-4-гидрокси-2Н-хромен-3)-(IV)пропионовые кислоты под действием уксусного ангидрида превращаются в соответствующие лактоны V и VI с высокими выходами. В ИК спектрах найдены полосы поглощения в областях 1150, 1610 и 1670 см^{-1} , характерные для валентных колебаний тиолактонной C=S, двойной связи C=C и лактонной групп соответственно. Спектры ПМР лактонов V и VI содержат сигналы метиленовых групп при 2,78 и четырех ароматических протонов в области 7,1...7,8 м. д. Строение лактона V подтверждено также масс-спектральными данными. Показано, что при взаимодействии соединений V и VI с пятисернистым фосфором в указанных выше условиях образуется одно и то же вещество — дитиопроизводное VII.

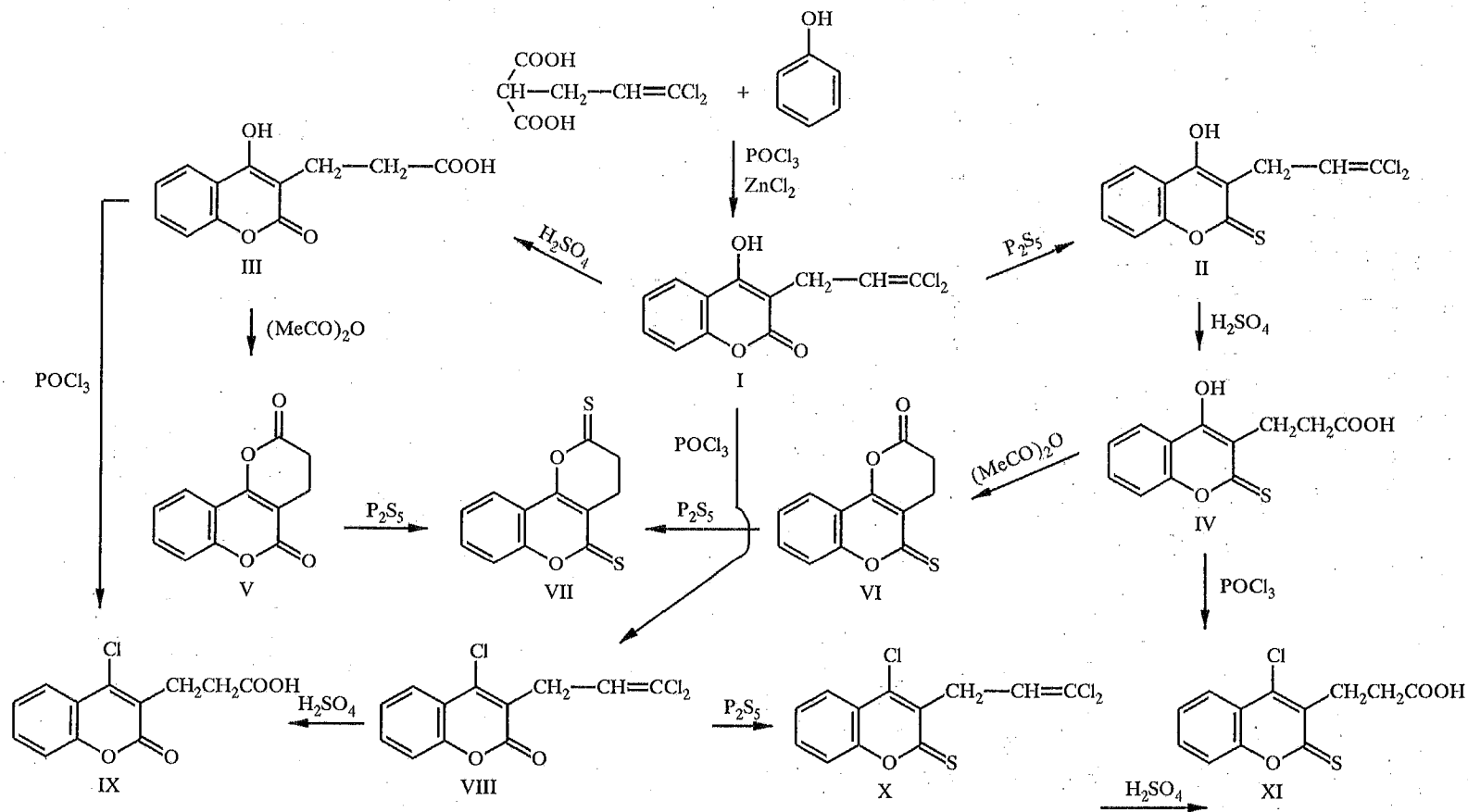
При взаимодействии соединений I, III и IV с хлорокисью фосфора синтезированы соответствующие 4-хлорпроизводные этих соединений: 3-(3,3-дихлораллил)-4-хлоркумарин (VIII), 3-(4-хлор-3-кумарин)-(IX) и 3-(2-тиоксо-4-хлор-2Н-хромен-3)-(XI)пропионовые кислоты.

Кислотный гидролиз 3-(3,3-дихлораллил)-4-хлоркумарина (VIII) и 2-тиоксо-3-(3,3-дихлораллил)-4-хлор-2Н-хромена (X) 96% серной кислотой также приводит к соответствующим пропионовым кислотам IX и XI. 2-Тиоксо-3-(3,3-дихлораллил)-4-хлор-2Н-хромен (X), в свою очередь, получен взаимодействием соединения VIII с пятисернистым фосфором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ПМР получены на приборах Tesla BS-497 (100 МГц), внутренний стандарт ГМДС. Для ТСХ использовали пластины Silufol UV-254, проявление парами йода.

3-(3,3-Дихлораллил)-4-гидроксикумарин (I). Смесь 10,8 г (0,05 моль) 3,3-дихлораллилмалоновой кислоты, полученной по методике [4], 4,7 г (0,05 моль) фенола, 20,54 г (0,15 моль) ZnCl_2 и 13,77 г (0,09 моль) хлорокиси фосфора при перемешивании нагревают при температуре 60...70 °С в течение 40 ч. После охлаждения добавляют ледяную воду и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из гептана. Выход 8,54 г (63%), $T_{\text{пл}}$ 175...176 °С, R_f 0,78 (бензол—этилацетат, 1 : 1). ИК спектр: 1610 (C=C), 1660



($\text{CH}=\text{CCl}_2$), 1690 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ПМР (CDCl_3 : ДМСО- D_6 , 1:1): 3,5 (2H, д, CH_2 -); 6,0 (1H, т, $-\text{CH}=\text{CCl}_2$); 7,1...8,0 м. д. (4H, м, H аром.).

2-Тиоксо-3-(3,3-дихлораллил)-4-гидрокси-2H-хромен (II). Смесь 2,71 г (0,01 моль) соединения I, 1,66 г (0,0075 моль) пятисернистого фосфора в 20 мл ксилола кипятят 2 ч. После удаления растворителя к остатку добавляют 50 мл ледяной воды и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси этанол—вода, 1:1. Выход 2,5 г (87%), $T_{\text{пл}} 168^\circ\text{C}$, $R_f 0,62$ (ксилол—этилацетат, 1:1). Найдено, %: S 11,20; Cl 24,69. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: S 11,15; Cl 24,74. ИК спектр: 1150 ($\text{C}=\text{S}$), 1610 ($\text{C}=\text{C}$), 1660 см^{-1} ($\text{CH}=\text{CCl}_2$). Спектр ПМР (CDCl_3 : ДМСО- D_6): 3,5 (2H, д, $=\text{C}-\text{CH}_2-$); 6,0 (1H, т, $\text{CH}=\text{CCl}_2$); 7,1...8,0 м. д. (4H, м, H аром.).

3-(4-Гидрокси-3-кумарин)- (III) и 3-(2-тиоксо-4-гидрокси-2H-хромен-3)- (IV) пропионовые кислоты. Смесь 0,01 моль соединения I или II и 10 мл 96% серной кислоты нагревают на водяной бане при 60°C в течение 4 ч. После охлаждения смесь выливают на 50 г толченого льда и оставляют на ночь. Полученные кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Выход кислоты III 1,6 г (68%), $T_{\text{пл}} 132\text{--}133^\circ\text{C}$, $R_f 0,65$ (бензол—этилацетат, 2:1). Найдено, %: C 61,70; H 4,3. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 61,54; H 4,27. ИК спектр: 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1610 ($\text{C}=\text{C}$), 1730 ($\text{C}=\text{O}$ кисл.), 2700...3000 см^{-1} (OH кисл.). Спектр ПМР (CDCl_3 : ДМСО- D_6): 2,2...2,5 (4H, м, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 7,0...7,8 м. д. (4H, м, H аром.). Выход соединения IV 1,8 г (72%), $T_{\text{пл}} 128^\circ\text{C}$, $R_f 0,70$ (этилацетат—бензол, 5:1). Найдено, %: S 57,55; H 3,92; S 12,7. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 57,6; H 4,00; S 12,8. ИК спектр: 1150 ($\text{C}=\text{S}$); 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1730 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ кисл.).

3,4-Дигидропиран-2-он[3,2-с]кумарин (V) и 3,4-дигидропиран-2-он-5-тиоксо-5H-[3,2-с]-хромен (VI). Смесь 0,01 моль соединения III или IV и 30 мл уксусного ангидрида кипятят 2 ч. Затем в вакууме полностью отгоняют ангидрид, остаток при охлаждении промывают разбавленной щелочью и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Получают 1,73 г (80%) соединения V, $T_{\text{пл}} 215^\circ\text{C}$, $R_f 0,59$ (этилацетат—бензол, 1:2). Найдено, %: C 66,64; H 3,69. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: C 66,67; H 3,7. ИК спектр: 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1610 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ПМР (CF_3COOD): 2,78 (4H, с, 2CH_2); 7,0...7,8 м. д. (4H, м, H аром.). Выход соединения VI 1,4 г (61%), $T_{\text{пл}} 175^\circ\text{C}$, $R_f 0,62$ (этилацетат—бензол, 1:2). Найдено, %: C 62,10; H 3,51; S 13,80. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 62,07; H 3,45; S 13,79. ИК спектр: 1150 ($\text{C}=\text{S}$); 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1610 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

2,5-Дитиоксо-3,4-дигидро-5H-пиран[3,2-с]хромен (VII). Аналогично описанному выше из 0,01 моль соединения V или VI и 1,67 г (0,0075 моль) пятисернистого фосфора в 20 мл ксилола получают 1,53 г (62%) соединения VII, $T_{\text{пл}} 160^\circ\text{C}$, $R_f 0,66$ (этилацетат—бензол, 1:2). Найдено, %: C 58,10; H 3,3; S 25,83. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 58,06; H 3,22; S 25,806.

Смешанная проба образцов соединения VII, полученных из соединений V и VI, не дает депрессии температуры плавления.

3-(3,3-Дихлораллил)-4-хлоркумарин (VIII). Смесь 2,71 г (0,01 моль) соединения I и 25 мл хлорокиси фосфора нагревают на кипящей водяной бане около 4 ч. В вакууме отгоняют избыток хлорокиси фосфора, к остатку добавляют 50 г толченого льда и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси спирт—вода, 1:1. Выход количественный, $T_{\text{пл}} 88\text{--}90^\circ\text{C}$, $R_f 0,65$ (бензол—этилацетат, 1:5). Найдено, %: C 49,9; H 2,45; Cl 36,5. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 49,74; H 2,42; Cl 36,79.

3-(4-Хлор-3-кумарин)пропионовая кислота (IX). А. Аналогично предыдущему из 2,34 г (0,01 моль) соединения III и 25 мл хлорокиси фосфора получают 2,25 г (88%) хлорпроизводных IX, $T_{\text{пл}} 150\text{--}152^\circ\text{C}$.

Б. Аналогично получению кислот III и IV из 2,9 г (0,01 моль) соединения VIII и 20 мл 96% серной кислоты получают 1,8 г (70%) белого кристаллического вещества IX, $T_{\text{пл}} 150\text{--}152^\circ\text{C}$. Образцы соединения IX, полученные по методу А и Б, депрессии температуры плавления не дают. $R_f 0,63$ (этилацетат—гептан, 1:3). Найдено, %: C 57,1; H 3,5; Cl 14,1. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClO}_4$. Вычислено, %: C 57,03; H 3,56; Cl 14,06.

2-Тиоксо-3-(3,3-дихлораллил)-4-хлор-2H-хромен (X). Аналогично получению соединения II из 2,9 г (0,01 моль) соединения VIII и 1,665 г (0,0075 моль) пятисернистого фосфора в 20 мл сухого ксилола получают 2,6 г (85%) соединения X, $T_{\text{пл}} 80^\circ\text{C}$, $R_f 0,72$ (этилацетат—гептан, 1:4). Найдено, %: S 10,45; Cl 34,9. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{OS}$. Вычислено, %: S 10,47; Cl 34,86. ИК спектр: 1150 ($\text{C}=\text{S}$), 1610 ($\text{C}=\text{C}$), 1660 см^{-1} ($\text{CH}=\text{CCl}_2$).

3-(2-Тиоксо-4-хлор-2H-хромен-3)пропионовая кислота (XI). А. Аналогично получению соединения VIII из 2,5 г (0,01 моль) соединения IV и 25 мл хлорокиси фосфора получают 1,88 г (70%) хромена XI, $T_{\text{пл}} 140^\circ\text{C}$.

Б. Аналогично получению соединения III из 3,06 г (0,01 моль) соединения X и 10 мл 96% серной кислоты получают 1,96 г (73%) соединения XI, $T_{\text{пл}}$ 140 °С.

Образцы XI, полученные по методу А и Б, депрессии температуры плавления не дают. R_f 0,61 (этилацетат—гептан, 1 : 2). Найдено, %: S 11,89; Cl 13,5. $C_{12}H_9ClO_3S$. Вычислено, %: S 11,92; Cl 13,22. ИК спектр: 1150 (C=S), 1610 (C=C), 1730 (C=O кисл.), 2700...3000 см^{-1} (ОН кисл.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аветисян А. А., Ванян Э. В., Дангян М. Т. // ХГС. — 1979. — № 9. — С. 1182.
2. Аветисян А. А., Алексанян И. Л., Алванджян А. Г. // ХГС. — 1996. — № 7. — С. 909.
3. Аветисян А. А., Алексанян И. Л., Алванджян А. Г. // ХГС. — 1996. — № 7. — С. 1002.
4. Несмеянов А. Н., Захаркин Л. И., Кост А. Н., Фрейдлина Р. Х. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1954. — № 2. — С. 258.

Ереванский государственный университет,
Ереван 375049

Поступило в редакцию 19.09.96