

Таким образом, показано, что проведение реакции дегидратации изобутанола на кислотных катализаторах в присутствии изобутана сопровождается образованием не только изооктенов, но и изооктанов. Предлагаемый способ получения разветвленных углеводородов C₈ может представлять интерес как дополнение к известным процессам производства высокооктановых компонентов моторных топлив.

Авторы выражают благодарность А. С. Шмелеву — разработчику программного комплекса “Сатрапис” за предоставленные термодинамические расчеты для проведения работ.

1. Бурака В. Г., Шерстюк Р. В. Трансформация рынков нефти и газа. – Киев: Наук. думка, 2005. – 320 с.
2. Reisch M. S. Fuels of the future // Chem. and Engineering News. – 2006. – 84, No 47. – P. 30–31.
3. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. – Москва: Академкнига, 2004. – 680 с.
4. Ечевский Г. В. Нетрадиционные пути получения моторных топлив и ценных химических продуктов из различных углеводородных фракций // Рос. хим. журн. / Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2003. – 47, № 6. – С. 30–35.
5. Третьяков В. Ф., Мастюгина Т. Н., Лермонтов А. С. Бурдейная Т. Н. Биоэтанол – сырье для получения компонентов моторных топлив и нефтехимических продуктов // Катализ в пром-ти. – 2006. – № 4. – С. 12–17.
6. Brei V. V., Melezhyk O. V., Prudius S. V., Levchuk N. N., Patrylak K. I. WO_x/ZrO₂ catalysts for isomerization of *n*-hexane and for nitration of benzene // Stud. Surface Sci. Catalysis. – 2002. – No 143. – P. 387.
7. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. – Москва: Мир, 1976. – 289 с.

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 16.08.2007

УДК 547.588.25

© 2008

В. В. Іщенко, К. С. Кулик, О. В. Шаблікіна, член-кореспондент НАН України
В. П. Хілія

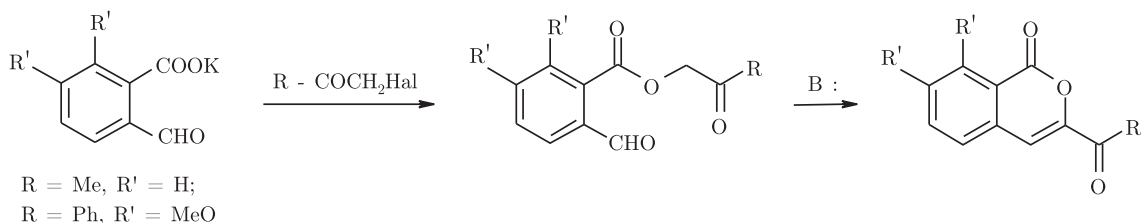
Новий метод синтезу 3-оксогетарилізокумаринів

A convenient one-step method of synthesis of 3-oxohetarylisocoumarins by the interaction of 2-formylbenzoic acid and heterocyclic halogenketones with triethylamine as a base is developed.

Дослідження ізокумаринів було розпочато ще у позаминулому столітті [1], але на відміну від своїх структурних ізомерів — кумаринів, вони на сьогодні вивчені недостатньо. Стосовно гетероциклічних аналогів ізокумаринів, в літературі є лише кілька посилань на їх синтез і зовсім не досліджувалися їхні властивості. У багатьох випадках це пов'язано з проблемами отримання цих речовин, відсутністю зручних методів їх синтезу.

Синтез 3-гетарилізокумаринів, вихідною речовиною для яких була гомофталева кислота та її ангідрид, наведено в статті [2]. У ході дослідження ізокумаринів з гетероциклічними замісниками, які приєднані по 3-му положенню через карбонільну групу, було використано реакцію альдегідофталевих кислот з гетероциклічними галогенкетонами, адже саме в цьому

випадку можна одержати тризаміщені ізокумарини з додатковою функціональною групою, що значно розширює можливості подальшої модифікації молекули:

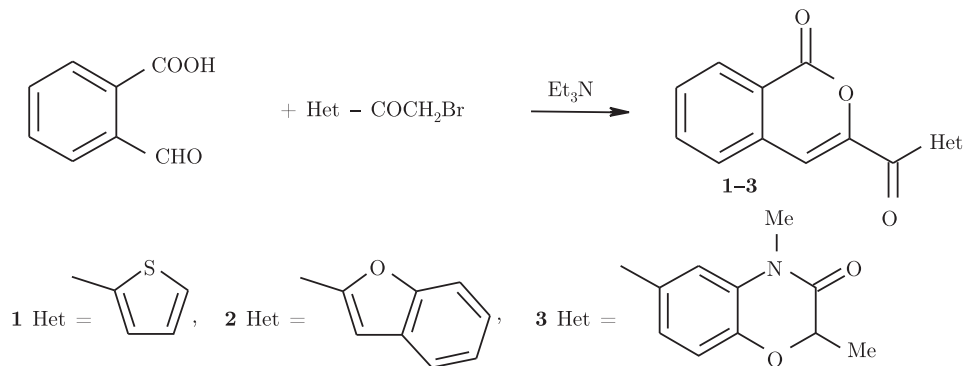


За літературними даними [3] перебіг цієї реакції відбувається у дві стадії та з низькими виходами (30–40%). Спроби відтворення літературної методики відразу викликали нагальну потребу в повній її переробці.

Для активації карбоксильної групи альдегідофталевої кислоти і покращення розчинності в органічних розчинниках автори даного повідомлення використовували сіль органічної основи, а саме — триетиламіну. Сіль триетиламонію, на відміну від калійної, розчинна в діоксані, це дозволило уникнути необхідності проводити гетерофазну реакцію. Отже, вибір діоксану як більш полярного відносно бензолу розчинника виправдав себе. Друга стадія синтезу — це основний катализ циклізації продукту приєднання галогенкетону; виявилось, що в нашому випадку триетиламін при невеликому надлишку виступає одночасно і як циклізуючий агент.

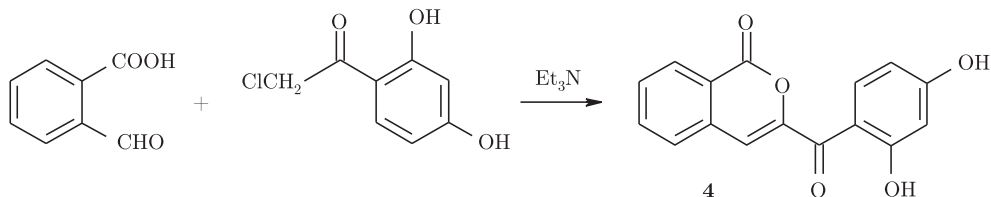
Застосування розробленої методики для отримання 3-ацетил- і 3-бензоїлізокумарину дало змогу не лише збільшити вихід цільових продуктів до 60 і 80% відповідно, а й провести реакцію в одну стадію, уникнути необхідності синтезу та ретельного осушення вихідної калійної солі, а також значно зменшити час перебігу реакції.

За вказаних умов взаємодією *o*-формілбензойної кислоти з гетарилбромометилкетонами було синтезовано сполуки **1–3**:



Вихід речовин 70–80%. Будова доведена методами ^1H ЯМР та ІЧ спектроскопії. У спектрах ^1H ЯМР про утворення ізокумаринового циклу свідчать характерні сигнали: синглет четвертого протону, дублет у слабкому полі, що відповідає восьмому протону ізокумаринової системи. У ІЧ-спектрах ізокумаринова система проявляється смугою поглинання карбонільної групи $1725\text{--}1740\text{ см}^{-1}$.

Розроблену методику можна застосовувати для синтезу речовин із активними функціональними групами, що продемонстровано нами з використанням 2,4-дигідроксихлорацетофенону:



Одержаний ізокумарин **4** завдяки наявності гідрокси- й карбонільної груп може бути використаний і для подальшої модифікації, і в реакціях гетероциклізації.

Таким чином, для отримання 3-оксогетарилізокумаринів нами розроблено зручний одностадійний спосіб синтезу, при використанні якого можна одержати ізокумарини не лише з гетероциклічним залишком, а й 3-ацетил- і 3-арилоксиізокумарини, зокрема й з активними функціональними групами.

Експериментальна частина. Контроль за проходженням реакції та чистотою одержаних продуктів здійснювався методом ТШХ на платівках Silufol UV-254. Спектри ЯМР виміряні на приладі Varian Mercury 400, ІЧ-спектри на ІЧ-Фур'є спектрометрі "Nexus".

3-Оксогетарилізокумарини 1–3. У 10 мл абсолютного діоксану розчиняють при нагріванні 5 ммоль *o*-формілбензойної кислоти та 6 ммоль триетиламіну, додають 5 ммоль відповідного гетарилбромометилкетону та кип'ячать 1,5 год. Після охолодження реакційної суміші, осад триетиламонійброміду відфільтровують, маточник упарюють у вакуумі, залишок перекристалізують з метанолу.

1. Вихід 80%; T_f 188–190 °С. ^1H ЯМР (м. ч., J , Гц): 7,32 (1H, т, $J = 4,8$, H-4'), 7,72 (1H, с, H-4), 7,75 (1H, т, $J = 8$, H-7), 7,91 (2H, м, H-5, H-6), 8,07 (1H, д, $J = 4,8$, H-5'), 8,27 (1H, д, $J = 8$, H-8), 8,34 (1H, д, $J = 3,6$, H-3').

2. Вихід 71%; T_f 195–197 °С. ^1H ЯМР (м. ч., J , Гц): 7,40 (1H, т, $J = 8$, H-5'), 7,57 (1H, т, $J = 8$, H-6'), 7,70 (1H, д, $J = 8,4$, H-7'), 7,75 (1H, т, $J = 8$, H-7), 7,88 (1H, с, H-4), 7,93 (2H, м, H-5, H-6), 8,24 (1H, с, H-3'), 8,29 (1H, д, $J = 8$, H-8).

3. Вихід 73%; T_f 206–208 °С. ^1H ЯМР (м. ч., J , Гц): 1,53 (3H, д, $J = 6,8$, CH₃-2'), 3,37 (3H, с, CH₃-4'), 4,81 (1H, кв, $J = 6,8$, H-2'), 7,12 (1H, д, $J = 8,8$, H-5'), 7,56 (1H, с, H-4), 7,69–7,70 (2H, м, H-5', H-7'), 7,76 (1H, т, $J = 8$, H-7), 7,89 (2H, м, H-5, H-6), 8,25 (1H, д, $J = 8$, H-8).

3-(2,4-Дигідроксибензоіл)ізокумарин 4. У 10 мл абсолютного діоксану розчиняють при нагріванні 5 ммоль *o*-формілбензойної кислоти та 4 ммоль триетиламіну, додають 5 ммоль 2,4-дигідроксиацетофенону та кип'ячать 3 год, після чого додають ще 2 ммоль триетиламіну. Після охолодження реакційної суміші, осад триетиламонійхлориду відфільтровують, маточник упарюють у вакуумі, залишок перекристалізують з метанолу.

4. Вихід 15%; T_f 180–182 °С. ^1H ЯМР (м. ч., J , Гц): 6,13 (1H, уш. с, H-3'), 6,40 (1H, дд, $J = 2$, $J = 9,2$, H-5'), 7,42 (1H, с, H-4), 7,68 (1H, м, H-6'), 7,72 (1H, т, $J = 8$, H-7), 7,86 (2H, м, H-5, H-6), 8,23 (1H, д, $J = 8$, H-8), 10,58 (1H, уш. с, OH-4'), 11,76 (1H, уш. с, OH-2').

1. Barry R. D. Isocoumarins: developments since 1950 // Chem. Rev. – 1964. – **64**, No 3. – P. 229–260.
2. Іценко В. В., Шабликін О. В., Туров О. В. та ін. 3-Гетарилізокумарини: синтез та хімічні властивості // Доп. НАН України. – 2006. – № 4. – С. 133–138.
3. Каневская С. И., Ковшарова И. Н., Линевиц Л. И. Исследования в области гетероциклических соединений. IV. Синтезы кетонов изокумаринового ряда // Сб. статей по общ. химии АН СССР. – 1953. – № 2. – С. 1493–1498.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 16.07.2007