3. Мардыкин В. П., Притыцкая Т. С.— ЖОХ, 1976, т. 46, с. 1085.
4. Мардыкин В. П., Притыцкая Т. С., Гапоник П. Н., Скаковский Е. Д.,— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, с. 1680.
5. Нижник А. С., Починок В. Я., Сыромятников В. Г., Хоревич С. И.—В сб.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Киев, 1971, с. 3, 75.
6. Gaylord N. G.— J. Polym. Sci, Polym. Lett., 1969, v. 7, p. 145.
7. А. с. 552331 (СССР) / Мардыкин В. П., Притыцкая Т. С., Гапоник П. Н.— Опубл. в Б. И., 1977, № 12.

Поступила в редакцию 15.03.80.

Кафедра высокомолекулярных соединений, НИИ ФХП

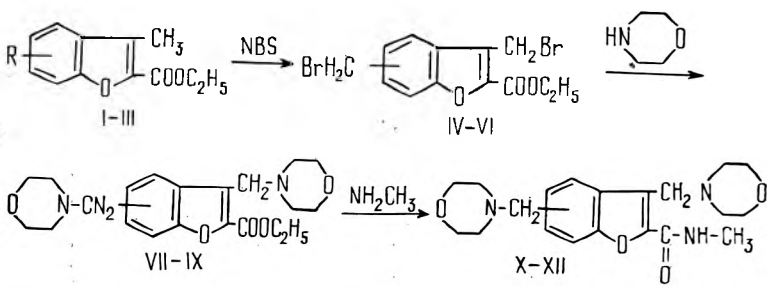
УДК 547.728

А. ПРЕВЫШ-КВИНТО, И. Г. ТИЩЕНКО

ДИАМИНОМЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2-КАРБЭТОКСИБЕНЗОФУРАНА

В продолжение начатых исследований [1, 2] по синтезу производных бензофурана в настоящей работе осуществлен синтез диаминометильных производных 2-карбэтоксибензофурана, аналоги которых, как известно [3], используются в качестве противоаритмических средств.

Синтез указанных соединений проводили бромированием метильных производных 2-карбэтоксибензофурана (I—III) двумя молями N-бромсукцинимида с последующей заменой в образующихся дибромметильных производных 2-карбэтоксибензофурана (IV—VI) атомов брома на остаток морфолина, что приводило к образованию диморфолинометильных производных 2-карбэтоксибензофурана (VII—IX). Последние при обработке насыщенным спиртовым раствором метиламина были превращены в соответствующие амиды (X—XII).



I, IV, VII, X R=4—CH_3; II, V, VIII, XI R=5—CH_3; III, VI, IX, XII R=7—CH_3

Исходные метильные производные 2-карбэтоксибензофурана I—III получены по методу Богеме [4]. Спектры ПМР сняты на приборе Varian HA-100 в шкале δ, внутренний стандарт ГМДС.

Дибромметильные производные 2-карбэтоксибензофурана (IV—VI) (см. таблицу) получали по следующей общей методике. К нагретым до 130° С 0,02 моля диметильных производных 2-карбэтоксибензофурана I—III прибавляли небольшими порциями 0,04 моля N-бромсукцинимида. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при 140—150° С. После охлаждения прибавляли 40—60 мл CCl_4, выпавший сукцинимид отфильтровывали, растворитель отгоняли, а полученный остаток кристаллизовали из спирта.

Получение диморфолинометил-2-карбэтоксибензофуранов (VII—IX) (см. таблицу). К раствору 0,005 моля дибромметил-2-карбэтоксибензофурана IV—VI в 25 мл сухого бензола прибавляли 0,02 моля свежеперегнанного морфолина. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 30 мин и оставляли на 12 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок бромгидрата морфолина отфильтровывали, растворитель отгоняли. Продукт реакции кристаллизовали из смеси спирта и гептана.

Характеристика соединений (IV—XII)

Номер соединения	Название	Выход, %	t. пл., °C	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				Спектры ПМР δ, м. д.
				C	H	Br	N		C	H	Br	N	
IV	3,4-дибромметил-2-карбэтоксибензофуран	50,6	158—159	41,5	3,2	42,6	—	$C_{13}H_{12}Br_2O_3$	41,6	3,2	42,7	—	7,70—7,20 (м, 3H, ар.) 4,88 (с, 2H, CH_2) 4,50 (с, 2H, CH_2) 4,30 (к, 2H, OCH_2) 1,45 (т, 3H, CH_3)
V	3,5-дибромметил-2-карбэтоксибензофуран	53,5	151—152	41,5	3,2	42,6	—	$C_{13}H_{12}Br_2O_3$	41,3	3,3	42,8	—	7,80—7,30 (м, 3H, ар.) 4,95 (с, 2H, CH_2) 4,55 (с, 2H, CH_2) 4,40 (к, 2H, OCH_2) 1,50 (т, 3H, CH_3)
VI	3,7-дибромметил-2-карбэтоксибензофуран	45,6	130—131	41,5	3,2	42,6	—	$C_{13}H_{12}Br_2O_3$	41,7	3,3	42,4	—	7,70—7,15 (м, 3H, ар.) 4,92 (с, 2H, CH_2) 4,73 (с, 2H, CH_2) 4,45 (к, 2H, OCH_2) 1,45 (т, 3H, CH_3)
VII	3,4-диморфолинометил-2-карбэтоксибензофуран	47,0	47—48	64,9	7,2	—	7,2	$C_{21}H_{28}O_5N_2$	64,7	7,1	—	7,3	7,60—7,20 (м, 3H, ар.) 4,40 (к, 2H, OCH_2) 4,05 (с, 2H, CH_2) 3,80 (с, 2H, CH_2) 3,65—3,60 и 2,85—2,80 (м, 8H, морф.) 1,50 (т, 3H, CH_3)
VIII	3,5-диморфолинометил-2-карбэтоксибензофуран	61,0	50—51	64,9	7,2	—	7,2	$C_{21}H_{28}O_5N_2$	65,0	7,2	—	7,1	7,70—7,15 (м, 3H, ар.) 4,45 (к, 2H, OCH_2) 4,10 (с, 2H, CH_2) 3,85 (с, 2H, CH_2) 3,65—3,60 и 2,80—2,75 (м, 8H, морф.) 1,45 (т, 3H, CH_3)

Продолжение

Номер соединения	Название	Выход, %	t. пл., °C	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				Спектры ПМР δ, м. д.
				C	H	Br	N		C	H	Br	N	
IX	3,7-диморфолинометил-2-карбэтоксибензофуран	57,0	41—42	64,9	7,2	—	7,2	$C_{21}H_{28}O_5N_2$	64,7	7,3	—	7,3	7,85—7,25 (м, 3H, ар.) 4,40 (к, 2H, OCH_2) 4,05 (с, 2H, CH_2) 3,82 (с, 2H, CH_2) 3,65—3,60 и 2,85—2,80 (м, 8H, морф.) 1,45 (т, 3H, CH_3)
X	N-метиламид-3,4-диморфолинометилбензофуран-2-карбоновой кислоты	50,1	172—173	64,4	7,2	—	11,3	$C_{20}H_{27}O_4N_3$	64,3	7,3	—	11,1	7,70—7,20 (м, 3H, ар.) 3,90 (с, 2H, CH_2) 3,70 (с, 2H, CH_2) 3,60—3,55 и 2,80—2,75 (м, 8H, морф.) 2,90 (д, 3H, $N—CH_3$)
XI	N-метиламид-3,5-диморфолинометилбензофуран-2-карбоновой кислоты	60,3	160—161	64,4	7,2	—	11,3	$C_{20}H_{27}O_4N_3$	64,5	7,1	—	11,4	7,80—7,30 (м, 3H, ар.) 3,90 (с, 2H, CH_2) 3,75 (с, 2H, CH_2) 3,65—3,60 и 2,85—2,80 (м, 8H, морф.) 2,90 (д, 3H, $N—CH_3$)
XII	N-метиламид-3,7-диморфолинометилбензофуран-2-карбоновой кислоты	47,1	117—118	64,4	7,2	—	11,3	$C_{20}H_{27}O_4N_3$	64,3	7,1	—	11,3	7,75—7,25 (м, 3H, ар.) 3,92 (с, 2H, CH_2) 3,75 (с, 2H, CH_2) 3,65—3,60 и 2,85—2,80 (м, 8H, морф.) 2,92 (д, 3H, $N—CH_3$)

Синтез N-метиламидов диморфолинометилбензофуран-2-карбоновых кислот (X—XII) (см. таблицу). К 0,005 моля диморфолинометил-2-карбэтоксибензофурана VII—IX прибавляли 50 мл насыщенного спиртового раствора N-метиламина. Реакционную смесь оставляли на 24 ч при комнатной температуре, после чего растворитель отгоняли и продукт кристаллизовали из смеси ацетон — гептан — изопропанол (соотношение 1 : 1 : 2).

Полученные, ранее не описанные в химической литературе, соединения IV—XII, переданы для испытания на предмет их биологической активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prewysz-Kwinto A.— Polish J. Chem., 1979, v. 53, N 9, p. 1889.
2. Превыш-Квинто А., Тищенко И. Г.— Докл. АН БССР, 1980, т. 24.
3. Гринев А. Н., Зотова С. А., Столярчук А. А. и др.— Хим.-фарм. ж., 1979, № 1, с. 51.
4. Boheme W. R.— Org. Synth., 1953, v. 33, p. 43.

Поступила в редакцию
13.03.80.

*Кафедра органической химии БГУ имени В. И. Ленина,
Университет имени Н. Коперника, Торунь, Польша*