

Белорусский государственный университет
Химический факультет
Кафедра органической химии
Аннотация к дипломной работе
СИНТЕЗ 10,10'-ДИОКСОФЕНОКСАТИИН-2,8-ДИКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ И ЕЁ ПРОИЗВОДНЫХ

Макей Анна Валерьевна
Научный руководитель:
Зав. лабораторией полисопряженных органических соединений ИХНМ
НАНБ, Кандидат химических наук,
В. К. Ольховик
Минск, 2014

Аннотация

Работа выполнена на 51 страницах с использованием 30 библиографических источников, 19 приложений.

В данной работе предложен новый метод синтеза 4-замещенных производных 10,10'-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты на основе 4,4'-оксидибензойной кислоты. На примере взаимодействия с хлорсульфоновой кислотой показано, что образование феноксатиинового цикла происходит путем замещения водорода сульфохлоридными группами в положении C2 C2', с последующей внутримолекулярной циклизацией в ранее не описанную 4-хлорсульфонил-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновую кислоту. Причем, в зависимости от условий проведения реакции, все промежуточные продукты – 2-хлорсульфонил-4,4'-оксидибензойная и 2,2'-дихлорсульфонил-4,4'-оксидибензойная кислоты – были получены с высоким выходом. В случае использования более активного серосодержащего электрофила - олеума, реакция протекает в более мягких условиях, а впервые полученная 10,10-диоксо-4-сульфофеноксатиин-2,8-дикарбоновая кислота выделялась с высоким выходом в виде моноватриевой соли. Дополнительным подтверждением структуры полученных соединений может служить синтез соответствующего триамида - 4-[(диэтиламино)сульфонил]-N²,N²,N⁸,N⁸-тетразил-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоксамида.

Используя аналогичный подход, был разработан метод синтеза ранее не описанной 4-нитро-10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты. Последняя была получена циклизацией диметилового эфира 2-нитро-4,4'-оксидибензойной кислоты в олеуме или хлорсульфоновой кислоте. Альтернативный метод заключается в нитровании 2-хлорсульфонил-4,4'-оксидибензойной кислоты с последующей циклизацией образующейся 2-хлорсульфонил-2'-нитро-4,4'-оксидибензойной кислоты в олеуме или хлорсульфоновой кислоте. Наличие нитрогруппы в положении C4 10,10-диоксофеноксатиин-2,8-дикарбоновой кислоты позволяет получить ряд, ранее

не описанных не только 4-аминопроизводных, но и ее 4-гидрокси- и галогенпроизводные.

Структура всех полученных соединений полностью подтверждена данными элементного анализа, ЯМР, ИК-спектроскопии и Масс-спектрометрии.

Ключевые слова: феноксатиновый цикл 10,10'-диоксофеноксатин, 4,4'-оксидибензойная кислота, 2,8-дикарбоновая кислота, хлорсульфонил.

SUMMARY

The graduate work was carried out in 51 pages with 30 bibliographic sources, 19 attachments.

In this research, we propose a new method for the synthesis of 4-substituted derivatives of 10,10'-dioxophenoxathiine-2,8-dicarboxylic acid based on 4,4'-oxydibenzoic acid. By way of example of interacting with chlorosulfonic acid it was shown that the formation of phenoxathiine heterocycle occurs by force of substitution of hydrogen at the position of sulfochloride groups C2 C2 , followed by intramolecular cyclization to not described previously 4-chlorosulfonyl-10 ,10-dioxofenoxathiine-2 ,8-dicarboxylic acid. Moreover, depending on the reaction conditions, all the intermediate products - 2-chlorosulfonyl-4 ,4 - oxydibenzoic and 2,2 -dihlorsulfonyl-4, 4 - oxydibenzoic acids - were received with high yield. In the case of more active sulfur-containing electrophile - oleum, the reaction proceeds under milder conditions, and first obtained 10,10-dioxo-4-sulfofenoxathiine-2 ,8-dicarboxylic acid is escaped with high yield in kind of the monosodium salt. Further confirmation of the structure of the obtained compounds can serve as the synthesis of the corresponding triamide - 4-[(diethylamino) sulfonyl]-N²,N²,N⁸,N⁸-tetraethyl-10,10-dioxophenoxathiine-2,8-dicarboxamide.

Using a similar approach the method of synthesis of not described previously 4-nitro-10 ,10-dioxofenoxathiine-2 ,8-dicarboxylic acid was developed. This acid was received by cyclization of dimethyl 2-nitro-4.4 - oxydibenzoic acids in oleum or chlorosulfonic acid. The alternative method consists in the nitration of 2-

chlorosulfonyl-4,4 oxydibenzoic acids, followed by cyclization of the resultant 2-chlorosulfonyl-2-nitro-4,4 - oxydibenzoic acids in oleum or chlorosulfonic acid. Having a nitro group in the C4-dioxophenoxatiin 10,10-2,8-dicarboxylic acid allows to get a number of not described previously not only the 4-amino derivatives, but its 4-hydroxy-and halogenated.

The structure of obtained compounds is fully confirmed by elemental analysis, NMR, IR spectroscopy and mass spectrometry.

Key words: phenoxatiine heterocycle, 10,10'-dioxophenoxatiine, 4,4'-oxydibenzoic acid, 2,8-dicarboxylic acid, chlorosulfonyl.