

СИНТЕЗ ДИГИДРАТОВ ДИФЕНИЛ-2,2'-ДИГЛИОКСАЛЯ И 4-ЙОДДИФЕНИЛ-2,2'-ДИГЛИОКСАЛЯ

А. Н. НОВИКОВ, А. П. БЕЛЯЕВА

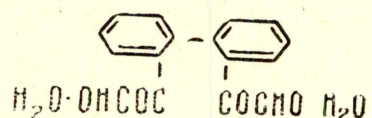
(Представлена научным семинаром кафедр и лабораторий органического синтеза)

В последние годы с целью поисков противовирусных соединений синтезированы многочисленные производные глиоксаля [1, 2, 3, 4, 5]. Некоторые представители этого ряда веществ рекомендуют использовать при лечении вирусных заболеваний, в том числе гриппа [6, 7].

Для выяснения зависимости физиологического действия от строения и состава вещества нами получены неописанные в литературе дифенил-2,2'-диглиоксаль и 4-йоддифенил-2,2'-диглиоксаль.

Экспериментальная часть

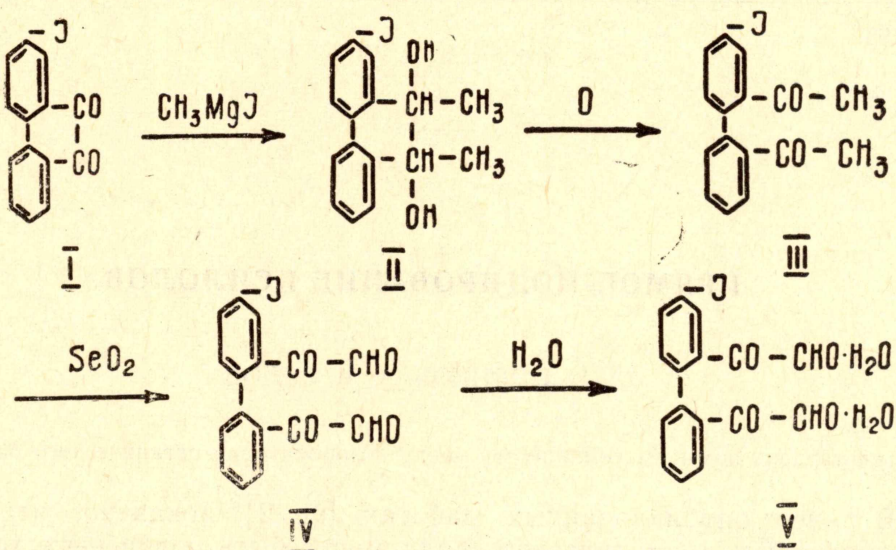
Синтез дигидрата дифенил-2,2'-диглиоксаля



Полученный из фенантренхинона по известной методике [8] дифенил-2,2'-диацетил окисляли двуокисью селена до дифенил-2,2'-диглиоксаля. К смеси 6,5 г двуокиси селена, 50 мл диоксана и 2 мл воды при температуре 70°C добавляли по каплям 6,7 г диацетилдифенила в 30 мл диоксана. Затем смесь кипятили 5 часов. По окончании реакции горячий раствор фильтровали три раза для удаления селена, оставляли на ночь и вновь отфильтровывали селен. Разбавлением раствора водой выделяли дигидрат дифенилбисглиоксаля, который очищали кристаллизацией из воды. Выход продукта реакции 15—20%, температура плавления 78—82°C. Найдено %: С 62,53; Н 4,75. Вычислено %: С 63,57; Н 4,60.

Синтез 4-йоддифенил-2, 2'-бисглиоксаля. Вначале из фенантренхинона прямым йодированием готовили 2-йодфенантренхинон. Для этого в смесь 0,02 г-мол фенантренхинона, 0,02 г-ат йода, 50 мл ледяной уксусной кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты постепенно добавляли при 80—90°C 2 мл азотной кислоты $d = 1,4$. Синтез продолжали при перемешивании 4 часа. По окончании реакции смесь разбавляли водой, осадок 2-йодфенантренхинона отфильтровывали, промывали водой и очищали кристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Выход 25%, температура плавления 225°C.

4-йоддифенил-2, 2¹-бисглиоксаль получали из 2-йодфенантренхинона без выделения промежуточных продуктов по следующей схеме превращений:



6,5 г 2-йодфенантренхинона в 75—80 мл абсолютного эфира вносили в реактив Гриньяра, полученный из 3,5 г магния и 9 мл йодистого метила. Затем добавляли 50 мл абсолютного бензола и кипятили в течение двух часов. По окончании реакции смесь разлагали подкисленной ледяной водой, продукт реакции извлекали эфиром, эфирные вытяжки высушивали и после отгонки эфира получали 2,1 г смолообразного вещества (сырой II). II растворяли в ледяной уксусной кислоте, прибавляли при температуре 70°C 1,8 г хромового ангидрида в 20 мл воды. Время окисления 20 минут. По охлаждении выпадал сырой 4-й оддифенил-2, 2¹-диацетил (III). III в растворе диоксана (40 мл) при температуре 70—100°C окисляли раствором 6,5 г двуокиси селена в 50 мл диоксана, содержащим 2 мл воды в течение пяти часов. По окончании реакции селен отфильтровывали, смесь разбавляли водой, осадок отделяли и перекристаллизовывали из разбавленной уксусной кислоты. Выход дигидрата 4-йоддифенил-2, 2¹-бисглиоксала 10—15%, температура плавления 72—78°C. Найдено % : С 45,76; Н 3,20; 30,00. Вычислено % : С 44,86; Н 3,04; 29,67.

Выводы

Для изучения физиологических свойств синтезированы не описанные в литературе дифенил-2, 2¹-бисглиоксаль и 4-йоддифенил-2, 2¹-бисглиоксаль.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Я. Крафт. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 10, 630, (1965).
2. Венгерский патент 150155, РЖХим., 12Н262П (1966).
3. Патент США 3146259, РЖХим., 9Н272П (1966).
4. У Юань-лю, Ван Линь, Цзян Сян-цзюнь, Хуан лян, «Яосюэ сюэбао, Acta pharmas. sinica», 12, № 4, 254 (1965).
Р. Ж. Хим., 24Ж236 (1966).
5. Cavallini G., Nardi D. Boll. chim. farmac., 103, № 10, 700 (1964), РЖХим., 24Ж239 (1966).
6. Патент США, 3157698 (1964), РЖХим., 21Н308П (1966).
6. Патент США 3097138 (1963), РЖХим., 2Н177П (1965).
8. Hall D. M. Ladbary J. E., Lesslie M. S., Turner E. E. J. Chem. Soc., 3475 (1956).