

А. А. Станишаускайте, В. А. Паулаускас<sup>а</sup>НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
N-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)-1,8-НАФТСУЛЬТАМА

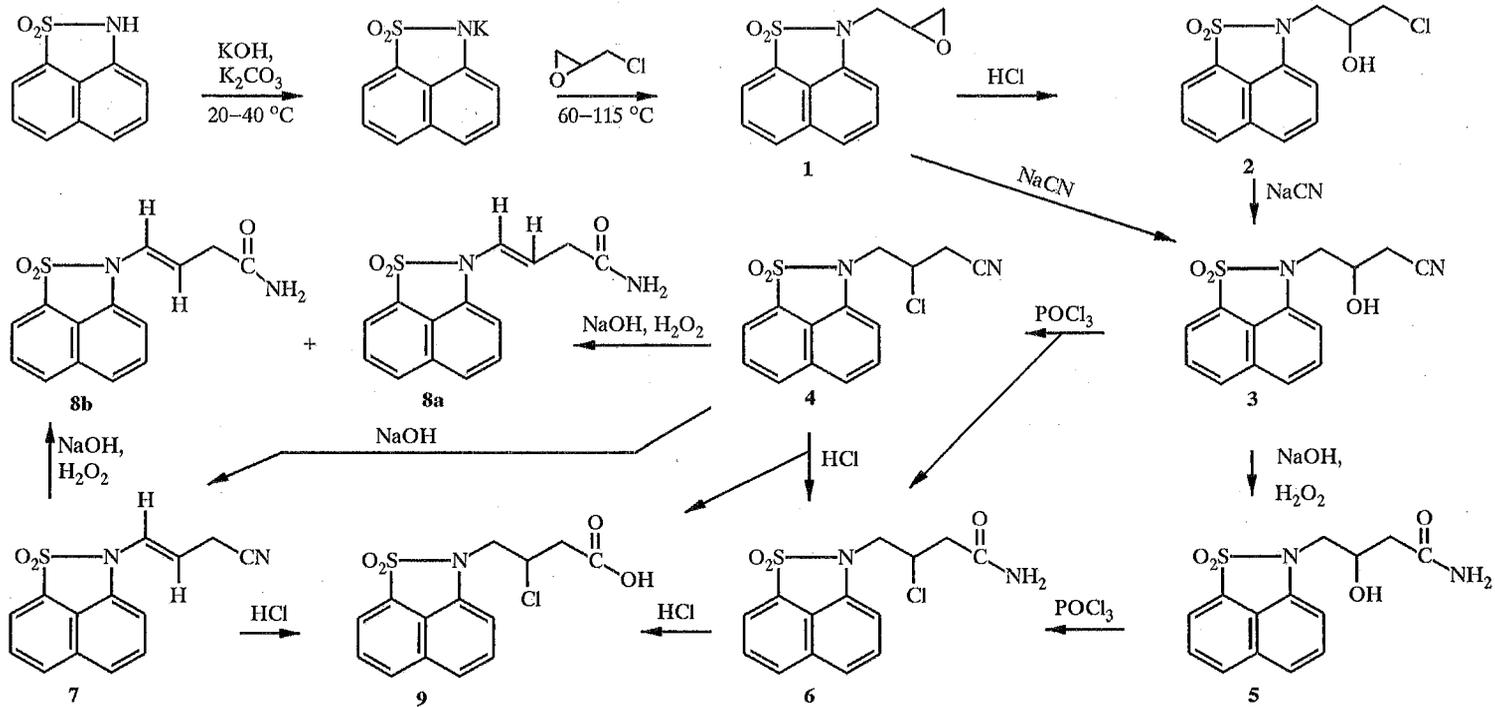
Разработан метод синтеза N-(2,3-эпоксипропил)-1,8-нафтсультама и изучены некоторые его превращения.

Ключевые слова: 1,8-нафтсультам, 1-хлор-2,3-эпоксипропан, алкилирование.

Эпоксипропильные производные гетероциклических соединений (например, 9Н-карбазола и его галогенпроизводных, 11Н-бензо[а]карбазола, 7Н-бензо[с]карбазола, 1,2,3,4-тетрагидро-9Н-карбазола, 9Н-фентиазина, 2-хлор-9Н-фентиазина, индола и др.) могут быть получены действием 1-хлор-2,3-эпоксипропана (ХЭП) на гетероциклическое соединение в присутствии щелочи и обезвоживающих веществ [1—4]. Однако 1,8-нафтсультам не реагирует с ХЭП в условиях, оптимальных для получения 9-(2,3-эпоксипропил)-9Н-карбазола (в избытке ХЭП в присутствии щелочей, 1 : 3, и обезвоживающих веществ при 25—30 °С). При исследовании данной реакции было установлено, что при действии КОН на 1,8-нафтсультам при 20—40 °С образуется калиевая соль 1,8-нафтсультама, которая в этих условиях не взаимодействует с ХЭП и только при повышении температуры до 60 °С протекает реакция алкилирования. При 60 °С реакция заканчивается в течение 2—2,5 ч, а при повышении температуры до 115 °С — в течение 20—30 мин. Выход продукта достигает 95—98%. Были разработаны следующие условия получения N-(2,3-эпоксипропил)-1,8-нафтсультама (1) (см. схему).

При действии на соединение 1 хлористого водорода в метаноле или хлороводородной кислоты в диоксане получен N-(2-гидрокси-3-хлорпропил)-1,8-нафтсультам (2). Далее соединения 1 и 2 подвергались действию цианида натрия. Встряхиванием раствора 1 в метаноле с цианидом натрия при комнатной температуре (метод А) или кипячением соединения 2 с цианидом натрия в метаноле (метод В) получен N-(2-гидрокси-3-цианопропил)-1,8-нафтсультам (3). В первом случае выход продукта 3 достигает 85—88%, однако продолжительность реакции достигает 5 сут. Во втором случае продолжительность процесса сокращается до 0,5—1,5 ч, однако выход составляет лишь 76,3%. Таким образом, получение нитрила 3 из эпокси соединения 1 является наиболее приемлемым.

Детальное исследование реакций нитрила 3 показало, что после 6-часового его нагревания при 90 °С с хлорокисью фосфора из реакционной смеси хроматографическим методом (с выходом ~30%) были выделены N-(2-хлор-3-цианопропил)-1,8-нафтсультам (4) и незначительное количество N-(3-карбамоил-2-хлорпропил)-1,8-нафтсультама (6). Образование последнего можно объяснить тем, что хлорнитрил 4 в присутствии хлороводородной кислоты омыляется до амида 6; выход последнего увеличивается при дальнейшем нагревании реакционной смеси и после 12 ч достигает 20%, в то время как выход хлорнитрила 4 понижается до 6%. Амид 6 выделен также действием хлорокиси фосфора на N-(2-гидрокси-3-карбамоилпропил)-1,8-нафтсультам (5), полученный омылением гидроксидом натрия нитрила 3 в метаноле в присутствии перекиси водорода, а также омылением хлорнитрила 4 концентрированной хлороводородной кислотой.



Характеристика соединений 1—7, 8a, 8b, 9

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл, °С (растворитель)	Выход	
		С	Н	Cl	N		г	%
1	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> S	59.7	4.1	—	5.3	110.5—111.0 (этанол)	25.0	95.8
		59.75	4.2		5.4			
2	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>3</sub> S	52.5	4.3	12.0	4.7	95.0—96.0 (этанол)	13.4	90.6
		52.4	4.1	11.9	4.7			
3	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	58.0	4.3	—	9.4	154.5—155.5 (этанол)	10.0	86.7
		58.3	4.2		9.7			
4	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	54.7	3.8	11.8	9.2	144.0—145.5 (этанол)	9.5	31.0
		54.8	3.6	11.6	9.1			
5	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	54.7	4.5	—	9.1	174.0—175.5 (этанол)	1.1	36.0
		54.9	4.6		9.2			
6	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	51.8	3.9	10.9	8.5	170.5—171.0 (этанол)	0.8	24.7
		51.8	4.0	10.9	8.6			
7	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	62.9	3.7	—	10.7	149.5—150.5 (этанол)	2.1	77.7
		62.2	3.7		10.4			
8a	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	58.5	4.5	—	9.3	158.0—159.5 (этанол)	1.4	24.3
		58.3	4.2		9.7			
8b	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	58.8	4.4	—	9.8	169.0—170.0 (этанол)	2.2	38.2
		58.3	4.2		9.7			
9	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>4</sub> S	51.2	3.5	11.2	4.7	193.5—195.0 (этанол/вода)	0.5	30.7
		51.6	3.7	10.9	4.3			

При обработке хлорнитрила 4 гидроксидом натрия в метаноле или диэтиламино в бензоле методом ТСХ обнаружено образование нескольких веществ. Однако при хроматографировании реакционной массы выделено лишь одно индивидуальное соединение, для установления структуры которого были сняты его ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и УФ спектры. Анализ спектров показал, что кроме этого соединения, являющегося *транс*-N-(3-циан-1-пропенил)-1,8-нафтсультамом (7), выделено небольшое количество смеси изомерных нитрилов, в которой кроме нитрила 7 обнаружено присутствие нитрилов с полосой поглощения группы CN в ИК спектре при 2240 см<sup>-1</sup>. Такое поглощение наблюдается при сопряжении между группой CN и двойной связью, что говорит об образовании *цис*- или *транс*-N-(3-циан-2-пропенил)-1,8-нафтсультама.

Из изложенного следует, что в отщеплении хлористого водорода от хлорнитрила 4 в основном участвует водород от C(1) и лишь незначительное количество от C(3).

При обработке амида 6 гидроксидом натрия в метаноле или диэтиламино в бензоле и после хроматографирования реакционной массы в чистом виде выделены два соединения, анализ ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и УФ спектров которых показал, что этими соединениями являются *цис*-N-(4-карбамоил-1-пропенил)-1,8-нафтсультам (8a) и *транс*-N-(4-карбамоил-1-пропенил)-1,8-нафтсультам (8b). В ИК спектрах имеются характерные для амидной группировки полосы поглощения при 3440, 3200, 1695, 1679, 1410 см<sup>-1</sup> в амиде 8a; 3380, 3220, 1680, 1630, 1406 см<sup>-1</sup> в амиде 8b, а также полосы неплоских деформационных колебаний связи HC=CH при 715 см<sup>-1</sup> в 8a (*цис*-форма) и при 940 см<sup>-1</sup> в 8b (*транс*-форма). Из наблюдаемого

## Спектральные характеристики соединений 1—7, 8a,b, 9

Соединение	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д.	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	УФ спектр, $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ) (в этаноле)
1	2.77 м (эпоксидное кольцо); 3.3 (1H, м, CH); $J_{\text{AB}} = 17$ ; $J_{\text{AX}} = 3$ ; $J_{\text{BX}} = 5$ Гц; $\nu_{\text{A}} = 298.07$ ; $\nu_{\text{B}} = 330.93$ Гц; 6.80—8.25 (6H, м, CH аром. кольца), $\text{CDCl}_3$	3085, 3000 (=C—H); 2930, 2860 ( $\text{CH}_{\text{алиф}}$ ); 1635, 1592, 1492 (C=C); 1310 с пл. при 1300, 1293 ( $\text{SO}_2$ ); 1173, 1145 ( $\text{SO}_2$ ); 1220, 930, 895, 860 (эпоксидное кольцо); 810, 763 с пл. при 750 (внеплоскостные деф. колебания C—H аром. кольца); 607, 575 (C—S)	
2	2.8—3.2 (1H, м, OH); 3.7—3.82 (2H, д, N—CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> ); 3.95—4.1 (2H, д, N—CH <sub>2</sub> ); 4.15—4.45 (1H, м, CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> ); 6.8—8.15 (6H, м, $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); $\text{CDCl}_3$	3480 (OH); 3070 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); 2970—2880 ( $\text{CH}_{\text{алиф}}$ ); 1310, 1170, 1140 ( $\text{SO}_2$ )	
3	2.5—2.65 (2H, д, N—CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> ); 3.7—3.8 (2H, д, N—CH <sub>2</sub> ); 4.2—4.45 (1H, м, CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> ); 6.5—7.8 (6H, м, $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); $\text{CDCl}_3$	3465 (OH); 3100, 3080 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); 2975—2945 ( $\text{CH}_{\text{алиф}}$ ); 2270 (CN); 1310, 1170, 1140 ( $\text{SO}_2$ )	
4	3.1 (2H, д, N—CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> , $J = 6$ Гц); 4.1—4.3 (2H, м, N—CH <sub>2</sub> ); 4.5—4.75 (1H, м, CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> ); 6.85—8.15 (6H, м, $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); $\text{CDCl}_3$	3070, 3040 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); 2970, 2940 ( $\text{CH}_{\text{алиф}}$ ); 2270 (CN); 1310, 1175, 1145 ( $\text{SO}_2$ ); 751 (Cl)	211 (4.53); 243.5 (4.28); 340 пл (3.70)
5	2.625 (2H, д, N—CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> , $J = 6$ Гц); 3.8 (2H, д, N—CH <sub>2</sub> , $J = 6$ Гц); 4.4—4.7 (1H, м, CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> ); 6.5—8.0 (8H, м, $\text{CH}_{\text{аром}}$ , NH <sub>2</sub> ); $\text{CF}_3\text{COOD}$	3400, 3340, 3290, 3200 (OH, амид I); 3070 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); 2930 ( $\text{CH}_{\text{алиф}}$ ); 1675 (амид I); 1430 (амид II); 1300, 1175, 1145 ( $\text{SO}_2$ )	
6	2.45—3.15 (2H, м, N—CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> ); 3.86 (2H, д, N—CH <sub>2</sub> , $J = 6$ Гц); 4.25—4.65 (1H, м, CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> ); 6.52—8.2 (8H, м, $\text{CH}_{\text{аром}}$ , NH <sub>2</sub> ); $\text{CF}_3\text{COOD}$	3420, 3176 (амид I); 3075 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); 2930 ( $\text{CH}_{\text{алиф}}$ ); 1685 (амид I); 1410 (амид II); 1300, 1170, 1145 ( $\text{SO}_2$ ); 750 (Cl)	211 (4.54); 243.5 (4.28); 340 пл (3.68)
7	3.275 (2H, д, д, CH <sub>2</sub> CN, $J = 5.5$ Гц); 6.0 (1H, д, т, CH=CH—CH <sub>2</sub> , $J = 16$ Гц); 6.5—8.1 (7H, м, $\text{CH}_{\text{аром}}$ , N—CH=CH); $\text{CDCl}_3$	3080, 3040 (—CH=CH—); 2950, 2935 ( $\text{CH}_{\text{алиф}}$ ); 2270 (CN); 1675 (—CH=CH—); 1315, 1180, 1145 ( $\text{SO}_2$ ); 950 (—CH=CH— <i>транс</i> )	215 (4.62); 249 (4.39); 340 пл (3.68)
8a	3.17 (2H, д, CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> , $J = 6$ Гц); 6.0—6.5 (2H, м, CH=CH—CH <sub>2</sub> ); 6.5—8.3 (8H, м, $\text{CH}_{\text{аром}}$ , NH <sub>2</sub> ); $\text{DMCO-d}_6$	3440, 3200 (амид I); 3080, 3040 (—CH=CH—); 1695, 1679, 1630 (амид I, —CH=CH—); 1310, 1170, 1135 ( $\text{SO}_2$ ); 715 (—CH=CH— <i>цис</i> )	212 (4.58); 244 (4.34); 340 пл (3.71)
8b	3.1 (2H, м, CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> , $J = 6$ Гц); 6.1 (1H, д, т, CH=CH—CH <sub>2</sub> , $J = 16$ Гц); 6.5—8.3 (9H, м, $\text{CH}_{\text{аром}}$ , N—CH=CH, NH <sub>2</sub> ); $\text{DMCO-d}_6$	3380, 3220 (амид I); 3080 (—CH=CH—); 2970—2910 ( $\text{CH}_{\text{алиф}}$ ); 1680, 1630 (амид I, —CH=CH— <i>транс</i> ); 1406 (амид II); 1325, 1170, 1145 ( $\text{SO}_2$ ); 1070, 940 (—CH=CH— <i>транс</i> )	214 (4.60); 248 (4.33); 350 пл (3.68)
9	2.5—2.8 (2H, м, N—CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> ); 3.75—3.9 (2H, м, N—CH <sub>2</sub> ); 4.45—4.75 (1H, м, CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> ); 6.5—7.85 (6H, м, $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); $\text{CF}_3\text{COOD}$	3500—3300 (OH); 3070, 3035 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ); 2940 ( $\text{CH}_{\text{алиф}}$ ); 1718, 1700 (C=O); 1300, 1175, 1140 ( $\text{SO}_2$ )	211 (4.52); 243 (4.28); 340 пл (3.70)

батохромного сдвига и увеличения интенсивности поглощения при сравнении УФ спектров соединений **8a** и **8b** со спектром соединения **6** можно судить о наличии двойной связи в амидах **8a** и **8b**, а батохромный сдвиг с максимумом при 500 и 600 см<sup>-1</sup> и увеличение интенсивности полосы поглощения в спектре *транс*-изомера **8b** указывают на более полное сопряжение в молекуле **8b** по сравнению с *цис*-изомером **8a**. На основе спектра ЯМР <sup>1</sup>H **8b** найдено, что КССВ винильных протонов равна 16 Гц, что также свидетельствует об их *транс*-расположении. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H *транс*-нитрила **7**, как и амидов **8a** и **8b** сигналы винильных протонов (N—CH=CH) расположены в области выше 6,0 м. д.

Амид **8b** получен при омылении нитрила **7** гидроксидом натрия в присутствии перекиси водорода, а также омылением хлорнитрила **4** гидроксидом натрия в присутствии перекиси водорода. В последнем случае сначала происходит отщепление хлорида водорода от хлорнитрила **4**, а затем образовавшийся нитрил **7** омыляется до амида **8b**.

При кипячении хлорнитрила **4** и хлорамида **6** с концентрированной хлороводородной кислотой получен N-(2-хлор-3-карбоксипропил)-1,8-нафт-сультам (**9**), образующийся также при кипячении непредельных соединений (**7**, **8a,b**) с хлороводородной кислотой. В данном случае сначала происходит присоединение хлористого водорода к двойной связи, а затем омыление образовавшихся хлоропроизводных до кислоты **9**.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в виде прессованных таблеток с бромидом калия, спектры ЯМР <sup>1</sup>H — на приборе Tesla BS-487C (80 МГц, стандарт — тетраметилсилиан), УФ спектры — на спектрофотометре Specord UV-vis в этаноле при концентрации соединений 2.5 · 10<sup>-4</sup> моль/л. Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol. Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, данные ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и УФ спектров — в табл. 2.

N-(2,3-Эпоксипропил)-1,8-нафтсультам (**1**). А. Интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение 2.5 ч 20.5 г (0.1 моль) 1,8-нафтсультама, 6.2 г (0,11 моль) порошкообразного гидроксида калия и 92.5 г (1 моль) ХЭП. Затем температуру поднимают до 60 °С и перемешивают в течение 2 ч. Смесь отфильтровывают, неорганический осадок 2—3 раза промывают ХЭП, избыток ХЭП отгоняют досуха и оставшийся кристаллический осадок перекристаллизовывают из этанола.

В. Интенсивно перемешивают при 40 °С в течение 1.5 ч 20.5 г (0,1 моль) 1,8-нафтсультама, 6.2 г (0,11 моль) порошкообразного гидроксида калия и 92.5 г (1 моль) ХЭП. Далее реакцию проводят и продукт выделяют как указано в методе А. Выход 25.5 г (98%).

С. Интенсивно перемешивают при 90 °С в течение 2.5 ч 20.5 г (0.1 моль) 1,8-нафтсультама, 6.2 г (0.11 моль) порошкообразного гидроксида калия и 92.5 г (1 моль) ХЭП. Затем температуру поднимают до 110—115 °С. Реакция заканчивается в течение 30 мин. Продукт выделяют обработкой реакционной массы водой. Выход 25.1 г (96.2%).

N-(2-Гидрокси-3-хлорпропил)-1,8-нафтсультам (**2**). А. Растворяют в метаноле 13.1 г (0.05 моль) соединения **1**, в раствор при охлаждении пускают хлористый водород. По окончании реакции метанол отгоняют, остаток обрабатывают этанолом и охлаждают до 0 °С. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и промывают этанолом.

В. Кипятят 0.5 ч 2.6 г (0.01 моль) соединения **1** и 3 мл концентрированной хлороводородной кислоты (*d* = 1.19) в диоксане (30 мл). Далее продукт выделяют как описано выше. Выход 1.9 г (64%). Смешанная проба с образцом **2**, полученным по методу А, депрессии температуры плавления не дает.

N-(2-Гидрокси-3-цианопропил)-1,8-нафтсультам (**3**). А. Растворяют в 240 мл метанола 10.5 г (0.04 моль) соединения **1**, добавляют 2.16 г (0.044 моль) цианида натрия и интенсивно перемешивают при 20—25 °С в течение 5 сут. Метанол отгоняют, остаток экстрагируют хлороформом и промывают водой до нейтральной реакции. Хлороформ отгоняют, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и промывают этанолом.

В. Кипятят 1 ч 3.0 г (0.01 моль) соединения 2 и 0.54 г (0.011 моль) цианида натрия в метаноле (70 мл). Метанол удаляют, полученную массу обрабатывают как описано выше. Выход 2.2 г (76%). Смешанная проба с образцом 3, полученным по методу А, депрессии температуры плавления не дает.

Н-(2-Хлор-3-цианопропил)-1,8-нафтсультам (4). Нагревают 6 ч 28.8 г (0.1 моль) соединения 3 и 46.1 г (0.3 моль)  $\text{POCl}_3$  при 90 °С. Реакционную смесь выливают на лед. Образовавшийся маслообразный остаток хроматографируют на колонке с силикагелем L 40/100, элюент — смесь гексан—эфир, 1 : 2. Осадок кристаллизуют из этанола.

Н-(2-Гидрокси-4-карбамоилпропил)-1,8-нафтсультам (5). Интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение 7 сут 2.9 г (0.01 моль) соединения 3, 60 мл метанола, 0.44 г (0.011 моль) порошкообразного NaOH и 10 мл 25%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Затем реакционную смесь охлаждают до -3 °С. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

Н-(4-Карбамоил-2-хлорпропил)-1,8-нафтсультам (6). А. Нагревают при температуре 80 °С в течение 4 ч 3.1 г (0.01 моль) соединения 4 и 40 мл концентрированной HCl ( $d = 1.19$ ). Продукт выделяют хроматографированием, элюент — смесь ацетон—гексан, 2 : 3. Полученный осадок кристаллизуют из этанола.

В. Нагревают 12 ч при 90 °С 14.4 г (0,05 моль) соединения 3 и 23.0 г (0.15 моль)  $\text{POCl}_3$ . Реакционную смесь выливают на лед. Продукт очищают хроматографированием, элюент — смесь гексан—эфир, 1 : 4. Выделяют 3.5 г (2%) соединения 6 и 1.0 г (6%) соединения 4. Смешанные пробы 4 и 6 с описанными выше депрессии температуры плавления не дают.

С. Нагревают 5 ч 3.1 г (0.01 моль) соединения 5 и 7.7 г (0,05 моль)  $\text{POCl}_3$  при 90 °С. Реакционную смесь охлаждают и выливают на лед. Продукт очищают хроматографированием как указано выше. Выход 0.7 г (22%). Проба, смешанная с образцом 6, полученным по методу А, депрессии температуры плавления не дает.

*транс*-N-(3-Циано-1-пропенил)-1,8-нафтсультам (7). А. Кипятят 1 ч 3.1 г (0.01 моль) соединения 4 и 1.5 г (0.02 моль) диэтиламина в бензоле (60 мл). Раствор охлаждают, гидрохлорид диэтиламина отфильтровывают, растворитель удаляют. Получают маслообразное вещество, которое хроматографируют, элюент — смесь гексан—эфир, 1 : 3. Продукт кристаллизуют из этанола.

В. Интенсивно перемешивают 40 мин 3.1 г (0.01 моль) соединения 4 и 0.4 г (0.01 моль) порошкообразного NaOH в метаноле (50 мл) при 40 °С. Далее продукт выделяют как описано выше. Выход 1.7 г (63%). Смешанная проба с образцом 7, полученным по методу А, депрессии температуры плавления не дает.

*цис*-N-(3-Карбамоил-1-пропенил)-1,8-нафтсультам (8а) и *транс*-N-(3-карбамоил-1-пропенил)-1,8-нафтсультам (8б). А. Кипятят 1.5 ч 6.5 г (0.02 моль) соединения 6 и 3.0 г (0,04 моль) диэтиламина в бензоле (300 мл). Раствор охлаждают, выпавший гидрохлорид диэтиламина отфильтровывают, растворитель удаляют. Полученное маслообразное вещество хроматографируют, элюент — смесь гексан—ацетон, 3 : 2. Первые выделяют соединения 8а, а затем 8б. Продукты кристаллизуют из этанола.

В. Перемешивают 30 мин 3.3 г (0.01 моль) соединения 6 и 0.4 г (0.01 моль) порошкообразного NaOH в метаноле (70 мл) при 40 °С. Соединения 8а и 8б выделяют как описано выше. Выход: 8а — 0.5 г (17%), 8б — 0.9 г (31%).

С. Интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение 10 сут 9.2 г (0.03 моль) соединения 4, 150 мл метанола, 1.3 г (0.033 моль) порошкообразного NaOH и 20 мл 25%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Метанол удаляют, а полученное маслообразное вещество хроматографируют как описано выше. Получают 2.1 г (24%) соединения 8б.

Д. Интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение 8 сут 1.35 г (0.005 моль) соединения 7, 30 мл метанола, 0.22 г (5.5 ммоль) порошкообразного NaOH и 3 мл 25%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Метанол отгоняют, полученное маслообразное вещество хроматографируют как описано выше. Получают 0.8 г (56%) соединения 8б.

Пробы 8б, полученные по методам С, D и смешанные с 8б, полученным по методу А, депрессии температуры плавления не дают.

Н-(2-Хлор-3-карбоксыпропил)-1,8-нафтсультам (9). А. Кипятят 8 ч 1.5 г (0.005 моль) соединения 4 и 30 мл концентрированной HCl ( $d = 1.19$ ). Реакционную смесь охлаждают, полученный маслообразный продукт хроматографируют, элюент — смесь гексан—ацетон, 1 : 1. Осадок кристаллизуют из смеси этанол—вода, 4 : 1.

В. Кипятят 6.5 ч 1.6 г (0.005 моль) соединения 6 и 30 мл концентрированной HCl. Выход 0.8 г (49%).

С. Кипятят 9 ч 1.35 г (0.005 моль) соединения 7 и 30 мл концентрированной HCl. Выход 0.45 г (28%).

Д. Кипятят 8 ч 0.6 г (0.002 моль) соединения 8a и 15 мл концентрированной HCl. Выход 0.3 г (46%).

Е. Кипятят 8 ч 0.6 г (0.002 моль) соединения 8b и 15 мл концентрированной HCl. Выход 0.25 г (38%).

По методам В—Е продукт выделяют аналогично методу А. Пробы соединения 9, полученного по методам В—Е, смешанные с образцом, полученным по методу А, плавятся без депрессии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. П. Жеребцов, В. П. Лопатинский, Н. М. Ровкина, Т. П. Катеринич, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **23**, 1291 (1980).
2. А. А. Станишаускайте, *Науч. тр. вузов ЛитССР. Химия и хим. технол.*, **20**, 27 (1979).
3. А. А. Станишаускайте, *Науч. тр. вузов ЛитССР. Химия и хим. технол.*, **22**, 67 (1980).
4. А. А. Станишаускайте, В. И. Гетаутис, *Науч. тр. вузов ЛитССР. Химия и хим. технол.*, **25**, 127 (1984).

Каунасский технологический университет,  
Каунас LT-3028, Литва  
e-mail: alsta@vandemis.k-uni.ktu.lt

Поступило в редакцию 19.11.98

<sup>a</sup> Литовский сельскохозяйственный университет,  
Каунас — Академия LT-4324