

(3H, t, J=7.0, CH₃); 1.15 (3H, d, J=6.6, CH₃); 0.8-2.0 (10H, br.m, C₆H₁₁); 2.4 (1H, br.s, C₆H₁₁); 3.15 (2H, k, J=7.0, CH₂); 3.80-4.60 (3H, m, C₄-H, C₅-H, NH); 7.40 (5H, m, Ar).

ЛИТЕРАТУРА

1. Звонок А.М., Кузьменок Н.М., Тищенко И.Г. Взаимодействие 1-алкил-2-арил-3(2-метил-2,3-эпоксипропионил)азиридинов с эфиром трехфтористого бора и метанолом // Химия гетероциклических соединений. - 1986.- N 5.- С. 596-600.
2. Zvonok A. Functionally Substituted Oxiranyl Ketones as Suitable Substrates for the Synthesis of N-,O-,S-Heterocycloalkanones // International Congress of Heterocyclic Chemistry. Antwerp, August 1-6.- 1993.- Belgium. Book Abstract.- P. OP-DA-6.

УДК 547.422+547.722

С.Г.Михаленок, аспирант;

Е.Б.Окаев, ассистент;

А.М.Звонок, профессор

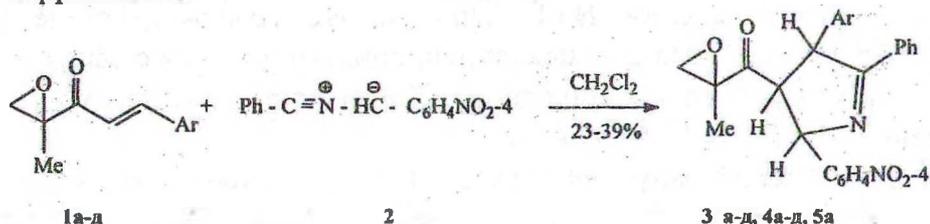
ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ БЕНЗОНИТРИЛИЙ-4-НИТРОФЕНИЛМЕТАНИДА К КРОСС-СОПРЯЖЕННЫМ ЭПОКСИЕНОНАМ

The cycloaddition reaction of benzonitrilio 4-nitrophenylmethanide to *cross*-conjugated unsaturated epoxy ketones leads to the mixture of stereoisomeric epoxycarbonyl pyrrolines. Only one of two prevailing isomers was isolated as pure compound. The structure, stereo- and regiochemistry of the isolated products was established by NMR and NOE measurements and mass-spectra data.

Данная работа является продолжением исследований по изучению реакционной способности *кросс*-сопряженных эпоксиенонов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения. Эти вещества уже вводились в реакцию с такими 1,3-диполями, как азиды и диазосоединения. Было установлено, что присоединение может идти как по углерод-углеродной двойной связи, так и по карбонильной группе [1-3]. Было также замечено, что могут образовываться продукты двойного циклоприсоединения [4].

Представляет интерес выяснить, каким образом реагируют те же диполярофилы с другими 1,3-диполями. Поэтому было изучено их взаимодействие с бензонитрилий-4-нитрофенилметанидом.

В ходе экспериментальных исследований было установлено, что реакция *кросс*-сопряженных эпоксиенонов 1а-д с бензонитрилий-4-нитрофенилметанидом 2, генерируемым из соответствующего имидоилхлорида PhCCl=NCH₂C₆H₄NO₂-4, приводит к образованию смеси изомерных 1-пирролинов:



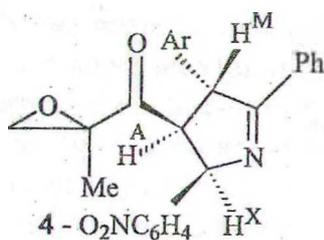
а: Ar = Ph; б: Ar = C₆H₄Me-4; в: Ar = C₆H₄OMe-4; г: Ar = C₆H₄OEt-4; д: Ar = C₆H₄Cl-4

Два из этих изомеров 3а-д и 4а-д преобладают и находятся в одинаковых количествах. Пирролины 3а-д удалось выделить в чистом виде и установить строение. Наибольшие выходы данных соединений наблюдаются при проведении реакции при пониженной температуре (минус 10 - 0°С) и при избытке нитрилида. Повышение температуры способствует протеканию побочных процессов, которые понижают выход продуктов. В табл.1 приведены выходы пирролинов 3а-д и их температуры плавления при различных условиях проведения реакций.

Табл.1. Выходы при соответствующих условиях и температуры плавления пирролинов 3а-д

Соединение	Т.пл., °С	Условия и выход соединений 3а-д, %		
		15 – 20 °С, 1:2 = 1/1	-8 – -10 °С, 1:2 = 1/1	-8 – -10 °С, 1:2 = 1/2
3а	217-218	19	30	39
3б	175-177	-	18	25
3в	190-191	15	-	27
3г	207-208	15	23	29
3д	192-193	12	-	23

Структура соединений 3а-д, установленная с применением различных физико-химических методов, выглядит следующим образом.



3а-д

Наличие Δ^1 -пирролинового кольца подтверждается данными ПМР-, ИК- и масс-спектров.

В спектрах ПМР соединений 3а-д (табл.2) имеется АМХ- спиновая система, характерная для протонов пирролинового цикла, и отсутствуют сигналы протонов двойной углерод-углеродной связи. Это говорит о том, что присоединение произошло по данной связи, а не по карбонильной группе.

Табл.2. Данные спектров ПМР пирролинов 3а-д

Соединение	Спектр ПМР (CDCl ₃), δ , м. д.
3а	0.78 (с, 3Н, CH ₃), 2.56 (д, 1Н, CH-O, J=4.4 Гц), 2.71 (д, 1Н, CH-O, J=4.4 Гц), 3.71 (дд, 1Н, H ^A , J = 6.1, 9.4 Гц), 5.21 (дд, 1Н, H ^M , J=6.1, 1.9 Гц), 6.04 (дд, 1Н, H ^X , J=9.4, 1.9 Гц), 7.30, (м, 10Н, Ar), 7.80 (м, 2Н, Ph), 8.18 (д, 2Н, 4-O ₂ N-C ₆ H ₄ , J=8.6 Гц)
3б	0.78 (с, 3Н, CH ₃), 2.26 (с, 3Н, CH ₃ -Ar), 2.58 (д, 1Н, CH-O, J = 4.4 Гц), 2.69 (д, 1Н, CH-O, J=4.4 Гц), 3.67 (дд, 1Н, H ^A , J=5.9, 9.2 Гц), 5.14 (дд, 1Н, H ^M , J=5.9, 2.0 Гц), 5.99 (дд, 1Н, H ^X , J=9.2, 2.0 Гц), 7.00, 7.30 (м, 9Н, Ar), 7.78 (м, 2Н, Ph), 8.17 (д, 2Н, 4-O ₂ N-C ₆ H ₄ , J=8.6 Гц)
3в	0.78 (с, 3Н, CH ₃), 2.58 (д, 1Н, CH-O, J = 4.6 Гц), 2.69 (д, 1Н, CH-O, J=4.6 Гц), 3.65 (дд, 1Н, H ^A , J=5.9, 9.2 Гц), 3.74 (с, 3Н, OCH ₃), 5.13 (дд, 1Н, H ^M , J=5.9, 2.0 Гц), 5.99 (дд, 1Н, H ^X , J=9.2, 2.0 Гц), 6.77 (д, 2Н, 4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ , J=8.7 Гц), 7.00 (д, 2Н, 4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ , J=8.7 Гц), 7.35 (м, 5Н, Ar), 7.75 (м, 2Н, Ph), 8.16 (д, 2Н, 4-O ₂ N-C ₆ H ₄ , J=8.6 Гц)
3г	0.79 (с, 3Н, CH ₃), 1.36 (т, 3Н, CH ₃ от OEt, J = 6.9 Гц), 2.57 (д, 1Н, CH-O, J=4.4 Гц), 2.68 (д, 1Н, CH-O, J=4.4 Гц), 3.65 (дд, 1Н, H ^A , J=5.7, 9.1 Гц), 3.95 (к, 2Н, CH ₂ от OEt, J = 6.9 Гц), 5.12 (дд, 1Н, H ^M , J=5.7, 2.0 Гц), 5.99 (дд, 1Н, H ^X , J=9.4, 1.9 Гц), 6.75 (д, 2Н, 4-EtO-C ₆ H ₄ , J=8.8 Гц), 6.97 (д, 2Н, 4-EtO-C ₆ H ₄ , J=8.8 Гц), 7.32 (м, 5Н, Ar), 7.77 (м, 2Н, Ph), 8.16 (д, 2Н, 4-O ₂ N-C ₆ H ₄ , J=9.1 Гц)
3д	0.77 (с, 3Н, CH ₃), 2.55 (д, 1Н, CH-O, J = 4.3 Гц), 2.70 (д, 1Н, CH-O, J = 4.3 Гц), 3.61 (дд, 1Н, H ^A , J = 6.5, 9.2 Гц), 5.18 (дд, 1Н, H ^M , J = 6.5, 2.0 Гц), 6.00 (дд, 1Н, H ^X , J = 9.2, 2.0 Гц), 7.01 (д, 2Н, 4-Cl-C ₆ H ₄ , J = 8.7 Гц), 7.30 (м, 7Н, Ar), 7.73 (м, 2Н, Ph), 8.15 (д, 2Н, 4-O ₂ N-C ₆ H ₄ , J = 8.6 Гц)

Этот вывод подтверждается и данными ИК-спектров соединений 3а-д, в которых присутствуют полосы валентных колебаний связей C=N и C=O в области 1620 см^{-1} и $1700\text{-}1705\text{ см}^{-1}$ соответственно. Повышение частоты поглощения карбонильной группы по сравнению с исходными эпоксиенонами может быть объяснено отсутствием сопряжения с олефиновой связью, по которой произошло циклоприсоединение.

В масс-спектрах соединений 3а-д присутствуют пики молекулярных ионов M^+ , а также пики осколочных ионов, характерные для распада эпоксипропионилпирролинов.

Региохимия циклоприсоединения была установлена путём проведения реакции с эпоксиеноном 1а, имеющим в α -положении к карбонильной группе атом дейтерия. В спектре ПМР полученного таким образом пирролина исчезал сигнал протона H^A в АМХ-системе и вицинальные константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) данного протона с соседними (6.4 Гц и 9.1 Гц). Следовательно, при образовании пирролинов 3а-д происходило взаимодействие между илидным и α -углеродным атомами, а также между нитрильным и β -углеродным атомами в нитрилилиде и эпоксиенонах соответственно.

Стереохимия пирролинового цикла была установлена на основании ПМР-спектров соединений 3а-д, а также с помощью измерения дифференциального ядерного эффекта Оверхаузера (ДЯЭО).

Наличие большой (9.1 Гц) и малой (6.4 Гц) вицинальных КССВ в ПМР-спектрах указывает на наличие цис- и транс-протонов [5]. Так как реакция 1,3-дипольного циклоприсоединения характеризуется син-присоединением, то из трансалкенов (исходные эпоксиеноны) образуется цикл с атомами водорода в транс-положении (H^A и H^M). Следовательно, протон H^X должен быть в цис-положении относительно протона H^A .

К тому же выводу приводит измерение ДЯЭО на протонах пирролинового цикла. При облучении протона H^A заметный положительный эффект Оверхаузера наблюдается только на протоне H^X и очень небольшой эффект на H^M . При облучении протона H^X значительный эффект Оверхаузера наблюдается только на протоне H^A . Облучение протона H^M вызывает слабый эффект на протоне H^A . Это свидетельствует о том, что протоны H^A и H^X находятся ближе друг к другу (т. е. в цисоидном положении), чем протон H^M , который будет трансоидным.

Данные ЯМР ^{13}C также подтверждают строение пирролинов 3а-д. В спектре ЯМР ^{13}C соединения 3а присутствуют пики всех углеродных атомов, имеющих в соединении.

Описанные методы не позволяют установить относительную конфигурацию хирального центра эпоксицикла в соединениях 3а-д.

Предположение о структуре пирролинов 4а-д, образующихся также в значительном количестве в результате реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, можно сделать исходя из анализа спектров ПМР реакционных смесей (табл.3), так как выделить их в чистом виде не удалось.

Табл.3. Данные спектров ПМР пирролинов 4а-д и 5а

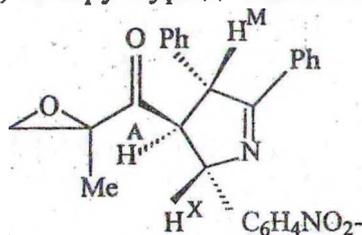
Соединение	Спектр ПМР (CDCl ₃), δ, м. д.
4а	1.51 (с, 3H, CH ₃), 2.07 (д, 1H, CH-O, J = 4.6 Гц), 2.54 (д, 1H, CH-O, J = 4.6 Гц), 3.33 (дд, 1H, H ^A , J = 7.3, 7.3 Гц), 4.91 (дд, 1H, H ^M , J = 7.3, 1.9 Гц), 5.36 (дд, 1H, H ^X , J = 7.3, 1.9 Гц), 7.00, 7.90, 8.18 (м, 12H, Ar)
5а	0.93 (с, 3H, CH ₃), 2.58 (д, 1H, CH-O, J = 4.4 Гц), 2.74 (д, 1H, CH-O, J = 4.4 Гц), 3.36 (дд, 1H, H ^A , J = 9.5, 9.5 Гц), 5.28 (дд, 1H, H ^M , J = 9.5, 1.5 Гц), 6.02 (дд, 1H, H ^X , J = 9.5, 1.5 Гц), 7.30, 7.83, 8.17 (м, 12H, Ar).
4б	1.49 (с, 3H, CH ₃), 2.11 (д, 1H, CH-O, J = 4.0 Гц), 2.26 (с, 3H, CH ₃ -Ar), 2.56 (д, 1H, CH-O, J = 4.0 Гц), 3.32 (дд, 1H, H ^A , J = 7.9, 6.7 Гц), 4.87 (дд, 1H, H ^M , J = 7.9, 2.0 Гц), 5.36 (дд, 1H, H ^X , J = 6.7, 2.0 Гц), 7.00, 7.30, 7.80, 8.17 (м, 11H, Ar)
4в	1.50 (с, 3H, CH ₃), 2.13 (д, 1H, CH-O, J = 4.4 Гц), 2.57 (д, 1H, CH-O, J = 4.4 Гц), 3.32 (дд, 1H, H ^A , J = 7.1, 7.1 Гц), 3.74 (с, 3H, OCH ₃), 4.86 (дд, 1H, H ^M , J = 7.1, 2.0 Гц), 5.36 (дд, 1H, H ^X , J = 7.1, 2.0 Гц), 6.77 (д, 2H, 4-Me-C ₆ H ₄ , J = 8.7 Гц), 7.00 (д, 2H, 4-MeO-C ₆ H ₄ , J = 8.7 Гц), 7.35 (м, 5H, Ar), 7.75 (м, 2H, Ph), 8.16 (д, 2H, 4-O ₂ N-C ₆ H ₄ , J = 8.6 Гц)
4г	1.59 (с, 3H, CH ₃), 1.37 (т, 3H, CH ₃ от OEt, J = 6.9 Гц), 2.12 (д, 1H, CH-O, J = 4.6 Гц), 2.62 (д, 1H, CH-O, J = 4.6 Гц), 3.31 (дд, 1H, H ^A , J = 7.5, 7.5 Гц), 3.95 (к, 2H, CH ₂ от OEt, J = 6.9 Гц), 4.97 (дд, 1H, H ^M , J = 7.5, 2.0 Гц), 5.35 (дд, 1H, H ^X , J = 7.5, 2.0 Гц), 6.75 (д, 2H, 4-EtO-C ₆ H ₄ , J = 8.8 Гц), 6.97 (д, 2H, 4-EtO-C ₆ H ₄ , J = 8.8 Гц), 7.32 (м, 5H, Ar), 7.77 (м, 2H, Ph), 8.16 (д, 2H, 4-O ₂ N-C ₆ H ₄ , J = 9.1 Гц)
4д	1.51 (с, 3H, CH ₃), 2.13 (д, 1H, CH-O, J = 4.6 Гц), 2.61 (д, 1H, CH-O, J = 4.6 Гц), 3.30 (дд, 1H, H ^A , J = 7.5, 7.5 Гц), 4.94 (дд, 1H, H ^M , J = 7.5, 2.0 Гц), 5.36 (дд, 1H, H ^X , J = 7.5, 2.0 Гц), 7.01 (д, 2H, 4-Cl-C ₆ H ₄ , J = 8.7 Гц), 7.30 (м, 2H, 4-Cl-C ₆ H ₄ , 5H, Ph), 7.73 (м, 2H, 4-O ₂ N-C ₆ H ₄), 8.15 (д, 2H, 4-O ₂ N-C ₆ H ₄ , J = 8.6 Гц)

Близкие значения констант спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов пирролинового цикла свидетельствуют об их трансoidalном расположении. "Нормальное" значение химического сдвига метильной группы (близко к значению химического сдвига в исходных эпоксиенонах) подтверждает это, так как в данном случае вицинальные ароматические заместители будут находиться в транс-положении к эпоксипропио-

нильной группе и влияние их не будет наблюдаться. Для установления более точной структуры данных соединений необходимы дополнительные исследования.

В случае с эпоксиеноном **1a** удалось хроматографически выделить минорный пирролин **5a** в количестве, достаточном для записи ПМР- спектра (табл.3).

Основное различие ПМР-спектров данного соединения и пирролина **3a** состоит в том, что константы спин-спинового взаимодействия vicинальных протонов равны ($J_{AM}=J_{AX}=9.5$ Гц). Протоны H^A и H^M могут иметь только транс-конфигурацию, т.к. при циклоприсоединении сохраняется стереохимия двойной связи диполярофила. Это свидетельствует о том, что протоны H^A и H^X находятся в транс-положениях относительно друг друга. Если предположить, что региохимия циклоприсоединения такая же, как и в случае соединения **3a** (химические сдвиги протонов близки по значениям, кроме протона H^A , который может испытывать диамагнитное влияние 4-нитрофенильной группы), то структура данного соединения такова:



5a

Таким образом, в данной работе изучены некоторые закономерности протекания реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитриллидов к *кросс*-сопряженным эпоксиенонам. Возможность выделения индивидуального стереоизомера делает данную реакцию применимой для синтеза различных эпоксипропионилпирролинов, а также продуктов их дальнейшего превращения.

Экспериментальная часть.

Использованные в работе реагенты имели квалификацию "чистые" и "ч.д.а."

Спектры ПМР получены в растворах в дейтерохлороформе с применением в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилана (ТМС) на спектрометрах Varian-НА-100, Varian Gemini 300, химические сдвиги измерены в δ -шкале. ИК-спектры растворов веществ получены в хлороформе на приборе Specord 75JR. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре VG-70SQ при энергии ионизации 70 эВ.

Индивидуальность полученных соединений подтверждена данными ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Разделение веществ осуществляли ме-

тодом колоночной хроматографии на силикагеле марки Л 40/100, соотношение сорбент - вещество 100/1.

Кросс-сопряженные эпоксиеноны получали конденсацией 2-метил-2-ацетилоксирана с соответствующим ароматическим альдегидом [6]. Бензонитрилий-4-нитрофенилметанид генерировали из N-(4-нитробензил)-бензимидаилхлорида по методу Хьюзгена [5].

3-Арил-4-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-5-(4-нитрофенил)-2-фенилпирролины-1 (3а-д, 4а-д, 5а). В двухгорлой колбе растворяют 5 моль соответствующего эпоксиенона **1а-д** и N-(4-нитробензил)-бензимидаилхлорид (количество см. в табл.1) в 12 мл сухого дихлорметана. В течение 4 ч при постоянном перемешивании и соответствующей температуре (см. табл. 1) прикапывают раствор триэтиламина (эквимольное количество по отношению к N-(4-нитробензил)-бензимидаилхлориду) в 25 мл сухого дихлорметана. После прибавления всего количества триэтиламина реакционную смесь перемешивают еще в течение 30 мин, промывают 10%-ным раствором уксусной кислоты, 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия и холодной водой. Органический слой отделяют, сушат безводным сульфатом натрия и упаривают в вакууме при комнатной температуре. Соединения **3а-д** получают кристаллизацией образующегося масла из метанола. Выходы данных веществ приведены в табл.1. Пирролины **4а-д** были обнаружены при анализе ПМР-спектров реакционных смесей. Соединение **5а** получено путём хроматографического разделения на силикагеле реакционной смеси (элюент - диэтиловый эфир / гексан = 1/3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Звонок А. М., Кузьменок Н., М., Станишевский Л. С. 1,3-диполярное циклоприсоединение diazometana к β -арилакрилоилоксиранам // Химия гетероциклических соединений.-1982.-N 5.-С. 697 - 683.
2. Звонок А. М., Кузьменок Н., Тищенко И. Г. Циклоприсоединение diazoуксусного эфира к β -арилакрилоилоксиранам // Изв. АН БССР, сер. хим. н.- 1982.-N 6.-С. 76 - 80.
3. Звонок А. М., Кузьменок Н., М., Станишевский Л. С. Взаимодействие β -арилакрилоилоксиранов с фенилазидом. Синтез и химические превращения β -фениламино- β -арилакрилоилоксиранов // Химия гетероциклических соединений 1988.-N 6.-С. 1022 - 1027.
4. Звонок А. М., Кузьменок Н., Окаев Е. Б. О региоселективности циклоприсоединения diazometana к β -арилакрилоилоксиранам // Изв. АН БССР, сер. хим. н.- 1987.-N 4.-С. 55 - 58.

5. Huisgen R., Stangl H., Sturm H. J., Raab R., Bunge K. Benzonitril-[4-nitro-benzylid] und seine Reaktionen mit CC-Doppel- und CC-Dreifachbindungen// Chem. Ber.- 1972.- Bd.105.- N 4.- S. 1258 -1278.
6. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Гузиков А. Я. Синтез моноэпоксидов арилалифатических дивинилкетонов на основе α,β -эпокси-кетонов// Органическая химия.-1971.- Т. 7.- N 1.-С. 73 - 76.

УДК 541.12.036+541.67:547.024

С.А. Ламоткин, мл.н.с.;
Е.Д.Скаковский, зав.лаб.;
Ж.В.Винарская, лаб.

ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР ПРИ ФОТОЛИЗЕ АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ДИАЦИЛЬНЫХ ПЕРОКСИДОВ И ЭФИРОВ

Studied by photoliz of acetone solutions peroxide and air-waveses. Considered way of arising the effects to chemical polarizations nuclear on products photolysis. Calculated parameters of equation Arreniusa for the process of decarboxilation of acetiloxo radicals.

Ацетон является одним из удобных и доступных растворителей, позволяющим производить спектральные исследования в широком температурном интервале ($T_{пл} = 178K$). Кроме того, он имеет большую энергию возбужденного электронного состояния (327 кдж/моль) и незначительную поглощательную способность в ближней УФ-области ($\lambda_{мах}=280$ нм, $\epsilon=14л/моль.см$). Эти его качества дают возможность использовать ацетон в фотохимических реакциях одновременно в качестве растворителя и триплетного сенсбилизатора. Однако он склонен фотолизироваться с образованием различных радикалов, выход которых зависит от температуры.

Целью данной работы было изучение фотохимической активности и сенсбилизующей способности ацетона при фотолизе растворов. Для решения этой задачи использовался метод ЯМР с анализом эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ) на протонах продуктов фотохимических реакций.

Фотолизу подвергались ацетоновые- D_6 растворы различных концентраций пероксидов ацетилпропионила и ацетилбензоила, а также бензил-ацетата, этилацетата и диэтилового эфира. Облучение проводилось в модифицированном датчике спектрометра BS-487C светом ртутной лампы ДРШ-1000, прошедшим тепловой светофильтр, в интервале температур от 193K до 333K как в пирексовых так и в кварцевых ампулах.