

УДК 547.422

Н.М.Кузьменок, доцент;
А.М.Звонок, профессор**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-ФЕНИЛ-1-ЦИКЛОГЕКСИЛ-2-(2-МЕТИЛ-2,3-ЭПОКСИПРОПИОНИЛ)АЗИРИДИНА С ЭТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ЭФИРАТА ТРИФТОРИДА БОРА**

The reaction of aziridinylepoxyketone in ethanol media with boron trifluoride was studied. The explanation of the results obtained is elucidating from the more strong basic properties of the solvent, which is nucleophile component of this reaction.

Данная работа является продолжением исследования реакции оксиранилазиридинилкетонов со спиртами в условиях кислотного катализа. Ранее [1] было показано, что под действием эфирата трифторида бора в метаноле транс-N-алкилазиридинилэпоксикетоны и цис-N-циклогексил-азиридинилэпоксикетоны образуют соответствующие устойчивые борфторидные комплексы по азоту азиридинового цикла. Диастереомерные транс-N-циклогексилазиридинилэпоксикетоны в реакции с эфиратом трифторида бора в метаноле претерпевают раскрытие азиридинового или эпоксидного циклов с образованием комплексов стереоизомерных α -циклогексиламино- β -метокси- α, β' -эпоксикетонов и 2-метоксиметил-4-циклогексил-аминотетрагидро-фуран-3-онов или 3-метокси-5-циклогексил-аминотетрагидропиран-4-онов. В данной работе исследована реакция транс-3-фенил-1-циклогексил-2-(2,3-эпоксипропионил)азиридина с этанолом в присутствии эфирата трифторида бора.

Установлено, что прибавление эквимолярного количества эфирата трифторида бора к этанольному раствору транс-N-циклогексилазиридина (I) не приводит к борфторидным комплексам при выдерживании реакционной смеси при температуре 1-5 °С в течение суток, при этом на тонкослойной хроматограмме (ТСХ) фиксируется исходный азиридин. Проведение реакции при температуре 18-20 °С также не ведет к образованию кристаллических комплексов, однако через 7 суток данные ТСХ свидетельствуют об отсутствии в реакционной смеси исходного азиридинилэпоксикетона (I). Хроматографическое разделение реакционной смеси на колонке с силикагелем после нейтрализации и отделения неорганических веществ позволило выделить 4-метил-2-фенилэтоксиметил-2-циклогексил-аминотетрагидрофуран-3-он (II) и 2-гидрокси-2-метил-5-фенил-4-циклогексил-амино-1-этокси-4-пентен-3-он (III) с выходом 20% и 44% соответственно.

В ходе хроматографирования, кроме соединений (II и III), была выделена фракция веществ с высокой хроматографической подвижностью, содержащая, кроме соединения (III), также вещество (IV), в ИК-спектре которого присутствует полоса валентных колебаний карбонильной группы в области 1710 см^{-1} . Это соединение является предшественником фуранона (II), так как при хранении при комнатной температуре через 5 суток полностью трансформируется в соединение (II). На основании сравнения спектральных характеристик соединения (IV), его хроматографической подвижности и химической нестабильности с ранее выделенными α -циклогексиламино- β -метокси-эпоксикетонами соединение (IV) идентифицировано как 2-метил-5-фенил-3-циклогексиламино-5-этокси-1,2-эпоксикетон.

Таким образом, реакция этанола с транс-азиридиноксиранилкетон (I) в присутствии эфира трифторида бора приводит к продуктам, отличным от веществ, выделенным ранее в реакции с метанолом. Полученные результаты можно объяснить различием в основности реакционной среды. Поскольку основные свойства у этанола выражены сильнее, чем у метанола, катализатор в этом случае в большей мере сольватирован растворителем-этанолом, что сказывается на скорости реакции и устойчивости образующихся комплексов. Координация трифторида бора по азоту азиридинового цикла приводит, как это наблюдалось и ранее, к его раскрытию спиртом со стороны β -углеродного атома, однако образующийся амин (IV), не связанный в борфторидный комплекс, претерпевает дальнейшие превращения либо путем внутримолекулярной перегруппировки в фуранон (II), либо за счет реакции с этанолом по оксирановому кольцу с предварительным или последующим элиминированием спирта и превращением в енаминокетон (III).

Очевидно, что перегруппировка α -циклогексиламино- β -этокси-эпоксикетона (IV) в аминокетон (II) протекает согласно предложенной ранее схеме [2] через енолизацию с последующим сдвигом электронной пары к кислороду эпоксидного цикла и синхронным разрывом связи C-O, что приводит к интермедиату (V), внутримолекулярная циклизация которого завершает процесс.

Образование соединения (III) может происходить также через кетон (VI) путем первоначальной атаки трифторидом бора оксиранового цикла оксиранилазиридиноксиранилкетона (I) с последующим его раскрытием и дальнейшими превращениями с участием азиридинового кольца. Однако очевидно, что и в этом случае соотношение продуктов (II) и (III), в отличие от реакции (I) с метанолом, не отражает преимущественную первоначальную координацию трифторида бора по гетероатомам малых циклов в субстрате (I). Следует подчеркнуть, что в изученной реакции не было обнаружено 2-

этоксиметил-2-метил-5-фенил-4-циклогексиламинотetraгидрофуран-3-она - продукта внутримолекулярной циклизации интермедиата (VI), что, возможно, связано со стерическими препятствиями, создаваемыми этокси-группой при циклизации, но также может косвенно свидетельствовать об отсутствии подобного интермедиата в этой реакции.

Экспериментальная часть.

ИК-спектры растворов в CCl_4 (10^{-1} М) соединений (II-IV) измерены на спектофотометре Specord-IR 75. Спектры ПМР растворов веществ в CDCl_3 получены на модифицированном Фурье-спектрометре Tesla BS 567 (100 МГц). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на стеклянных пластинах с силикагелем Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck, элюент эфир-гексан 1:1.

4-Метил-2-фенилэтоксиметил-2-циклогексиламинотetraгидрофуран-3-он (II), 2-гидрокси-2-метил-4-циклогексиламино-1-этокси-4-пен-тен-3-он (III), 2-метил-5-фенил-4-циклогексиламино-5-этокси-1,2-эпоксипентан-3-он (IV).

К 0.01 моль оксиранилазаридинилкетона I в 50 мл абсолютного этанола прибавляют 1.3 мл (0.01 моль) эфирата трифторида бора и выдерживают двое суток при температуре 18-20 °С. Этанол упаривают до половины первоначального объёма и прибавляют 50 мл эфира. Смесь выдерживают ещё 5 суток при -5 °С. Кристаллизации не наблюдается. Растворители удаляют на пленочном испарителе, реакцию смесь разбавляют 50 мл воды, нейтрализуют содой и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия. После удаления эфира остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент - линейный градиент петролейный эфир-эфир 1:1). Выделяют последовательно три фракции: 1 - смесь веществ (IV) и (II); 2 - соединение (II); 3 - соединение (III).

ИК-спектр фракции 1 регистрировался в растворе CCl_4 сразу после хроматографии, а затем повторно после выдерживания в течение 5 суток при температуре 18-20 °С. По истечении этого времени соединение (IV) полностью трансформировалось в фуранон (II).

Физико-химические характеристики соединений (II, III).

Соединение (II): $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_3$, масло, выход 20%. Найдено С - 72.5; Н - 8.8; N - 4.2. Вычислено С - 72.4; Н - 8.6; N - 4.1. Спектр ПМР, δ (м.д.), J(Гц): 1.06 (3H, t, J=7.0, CH_3); 1.36 (3H, s, CH_3); 0.9-2.0 (10H, br.m, C_6H_{11}); 2.7 (1H, br.s, C_6H_{11}); 3.4 (2H, k, J=7.0, CH_2); 3.60 (2H, s, CH_2); 4.75 (1H, br.s, OH); 7.15 (1H, s, $\text{C}_5\text{-H}_\beta$); 7.40 (3H, m, Ar); 8.05 (2H, m, Ar).

Соединение (IV): $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_3$, масло, выход 44%. Найдено С - 72.3; Н - 8.5; N - 4.0. Вычислено С - 72.4; Н - 8.6; N - 4.1. Спектр ПМР, δ (м.д.), J(Гц): 1.00

(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 эфиратом 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 benzonitrilium 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.