

УДК 547.722

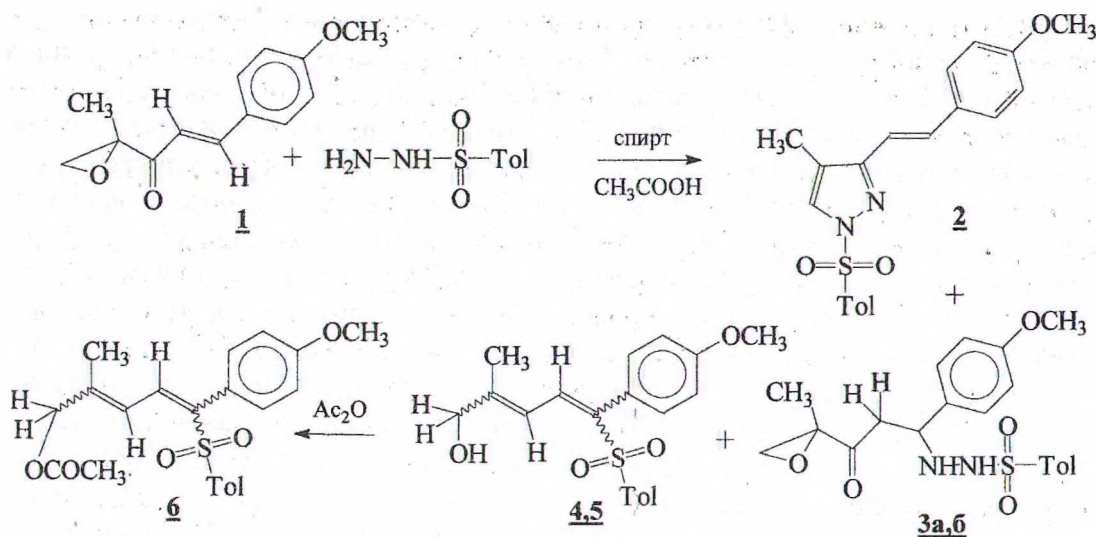
Т.А. Ковальчук, аспирант; Н.М. Кузьменок, доцент; С.Г. Михаленок, ассистент;
А.М. Звонок, профессор

АНОМАЛЬНЫЕ АДДУКТЫ РЕАКЦИИ 1-(2-МЕТИЛОКСИРАН-2-ИЛ)-3-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-ПРОП-2-ЕН-1-ОНА С ТОЗИЛГИДРАЗИНОМ В СПИРТАХ

Reaction of 3-(4-methoxyphenyl)-1-(2-metyloxiran-2-yl)prop-2-en-1-one with tosyl hydrazine in alcohol media at presents of acetic acid is investigated. Abnormal products, forming owing to the intramolecular transformations of primary adducts are isolated. The most probable mechanism of rearrangement are proposed.

Исследование химического поведения β -арилакрилоилоксиранов с участием енового фрагмента молекулы показало, что для этих субстратов наблюдается в ряде случаев специфический ход реакции, обусловленный наличием в бензольном ядре алкоксигрупп [1]. В процессе изучения взаимодействия тозилгидразина с ненасыщенными эпоксикетонами на примере 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-метоксифенил)-проп-2-ен-1-она **1** мы убедились, что и в этой реакции кроме выделяемых обычно веществ наблюдается образование аномальных продуктов, которые не фиксировались ранее при изучении реакций эпоксиенонов с гидразином или его производными [2, 3]. Так, при нагревании 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-метоксифенил)-проп-2-ен-1-она **1** с тозилгидразином в спиртах в присутствии уксусной кислоты образуется смесь соединений, из которой хроматографически выделяются: 4-метил-3[(E)-2-(4-метоксифенил)-винил]-1-тозил-1*H*-пиразол **2**, диастереомерная смесь аддуктов по кратной связи – 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-метоксифенил)-3-тозил-гидразино-пропан-1-оны **3a, б** и не фиксированные ранее ни в одной из реакционных смесей изученных реакций тозилгидразина с аналогами β -арилакрилоилоксирана **1**, не содержащими или содержащими электроноакцепторные заместители в бензольном ядре, также в виде изомерной смеси двух веществ – 2-метил-5-(4-метоксифенил)-5-тозилпента-2,4-диен-1-олы **4,5**. Выходы соединений **2-5** зависят, как показано на примере проведения реакции в метиловом и изопропиловом спиртах, от использованного растворителя.

Состав и строение полученных соединений доказаны данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также превращением **4,5** в соответствующие ацетаты. Так, спектральные данные соединений **2**, **3a, б** соответствуют спектрам выделенных ранее аналогов этих веществ. Интересно отметить, что в масс-спектре соединения **3a** отсутствует пик молекулярного иона, что обусловлено легкостью отщепления тозилгидразина. Максимальный пик с m/z 161 соответствует ацилий-катиону, образовавшемуся в результате расщепления соседней с карбонильной группой связи C-C и стабилизированному за счет мезомерного эффекта.



В ИК-спектрах изомерных диенолов **4,5** отсутствуют полосы валентных колебаний карбонильной группы, полосы валентных колебаний группы OH наблюдаются в области 3550 см^{-1} , а кратных связей в области 1609 см^{-1} . Характеристические полосы поглощения, отвечающие асимметричным и симметричным валентным колебаниям SO_2 -группы, расположены в области 1300 см^{-1} и 1140 см^{-1} . В спектре ^1H ЯМР соединений **4,5**, представленном на рисунке, имеется два дублетных сигнала протонов метильной группы с $KCCB J = 2.6 - 2.8$ Гц. Эти константы обнаруживаются в мультиплетных сигналах $\text{C}(3)\text{-H}$, каждый из которых проявляется в виде 9 линий и представляет собой дублет триплет квартета с $J = 8.4 - 9.2, 2.8 - 3.3$ и $2.6 - 2.8$ Гц. Сигналы геминальных протонов диенолов **4,5** проявляются для изомера **4** в виде дублета с $J = 2.8$ Гц, а для изомера **5** – дублет дублета с $J = 3.3$ и 14.3 Гц вследствие магнитной неэквивалентности указанных протонов. Сигналы $\text{C}(4)\text{-H}$ обоих изомеров близки по химическим сдвигам и представляют собой дублеты с $J = 8.4$ и 9.2 Гц. Масс-спектр изомеров **4,5** характеризуется малоинтенсивным пиком молекулярного иона (0.42%), дальнейшая фрагментация которого путем отщепления тозилльной группы приводит к иону с m/z 203, а последующее элиминирование молекулы H_2O – к дочернему иону с m/z 185, на который приходится максимум ионного тока.

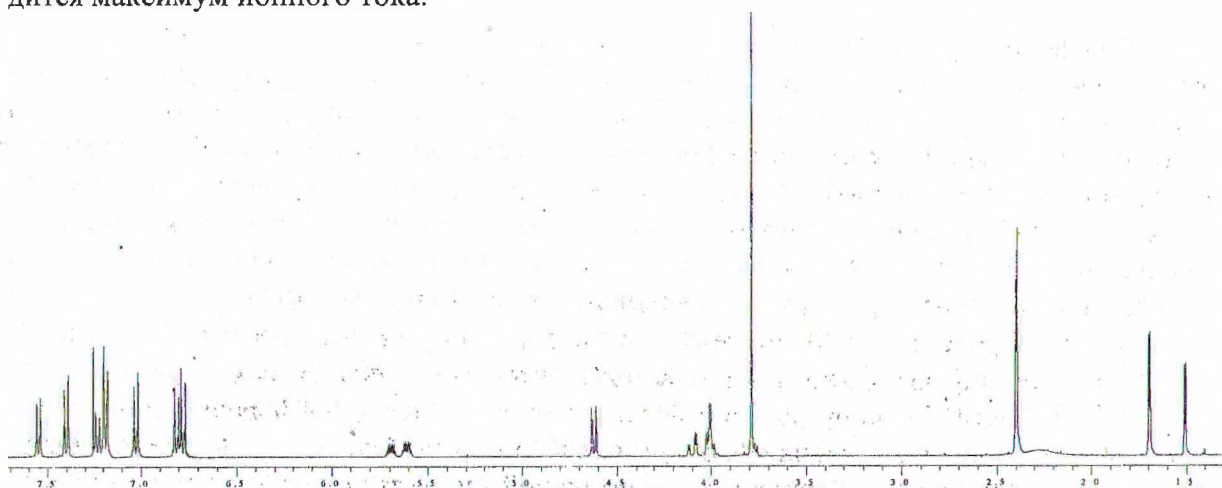
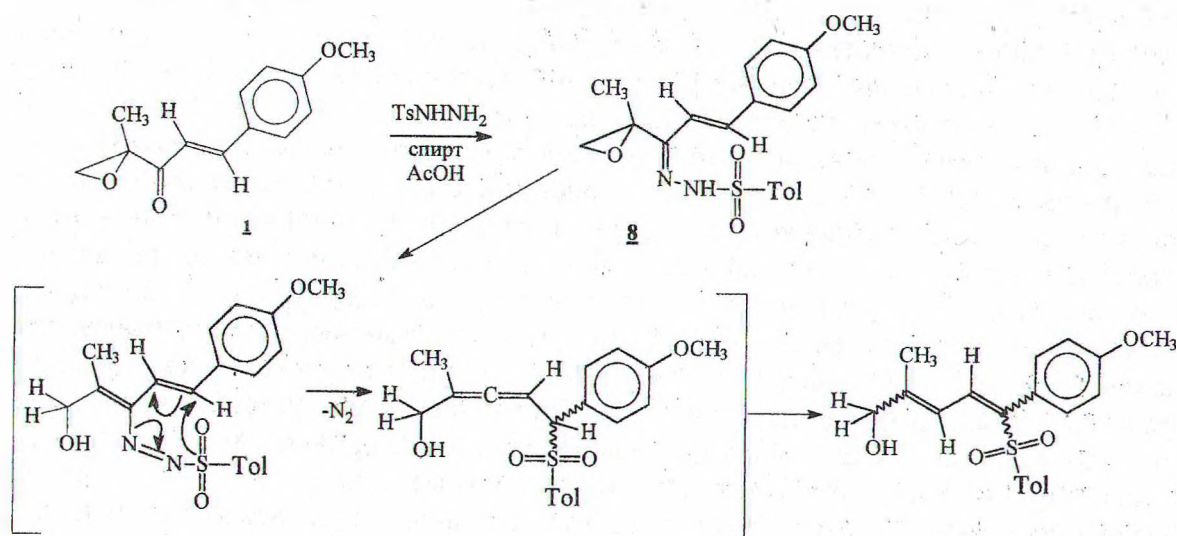


Рис. ^1H ЯМР-спектр соединений **4,5**

794341
 БИБЛИОТЕКА
 Беларускага дзяржаўнага
 тэхналагічнага ўніверсітэта

Обработка диенолов **4,5** уксусным ангидридом приводит к образованию соответствующих 2-метил-5-(4-метоксифенил)-5-тозилпента-2,4-диенил ацетатов **6,7**, при этом последний откristализовывают в индивидуальном виде. В ИК-спектре ацетатов **6,7** исчезает полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп и появляется интенсивная полоса валентных колебаний группы С=О при 1745 см^{-1} . В масс-спектре ацетата **7** максимальный пик отвечает ацилий-катиону $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ с m/z 43, образующемуся при расщеплении сложноэфирной связи. При сравнении химических сдвигов ацетатов **6,7** и соответствующих диенолов **4,5** в спектрах ^1H ЯМР обращает на себя внимание тот факт, что изменения положения сигналов наиболее существенно заметны для соединений **4** и **6** и выражаются в пара- и диамагнитных сдвигах сигналов геминальных протонов и С(3)-H, в то время как для соединений **5** и **7** эти изменения не столь существенны. Имеющихся экспериментальных фактов недостаточно для однозначного отнесения конфигурации соединений **4-6**, однако уже на основании полученных результатов и данных по изучению реакции тозилгидразина с рядом аналогичных β -арилакрилоилоксиранов можно сделать предположение о возможном механизме образования диенолов **4,5**.



Очевидно, что первоначальным актом реакции, как и следовало ожидать, является конкурентный процесс образования аддуктов 1,4-присоединения **3a, б** и промежуточного гидразона **8**, основное направление трансформации которого, в отличие от оксираненонов с акцепторными заместителями в бензольном ядре, включает внутримолекулярное окислительно-восстановительное диспропорционирование, сопровождающееся восстановительным раскрытием оксиранового цикла и образованием азосоединения, которое легко элиминирует азот с [1,5]-сдвигом тозильной группы. На этом этапе перегруппировки формируется алленовый интермедиат, который согласно стереохимическим представлениям может существовать в виде 2 диастереомеров. Поскольку для диенолов **4,5** возможно 4 варианта относительной конфигурации кратных связей (Z,Z; Z,E; E,Z; и E,E), а образуется только 2 из них, то стереодифференциация происходит, вероятно, в процессе трансформации аллена в диен. Однако [1,3]-перенос протона не может протекать с сохранением орбитальной симметрии, поскольку термический супраповерхностный [1,3]-переход протона запрещен по симметрии, а переходное со-

стояние для антартаповерхностной миграции является высоконапряженным и трудно-достижимым [4]. Следовательно, перенос протона в промежуточном аллене осуществляется путем кислотно-катализируемой миграции протона с фасной дифференциацией атаки со стерически менее затрудненной стороны, что в конечном итоге определяет конфигурацию диенолов **4**, **5**, которая будет установлена в последующих исследованиях.

Таблица

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Название соединения	Т _{пл.} , °С	Выход, %		Брутто-формула
			опыт 1	опыт 2	
2	4-метил-3[(Е)-2-(4-метоксифенил)-винил]-1-тозил-1 <i>H</i> -пиразол	105–107	18	10	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃ S
3а	1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-метоксифенил)-3-тозилгидразинопропан-1-он	137–138	13	39	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₅ S
3б	1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-метоксифенил)-3-тозилгидразинопропан-1-он	130–133*			
4	2-метил-5-(4-метоксифенил)-5-тозилпента-2,4-диен-1-ол	147–149*	50	24	C ₂₀ H ₂₂ O ₄ S
5	2-метил-5-(4-метоксифенил)-5-тозилпента-2,4-диен-1-ол	147–149*			
6	2-метил-5-(4-метоксифенил)-5-тозилпента-2,4-диенил ацетат	масло*	98		C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₅ S
7	2-метил-5-(4-метоксифенил)-5-тозилпента-2,4-диенил ацетат	119–121			

* Выделен в смеси изомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе химические реактивы имели квалификацию «ч», «чда», «хч». Подготовка и очистка растворителей осуществлялись по традиционным методикам [5]. Спектры ¹H ЯМР растворов веществ в CDCl₃ получены на спектрометрах Tesla BS 567A (100 МГц) и Bruker Avance-400 (400 МГц), внутренний эталон – гексаметилдисулфоксан (ГМДС). Масс-спектрометрические данные получены на приборе Shimadzu QP-5000 (энергия ионизирующих электронов 70 эВ). ИК-спектры получены на спектрофотометре Specord 75 IR в прессовках с KBr. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Silufol», «Kieselgel 60 F₂₅₄». Для выделения индивидуальных веществ методом колоночной хроматографии использовали силикагель Silicagel L 40/100. Исходный ненасыщенный эпоксикетон **1** получен по методике [6] конденсацией соответствующего ацилоксирана и ароматического альдегида в метаноле в присутствии 15 %-ного метанольного раствора едкого натра. Физико-химические характеристики синтезированных соединений представлены в таблице.

4-метил-3[(Е)-2-(4-метоксифенил)-винил]-1-тозил-1*H*-пиразол **2**, 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-метоксифенил)-3-тозилгидразинопропан-1-он **3а,б**, 2-метил-5-(4-метоксифенил)-5-тозилпента-2,4-диен-1-ол **4,5**. Опыт 1: 0.5 г 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-метоксифенил)-проп-2-ен-1-она **1** (2.3 ммоль) растворяют в 10 мл метилового спирта, добавляют 0.22 мл уксусной кислоты и 0.43 г (2.3 ммоль) тозилгидразина. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником 2.5 ч, затем упаривают раствори-

тель, разбавляют остаток водой и нейтрализуют раствором соды, экстрагируют диэтиловым эфиром (3 × 5 мл). Объединенные фракции сушат над безводным Na₂SO₄. После частичного упаривания растворителя отфильтровывают 0.1 г диенола **4,5**. Оставшуюся часть реакционной смеси подвергают хроматографическому разделению на колонке с силикагелем (элюент — линейный градиент петролейный эфир/диэтиловый эфир, а далее диэтиловый эфир/этиловый спирт), в результате которого последовательно выделяют соединения **2**, **3а,б** и **4,5**. Опыт 2: 0.3 г 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-метоксифенил)-проп-2-ен-1-она **1** (1.38 ммоль) растворяют в 15 мл изопропилового спирта, добавляют 0.2 мл уксусной кислоты и 0.28 г (1.52 ммоль) тозилгидразина. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником 5 ч, затем упаривают растворитель, разбавляют остаток водой и нейтрализуют раствором соды, экстрагируют диэтиловым эфиром (3 × 5 мл). Объединенные фракции сушат над безводным Na₂SO₄. После частичного упаривания растворителя отфильтровывают 0.1 г аддукта по кратной связи **3а,б**. Оставшуюся часть реакционной смеси подвергают хроматографическому разделению, как описано выше, в результате которого последовательно выделяют соединения **2**, **3а,б** и **4,5**.

2-метил-5-(4-метоксифенил)-5-тозилпента-2,4-диенил ацетат **6,7**. К 100 мг смеси 2-метил-5-(4-метоксифенил)-5-тозилпента-2,4-диен-1-олов **4,5** приливают 1.0 мл уксусного ангидрида и смесь выдерживают при 60°C в течение 15 ч. Уксусный ангидрид отгоняют, получают 110 мг соединения **7**, которое перекристаллизовывают из метилового спирта. Изомерный ацетат **6** фиксируется в реакционной смеси по ¹H ЯМР-спектру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Звонок А.М., Кузьменок Н.М., Станишевский Л.С. 1,3-диполярное циклоприсоединение diazometана к β-арилакрилоилоксиранам // ХГС. — 1982. — №5. — С. 679–683.
2. Звонок А.М., Кузьменок Н.М., Станишевский Л.С. Синтез β-гидроксиалкилпиразолинов реакцией β-арилакрилоилоксиранов с гидразином // ХГС, 1989. — №5. — С. 633–636.
3. Звонок А.М., Кузьменок Н.М. Взаимодействие моноэпоксидов дивинилкетон с фенол- и тозилгидразинами // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии орган. в-в. — 1994. — Вып. II. — С. 55–59.
4. Т. Джилкрист, Р. Сторр. Органические реакции и орбитальная симметрия. — М.: Мир, 1976. — 352 с.
5. Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R. Purification of laboratory chemicals. — Oxford, etc.: Perg. Press, 1986. — 568 pp.
6. Станишевский Л.С., Тищенко И.Г., Гузиков А.Я. Синтез моноэпоксидов арилатифатических дивинилкетон на основе α,β-эпоксикетон // ЖОрХ. — 1971. — Т. 7. — Вып. 1. — С. 73–76.