

УДК 547.722

М.А. Кушнер, ст. преподаватель; С.Г. Михаленок, ассистент;
Н.М. Кузьменок, доцент; А.М. Звонко, профессор

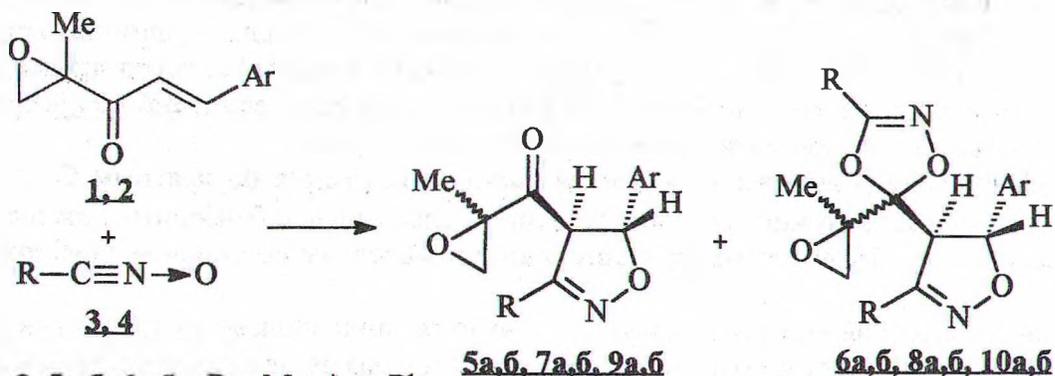
РЕАКЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЭПОКСИКЕТОНОВ С АЦЕТО- И ПРОПИОНИТРИЛОКСИДАМИ

Site selectivity of the cycloadditions of aceto- and propionitrile oxides to unsaturated epoxy ketones has been determined.

Реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения относятся к хорошо изученным превращениям, осознание общего характера которых позволило не только развить представления теоретической органической химии, но и использовать их как ценный синтетический метод [1–2]. Несмотря на это, отсутствуют систематические исследования, в которых сравнивалась бы относительная реакционная способность различных 1,3-диполей к одному субстрату [3].

Ранее нами была изучена реакция ненасыщенных эпоксиенонов с диазосоединениями [4–6], фенилазидом [7], нитриллидами [8]. В продолжение этих исследований целью настоящей работы является изучение взаимодействия ненасыщенных эпоксиенонов с алкилзамещенными нитрилоксидами.

Установлено, что взаимодействие 5-арил-2-метил-1,2-эпокси-4-пентен-3-онов **1**, **2** с ацетонитрилоксидом, генерируемым *in situ* действием триэтиламина на хлорангидрид гидроксамовой кислоты, образующийся, в свою очередь, в условиях реакции из ацетальдоксима и *N*-хлорсукцинимида, при температуре 0–5°C приводит к образованию смеси моно- и бис-аддуктов по двойной C=C и кратным C=C и C=O связям **5a,b**, **7a,b**, **9a,b** и **6a,b**, **8a,b**, **10a,b** соответственно. В случае реакции енонов **1**, **2** с ацетонитрилоксидом выходы бис-аддуктов составляют 13–28%, тогда как с пропионитрилоксидом бис-аддукты являются минорными продуктами, выход которых не превышает 5%.



1. 3. 5a,b. 6a,b R = Me, Ar = Ph

2. 7a,b. 8a,b R = Me, Ar = C₆H₄Br-4

4. 9a,b. 10a,b R = Me, Ar = Ph

Строение синтезированных соединений доказано данными физико-химических исследований и элементного анализа.

В ИК-спектрах моноаддуктов **5a,b**, **7a,b**, **9a,b** присутствуют полосы поглощения несопряженной карбонильной группы при 1720 см⁻¹ и кратной связи C=N изоксазолинового цикла в области 1660–1665 см⁻¹ для **5a,b**, **7a,b** и **9a,b** соответственно.

В спектрах ПМР изоксазолинов **5а,б** и **7а,б** имеются синглетные сигналы одинаковой интегральной интенсивности в области 1,5–1,7 м.д. и 1,80–1,90 м.д., которые соответствуют протонам метильных групп оксиранового и изоксазолинового циклов. В случае моноаддуктов **9а,б** присутствуют сигналы протонов метильной (синглет при 1,4 м.д.) и этильной (триплет при 1,1 м.д. и дублеты кватретоов неэквивалентных метиленовых протонов в области 2,0–2,4 м.д.) групп. Сигналы метиленовых геминальных протонов оксиранового кольца моноаддуктов представляют собой АВ-спиновую систему с КССВ 5 Гц. Сигналы вицинальных протонов изоксазолинового цикла (Н-4 и Н-5) наблюдаются в виде двух дублетов с КССВ 7 Гц, что свидетельствует об их *транс*-расположении относительно плоскости изоксазолинового цикла. Соединения **5а** (**7а, 9а**) и **5б** (**7б, 9б**) являются диастереомерами, отличающимися относительной конфигурацией хирального центра оксиранового цикла. Примерно равное соотношение этих диастереомеров свидетельствует о том, что в данном случае атака диполярофила 1,3-диполем равновероятна с обеих сторон двойной связи.

Анализ ИК- и ПМР-спектров соединений **6а,б**, **8а,б** и **10а,б** дает основание охарактеризовать их как 3-алкил-5-(2-метил-2,3-эпоксипропил)-5-(5-арил-3-алкил-1,2-оксазолин-2-ил-4)-1,4,2-диоксазолины-2, полученные в результате присоединения соответствующих нитрилоксидов по кратным С=C и С=О связям исходных ненасыщенных эпоксикетонов **1** и **2**.

Так, в ИК-спектрах соединений **6а,б**, **8а,б** и **10а,б** отсутствует характеристическое поглощение сопряженной еноновой системы в области 1600–1680 см⁻¹, а полоса поглощения при 1664 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям изоксазолиновой С=N связи.

Спектры ПМР *бис*-аддуктов **6а,б**, **8а,б** и **10а,б** свидетельствуют о наличии двух диастереомеров в соотношении 2:1, при этом АВ-спиновые системы при 2,6 и 3,0 м.д. с КССВ 4,7 Гц характерны для сигналов геминальных протонов изоксазолинового цикла диастереомерных *бис*-аддуктов. Синглетные сигналы трех метильных групп, согласно спектральным характеристикам полученных ранее эпоксипропионилазолов и литературным данным [9], отнесены следующим образом: 1,3–1,4 м.д. — протоны метильной группы оксиранового цикла, 1,8 и 2,0 м.д. — протоны метильных групп диоксазолинового и изоксазолинового колец соответственно. В случае соединений **10а,б** присутствуют сигналы протонов метильной и двух этильных групп.

Сообщение о выделении аддуктов *бис*-присоединения по кратным С=C и С=О связям на примере реакции α,β -ненасыщенных альдегидов с бензонитрилоксидом появилось недавно [10] и связывается авторами с изменением соотношения субстрат-реагент.

Более высокий выход *бис*-аддукта в случае реакции эпоксиенона **1** по сравнению с **2** с ацетонитрилоксидом обусловлен, по-видимому, как изменением мольного соотношения реагентов в сторону увеличения содержания 1,3-диполя, так и понижением реакционной способности кратной связи диполярофила за счет влияния электроноакцепторного заместителя в бензольном кольце. Снижение выхода *бис*-аддукта **10а,б** в реакции эпоксиенона **1** с пропионитрилоксидом связано, возможно, с увеличением размера алкильного заместителя в реагенте.

Таким образом, взаимодействие ненасыщенных эпоксикетонов с ацето- и пропионитрилоксидами приводит к смеси моно- и *бис*-аддуктов циклоприсоединения, соотношение которых зависит от условий реакции, а также строения субстрата и реагента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры синтезированных соединений были записаны на спектрофотометре Specord-IR 75 в тонком слое для маслообразных продуктов или в таблетках KBr для кристаллических веществ. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов веществ в CDCl_3 с ТМС в качестве внутреннего стандарта получены на модифицированном Фурье спектрометре Tesla BS 567 (100 МГц) или на спектрометре Bruker AC-200. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на стеклянных пластинах с силикагелем Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck (элюент — эфир/гексан). Ацетальдоксим получали по методике, описанной в [11]. Физико-химические характеристики соединений **5a,b–10a,b** представлены в таблице.

Таблица

Физико-химические характеристики соединений **5a,b–10a,b**

№ соединения	Структурная формула	Т пл, °С	Выход, %	Брутто-формула
5a,b		масло	80	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3$
6a,b		179–181	13	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$
7a,b		масло	11	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrNO}_3$
8a,b		169–171	28	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_4$
9a,b		масло	51	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3$
10a,b		масло	5	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$

3-Метил-4-(2-метил-2,3-эпоксипропил)-5-фенил-1,2-оксазолины-2 **5a,b**, 3-метил-5-(2-метил-2,3-эпоксипропил)-5-(3-метил-5-фенил-1,2-оксазолин-2-ил)-1,4,2-диоксазолины-2 **6a,b**, 5-(4-бромфенил)-3-метил-4-(2-метил-2,3-эпоксипропил)-1,2-

оксазолины-2 **7а,б**, 3-метил-5-(2-метил-2,3-эпоксипропил)-5-[5-(4-бромфенил)-3-метил-1,2-оксазолин-2-ил-4]-1,4,2-диоксазолины-2 **8а,б**.

К раствору 8,0 ммоль моноэпоксиденонов **1** или **2** в 5 мл безводного хлороформа добавляют раствор 25 ммоль *N*-хлорсукцинимид в 20 мл хлороформа и 25 ммоль ацетальдоксима. В течение 3-х часов по каплям к полученной смеси при температуре 0–5 °С добавляют 25 ммоль триэтиламина в 5 мл хлороформа. После промывания реакционной смеси водой, упаривания растворителя, дополнительного промывания водой и экстракции эфиром органические растворы сушили Na_2SO_4 и растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Остаток подвергали хроматографическому разделению на колонке с силикагелем (элюент — гексан/диэтиловый эфир = 2/1).

3-Метил-4-(2-метил-2,3-эпоксипропил)-5-фенил-1,2-оксазолины-2 **9а,б**, 5-(2-метил-2,3-эпоксипропил)-5-(5-фенил-3-этил-1,2-оксазолин-2-ил-4)-3-этил-1,4,2-диоксазолины-2 **10а,б**.

К раствору 2,65 ммоль моноэпоксиденона **1** и 2,65 ммоль нитропропана в абсолютном бензоле (7 мл) добавляли при перемешивании 0,657 г (5,5 ммоль) фенилизоцианата и затем несколько капель триэтиламина. После 18 часов перемешивания при комнатной температуре к реакционной смеси добавили несколько капель воды и осадок дифенилмочевины отфильтровали. Полученный после упаривания остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент — гексан/диэтиловый эфир = 2/1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Huisgen R. 1,3-Dipolare cycloadditionen // *Angew. Chem.*—1963.—Bd. 75. — № 13. — S. 604–637.
2. Huisgen R. 1,3-Dipolar cycloaddition: introduction, survey, mechanism.—В кн: 1,3-Dipolar cycloaddition chemistry: In 2 vol. / Ed. by A. Padwa.—N.—Y.: Wiley, 1984.— Vol. 1.— P. 1–176.
3. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии: В 2 кн.—М.: Химия, 1981.—Кн. 2.
4. Звонок А.М., Кузьменок Н.М., Станишевский Л.С. 1,3-Диполярное циклоприсоединение диазометана к β -арилакрилоилоксиранам // *Химия гетероциклических соединений.*—1982.—N 5.—С. 697–683.
5. Звонок А.М., Кузьменок Н.М., Тищенко И. Г. Циклоприсоединение диазоуксусного эфира к β -арилакрилоилоксиранам // *Изв. АН БССР. Сер. хим. н.*— 1982.—N 6.—С. 76–80.
6. Звонок А.М., Кузьменок Н.М., Окаев Е.Б. О региоселективности циклоприсоединения диазометана к β -арилакрилоилоксиранам // *Изв. АН БССР. Сер. хим. н.*— 1987.—N 4.—С. 55–58.
7. 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.—№ 6.—С. 1022–1027.
8. Zvonok A.M., Librando V., Okaev E.B., Mikhalyonok S.G. Synthesis of epoxycarbonyl pyrrolidine derivatives by cycloaddition of benzonitrilio *p*-nitrophenylmethanide to α,β -unsaturated epoxy ketones // *ХГС.*—1998.—№ 5.—С. 630–633.

9. Ахрем А.А., Хрипач В.А., Литвиновская Р.П. и др. 1,3-Диполярное циклоприсоединение нитрилоксидов к Δ^{22} -стероидам // ЖОрХ. – 1989. – Т. 25.–Вып. 9.– С.1901–1908.

10. Toma L., Quadrelli P., Perrini G., Gandolfi R., Di Valentin C., Corsaro A., Caramella P. Cycloadditions of nitrile oxides to α,β -unsaturated aldehydes. Frontier orbital interactions and secondary orbital interactions at work in determining regiochemistry // Tetrahedron.– 2000.–Vol. 56.–№ 25.–Р. 4299–4309.

11. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии: В 2 ч.–М.: Иностр. лит., 1952.–Ч. 2.–С. 288.

УДК 547.598.5.542.952.1

А.И. Ламоткин, доцент; В.Л. Флейшер, аспирант;
А.Н. Проневич, ст. преподаватель

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА

The article examines the process of thermal Isomerisation of α -Pinene.

Термическую изомеризацию терпеновых углеводородов начали изучать в 19 веке, но только в 20 в этой области были достигнуты значительные успехи.

В 30-е годы Арбузов Б.А. [1] показал, что бициклический терпеновый углеводород α -пинен при 350 – 400°C изомеризуется нацело в смесь, состоящую из аллооцимена, дипентена, α - и β -пироненов. В работе Арбузова Б.А. [2] указывается, что оптимальной температурой реакции являются 340 – 350°C.

Никитин В.М. также занимался вопросом изомеризации α -пинена в интервале температур 275 – 425°C [3]. Исходя из результатов его исследования можно заметить, что до 325°C изомеризация практически не наблюдается. Начиная с 350°C происходят резкое увеличение коэффициента преломления и уменьшение плотности, что связано в первую очередь с накоплением в конденсате аллооцимена. При 425°C наблюдаются снижение коэффициента преломления и увеличение, хотя и небольшое, плотности. Также было установлено, что при 400°C реакция изомеризации α -пинена заканчивается полностью. Аллооцимен, появляющийся в продуктах пиролиза, начиная с 325°C имеет тенденцию к увеличению до 400°C, а затем количество его в конденсате уменьшается вместе с увеличением количества пироненов.

Термическую изомеризацию α -пинена в протоке проводили Голдблат Л.А. и Палкин С.[4]. Температуру в реакционной трубке изменяли в пределах 338 – 375°C. Максимальное значение показателя преломления наблюдалось при температуре около 375°C и расходе α -пинена 260 г/ч. Изомеризат, полученный при вышеуказанной температуре, содержал 7 % непрореагировавшего α -пинена, 12 % α - и β -пироненов, около 42 % дипентена и 36 % аллооцимена.

Из литературных источников видно, что сведения об условиях термической изомеризации α -пинена, при которых выход аллооцимена максимальный, достаточно противоречивы. Поэтому целью данной работы является определение оптимальных условий изомеризации α -пинена для получения аллооцимена с максимальным выходом.