

ЛИТЕРАТУРА

1. V.B.Ivanov, V.L.Ivanov, M.G.Kuzmin//Mol.Photochem. 1974. V.6. -P.125
2. D.C.Appleton, B.Brockaehust, J.McKenna, J.M.McKenna, S.Thackeray, A.R.Walley//J.Chem.Soc.Perkin Trans . 1980. V.2. -P.87
3. Е.Д.Скаковский, С.В.Рыков, Е.А.Турецкая и др. Вести АН БССР *ХИ*, 1982. Т.5. -С.34-38
4. Дж.Калверт, Дж.Питтс, *Фотох.* -М.: Мир, 1968. -С.430-434.

УДК 547.722.2'422:541.124

Н.М.Кузьменок, доцент;

А.М.Звонко, профессор

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНОЭПОКСИДОВ ДИВИНИЛКЕТОНОВ С ФЕНИЛ- И ТОЗИЛГИДРАЗИНАМИ

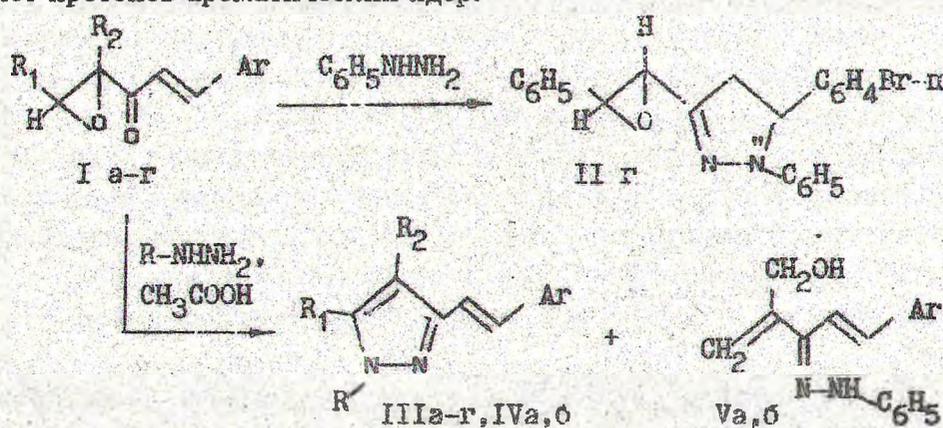
Synthesis a number of 3-arylvinyl-1-phenyl(tozyl) pyrazoles by reaction of monoepoxides divinylketones with phenyl- and tozylhydrazines in acid conditions has been carried out.

Реакция α,β -эпоксикетонов и ненасыщенных кетонов с гидразин гидратом и его производными в зависимости от строения субстрата может приводить к гидроксипиразолинам, пиразолам или аллиловым спиртам [1-3]. При использовании в качестве исходных субстратов β -арилакрилоилоксиранов, имеющих три реакционноспособных центра, возможно двойное направление циклоконденсации: с участием енонового или эпоксикетонного фрагментов. Данные превращения представляют интерес не только с точки зрения разработки новых методов синтеза труднодоступных соединений, но и позволяют произвести сравнительную оценку реакционной способности эпоксикетонного и енонового фрагментов молекулы с кросс-сопряженной системой связей.

Ранее было изучено взаимодействие β -арилакрилоилоксиранов с гидразингидратом, при этом установлено, что реакция протекает через образование промежуточных α,β -эпоксикалпипиразолинов, которые претерпевают внутримолекулярное окислительно-восстановительное диспропорционирование в β -гидроксиалкилпиразолы [4]. Сопоставление этих результатов с данными, полученными при синтезе эпоксипропионилтриазиолонов, где наблюдалась аналогичная перегруппировка в β -гидроксипропионилтриазолы [5], позволило предположить, что наблюдаемое окислительно-восстановительное диспро-

порционирование частично гидрированных азольных и эпоксидного циклов носит общий характер. Представляло интерес выяснить, насколько общим является этот процесс для других азолов и частично гидрированных карбо- и гетероциклов.

В данной работе с этой целью продолжены исследования реакции β -арилакрилоилоксиранов с производными гидразина - фенил- и тозилгидразинами. Было установлено, что реакция фенилгидразина с β -арилакрилоилоксиранами (I а-г) в спиртах приводит к сложной смеси окрашенных веществ, не поддающихся хроматографическому разделению. В случае соединения I б был выделен 1-фенил-5-(4-бромфенил)-3-(1,2-эпоксистирил)-пиразолин-2 II г, аналогичный интермедиату в реакции с гидразингидратом [4]. В ИК спектре соединения II г исчезает характеристическое поглощение сопряженной еноновой системы в области $1620-1680 \text{ см}^{-1}$. В спектре ПМР соединения II г имеется АМХ спиновая система протонов пиразольного кольца, АВ-система протонов оксиранового цикла, а также интенсивный мультиплет протонов ароматических ядер.



I а, III а- V а Ar = C_6H_5 , $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; I б, III б- V б Ar = 4-Br C_6H_4 , $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; I в, III в Ar = $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; I г Ar = 4-Br C_6H_4 , $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{H}$; III R = C_6H_5 ; IV R = $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

При взаимодействии моноэпоксидов дивинилкетонс (I а-г) с фенил- и тозилгидразинами в условиях кислотного катализа, активирующего нуклеофильное присоединение замещенных гидразинов и повышающего реакционную способность эпоксидного цикла, региоселективность атаки реагента изменяется и в качестве основного продукта выделяются 3- β -арилвинил-1-фенилпиразолы IIIa-г и 4-метил-3-(β -арилвинил)-1-тозилпиразолы IVa,б с выходом 36-80%. В спек-

трах ПМР соединений 111 а,б-1V а,б сигнал протонов метильной группы пиразольного кольца проявляется при 2,06-2,17 м.д., а в слабом поле наблюдаются АВ-спиновая система протонов стирильной группы в области 6,70-6,90 м.д. с КССВ 16,0 Гц, синглетный сигнал протона при С₅ пиразольного кольца (7,45-7,68 м.д.) и мультиплет протонов двух ароматических ядер. В случае соединений 111в,г сигнал С₄-протона пиразольного кольца проявляется при 6,70-7,08 м.д.

Наряду с основными продуктами (3-стирилпиразолами 111 а,б в реакции метилзамещенных β-арилакрилоилоксиранов 1 а,б с фенилгидразином) были выделены с выходом 8-10% ациклические продукты - фенилгидразоны 2-гидроксиметил-5-арил-1,4пентадиен-3-онов V а,б. В спектрах ПМР соединений V а,б наблюдаются сигналы протонов первичной спиртовой группы при 4,10-4,30 м.д., система АХ-протонов метиленовой группы при 5,14 и 5,76 м.д. с КССВ 1,0 Гц, АВ-система вицинальных протонов при 6,50-6,90 м.д. с КССВ 16,0 Гц, сигналы протонов арильных ядер и гидразонного фрагмента.

Анализ строения фенилгидразонов V а,б указывает на реализацию окислительно-восстановительного диспропорционирования оксиранового цикла в производные аллилового спирта. Образование соединений V а,б, очевидно, протекает через промежуточные гидразоны эпоксиенонов 1 а,б, которые путем электронных сдвигов с миграцией протона трансформируются в гидразоны V а,б. Движущей силой такой перегруппировки можно считать образование сопряженной полиеновой системы с подвижным водородом на более основном атоме азота.

Таким образом, окислительно-восстановительная перегруппировка аддуктов реакции β-арилакрилоилоксиранов с фенил(тозил)гидразинами не происходит вследствие структурных особенностей системы (отсутствие подвижного водорода в пиразолиновом цикле). Реакция моноэпоксидов дивинилкетонс с фенил- и тозилгидразинами протекает в условиях кислотного катализа с раскрытием оксиранового цикла и выделением β-арилвинилпиразолов, при этом при наличии метильной группы в оксирановом цикле заметную роль начинает играть конкурентный процесс, включающий окислительно-восстановительную перегруппировку гидразона ненасыщенного эпоксикетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР растворов веществ в CDCl₃ и CD₃COCD₃ получены на приборах Bruker WM 360 (360 МГц) и Tesla BS 56A (100

МГц), внутренний стандарт - ГМДС. ИК спектры измерены на спектрофотометре Specord 75 IR в растворах CCl_4 . Анализ 4 реакционных смесей проводился при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol.

1-фенил-5-(4-бромфенил)-3-(1,2-эпоксистирил)-2-пиразолин 11 г.

К 1,98 (6 ммоль) 1-фенил-5-(4-бромфенил)-1,2-эпокси-4пентен-3-она 1 г в 40 мл изопропилового спирта прибавляют 0,7 мл (6 ммоль) фенилгидразина в 10 мл того же спирта. Реакционную смесь кипятят 1 ч, растворитель упаривают на пленочном испарителе, а маслообразный остаток разделяют на оксиде алюминия, элюируя смесью хлористый метилен-гексан 1:1. После частичного упаривания метиленхлорида соединение 11 г кристаллизуется из раствора.

4- R_2 -5- R_1 -3-(β -арилвинил)-1-фенилпиразолы 111а-г, фенилгидразоны 2-гидроксиметил-5-арил-1,4-пентадиен-3-онов V а,б.

К 0,01 моль соединений 1 а-г прибавляют 1,4 г фенилгидразина в 20 мл изопропилового спирта, 0,5 мл уксусной кислоты и кипятят 1-2 ч. Спирт упаривают на пленочном испарителе, остаток разбавляют 30 мл воды, нейтрализуют раствором соды, экстрагируют эфиром (3 \times 25 мл) и сушат над сульфатом натрия. После частичного упаривания эфира кристаллизуются соединения 111 а-г. Маточный раствор после отделения кристаллов упаривают и хроматографией на силикагеле выделяют дополнительное количество пиразолов 111 а-г, которые кристаллизуют из спиртов, и соединения V а,б.

4-метил-3-(β -арилвинил)-1-тозилпиразолы IV а,б.

Растворяют 0,01 моль соединения 1 а,б в 20 мл изопропилового спирта, прибавляют 2,2 г тозилгидразина, 1 мл уксусной кислоты и кипятят реакционную смесь 5 ч. После охлаждения кристаллизуется вещество V б, которое отфильтровывают и кристаллизуют из изопропилового спирта. Реакционную смесь или маточный раствор далее упаривают, разбавляют 30 мл воды, нейтрализуют содой и экстрагируют эфиром (3 \times 30). После высушивания над сульфатом натрия, частичного упаривания и прибавления гексана кристаллизуются вещества IV а,б.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений представлены в таблице.

| N сое- дине- ния | Вы- ход, % | T _{пл.} , °C | Найдено, % | | | Брутто-формула | Вычислено, % | | |
|---------------------------|------------------|-----------------------|------------|-----|------|---|--------------|-----|------|
| | | | C | H | N | | C | H | N |
| 11 г | 25 | 185-188 | 65,4 | 4,3 | 6,4 | C ₂₃ H ₁₉ BrN ₂ O | 65,8 | 4,5 | 6,6 |
| 111a | 80 | 94-96 | 82,8 | 5,9 | 10,4 | C ₁₈ H ₁₆ N ₂ | 83,0 | 6,2 | 10,7 |
| 111б | 65 | 101-102 | 63,4 | 4,2 | 8,0 | C ₁₈ H ₁₅ BrN ₂ | 63,7 | 4,4 | 8,2 |
| 111в | 73 | 140-141 | 85,3 | 5,5 | 8,7 | C ₂₃ H ₁₈ N ₂ | 85,6 | 5,6 | 8,6 |
| 111г | 36 | 136-138 | 68,6 | 3,8 | 6,7 | C ₂₃ H ₁₇ BrN ₂ | 68,8 | 4,2 | 6,9 |
| 1Va | 48 | 153-154 | 67,2 | 5,0 | 8,1 | C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ S | 67,4 | 5,3 | 8,2 |
| 1Vб | 41 | 140-141 | 54,3 | 4,0 | 6,3 | C ₁₉ H ₁₇ BrN ₂ O ₂ S | 67,4 | 5,3 | 8,2 |
| Va | 81 | 144-145 | 77,3 | 6,2 | 9,9 | C ₁₈ H ₁₈ N ₂ | 77,6 | 6,5 | 10,0 |
| Vб | 10 | 153-155 | 60,3 | 4,6 | 7,5 | C ₁₈ H ₁₇ BrN ₂ O | 60,5 | 4,8 | 7,8 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Elguero J., Mazzin C. // Bull. soc. chim. France, 1973. - N12. - P. 3401-3403.
2. Coffen D.L., Korzan D.G. // J. Org. Chem., 1971. V. 36, N1. - P. 390-391.
3. Wharton P.S., Bohlen D.H. // J. Org. Chem., 1961. V. 26, N 9. - P. 3615-3616.
4. Звонок А.М., Кузьменок Н.М., Станищевский Л.С. // ХГС, 1990. - N5. - С. 633-636.
5. Звонок А.М., Кузьменок Н.М., Станищевский Л.С. // ХГС, 1988. - N8. - С. 1022-1027.

УДК 668.481:634.0.892.6

Г.С.Турук, асс.;

А.И.Ламоткин, доц.

ИЗУЧЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ОЛИГОМЕРОВ α -ПИНЕНА И ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ

The results of investigation of the group consistence of α -pinene dimers are presented. Some laws of their formation in the presence of protonic acids suggested.

Известно, что под действием кислотных катализаторов, в частности кислот Бренстеда, происходит изомеризация, полимеризация и диспропорционирование терпеновых углеводов.