

при соблюдении определенных параметров хроматографической колонки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зинина И. Ф., Поляк Н. А., Птица Н. А., Игнатович И. А.—Ж. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 440.
2. Иванчев Г. Дитизон и его применение.—М., 1961, с. 153.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналит. химии.—М., 1979, с. 68, 328.
4. Некрасов Б. В. Основы общей химии.—М., 1970, т. 3, с. 240.

Поступила в редакцию
02.02.81.

Кафедра аналитической химии

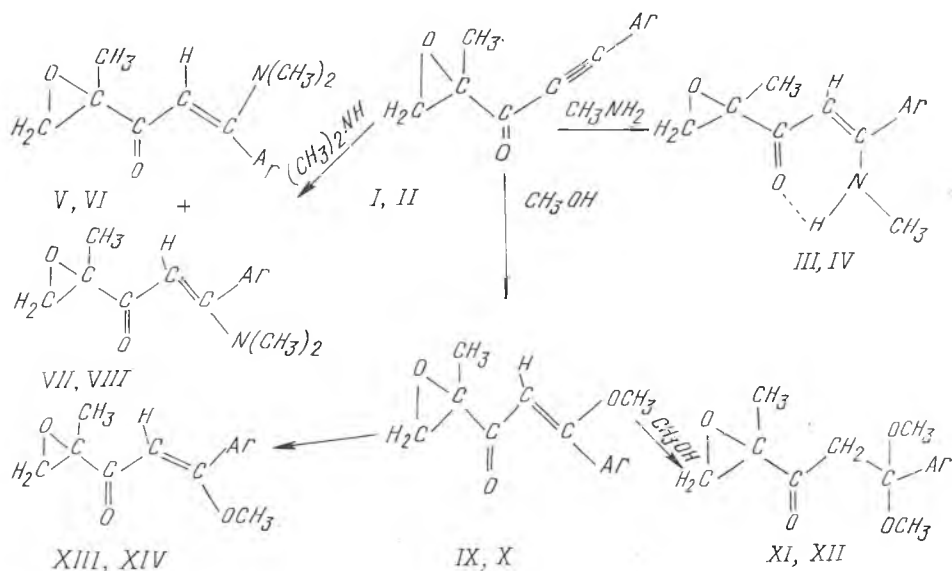
УДК 547.333+547.361

А. М. ЗВОНКО, Н. М. КУЗЬМЕНКО,
И. Г. ТИЩЕНКО, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ НИЗШИХ АМИНОВ И МЕТИЛОВОГО СПИРТА К β -АРИЛПРОПИНОИЛОКСИРАНАМ

Реакция β -арилакрилоилоксиранов с первичными и вторичными аминами в протонных растворителях происходит с раскрытием оксиранового цикла [1, 2]. В то же время нуклеофильное присоединение также характерно для ацетиленовых кетонов, тройная связь которых активирована сопряжением с карбонильной группой [3]. С целью выяснения относительной реакционной способности оксиранового цикла и тройной связи ацетиленовых эпоксикетонов [4] в реакциях с нуклеофильными реагентами в настоящей работе изучено взаимодействие 5-арил-2-метил-1,2-эпоксипентин-4-онов-3 с метил- и диметиламином и метиловым спиртом.

Установлено, что 5-арил-2-метил-1,2-эпоксипентин-4-оны-3 I, II быстро присоединяют метиламин при 18–20 °С в метаноле с образованием Z-5-арил-4-метиламино-2-метил-1,2-эпоксипентен-4-онов-3, III, IV.



I, III, V, VII, IX, XI, XIII — Ar = Ph; II, IV, VI, VIII, X, XII, XIV — Ar = 3-BrC₆H₄.

Z-Конфигурация енаминокетонов III, IV однозначно подтверждается химическим сдвигом NH (δ , 10,7 м. д.), имеющим характерную величину

Таблица I

Характеристика соединений III—IV, IX—XII

Номер соединения	Название	Выход, %	t пл., °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
III	Z-4-метиламино-2-метил-5-фенил-1, 2-эпокси- пентен-4-он-3	75	52—53	71,76	6,86	6,33	$C_{13}H_{15}NO_2$	71,85	6,97	6,45
IV	Z-4-метиламино-2-метил-5-(3-бромфенил)-1, 2-эпокси- пентен-4-он-3	76	73—74	52,66	4,58	4,77	$C_{13}H_{14}BrNO_2$	52,71	4,77	4,73
V	E-4-диметиламино-2-метил-5-фенил-1, 2-эпокси- пентен-4-он-3	68	115—116	72,61	7,37	6,00	$C_{14}H_{17}NO_2$	72,69	7,42	6,06
VI	E-4-диметиламино-2-метил-5-(3-бромфенил)-1, 2-эпо- кси-пентен-4-он-3	87	95—96	54,16	5,11	4,60	$C_{14}H_{16}BrNO_2$	54,20	5,21	4,52
IX	E-2-метил-5-метокси-5-фенил-1, 2-эпокси- пентен-4-он-3	49	51—53	71,46	6,42	—	$C_{13}H_{14}O_3$	71,53	6,48	—
X	E-2-метил-5-метокси-5-(3-бромфенил)-1, 2-эпокси- пентен-4-он-3	40	48—50	52,46	4,37	—	$C_{13}H_{13}BrO_3$	52,54	4,42	—
XI	2-метил-5, 5-диметокси-5-фенил-1, 2-эпокси- пентанон-3	82	80—81	67,09	7,18	—	$C_{14}H_{18}O_4$	67,17	7,26	—
XII	2-метил-5, 5-диметокси-5-(3-бромфенил)-1, 2-эпокси- пентанон-3	90	67—69	52,24	5,14	—	$C_{14}H_{17}BrO_4$	52,35	5,22	—

для различных изомеров [5]. Отсутствие в ИК спектрах соединений III, IV валентных колебаний гидроксильной группы указывает на сохранение эпоксидного цикла, поскольку его раскрытие в условиях реакции привело бы к появлению гидроксила. Положение полосы поглощения NH-группы при 3180 см⁻¹ и неизменность ее от разбавления свидетельствует о наличии внутримолекулярной водородной связи между водородом при азоте и карбонильной группой [6]. Поглощение кратных связей и полосы деформационных колебаний NH-группы проявляются при следующих частотах: 1610, 1575, 1560 и 1526 см⁻¹. Таким образом, совокупность спектральных данных указывает на существование енаминокетонов III, IV в цис-с-цис хелатно-связанной форме [7]. Следует отметить, что в ИК спектрах соединений III, IV наблюдается также малоинтенсивная полоса в области 1720 см⁻¹, обусловленная, по-видимому, присутствием в растворе CCl₄ небольших количеств енаминокетонов III, IV в β-кетоиминной таутомерной форме [8, 9].

При взаимодействии β-арилпропиноилоксиранов I, II с диметиламином в метаноле при 18—20 °С образуется смесь, содержащая 90 % *E*- и 10 % *Z*-4-диметиламино-2-метил-5-арил-1,2-эпоксипентен-4-онов-3 V—VIII (табл. 1). *Z*-Изомеры VII, VIII не были выделены из реакционной смеси в индивидуальном виде, а идентифицированы спектрально. В ИК спектрах аддуктов V, VI полосы валентных колебаний сопряженных C = O и C = C связей наблюдаются в области 1647—1650 и 1530—1550 см⁻¹; в аддуктах VII, VIII эти полосы проявляются при 1610 и 1580—1590 см⁻¹ [10]. Параметры спектров ПМР соединений III—VIII представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры спектров ПМР соединений III—XIV
(четырёххлористый углерод, ГМДС)

Номер соединения	Химический сдвиг, δ, м. д.; J, Гц
III	1,40 _c (3H); 2,62 _c (2H); 2,78 _д (3H, J = 4,5); 5,12 _c (H); 7,26 _c (5H); 10,66 _к (H, J = 4,5)
IV	1,40 _c (3H); 2,64 _c (2H); 2,78 _д (3H, J = 4,5); 5,08 _c (H); 7,20 _м , 7,40 _м (4H); 10,68 _к (H, J = 4,5)
V	1,26 _c (3H); 2,55 _д , 2,66 _д (2H, J = 5,0); 2,74 _c (6H); 5,25 _c (H); 7,20 _м (5H)
VI	1,18 _c (3H); 2,50 _д , 2,62 _д (2H, J = 5,0); 2,74 _c (6H); 5,16 _c (H); 7,10 _м (4H)
VII	1,40 _c (3H); 2,60 _д , 2,72 _д (2H, J = 5,0); 2,87 _c (6H); 5,02 _c (H); 7,20 _м (5H)
VIII	1,34 _c (3H); 2,55 _д , 2,63 _д (2H, J = 5,0); 2,78 _c (6H); 4,97 _c (H); 7,10 _м (4H)
IX	1,33 _c (3H); 2,66 _д , 2,78 _д (2H, J = 5,0); 3,65 _c (3H); 5,66 _c (H); 7,10 _c (5H)
X	1,38 _c (3H); 2,74 _д , 2,80 _д (2H, J = 5,0); 3,75 _c (3H); 5,70 _c (H); 7,25 _м (4H)
XI	1,06 _c (3H); 2,18 _д , 2,32 _д (2H, J = 5,0); 2,66 _д , 2,85 _д (2H, J = 13,0); 3,06 _c (3H); 3,12 _c (3H); 7,10 _c (5H)
XII	1,06 _c (3H); 2,31 _д , 2,40 _д (2H, J = 5,0); 2,56 _д , 2,80 _д (2H, J = 13,0); 3,10 _c (3H); 3,14 _c (3H); 7,25 _м (4H)
XIII	1,42 _c (3H); 2,62 _д , 2,76 _д (2H, J = 5,0); 3,86 _c (3H); 5,98 _c (H); 7,10 _м (5H)
XIV	1,48 _c (3H); 2,62 _д , 2,78 _д (2H, J = 5,0); 3,92 _c (3H); 6,00 _c (H); 7,30 _м (4H)

Взаимодействие β-арилпропиноилоксиранов I, II с метиловым спиртом в присутствии метилата натрия приводит к *E*-2-метил-4-метокси-5-арил-1,2-эпоксипентен-4-онам-3 IX, X. В отличие от данных литературы по присоединению спиртов к дизамещенным ацетиленовым кетонам [3] в нашем случае реакция не останавливается на стадии присоединения одного моля метанола, а продолжается дальше до образования кеталей β-кетоэпоксидов XI, XII.

Исследование поведения моноаддуктов IX, X в растворах, а также анализ реакционной смеси показали, что взаимодействие β -арилэпоксипропиноилоксиранов с метанолом осуществляется как цис-присоединение, при этом кинетические продукты IX, X со временем изомеризуются в термодинамически более устойчивые Z-изомеры XIII, XIV, обнаруженные с помощью ТСХ и спектрально. В спектрах ПМР Z-метоксивинилкетон^{ов} XIII, XIV сигналы винильного протона проявляются в более слабом поле, чем E-изомеров IX, X, вследствие дезэкранирующего влияния карбонильной группы и бензольного ядра (см. табл. 2). В ИК спектрах соединений IX, X валентные колебания $C=O$ $C=C$ связей наблюдаются в области 1690, 1620 cm^{-1} ; полоса карбонильного поглощения кеталей XI, XII расположена при 1720 cm^{-1} . На сохранение эпоксидного цикла указывает отсутствие гидроксильного поглощения в области 3400—3560 cm^{-1} .

Таким образом, присоединение низших аминов и метанола к β -арилпропиноилоксиранам происходит исключительно по тройной связи и приводит к новым функционально замещенным эпоксикетонам — β -енаминокетонам, β -метоксивинилкетонам, β -кетокеталам.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР записаны на спектрометре Varian-NA 100D15 с рабочей частотой 100 МГц в виде 5—10 %-ных растворов в CCl_4 , внутренний эталон — ГМДС. ИК спектры растворов образцов в CCl_4 получены на спектрофотометре Specord-75IR. Ход реакций и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol; элюент — смесь эфира и гексана.

5-Арил-5-метиламино-2-метил-1,2-эпокси^{пентен}-4-оны-3 III, IV. К раствору 0,02 моль β -арилпропиноилоксирана I, II в 50 мл метанола прибавили 6 мл 3,5 М раствора метиламина в метаноле. После 2 ч при 18—20°C растворитель отогнали на пленочном испарителе, остаток растворили в эфире и профильтровали через слой (3 см) силикагеля. Эфир частично упарили, прибавили гексан и при охлаждении получили кристаллические продукты III, IV, которые перекристаллизовали из смеси гексан — эфир 3 : 1.

E- и Z-5-Арил-5-диметиламино-2-метил-1,2-эпокси^{пентен}-4-оны-3 V—VIII. К раствору 0,025 моль β -арилпропиноилоксирана I, II в 10 мл метанола прибавили 10 мл 2,8 М раствора диметиламина в метаноле. Оставили на 2 ч при 18—20°C, растворитель отогнали на пленочном испарителе и кристаллизацией из эфира получили E-енаминокетоны V, VI. Из маточного раствора после упаривания получили масло, содержащее наряду с E-изомерами V, VI также Z-изомеры VII, VIII, что подтверждено спектрально и с помощью ТСХ.

E- и Z-5-Арил-2-метил-5-метокси-1,2-эпокси^{пентен}-4-оны-3 IX, X и XIII, XIV; 5-арил-2-метил-5,5-диметокси-1,2-эпокси^{пентанон}-ы-3 XI, XII. К 0,025 моль β -арилпропиноилоксирана I, II в 15 мл метанола прибавили 0,1 мл 20 %-ного раствора MeONa в метаноле и оставили на 12 ч при 18°C. После упаривания спирта остаток разбавили водой, подкислили уксусной кислотой и экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили K_2CO_3 , растворитель удалили в вакууме и полученное масло подвергли хроматографическому разделению на силикагеле, элюент эфир — гексан 1 : 1. Получили E- и Z-изомеры 5-арил-2-метил-5-метокси-1,2-эпокси^{пентен}-4-она-3 IX, X и XIII, XIV. При увеличении времени реакции до 24 ч после частичной отгонки эфира из смеси эфира и гексана 1 : 3 кристаллизуют соединения XI, XII.

Изомеризация E-5-арил-2-метил-5-метокси-1,2-эпокси^{пентен}-4-онов V, VI в Z-изомеры VII, VIII. 0,01 моль соединений V, VI в 10 мл метилового спирта за 48 ч изомеризуются в Z-метоксикетоны VII, VIII на 36 и 70 % соответственно, что показано с помощью спектров ПМР и ТСХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Звонок А. М.—ХГС, 1975, № 5, с. 670.
2. Тищенко И. Г., Станишевский Л. С., Звонок А. М., Сытин В. Н.—Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 3, с. 62.
3. Большедворская Р. И., Верещагин Л. И.—Успехи химии, 1973, т. 42, вып. 3, с. 511.
4. Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Станишевский Л. С.—ЖОрХ, 1981, т. 17, с. 1191.
5. Загорский В. А., Орлова Э. К., Цветкова И. Д., Винокуров В. Г., Троицкая В. С., Розенберг С. Г.—ХГС, 1971, № 6, с. 723.
6. Weinstein J., Wyman J. M.—J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 1618.
7. Dabrowsky J., Swistun L.—J. Chem. Soc., B, 1971, p. 818.
8. Holtzclaw H. F., Collman J. P., Alire R. M.—J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1100.
9. Dabrowsky J., Terpinski J.—Tetrah. Lett., 1965, p. 1363.
10. Фрейманис Я. Ф. Химия енаминокетонів, енаминоимінов, енаминотіонов.—Рига, 1974.
11. Слюсарева О. М., Коржова Н. В., Коршунов С. П.—ЖОрХ, 1978, № 11, с. 2258.

Поступила в редакцию
25.02.81.

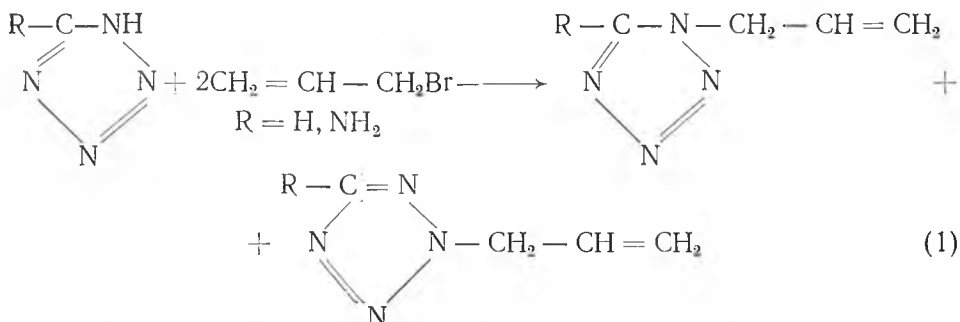
НИИ ФХП

УДК 547.79 : 542.91

Л. Н. ГАПОНИК, В. П. КАРАВАЙ, Н. И. ЧЕРНАВИНА

К СИНТЕЗУ N-АЛЛИЛТЕТРАЗОЛОВ

N-Аллилтетразолы получают обычно взаимодействием тетразолов с бромистым аллилом в присутствии NaOH в водно-спиртовом [1, 2] или водно-ацетоновом [3] растворе. В результате образуется смесь двух изомеров — 1- и 2-аллилтетразолов:



Несмотря на длительность процесса (до 22 ч), реакция не идет до конца. Выделено 18 % непрореагировавшего 5-аминотетразола [3], а максимально достигаемый выход 1- и 2-аллилтетразолов составляет 66 % [1, 2].

Изучая влияние природы растворителя (спирты, кетоны, ДМФА) и конденсирующего агента (NaOH, KOH, K₂CO₃) на выход продуктов аллилирования, мы нашли, что реакция (1) в случае тетразола идет легко с количественным выходом N-аллилтетразолов в присутствии карбоната калия в ацетоне или метилэтилкетоне. Взаимодействие полностью заканчивается за 9 ч, выход 1- и 2-изомеров, выделенных в результате дистилляции, составляет 95 %. В диметилформамиде также достигается полное превращение тетразола, однако, из-за высокой температуры кипения растворителя выделение целевых продуктов, особенно 2-изомера, из реакционной смеси затруднено.

При аллилировании 5-нитротетразола (в литературе не описано) образуется только один изомер. В спектре ПМР соединения наблюдается мультиплет с центром при 5,5 м. д. (1H, —CH=), два квартета при