

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛКЕТИПИНАТОВ С 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗИНОМ

П.П. Муковоз, В.О. Козьминых

Изучено взаимодействие диэфиров (2Z, 4E)-3,4-дигидрокеи-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты (диалкилкетипинатов) с 2,4-динитрофенилгидразином, выделены эфиры (3Z)-3-[2-(2,4-динитрофенил) гидразоно]гексан-1,6-диовой и (3Z,4E)-3,4-бис[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]гексан-1,6-диовой кислот. Обсуждаются особенности строения синтезированных эфиров. Структура полученных соединений установлена на основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: диалкилкетипинаты, 2,4-динитрофенилгидразин, эфиры (гидразоно)гексан-1,6-диовой кислоты.

Введение

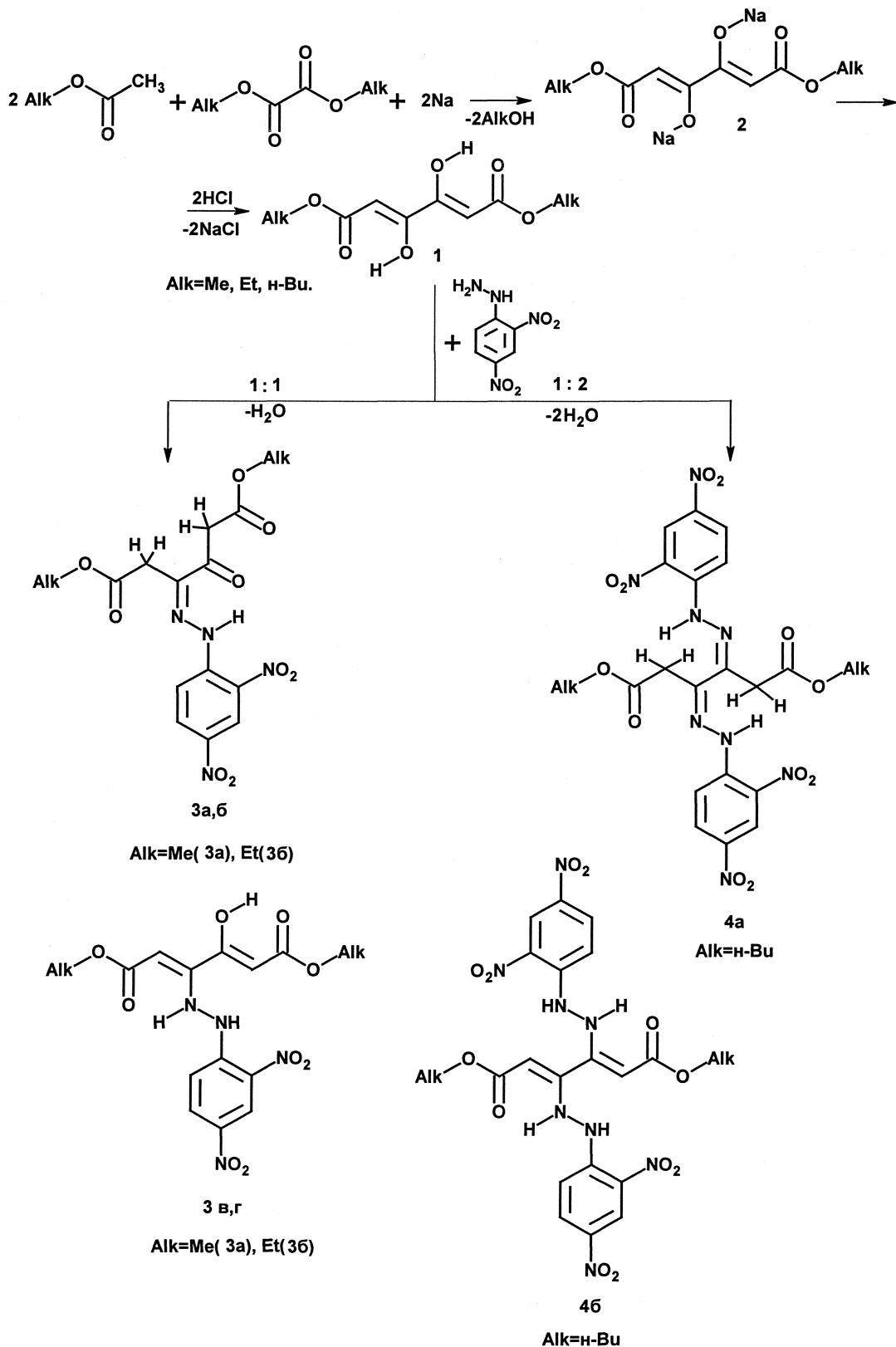
Уникальные по физико-химическим характеристикам производные 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений (ТКС), сочетающие в своей структуре максимально сближенные 1,3-диоксофрагменты, успешно используются в органическом синтезе и координационной химии, как перспективные полифункциональные наноматериалы [1-4]. Кетипиновая кислота и её производные как мало изученные представители ТКС со сложноэфирными звеньями также представляют собой бис-Р-дикарбонильные системы, исследование строения и свойств которых является актуальным.

Химия кетипиновой кислоты, ее производных - диэфиров (2Z,4Z)-3,4-дигидрокеи-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты 1 (диалкилкетипинатов) и промежуточно образующихся динатрий-диенолятов 2 исследована недостаточно (см. рисунок). Нуклеофильные превращения диалкилкетипинатов 1 мало изучены. Реакции с моноклеофилами протекают неоднозначно и не препаративно, реакции с динуклеофильными реагентами практически не изучены. Реакции диалкилкетипинатов 1 с такими N,N-динуклеофилами, как производные гидразина, в том числе 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ) ранее не изучались. Нами исследовано взаимодействие соединений 1 в среде смеси спирта с уксусной кислотой, в результате выделены как моногидразинопроводные - диметилловый 3а и диэтиловый 3б эфиры (3Z)-3-[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]гексан-1,6-диовой кислоты, так и бис-гидразинопроводное - дибуттиловый эфир (3Z,4E)-3,4-бис[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]гексан-1,6-диовой кислоты 4а. Исходные диалкилкетипинаты 1 получены конденсацией Кляйзена алкилацетатов с диалкилоксалатами в присутствии натрия или гидрида натрия в среде толуола или ксилола (оксалилацетилирование) с последующим действием соляной кислоты на промежуточно образующийся динатрий-диенолят 2 (см. схему).

Сравнительное положение и форма основных характеристических полос ИК спектров соединений 3а, 3б, 4а, снятых в растворе хлороформа, существенно не отличаются, что свидетельствует об их структурной близости (см. экспериментальную часть). В ИК спектрах всех трех соединений 3а, 3б, 4а присутствуют полосы 3300 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям вторичных аминогрупп гидразоновых звеньев. Смещение полос на 10 см^{-1} в низкочастотную область по сравнению с литературными значениями [5, 6] свидетельствует о возможной ассоциации. Высокочастотное положение сложноэфирных карбониллов, а также присутствие в спектре только одной полосы валентных колебаний NH свидетельствуют об отсутствии в структурах гидразиновых звеньев с двумя вторичными аминогруппами (структуры 3в, 3г, 4б).

Спектры ЯМР ^1H соединений 3а, 3б, 4а, снятые в растворе дейтерохлороформа, характеризуются отчетливым рисунком всех сигналов с хорошо сопоставимой интегральной интенсивно-

стью, а также классическими значениями констант спин-спинового взаимодействия взаимно расщепляемых ароматических протонов и протонов алкоксигрупп сложноэфирных фрагментов.



Синтез диэфиров (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты и реакции с 2,4-динитрофенилгидразином

Кроме последних стандартных сигналов в спектрах соединений **3a**, **3б** имеются два характеристических синглета четырех протонов двух метиленовых групп C(2)H₂ и C(5)H₂, и один синглет одного протона вторичной аминогруппы. В спектре соединения **4a** присутствует один неразделенный синглет четырех протонов двух метиленовых групп C(2,5)H₂ и один неразделенный синглет двух протонов двух вторичных аминогрупп, что подтверждает магнитную эквивалентность одноименных сигналов протоносодержащих групп относительно оси C(3)–C(4) молекулы. Отсутствие в спектрах соединений **3a**, **3б**, **4a** сигналов метановых протонов, а также соответствие интегральных интенсивностей сигналов метиленовых протонов и протонов аминогрупп расчетным значениям позволяет полностью отказаться от возможных структур **3в**, **3г**, **4б** (см. схему).

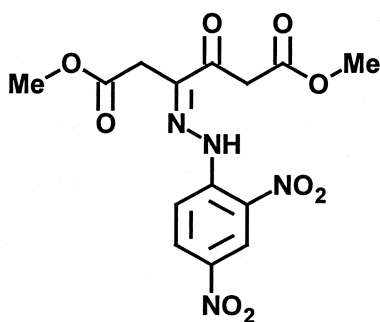
В зависимости от условий реакция, по-видимому, может протекать с образованием как моно-, так и бис-гидразонов. Это зависит не только от соотношения реагентов, но и термодинамического контроля. Так, в синтезе соединения **4a**, при соотношении реагентов 1:1 в реакцию вступает только половина исходного дибутылкетипината **1**. Для получения бис-гидразонов диметилового и диэтилового эфиров, вероятно, требуются более жесткие условия.

Представленные нами экспериментальные результаты по синтезу и изучению строения производных диалкилкетипинатов подтверждают перспективность химических исследований широкого круга производных и аналогов кетипиновой кислоты. Структуры полученных соединений **3a**, **3б**, **4a** подтверждены данными ИК и ЯМР ¹H спектров.

Экспериментальная химическая часть

ИК-спектры полученных соединений **3a**, **3б**, **4a** записаны на спектрофотометре "Инфралюм ФТ-02" в растворе хлороформа. Спектры ЯМР ¹H соединений **3a**, **3б**, **4a** получены на приборах "Bruker DRX-500" (500,13 МГц) и "MERCURYplus-300" (300,05 МГц) в дейтерохлороформе, внутренний стандарт – ТМС. Данные элементного анализа синтезированных соединений соответствуют расчётным значениям. Протекание реакций контролируют, а индивидуальность полученных веществ подтверждают методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол–эфир–ацетон, 10:9:1, хроматограммы проявляют парами иода. Исходные реактивы перед использованием очищают перегонкой.

Диметиловый эфир (3Z)-3-[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]гексан-1,6-диовой кислоты (**3a**)

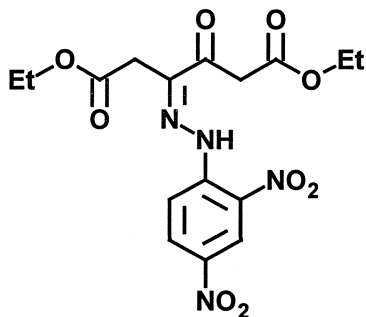


Смесь 0,51 г (2,5 ммоль) диметилкетипината **1a** и 0,5 г (2,5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворяют при нагревании в 50 мл этанола и 20 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят один час. Растворитель испаряют, остаток растирают с эфиром и кристаллизуют из этанола или этилацетата. Получают гидразон **3a**, выход 0,25 г (26 %), т. пл. 124–125 °С. C₁₄H₁₄N₄O₉. M 382,28.

ИК спектр, ν, см⁻¹: 3300 ν (N–H), 3102 ν (CH, Ar), 3038 ν (CH, Ar), 2956 ν_{ас} (CH₃), 2848 ν_с (CH₃), 1736 ν(C^(1,6)=O), 1696 ν(C⁽⁴⁾=O), 1617 ν(C=C, C=N), 1585 ν(C=C, Ar), 1551 ν_{ас} (C–NO₂), 1525, 1503 ν(C=C, Ar), 1438 ν(C=C, Ar), 1408, 1340 ν_с (C–NO₂), 1319 δ_{верные} (CH₂), 1276 δ_{плоские} (CH, Ar), 1220 ν_{ас}(C–O–C), 1159, 1138, 1049 δ_{плоские} (CH, Ar), 1005 ν_с (C–O–C), 949, 922 ν_{скелетные}(C–C), 871 ν(C–N), 836 δ_{не плоские} (CH, Ar), 808 δ_{не плоские} (C–H, Ar), 764 δ_{маятниковые} (CH₂), 742, 706, 689, 672, 645 δ (C–N–O), 640 δ (C–N–O), 629, 598, 535, 516, 489 δ_{скелетные} (C–C). Спектр ЯМР ¹H (Bruker DRX-500), δ, м.д. (CDCl₃): 3,73 с (2H, C⁽⁵⁾H₂), 3,76 с (2H, C⁽²⁾H₂), 3,84 с (3H, C⁽¹⁾ООСН₃), 3,96 с (3H, C⁽⁶⁾ООСН₃), 8,07 д (1H⁽⁶⁾, C₆H₄), 8,48 д (1H⁽⁵⁾, C₆H₄), 9,17 с (1H⁽³⁾, C₆H₄), 11,86 с (1H, NH). Найдено, %: С 44,30; Н 3,44; N 14,42. C₁₄H₁₄N₄O₉. Вычислено, %: С 43,99; Н 3,69; N 14,66.

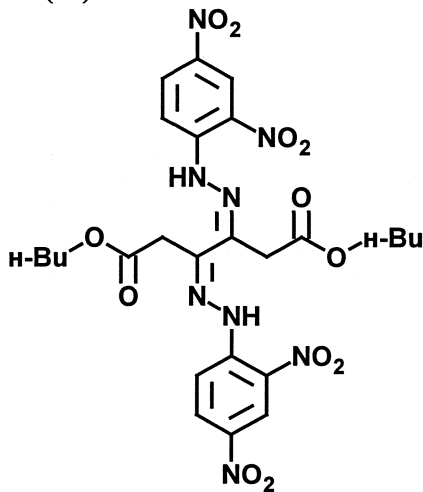
Диэтиловый эфир (3Z)-3-[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]гексан-1,6-диовой кислоты (**3б**)

Смесь 0,58 г (2,5 ммоль) диэтилкетипината **1б** и 0,5 г (2,5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворяют при нагревании в 50 мл этанола и 20 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят двадцать минут. Растворитель испаряют, остаток растирают с эфиром и кристаллизуют из этанола



C), 922 $\nu_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$, 878 $\nu(\text{C}-\text{N})$, 836 $\delta_{\text{не плоские}}(\text{CH}, \text{Ar})$, 808 $\delta_{\text{не плоские}}(\text{CH}, \text{Ar})$, 763 $\delta_{\text{маятниковые}}(\text{CH}_2)$, 742, 682, 661, 645 $\delta(\text{C}-\text{N}-\text{O})$, 640 $\delta(\text{C}-\text{N}-\text{O})$, 598, 535, 515, 491 $\delta_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$. Спектр ЯМР ^1H (Bruker DRX-500), δ , м.д. (CDCl_3): 1,30 т (3H, $\text{C}^{(1)}\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$), 1,35 т (3H, $\text{C}^{(6)}\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$), 3,90 с (2H, $\text{C}^{(2,5)}\text{H}_2$), 4,05 с (2H, $\text{C}^{(5)}\text{H}_2$), 4,20 кв (2H, $2\text{C}^{(1)}\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$), 4,25 кв (2H, $2\text{C}^{(6)}\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$), 8,15 д (1H $^{(6)}$, C_6H_4), 8,52 д (1H $^{(5)}$, C_6H_4), 9,20 с (1H $^{(3)}$, C_6H_4), 11,90 с (1H, NH). Найдено, %: С 46,49; Н 4,58; N 13,80. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_9$. Вычислено, %: С 46,83; Н 4,42; N 13,65.

Дибутиловый эфир (3Z,4Z)-3,4-бис[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно] гексан-1,6-диовой кислоты (4a)



Смесь 0,36 г (1,25 ммоль) дибутилкетипината **1в** и 0,5 г (2,5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворяют при нагревании в 50 мл этанола и 20 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят двадцать минут. Растворитель испаряют, остаток растирают с эфиром и кристаллизуют из этанола или этилацетата. Получают гидразон **4a**, выход 0,30 г (37 %), т. пл. 102–105 °С. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_{12}$. M 646,56. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 3102 $\nu(\text{CH}, \text{Ar})$, 3038 $\nu(\text{CH}, \text{Ar})$, 2963 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$, 2936 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$, 2901 $\nu_{\text{с}}(\text{C}^{(2,5)}\text{H}_2)$, 2875 $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_2)$, 1732 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1614 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$, 1589 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ar})$, 1543 $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{NO}_2)$, 1519, 1499 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ar})$, 1441 $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ar})$, 1423, 1385 $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$, 1338 $\nu_{\text{с}}(\text{C}-\text{NO}_2)$, 1280 $\delta_{\text{плоские}}(\text{CH}, \text{Ar})$, 1211 $\nu_{\text{ас}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 1167, 1139, 1112, 1064 $\delta_{\text{плоские}}(\text{CH}, \text{Ar})$, 1036 $\nu_{\text{с}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 971, 922 $\nu_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$, 858 $\nu(\text{C}-\text{N})$, 836 $\delta_{\text{не плоские}}(\text{CH}, \text{Ar})$, 808 $\delta_{\text{не плоские}}(\text{CH}, \text{Ar})$, 762 $\delta_{\text{маятниковые}}(\text{CH}_2)$, 684, 661, 645 $\delta(\text{C}-\text{N}-\text{O})$, 640 $\delta(\text{C}-\text{N}-\text{O})$, 626, 579, 513, 491 $\delta_{\text{скелетные}}(\text{C}-\text{C})$. Спектр ЯМР ^1H (Bruker DRX-500), δ , м.д. (CDCl_3): 0,90 т (6H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,35 м (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,65 м (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4,05 с (4H, $2\text{C}^{(2,5)}\text{H}_2$), 4,20 кв (4H, $2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 8,10 д (2H $^{(6)}$, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 8,45 д (2H $^{(5)}$, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 9,20 с (2H $^{(3)}$, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 11,90 с (2H, 2NH). Найдено, %: С 48,62; Н 4,83; N 16,98. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_{12}$. Вычислено, %: С 48,30; Н 4,68; N 17,33.

Заключение

Таким образом, нами изучено взаимодействие диалкилкетипинатов с 2,4-динитрофенилгидразином, в результате чего выделены эфиры (3Z)-3-[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]- и (3Z,4Z)-3,4-бис[2-(2,4-динитрофенил)гидразоно]гексан-1,6-диовых кислот, строение которых установлено с помощью спектральных и резонансных методов.

Работа выполнена в рамках проекта № 1.3.09 "Синтез и исследование свойств высокоспиновых фрустрированных молекулярных магнетиков" Федерального агентства по образованию РФ на 2009-2010 гг.

Литература

1. Козьминых, Е.Н. 1,3,4,6-Тетракарбонильные системы. Сообщение 8. Синтез и противомикробная активность 2(5)-галогенпроизводных 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений /

Е.Н. Козьминых, В.И. Гончаров, В.О. Козьминых // Химико-фармацевтический журнал. - 2008. - Т. 42. - Вып. 9. - С. 18-24.

2. Широлина, Т.М. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. IV. Взаимодействие 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диононов с гидразином и арилгидразинами / Т.М. Широлина, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых, Л.О. Коныдина, Ю.С. Касаткина, В.О. Козьминых // Журнал органической химии. - 2001. - Т. 37. - Вып. 10. - С. 1555-1563.

3. Козьминых, В.О. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. V. Взаимодействие 1,6-дизамещённых 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диононов с 2,3-диаминопиридином / В.О. Козьминых, О.А. Софьина, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых // Журнал органической химии. - 2001. - Т. 37. - Вып. 11. - С. 1719-1724.

4. Козьминых, В.О. Синтез, экологические аспекты безопасности три- и тетракарбонильных лигандов и конструирование на их основе металла-хелатов и металла-криптандов как потенциальных молекулярных магнетиков / В.О. Козьминых, В.Л. Берлинский, В.И. Гончаров, П.П. Муковоз, Г.И. Кобзев, А.П. Свиридов, А.Г. Макаров, С.В. Курдакова, Е.А. Кириллова, Ю.В. Щербаков, Е.С. Литвинова, Е.Н. Козьминых, И.Н. Ноздрин // Вестник Оренбургского ГУ. Серия "Проблемы экологии Южного Урала". Часть 2. - 2007. - Спец. вып. 75. - С. 171-174.

5. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство / К. Наканиси. - М.: Мир, 1965. - 220 с.

6. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. - М.: Издательство иностранной литературы, 1963. - 592 с.

Поступила в редакцию 20 мая 2009 г.

REACTION OF DIALKYL KETIPINATES WITH 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINE

Reaction of (2Z,4Z)-3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-dioates (dialkylketipinates) with 2,4-dinitrophenylhydrazine is investigated, the (3Z)-3-[2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazono]hexan-1,6-dioates and (3Z,4Z)-3,4-bis[2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazono]hexan-1,6-dioates are prepared. The structure peculiarities of synthesized ethers are discussed. The structure of prepared compounds is proved by IR and NMR spectroscopy data.

Keywords: dialkylketipinates, 2,4-dinitrophenylhydrazine, (hydrazono)hexane-1,6-dioates.

Mukovoz Peter Petrovitch - Postgraduate Student of Chemistry Subdepartment, Chemistry and Biology Department, Orenburg State University.

Муковоз Петр Петрович - соискатель кафедры химии, химико-биологический факультет, Оренбургский государственный университет.

e-mail: mpp27@mail.ru

Kozminykh Vladislav Olegovitch - Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Chemistry Subdepartment, Chemistry and Biology Department, Orenburg State University.

Козьминых Владислав Олегович - доктор химических наук, профессор, кафедра химии, химико-биологический факультет, Оренбургский государственный университет.

e-mail: kvoncstu@yahoo.com