

СИНТЕЗ, ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ И КОЛЬЧАТО-ЦЕПНЫЕ ИНТЕРКОНВЕРСИИ ЗАМЕЩЕННЫХ 3,4-ДИГИДРОКСИ-2,4-АЛКАДИЕН-1,6-ДИОНОВ

Е.А. Кириллова, В.О. Козьминых

Реакцией Клайзена метилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии натрия или гидрида натрия получены динатрий-1,6-диоксо-2,4-алкадиен-3,4-диоляты, при подкислении которых выделены 3,4-дигидрокси-2,4-алкадиен-1,6-дионы (1,3,4,6-тетракарбонильные соединения (ТКС)). Изучены цепные и кольчато-цепные таутомерные равновесия в растворах ТКС. Исследованы особенности строения синтезированных соединений методами ИК и ЯМР¹Н спектроскопии.

Ключевые слова: реакция Клайзена, 1,3,4,6-тетракарбонильные соединения, цепная таутомерия, кольчато-цепные интерконверсии.

Введение

Исследование 1,3,4,6-ТКС, перспективных объектов для органического синтеза, координационной химии и нанотехнологии, является актуальным. ТКС как системы, содержащие максимально сближенные 1,3-дикарбонильные звенья обладают, в отличие от простых β-дикетонов, более разнообразным строением и синтетическими возможностями.

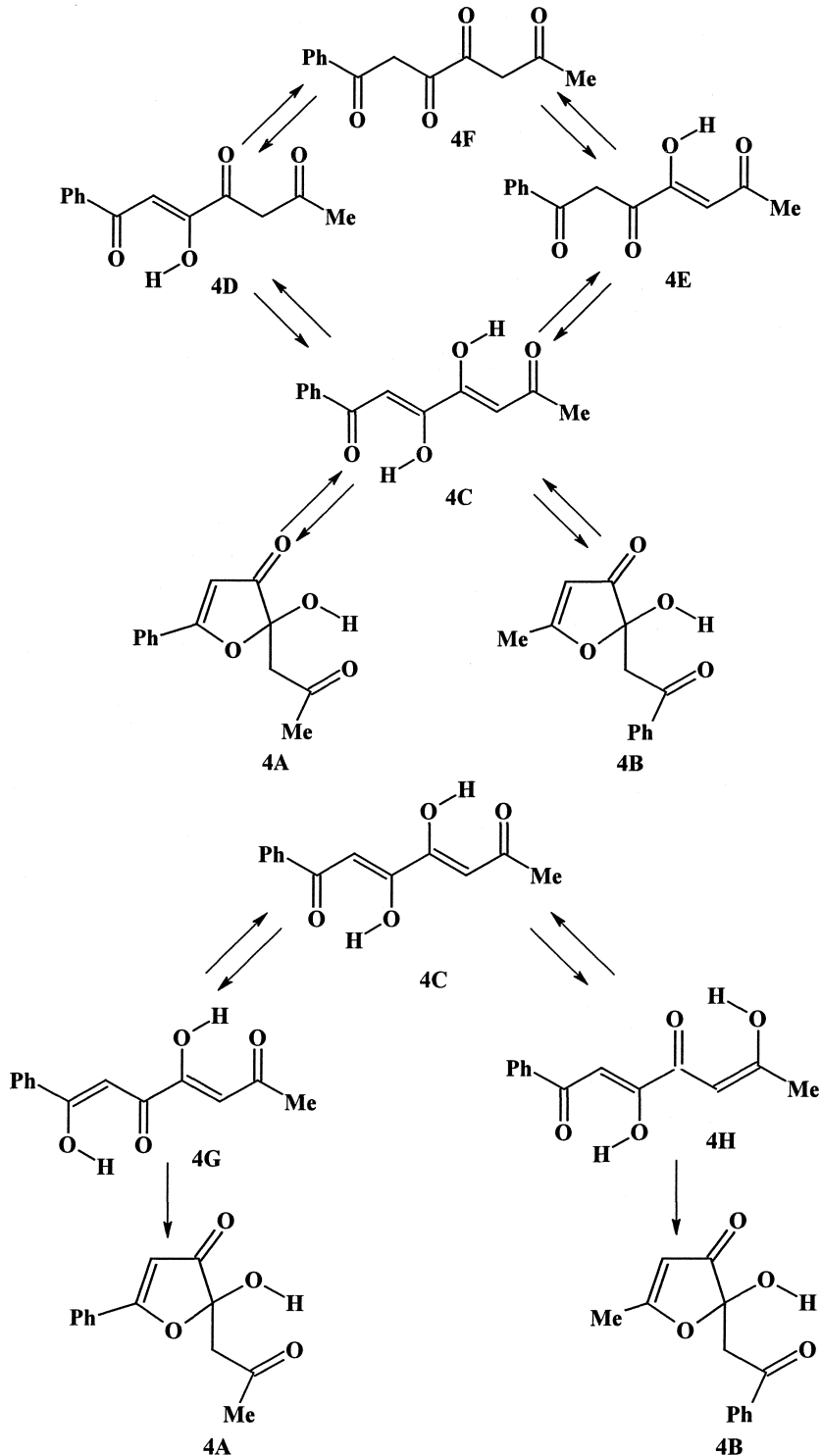
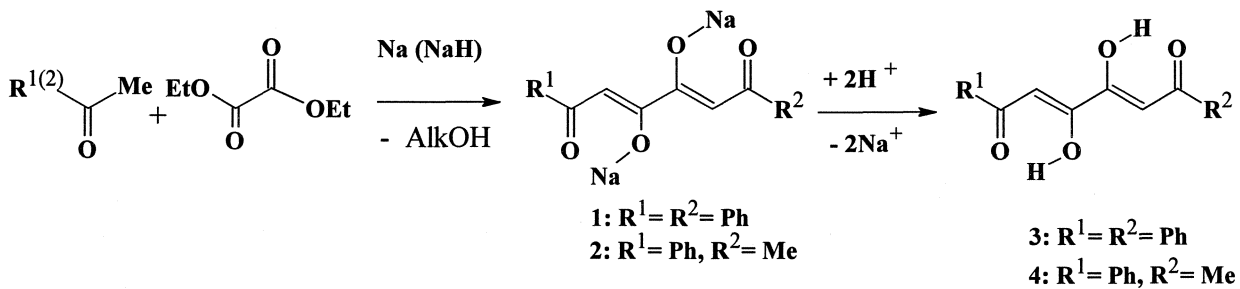
Для синтеза 1,6-ди(R)-замещенных-1,3,4,6-тетракетонов используется конденсация Клайзена метилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии таких конденсирующих агентов, как этилат натрия, металлический натрий или гидрид натрия. Имеются сведения о синтезе ТКС с одинаковыми заместителями R в боковой цепи. Известно, что конденсация Клайзена ацетофенонов с эфирами ароилпировиноградных кислот дает возможность синтезировать тетракарбонильные соединения с различными заместителями. Однако этот метод не является препаративным в синтезе несимметричных тетракетонов [1, 2]. Недостатками известных методов синтеза 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений являются низкие выходы, образование побочных продуктов, труднодоступность некоторых исходных соединений.

Имеющиеся в литературе сведения о строении 1,3,4,6-тетракарбонильных систем весьма противоречивы, а о наличии таутомерных форм в растворах указывается лишь в нескольких сообщениях [3, 4, 5].

Для изучения строения и свойств перспективных для будущего применения структур нами усовершенствован метод получения 1,3,4,6-тетраоксопроизводных гексана с одинаковыми и различными заместителями R. В настоящем сообщении мы приводим данные о синтезе и особенностях строения динатрий-(2Z,4Z)-1,6-диоксо-1,6-дифенил-2,4-гексадиен-3,4-диолята (1) и динатрий-(2Z,4Z)-1,6-диоксо-1-фенил-2,4-гептадиен-3,4-диолята (2), полученных в результате конденсации ацетофенона, диэтилоксалата и натрия (гидрида натрия) в соотношении 2:1:2 (соединение 1) и трехкомпонентной реакции ацетофенона, ацетона, диэтилоксалата и натрия (гидрида натрия) в соотношении 1:1:1:2 (соединение 2) (см. экспериментальную химическую часть). Подкислением 15 %-ной соляной кислотой динатриевых енолятов (1) и (2) были получены соответственно соединения (3) и (4) (схема). При получении соединения (4) образуется побочный продукт (3), а соответствующий тетракетон с заместителями R¹=R²=Me, к сожалению, выделить не удалось.

Структуры полученных соединений установлены методами ИК и ЯМР¹Н спектроскопии и интерпретируются достаточно убедительно.

Нами впервые установлено, что динатриевое производное (2) существует в виде двух (2Z-, 4Z-) (2B) и (2Z-, 4E-) (2C) изомеров. В спектре соединения (2) обнаружены также дополнительные сигналы минорного динатриевого енолята (1), который, к сожалению, не удастся полностью отделить от основного продукта.



Синтез и особенности строения замещенных 3,4-дигидрокси-2,4-алкадиен-1,6-дионов

В спектрах ЯМР ^1H ТКС (3) и (4) нами впервые обсуждаются триадное кольчато-цепное равновесие (формы 4А, 4В и 4С) и тетрадная цепная таутомерия (формы 4С, 4D и 4Е), которые обусловлены влиянием растворителей с различающимися свойствами.

В спектре ЯМР ^1H несимметричного тетракетона – 1-фенил-1,3,4,6-гептантетраона в ДМСО- d_6 ранее было отмечено присутствие двух циклических форм (84 %) в соотношении 6:1 и диенольной линейной формы (16 %) [6, 7].

По нашим данным в спектрах соединения (4), снятых в ДМСО- d_6 и CDCl_3 , присутствует несколько цепных и кольчатых таутомерных форм. Так, в растворе ДМСО преобладает кольчатая оксофурановая прототропная форма (4А) (90 %), присутствуют в незначительных количествах таутомерные формы (4В) (7 %) и (4С) (3 %). Кольчатые таутомеры (4А) и (4В) образуются за счет внутримолекулярной гетероциклизации крайних диенольных форм (4G) и (4H) – производных преобладающего 3,4-диенола (4С). В хлороформе преобладающей является линейная форма (4С) (97 %), наряду с которой появляются впервые отмеченные нами формы (4D) и (4Е), содержание которых составляет соответственно 2 % и 1 %. Присутствие двух последних прототропных форм в спектре является весьма неожиданным, поскольку возможный 1,3,4,6-тетракарбонильный таутомер (4F) нами не обнаружен и существует в абсолютно преобладающей 3,4-диенольной форме (4С). Фиксация моноенолов в виде форм (4Е) и (4D), по-видимому, объясняется возможностью стабилизации последних как моно-(OH)-интермедиатов в системе тетраоксосоединение – диенол. Различие в составе и содержании отдельных таутомеров напрямую свидетельствует об определяющем влиянии условий съемки спектра ЯМР ^1H (природа растворителя, длительность экспозиции растворов, температура и т.д.). По сравнению с известными сведениями, полученные нами данные являются новыми: зафиксировано иное соотношение форм и высказано предположение об определяющем влиянии условий снятия спектра на качественные и количественные составляющие кольчато-цепных таутомерных равновесий. Детальное исследование структуры ТКС, в частности таутомерных равновесий и кольчато-кольчатых интерконверсий в растворах, может быть использовано в разработке новых перспективных полифункциональных наноматериалов. Перспективность применения ТКС в нанотехнологиях, по нашему мнению, заключается в разработке и создании новых наноматериалов на основе полиядерных и гетероядерных макроциклических координационных соединений переходных металлов с 1,3,4,6-тетракарбонильными лигандами – *металла(II, III)*-аналогов хорошо известных и широко используемых краун-эфиров. Такие координационные наноструктуры и их азотистые производные с уникальной топологией обладают свойствами высокоспиновых молекулярных магнетиков и имеют необычные физические свойства.

Отметим, что 1,6-дизамещенные-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионы дают характерное ярко-красное окрашивание в цветной пробе на енольный гидроксил с 10 %-ным спиртовым раствором хлорида железа (III), что подтверждает присутствие в растворе енольных форм (3, 4А, 4С, 4D).

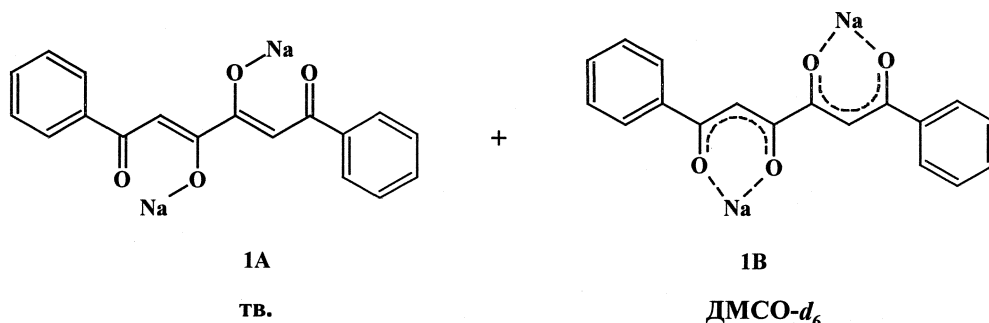
Тетракарбонильные соединения проявляют специфическую реакционную способность в нуклеофильных реакциях. Имеющиеся данные о проявлении биологической активности 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений служат основой для продолжения дальнейших исследований в данной области для синтезированных нами соединений. Кроме этого, комплексообразование полученных соединений с солями металлов (II) приводит к получению не менее важных с практической точки зрения координационных соединений.

Экспериментальная химическая часть

ИК-спектры полученных соединений (1) – (4) записаны на спектрофотометре "Инфралюм ФТ-02" в пасте твёрдого вещества в вазелиновом масле и в хлороформе. Спектры ЯМР ^1H соединений (1) – (4) получены на приборах "Bruker DRX-500" (500,13 МГц) и "MERCURYplus-300" (300,05 МГц) в ДМСО- d_6 и CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС. 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.

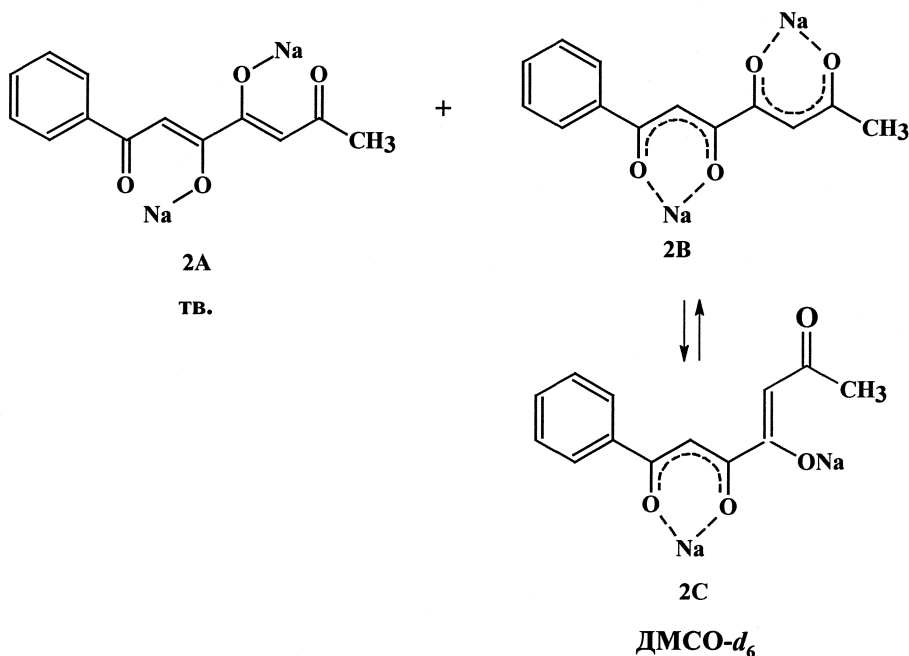
Синтез динатрий-(2Z,4Z)-1,6-диоксо-1,6-дифенил-2,4-гексадиен-3,4-диолята (1). К смеси 5,8 мл (50 ммоль) ацетофенона, 3,4 мл (25 ммоль) диэтилоксалата и 70–100 мл толуола добавля-

ют при перемешивании 1,84 г (50 ммоль) гидрида натрия и кипятят 1-1,5 часа. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром, получают натрий-дикетонат (1), т. пл. 275-280 °С (разл.), выход 73 %. Высушенное вещество представляет собой порошок ярко-желтого цвета.



ИК-спектр, ν , cm^{-1} (тв.): 1570–1606 ($\text{CO}_{\text{Na-хелат}}$), 1518, 1414 уш., 1380, 1373, 1146, 955, 717 (см. рис. 1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО-*d*₆): 6,40 с (2H, 2CH), 7,20–7,50 м (4H в $2\text{C}_6\text{H}_5$), 7,72–7,92 м (6H, $2\text{C}_6\text{H}_5$).

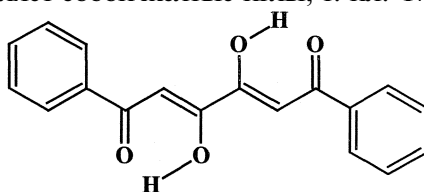
Синтез динатрий-(2Z,4Z)-1,6-диоксо-1-фенил-2,4-гептадиен-3,4-диолята (2). Методы А, Б. К смеси 1,8 мл (25 ммоль) ацетона (метод А) или 2,9 мл (25 ммоль) ацетофенона (метод Б), 3,4 мл (25 ммоль) диэтилоксалата и 100 мл толуола добавляют при перемешивании небольшими кусочками 0,58 г (25 ммоль) натрия и кипятят 1,5–2,5 часа. К полученной тёмной массе добавляют при перемешивании 2,9 мл (25 ммоль) ацетофенона (метод А) или 1,8 мл (25 ммоль) ацетона (метод Б) и 0,58 г (25 ммоль) мелко нарезанного натрия, смесь вновь кипятят 3–3,5 часа. Осадок отфильтровывают, промывают этилацетатом и эфиром, получают натрий-дикетонат (2), т. пл. 235–240 °С (разл.), выход 81 % (метод А), 83 % (метод Б: продукт загрязнён значительным количеством побочного дифенилдикетоната (1): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$). **Метод В.** К смеси 1,8 мл (25 ммоль) ацетона, 2,9 мл (25 ммоль) ацетофенона, 3,4 мл (25 ммоль) диэтилоксалата и 100 мл толуола добавляют при перемешивании небольшими кусочками 1,15 г (50 ммоль) натрия и кипятят 4-5 часов. Растворитель испаряют, остаток промывают этилацетатом и эфиром, получают соединение (2), выход 30 %.



ИК-спектр, ν , cm^{-1} (тв.): 1610–1670 уш. ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}_{\text{хелат}}$), 1300, 1168. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО-*d*₆): 1,07 с (3H, CH_3), 1,14 с (3H, CH_3), 1,84 с (3H, CH_3), 5,58 с (1H, CH, форма 2C), 6,20 с (1H, CH, форма 2B), 6,61 с (1H, CH, форма 2B), 7,19–7,51 м, 7,76–7,88 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, 2B + 2C).

Синтез (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-1,6-дифенил-2,4-гексадиен-1,6-диола (3). Растворяют енолят (1) в минимальном количестве воды и подкисляют 15 %-ной соляной кислотой, выпавший

осадок отфильтровывают, промывают водой, высушенное вещество перекристаллизовывают из этилацетата, вещество представляет собой желтые иглы, т. пл. 173–175 °С, выход 20 %.



ИК-спектр, ν , cm^{-1} (CHCl_3): 3129 (ОН) вал. кол. (слаб.), 3027 (СН, Аг) вал. кол., 3014 (СН, Аг) вал. кол., 1714 (C=O), 1600 (C=O), 1565 уш. (C=C), 1492 (C=C, Аг), 1452 (C=C, Аг), 1251 δ плоские (C–ОН), 1183 δ плоские (СН, Аг), 1110 δ плоские (СН, Аг), 1091, 1071 δ плоские (СН, Аг), 1049 (C–O), 767 δ непlosкие (СН, Аг), 725, 583, 439 δ скелет. (C–C).

Синтез (2Z,4Z)-3,4-дигидрокси-1-фенил-2,4-гептадиен-1,6-диона (4). Метод А. Растворяют енолят (2) в минимальном количестве воды и подкисляют 15 %-ной соляной кислотой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушенное вещество перекристаллизовывают из этилацетата и петролейного эфира (10:1). Метод Б. Растворяют енолят (2) в минимальном количестве воды и подкисляют 15 %-ной соляной кислотой, органикорастворимую фракцию экстрагируют этилацетатом, высушенное вещество перекристаллизовывают из этилацетата и петролейного эфира (10:1), вещество представляет собой желтые пластинки, т. пл. 89–90 °С, выход 20 %.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} (CHCl_3): 3013, 1715, 1680 ($\text{C}^{4(6)}\text{O}$ хелат), 1573–1600 ($\text{C}^{1(3)}\text{O}$ хелат), 1491, 1451, 1415, 1363, 1304, 1260, 1234, 1201, 1175, 1095, 1075, 1057, 1025, 922, 784, 722 (см. рис. 2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($\text{DMSO}-d_6$): 2,21 с (3H, CH_3 , форма 4A, 90%), 2,11 с (3H, CH_3 форма 4B, 7%), 2,35 с (3H, CH_3 , форма 4C, 3%), 3,07 два д. (2H, CH_2 , форма 4A), 3,79 два д. (2H, CH_2 , форма 4B), 6,42 с (1H, CH , форма 4A), 6,58 (1H, CH , форма 4B), 7,17 (1H, CH , форма 4C), (7,54–7,71 м (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$, 2A + 2B + 2C), 7,86–8,02 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, 2A + 2B + 2C) (см. рис. 3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 2,26 с (3H, CH_3 , форма 4C, 97%), 2,31 с (3H, CH_3 , форма 4D, 2%), 2,47 с (3H, CH_3 , форма 4E, 1%), 6,40 с (1H, CH , форма 4C), 7,04 с (1H, CH , форма 4A), 3,97 с (1H, CH , форма 4D), 4,43 с (1H, CH , форма 4E), 7,45–7,60 м (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$, 2C + 2D + 2E), 7,98–8,03 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$, 2C + 2D + 2E), 14,74 с (1H, ОН), 15,48 с (1H, ОН).

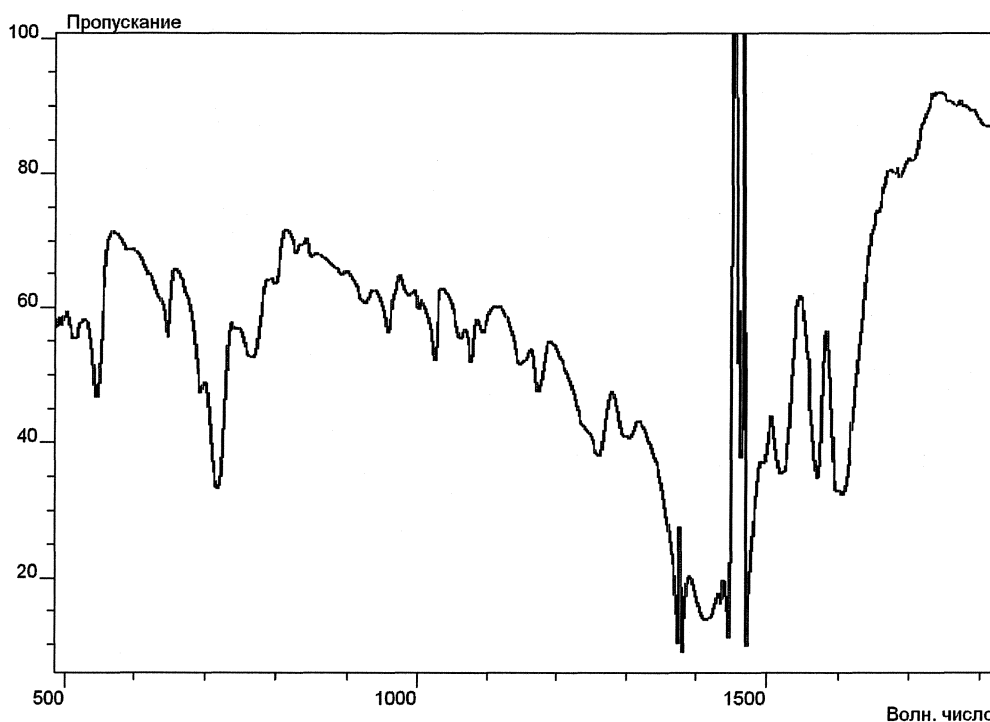


Рис. 1. ИК-спектр соединения (1) в пасте твердого вещества в масле, записанный на спектрометре «Инфралюм ФТ-9»

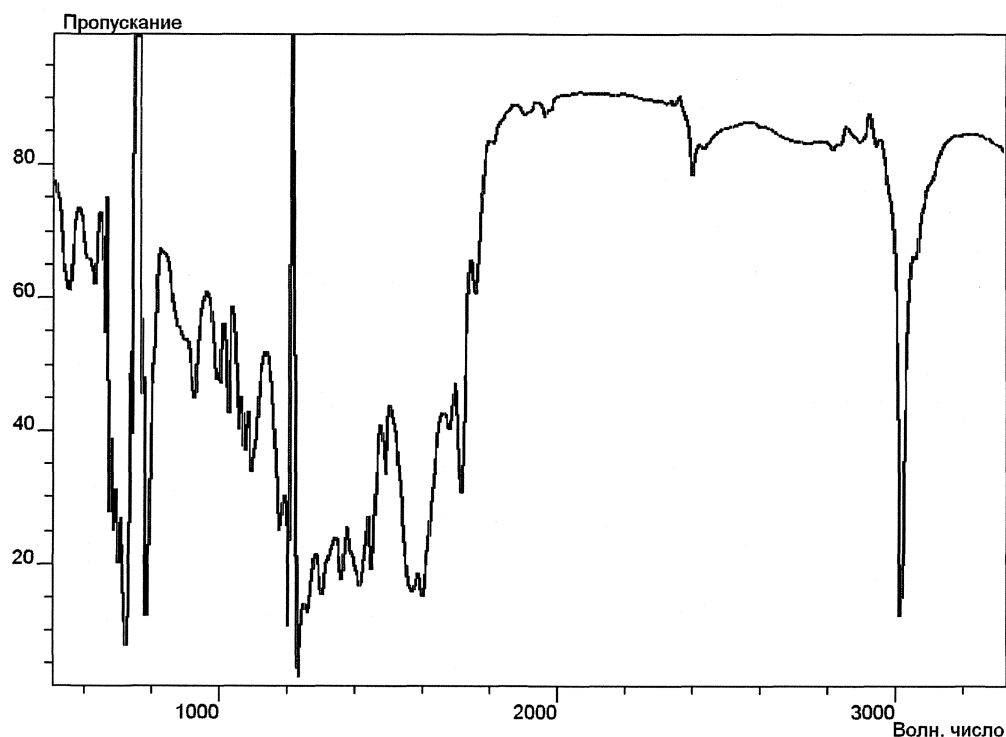


Рис. 2. ИК-спектр соединения (4) в растворе хлороформа, записанный на спектрометре «Инфралюм ФТ-9»

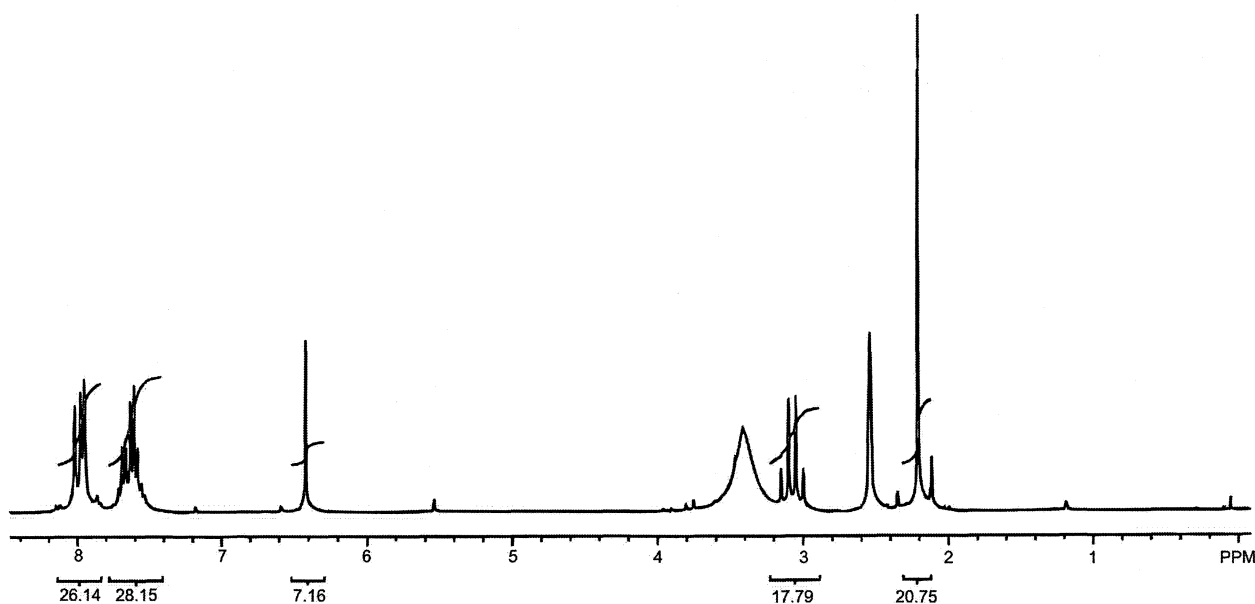


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., ДМСО/ ТМС) соединения (4)

Заключение

Таким образом, конденсацией Клайзена метилкетонов с диэтилокеалатом в присутствии оснований нами получены динатрий-1,6-диоксо-2,4-алкадиен-3,4-диоляты и 3,4-дигидрокси-2,4-алкадиен-1,6-дионы, изучены особенности строения и исследованы цепные и кольчато-цепные таутомерные равновесия в растворах этих соединений.

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. The mass spectra of some aromatic polyketones / M Lacan, H. Dzanik, M. Vukicevic., D. Stefanovic // *Org. Mass Spectrometry*. – 1975. – Vol. 10. – P. 899–904.
2. Schmitt, J. Oxalester-Kondensationen I. Die fortgesetzte kondensation des oxalester mit zwei verschiedenen Ketonen / J. Schmitt // *Liebigs Annalen der Chemie*. – Bd 569. – S. 17–24.
3. Jančulev, J. Uber eine Synthese von 1,6-di-(2-fluorenyl) 1,3,4,6-hexantetron / J. Jančulev // *Croat. Chena. Acta*. – 1959. – Vol. 31. – № 1. – S. 127–129.
4. Infrared spectra of 1,6-diphenyl-1,3,4,6-hexanetetrone and its partly deuterated analog / J. Janev, B. Soptrajanov, L. Jovevska, J. Janculev // *Glas. Hem. Techol. Makedonija*. – 1976. – Vol. 3. – № 1–4. – P. 25–31.
5. Молекулярный дизайн таутомерных интерконверсий гетероциклов / К.Н. Зеленин, В.В. Алексеев, К. Пихлайя, В.В. Овчаренко // *Изв. Акад. Наук. Сер. хим.* – 2002. – № 2. – С. 197–212.
6. Kovac, S. Synthese und einige Reaktionen des 1,6-Bis(p-hydroxyphenyl)-1,3,4,6-hexantetrons / S. Kovac, V. Rapic, M. Lacan // *Liebigs Ann. Chem.* – 1984. – S. 1755–1758.
7. Poje, M. 3(2H)Furanone derivatives. Ring-chain tautomerism in the 1,3,4,6-tetraketone series / M. Poje, K. Balenovic // *J. Heterocycl. Chem.* – 1979. – Vol. 16. – №3. – P. 417–420.

Поступила в редакцию 20 мая 2009 г.

SYNTHESIS, CHAIN TAUTOMERISM AND RING-CHAIN INTERCONVERSIONS OF SUBSTITUTED 3,4-DIHYDROXY-2,4-ALKADIENE-1,6-DIONES

Disodium 1,6-dioxoalka-2,4-dien-3,4-diolates are synthesized by the Claisen reaction of methyl ketones with diethyl oxalate in presence of sodium or sodium hydride. Acid addition to disodium 1,6-dioxoalka-2,4-dien-3,4-diolates leads to 3,4-dihydroxyhexaalka-2,4-diene-1,6-diones (1,3,4,6-tetracarbonyl compounds (TCC)). Chain and ring-chain tautomeric equilibria in solutions of 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds are investigated. Structure peculiarities of prepared compounds examined by IR and NMR ^1H spectra are discussed.

Keywords: Claisen reaction, 1,3,4,6-tetracarbonyl compounds, chain tautomerism, ring-chain inter conversions.

Kirillova Elena Alexandrovna - Postgraduate Student of Chemistry Subdepartment, Chemistry and Biology Department, Orenburg State University.

Кириллова Елена Александровна - аспирант кафедры химии, химико-биологический факультет, Оренбургский государственный университет.

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: kvonstu@yahoo.co