

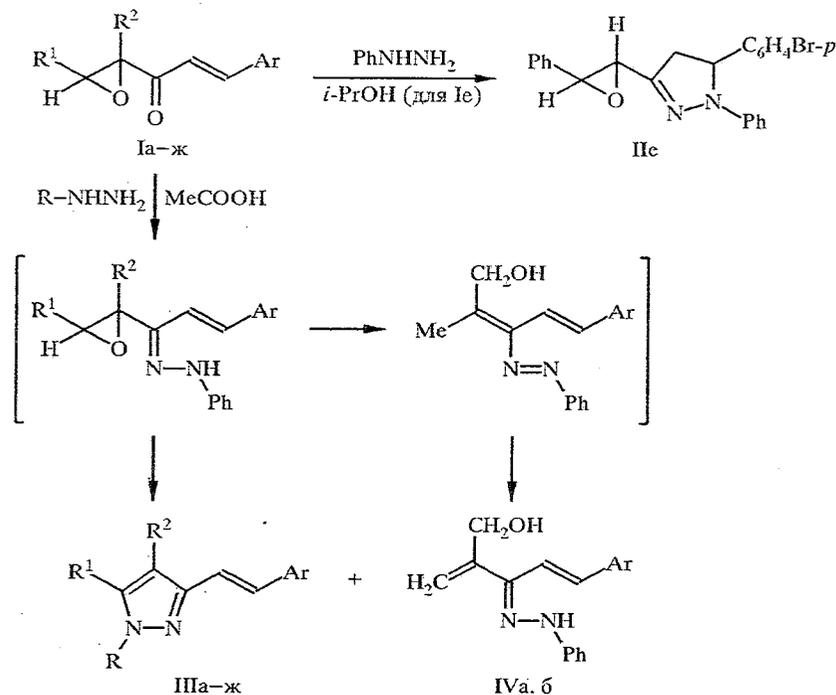
Н. М. Кузьменок, А. М. Звонок

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β -АРИЛАКРИЛОИЛОКСИРАНОВ С ФЕНИЛГИДРАЗИНОМ

Взаимодействие β -арилакрилоилоксиранов с фенилгидразином в условиях кислотного катализа приводит к 3-арилвинил-1-фенилпиразолам и фенилгидразонам 2-гидрокси-5-арил-1,4-пентадиен-3-онов.

Известно, что реакция эпоксикетонов с фенилгидразином приводит к соответствующим фенилпиразолам или фенилазоолефинам [1—4]. По мнению авторов работ [3, 4], первичные продукты этой реакции — фенилгидразоны — путем электронного сдвига, включающего раскрытие оксиранового кольца, превращаются в азоолефины, которые через гидразонольную форму циклизуются в фенилпиразолы.

Ранее нами была изучена реакция β -арилакрилоилоксиранов с гидразингидратом [5]. При этом установлено, что она протекает через промежуточные α,β -эпоксиалкилпиразолины, последующая трансформация которых также включает электронный сдвиг с раскрытием эпиксидного цикла и ароматизацией пиразолинового кольца за счет миграции экзоциклической двойной связи, что ведет к β -гидроксиалкилпиразолам. Представляло интерес выяснить, насколько общим является этот процесс для *N*-замещенных эпоксиалкилпиразолинов. С этой целью в данной работе изучена реакция α,β -арилакрилоилоксиранов с фенилгидразином.



I, III, IV а Ar = Ph, R¹ = H, R² = Me; б Ar = *p*-BrC₆H₄, R¹ = H, R² = Me; в Ar = *p*-MeO, R¹ = H, R² = Me; г Ar = Ph, R¹ = R² = Me; д Ar = R¹ = Ph, R² = H; е Ar = *p*-BrC₆H₄, R¹ = Ph, R² = H; ж Ar = *p*-MeOC₆H₄, R¹ = Ph, R² = H

Установлено, что реакция фенилгидразина с β -арилакрилоилоксиранами (Ia—ж) в спиртах приводит к сложной смеси окрашенных веществ, не поддающихся хроматографическому разделению. В случае соединения Ie был выделен 5-(*n*-бромфенил)-1-фенил-3-(1,2-эпоксистирил)пиразолин-2 (IIe), аналогичный интермедиату реакции с гидразингидратом [5]. В ИК спектре продукта IIe отсутствует характеристическое поглощение сопряженной еноновой системы в области 1620...1680 см^{-1} . В спектре ПМР этого соединения имеется АМХ-спиновая система сигналов протонов пиразолинового кольца, АВ-система протонов оксиранового цикла, а также интенсивный мультиплет протонов ароматических ядер.

При взаимодействии β -арилакрилоилоксиранов Ia—ж с фенилгидразином в условиях кислотного катализа, активирующего нуклеофильное присоединение замещенных гидразинов и повышающего реакционную способность эпоксидного цикла, направление атаки реагента изменяется и в качестве основного продукта выделяются 3- β -арилвинил-1-фенилпиразолы (IIIa—ж) с выходами 36...80% (см. табл. 1). В спектрах ПМР соединений IIIa—г сигнал протонов группы 4-Ме пиразольного кольца проявляется при 2,05...2,17 м. д., а в слабом поле наблюдаются АВ-спиновая система протонов винильной группы в области 6,80...7,40 м. д. с КССВ 16,0 Гц, синглетный сигнал протона при С(5) пиразольного кольца (7,45...7,50 м. д.) у соединений IIIa—в и мультиплет протонов двух ароматических ядер. В случае соединений IIIд—ж сигнал протона в положении 4 пиразольного кольца проявляется при 6,70...6,76 м. д. (см. табл. 2).

Наряду с основными продуктами — 3-стирилпиразолами IIIa,б — в реакции метилзамещенных β -арилакрилоилоксиранов Ia,б с фенилгидразином были выделены с выходом 8...10% ациклические продукты, представляющие собой фенилгидразоны 5-арил-2-гидрокси-метил-1,4-пентадиен-3-онов (IVa,б). В спектрах ПМР соединений IVa,б наблюдаются сигналы протонов первичной спиртовой группы при 4,10...4,30, система АХ-протонов метиленовой группы при 5,14 и 5,76 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 гидразонового фрагмента.

Анализ строения фенилгидразонов IVa,б указывает на реализацию окислительно-восстановительного диспропорционирования оксиранового цикла в производные аллилового спирта. Образование соединений IVa,б, очевидно, протекает через промежуточные гидразоны эпоксиенонов Ia,б, которые путем электронных сдвигов с миграцией протона трансформируются в гидразоны IVa,б. Движущей силой такой перегруппировки можно считать

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

| Соединение | Найдено, % | | | Брутто-формула | Вычислено, % | | | Т _{пл.} , °С | Выход, % |
|------------|------------|-----|------|--|--------------|------|------|-----------------------|----------|
| | С | Н | N | | С | Н | N | | |
| IIe | 65,4 | 4,3 | 6,4 | C ₂₃ H ₁₉ BrN ₂ O | 65,9 | 4,65 | 6,7 | 185...188 | 25 |
| IIIa | 82,8 | 5,9 | 10,4 | C ₁₈ H ₁₆ N ₂ | 83,0 | 6,2 | 10,8 | 94...96 | 80 |
| IIIб | 63,4 | 4,2 | 8,0 | C ₁₈ H ₁₅ BrN ₂ | 63,7 | 4,5 | 8,3 | 101...102 | 65 |
| IIIв | 78,4 | 6,4 | 9,6 | C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O | 78,6 | 6,3 | 9,7 | 119...120 | 79 |
| IIIг | 83,0 | 6,5 | 10,1 | C ₁₉ H ₁₈ N ₂ | 83,2 | 6,6 | 10,2 | Масло | 75 |
| IIIд | 85,3 | 5,5 | 8,7 | C ₂₃ H ₁₈ N ₂ | 85,7 | 5,6 | 8,7 | 140...141 | 73 |
| IIIе | 68,6 | 3,8 | 6,7 | C ₂₃ H ₁₇ BrN ₂ | 68,8 | 4,3 | 7,0 | 137...139 | 36 |
| IIIж | 81,6 | 5,5 | 7,9 | C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O | 81,8 | 5,7 | 8,0 | 168...169 | 65 |
| IVa | 77,3 | 6,2 | 9,9 | C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O | 77,7 | 6,5 | 10,1 | 144...145 | 8 |
| IVб | 60,3 | 4,6 | 7,5 | C ₁₈ H ₁₇ BrN ₂ O | 60,5 | 4,8 | 7,8 | 153...155 | 10 |

Спектры ПМР синтезированных соединений
(в CDCl₃)

| Соединение | Химические сдвиги, м. д., КССВ (J), Гц |
|------------|--|
| IIe | 2,78 (1H, д, д, J = 8,0, J = 17,5, 4-H), 3,38 (1H, д, д, J = 11,8, J = 17,5, 4-H), 3,90 (1H, д, J = 1,0, CH—CH), 4,00 (1H, д, J = 1,0, CH—CH), 5,12 (1H, д, д, J = 11,8, J = 8,0, 5-H), 6,70...7,60 (14H, м, H _{аром}) |
| IIIa | 2,12 (3H, с, CH ₃), 6,90 (1H, д, J = 16,0, =CH), 7,10 (1H, д, J = 16,0, =CH), 7,45 (1H, с, 5-H), 7,25 (10H, м, H _{аром}) |
| IIIб | 2,15 (3H, с, CH ₃), 6,90 (1H, д, J = 16,0, =CH), 7,08 (1H, д, J = 16,0, =CH), 7,50 (1H, с, 5-H), 7,30 (9H, м, H _{аром}) |
| IIIв | 2,17 (3H, с, CH ₃), 3,70 (3H, с, OCH ₃), 6,80 (1H, д, J = 16,0, =CH), 7,40 (1H, д, J = 16,0, =CH), 7,50 (1H, с, 5-H), 6,70 (2H, д, J = 9,0, H _{аром}), 7,04 (2H, д, J = 9,0, H _{аром}), 7,24 (5H, м, H _{аром}) |
| IIIг | 2,05 (3H, с, CH ₃), 2,15 (3H, с, CH ₃), 6,98 (1H, д, J = 16,0, =CH), 7,15 (1H, д, J = 16,0, =CH), 7,28 (10H, м, H _{аром}) |
| IIIд | 6,76 (1H, с, 4-H), 7,23 (1H, д, J = 16,0, =CH), 7,40 (1H, д, J = 16,0, =CH), 7,30...7,54 (15H, м, H _{аром}) |
| IIIe | 6,75 (1H, с, 4-H), 7,15 (2H, с, HC=CH), 7,22...7,35 (10H, м, H _{аром}), 7,38 (2H, д, J = 9,0, H _{аром}), 7,46 (2H, д, J = 9,0, H _{аром}) |
| IIIж | 3,84 (3H, с, CH ₃ O), 6,70 (1H, с, 4-H), 6,90 (2H, д, J = 9,0, H _{аром}), 7,43 (2H, д, J = 9,0, H _{аром}), 7,08 (1H, д, J = 16,0, =CH), 7,15 (1H, д, J = 16,0, =CH), 7,30 (10H, м, H _{аром}) |
| IVa | 4,12 (3H, ш. с, CH ₂ OH), 5,12 (1H, д, J = 1,0, =CH ₂), 5,76 (1H, д, J = 1,0, =CH ₂), 6,60 (1H, д, J = 16,0, HC=CH), 6,90 (1H, д, J = 16,0, HC=CH), 7,30 (10H, м, H _{аром}), 8,62 (1H, ш. с, NH) |
| IVб | 4,10 (2H, д, J = 4,5, CH ₂ O), 4,30 (1H, т, J = 4,5, OH), 5,14 (1H, д, J = 1,0, =CH ₂), 5,76 (1H, д, J = 1,0, =CH ₂), 6,50 (1H, д, J = 16,0, HC=CH), 6,90 (1H, д, J = 16,0, HC=CH), 7,10 (4H, м, H _{аром}), 7,34 (5H, с, H _{аром}), 8,68 (1H, ш. с, NH) |

образование сопряженной полиеновой системы с подвижным водородом на более основном атоме азота.

Таким образом, реакция β-арилакрилоилоксиранов с фенилгидразином протекает в условиях кислотного катализа с раскрытием оксиранового цикла и выделением β-арилвинилпиразолов, при этом наличие метильной группы в оксирановом цикле способствует протеканию конкурентного процесса, включающего окислительно-восстановительную перегруппировку гидразона ненасыщенного эпоксикетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР растворов веществ в CDCl₃ или CD₃COCD₃ (в случае соединений IIe, IIIб, IIIe) получены на приборах Bruker WM-360 (360 МГц) и Tesla BS-56A (100 МГц), внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры измерены на спектрофотометре Spesord IR-75 в растворах CCl₄. Анализ реакционных смесей проводился при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol, элюент смесь эфир—гексан.

5-(*n*-Бромфенил)-1-фенил-3-(1,2-эпоксистирил)-2-пиразолин (IIe). К 1,98 г (6 ммоль) 5-(*n*-бромфенил)-1-фенил-1,2-эпокси-4-пентен-3-она Ie в 40 мл изопропилового спирта добавляют 0,7 мл (6 ммоль) фенилгидразина в 10 мл того же спирта. Реакционную смесь кипятят 1 ч, растворитель упаривают на пленочном испарителе, из маслообразного остатка очисткой на оксиде алюминия (элюент хлористый метилен—гексан, 1 : 1) выделяют продукт IIe, кристаллизующийся после частичного упаривания метиленхлорида.

3-(β-Арилвинил)-1-фенил-5-R¹-4-R²-пиразолы (IIIa—ж) и фенилгидразоны 5-арил-2-гидроксиметил-1,4-пентадиен-3-онов (IVa,б). К 0,01 моль соединений Ia—ж добавляют 1,4 г фенилгидразина в 20 мл изопропилового спирта, 0,5 мл уксусной кислоты и полученную смесь кипятят 1...2 ч. Спирт упаривают на пленочном испарителе, остаток разбавляют 30 мл воды,

нейтрализуют раствором соды, экстрагируют эфиром (3 × 25 мл), экстракт сушат над сульфатом натрия. После частичного упаривания эфира кристаллизуются соединения IIIa—в. Маточный раствор после отделения кристаллов упаривают и хроматографией на силикагеле выделяют соединения IVa,б и дополнительное количество пиразолов IIIa—в, которые кристаллизуют из спиртов. Соединение IIIг выделяют в виде масла после пропускания реакционной смеси через колонку с силикагелем (элюент эфир—гексан, 3 : 1). Соединения IIIд,е выделяют хроматографией на оксиде алюминия, элюируя смесью (1 : 2) хлористый метилен—гексан и кристаллизуют из изопропилового спирта, а соединение IIIж кристаллизуют из реакционной смеси при охлаждении.

Авторы выражают признательность ассоциации INTAS за финансовую поддержку настоящего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elguero J., Mazzin C. // Bull. Soc. chim. France. — 1973. — N 12. — P. 3401.*
2. *Coffen D. L., Korzan D. G. // J. Org. Chem. — 1971. — Vol. 36. — P. 390.*
3. *Ахрем А. А., Камерницкий А. В., Сорова А. В., Павлова-Гришина Н. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1973. — № 4. — С. 901.*
4. *Ахрем А. А., Сорова А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1974. — № 1. — С. 190.*
5. *Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Станишевский Л. С. // ХГС. — 1990. — № 5. — С. 633.*

*Белорусский государственный
технологический университет,
Минск 220630*

Поступило в редакцию 26.06.95