

Г. З. Стасевич, О. Н. Бубель, М. В. Кудреватых, Я. Муса

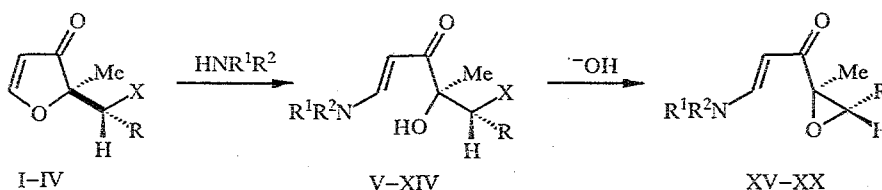
ОКСИРАНИЛ- β -АМИНОВИНИЛКЕТОНЫ

5*. ТРАНСФОРМАЦИЯ
2-МЕТИЛ-2-(1-ГАЛОГЕНОАЛКИЛ)-3(2Н)-ФУРАНОНОВ
В ОКСИРАНИЛ- β -АМИНОВИНИЛКЕТОНЫ

2-Метил-2-(1-галогеноалкил)-3(2Н)-фураноны при взаимодействии с аминами образуют 5-амино-1-галогено-3-гидрокси-2-метил-4-пентен-3-оны и 6-амино-2-галогено-3-гидрокси-3-метил-5-гексен-3-оны, которые под действием оснований превращаются в соответствующие оксиранил- β -аминовинилкетоны.

2-Метил-2-(галогеноалкил)-3(2Н)-фураноны легко образуются при взаимодействии соответствующих оксиранил- β -аминовинилкетонов с разбавленными хлористо- и бромистоводородными кислотами [2]. Можно полагать, что этот процесс протекает через образование промежуточных аминалогалогенэпоксикетонов, которые не могут быть выделены вследствие циклизации в 3(2Н)-фураноны.

Нами найдено, что 1-галогеналкил-3(2Н)-фураноны I—IV при взаимодействии с аминами легко трансформируются в 5-амино-1-галоген-2-гидрокси-2-метил-4-пентен-3-оны V—X и 6-амино-2-галоген-3-гидрокси-3-метил-5-гексен-4-оны XI—XIV, которые при обработке основаниями превращаются в эпоксиаминовинилкетоны XV—XX с выходом 65...75% (табл. 1).



I, II, V—X, XV—XVII R = H; III, IV, XI—XIV, XVIII—XX R = CH₃; I, III, V, VII, VIII, X—XIV X = Cl; II, IV, VI, IX X = Br; V, VI, XI, XV, XVIII R¹ + R² = (CH₂)₄; VII, XII, XVI, XIX R + R² = (CH₂)₅; VIII, IX, XIII, XVII, XX R¹ + R² = (CH₂)₂O(CH₂)₂; X, XIV R¹ = H, R² = *p*-C₆H₄CH₃

ИК спектры галогенгидринов V—XIV содержат характерные для β -аминовинилкетонов [3] полосы поглощения сопряженной с двойной связью карбонильной группы при 1650...1640 и двойной связи 1560...1550; широкие полосы поглощения в области 3380...3350 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями межмолекулярно-ассоциированной гидроксильной группы. Спектры ПМР (табл. 2) галогенгидринов V—XIV и оксиранил-аминовинилкетонов XV—XX подтверждают строение указанных соединений.

Согласно КССВ $N\alpha H\beta = 13$ Гц, соединения V—IX имеют *транс*-конфигурацию, а галогенгидрины X, XIV существуют в *Z-S-Z*-хелатно-связанной

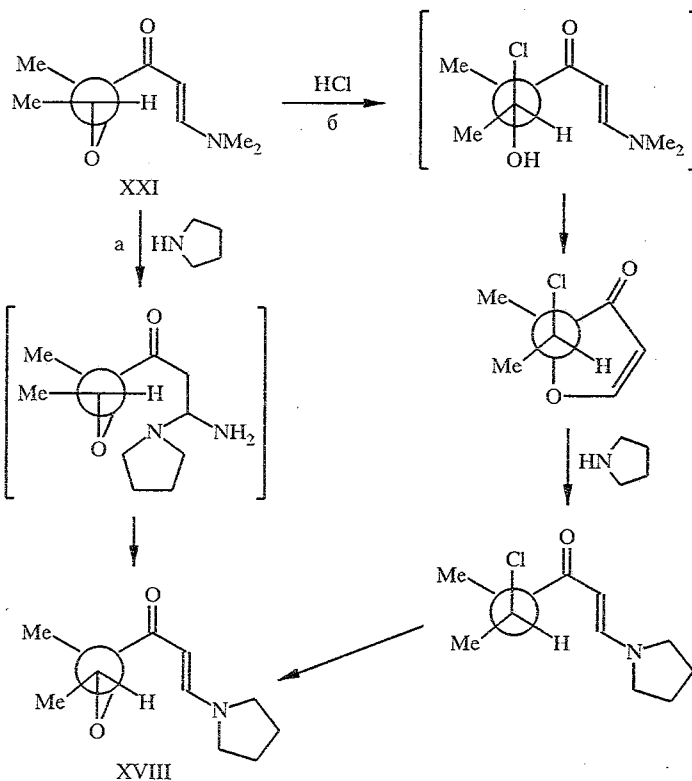
* Сообщение 4 см. [1].

Константы и выходы синтезированных соединений

Соединение	$T_{пл}$, °C	Спектр ПМР, δ , м. д. (J , Гц)	Выход, %
V	98...99	1,17 (3H, с, 2-CH ₃), 3,36 (2H, с, 1-CH ₂), 3,96 (1H, уш. с, 2-OH), 4,91 (1H, д, $J_{45} = 13,0$, 4-H), 7,71 (1H, д, $J_{54} = 13,0$, 5-H), 1,67...2,10 (4H, м), 2,78...3,66 (4H, м, N(CH ₂) ₄)	95
VI	121...122	1,26 (3H, с, 2-CH ₃), 3,35 (2H, с, 1-CH ₂), 4,23 (1H, с, 2-OH), 4,91 (1H, д, $J_{45} = 13,0$, 4-H), 7,73 (1H, д, $J_{54} = 13,0$, 5-H), 1,66...2,16, 2,86...3,63 (8H, м, N(CH ₂) ₄)	90
VII	84...85	1,21 (3H, с, 2-CH ₃), 3,41 (2H, с, 1-CH ₂), 3,93 (1H, с, 2-OH), 5,10 (1H, д, $J_{45} = 13,0$, 4-H), 7,43 (1H, д, $J_{54} = 13,0$, 5-H), 1,36...1,75, 3,10...3,46 (10H, м, N(CH ₂) ₅)	89
VIII	104...105	1,27 (3H, с, 2-CH ₃), 3,50 (2H, с, 1-CH ₂), 4,07 (1H, с, 2-OH), 5,20 (1H, д, $J_{45} = 13,0$, 4-H), 7,54 (1H, д, $J_{54} = 13,0$, 5-H), 3,07...3,72 (8H, м, N(CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂))	91
IX	127...128	1,31 (3H, с, 2-CH ₃), 3,43 (2H, с, 1-CH ₂), 4,23 (1H, с, 2-OH), 5,16 (1H, д, $J_{45} = 13,0$, 4-H), 7,56 (1H, д, $J_{54} = 13,0$, 5-H), 3,06...3,73 (8H, м, N(CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂))	85
X	104...105	1,25 (3H, с, 2-CH ₃), 3,43 (2H, с, 1-CH ₂), 3,85 (1H, с, 2-OH), 5,30 (1H, д, $J_{45} = 8,0$, 4-H), 7,20 (1H, д, $J_{54} = 8,0$, 5-H), 2,25 (3H, с, CH ₃ C ₆ H ₄ N), 6,83 (4H, к, C ₆ H ₄), 11,43 (1H, д, $J = 12,0$, NH)	78
XI	75...76	1,23 (3H, с, 3-CH ₃), 1,15 (3H, д, $J = 7,1$, 2-CH ₃), 3,97 (1H, к, $J = 7,1$, 2-H), 3,93 (1H, с, 3-OH), 4,93 (1H, д, $J_{56} = 13,0$, 5-H), 7,71 (1H, д, $J_{65} = 13,0$, 6-H), 1,66...2,17, 2,85...3,73 (8H, м, N(CH ₂) ₄)	93
XII	116...117	1,21 (3H, с, 3-CH ₃), 1,13 (3H, д, $J = 7,1$, 2-CH ₃), 3,98 (1H, к, $J = 7,1$, 2-H), 3,86 (1H, с, 3-OH), 5,05 (1H, д, $J_{56} = 13,0$, 5-H), 7,45 (1H, д, $J_{65} = 13,0$, 6-H), 1,42...1,81, 3,03...3,36 (10H, м, N(CH ₂) ₅)	88
XIII	101...102	1,23 (3H, с, 3-CH ₃), 1,15 (3H, д, $J = 7,1$, 2-CH ₃), 3,98 (1H, к, $J = 7,1$, 2-H), 3,88 (1H, с, 3-OH), 5,21 (1H, д, $J_{56} = 13,0$, 5-H), 7,38 (1H, д, $J_{65} = 13,0$, 6-H), 3,06...3,73 (8H, м, N(CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂))	86
XIV	126...127	1,28 (3H, с, 3-CH ₃), 1,18 (3H, д, $J = 7,1$, 2-CH ₃), 4,00 (1H, к, $J = 7,1$, 2-H), 3,85 (1H, с, 3-OH), 5,18 (1H, д, $J_{56} = 8,0$, 5-H), 7,26 (1H, д, $J_{65} = 8,0$, 6-H), 2,15 (3H, с, CH ₃ C ₆ H ₄), 6,85 (4H, к, C ₆ H ₄), 11,48 (1H, д, $J = 12,0$, NH)	75
XV	43...44	1,35 (3H, с, 2-CH ₃), 2,61 (2H, с, CH ₂), 1,70...3,13, 2,83...3,76 (8H, м, N(CH ₂) ₄), 5,93 (1H, д, $J_{45} = 13,0$, 4-H), 7,56 (1H, д, $J_{54} = 13,0$, 5-H)	75
XVI	52...53	1,25 (3H, с, 2-CH ₃), 2,55 (2H, с, CH ₂), 1,40...1,50, 2,83...3,40 (10H, м, N(CH ₂) ₅), 4,96 (1H, д, $J_{45} = 13,0$, 4-H), 7,23 (1H, д, $J_{54} = 13,0$, 5-H)	72
XVII	117...118	1,28 (3H, с, 2-CH ₃), 2,53 (2H, с, CH ₂), 2,96...3,70 (8H, м, N(C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄)), 5,06 (1H, д, $J_{45} = 13,0$, 4-H), 7,26 (1H, д, $J_{54} = 13,0$, 5-H)	74
XVIII	71...72	1,25 (3H, с, 3-CH ₃), 1,18 (3H, д, $J = 6,5$, CH ₃ CH), 2,73 (1H, к, $J = 6,5$, CH ₃ CH), 1,66...2,16, 2,90...3,60 (8H, м, N(CH ₂) ₄), 4,93 (1H, д, $J_{56} = 13,0$, 5-H), 7,53 (1H, д, $J_{65} = 13,0$, 6-H)	68
XIX	68...69	1,29 (3H, с, 3-CH ₃), 1,23 (3H, д, $J = 6,5$, CH ₃ CH), 2,83 (1H, к, $J = 6,5$, CH ₃ CH), 1,51...1,83, 2,06...3,52 (10H, м, N(CH ₂) ₅), 5,16 (1H, д, $J_{56} = 13,0$, 5-H), 7,36 (1H, д, $J_{65} = 13,0$, 6-H)	66
XX	62...63	1,30 (3H, с, 3-CH ₃), 1,21 (3H, д, $J = 6,5$, CH ₃ CH), 2,81 (1H, к, $J = 6,5$, CH ₃ CH), 3,06...3,80 (8H, м, N(C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄)), 5,20 (1H, д, $J_{56} = 13,0$, 5-H), 7,36 (1H, д, $J_{65} = 13,0$, 6-H)	65

форме, что подтверждается химическим сдвигом протона, связанного с атомом азота (11,4, 11,5) и КССВ, равной 8 Гц.

Образование эпоксидов из хлоргидринов происходит при условии *транс*-ориентации гидроксильной группы и галогена, т. е. замыкание эпоксидного цикла сопровождается обращением конфигурации атома углерода, связанного с галогеном. Поэтому оксиранил- β -аминовинилкетоны XVIII—XX должны иметь *parf*-конфигурацию хиральных атомов углерода эпоксидного цикла. Это предположение подтверждается следующими превращениями: из оксиранил- β -аминовинилкетона XXI и пирролидина получен эпоксиаминовинилкетон, физико-химические и спектральные свойства которого идентичны свойствам соединения XVIII. Проба смешения названных соединений не показала депрессии температуры плавления.



Эти данные свидетельствуют о том, что превращение оксиранил- β -диметиламиновинилкетона XXI в XVIII по пути б протекает с двойным обращением конфигурации атома углерода, подтверждая *pref*-конфигурацию хиральных центров 3(2H)-фуранонов III, IV и галогенгидринов XI—XIV.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на спектрометре Tesla BS-467 (60 МГц) в CCl_4 , внутренний эталон ГМДС. ИК спектры 0,15 моль растворов в CCl_4 сняты на спектрофотометре IR-75. 3(2H)-Фураноны I—IV получены согласно [2], а оксиранил- β -аминовинилкетон XXI — по [4]. Индивидуальность полученных соединений подтверждена данными ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

5-Амино-1-галогено-2-гидрокси-2-метил-4-пентен-3-оны (V—X), 6-амино-1-галогено-3-гидрокси-3-метил-5-гексен-4-оны (XI—XIV). Раствор 0,01 моль 3(2H)-фуранона I—IV и 0,01 моль соответствующего амина в 5...10 мл толуола оставляют на ночь. Растворитель удаляют в вакууме. Остаток кристаллизуют из смеси гексан—этилацетат, 1 : 1. Выход и физико-химические константы соединений V—XIV приведены в таблице 1.

Оксиранил- β -аминовинилкетоны XV—XX. Раствор 0,01 моль галогенгидрина V—X в 10 мл толуола встряхивают 30...45 мин с 10 мл 10% водного раствора едкого кали, органический слой

Данные элементного анализа соединений V—XX

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				
		C	H	Cl	Br	N
V	C ₁₀ H ₁₆ ClNO ₂	<u>55.23</u>	<u>7.21</u>	<u>16.45</u>	—	<u>6.43</u>
		55,17	7,41	16,29		6,43
VI	C ₁₀ H ₁₆ BrNO ₂	<u>45.64</u>	<u>6.27</u>	—	<u>30.75</u>	<u>5.55</u>
		45,82	6,15		30,48	5,34
VII	C ₁₁ H ₁₆ ClNO ₂	<u>57.32</u>	<u>7.63</u>	<u>15.16</u>	—	<u>6.31</u>
		57,02	7,83	15,30		6,04
VIII	C ₁₀ H ₁₆ ClNO ₃	<u>51.35</u>	<u>6.74</u>	<u>15.26</u>	—	<u>6.22</u>
		51,40	6,90	15,17		5,99
IX	C ₁₀ H ₁₆ BrNO ₃	<u>43.29</u>	<u>5.94</u>	—	<u>28.91</u>	<u>5.30</u>
		43,18	5,80		27,73	5,04
X	C ₁₃ H ₁₆ ClNO ₂	<u>61.48</u>	<u>6.59</u>	<u>14.11</u>	—	<u>5.78</u>
		61,54	6,36	13,97		5,52
XI	C ₁₁ H ₁₈ ClNO ₂	<u>57.29</u>	<u>8.02</u>	<u>15.25</u>	—	<u>6.19</u>
		57,02	7,83	15,30		6,04
XII	C ₁₂ H ₂₀ ClNO ₂	<u>58.77</u>	<u>8.06</u>	<u>14.33</u>	—	<u>5.98</u>
		58,63	8,20	14,42		5,70
XIII	C ₁₁ H ₁₈ ClNO ₂	<u>53.54</u>	<u>7.51</u>	<u>14.22</u>	—	<u>5.91</u>
		53,33	7,32	14,31		5,65
XIV	C ₁₄ H ₁₈ ClNO ₂	<u>62.66</u>	<u>6.54</u>	<u>13.09</u>	—	<u>5.44</u>
		62,80	6,78	13,24		5,23
XV	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂	<u>66.38</u>	<u>8.48</u>	—	—	<u>7.97</u>
		66,27	8,34			7,73
XVI	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	<u>67.87</u>	<u>8.66</u>	—	—	<u>7.35</u>
		67,66	8,78			7,17
XVII	C ₁₀ H ₁₆ NO ₂	<u>61.05</u>	<u>7.85</u>	—	—	<u>7.26</u>
		60,90	7,67			7,10
XVIII	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	<u>67.56</u>	<u>8.57</u>	—	—	<u>7.23</u>
		67,66	8,78			7,17
XIX	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	<u>69.08</u>	<u>9.20</u>	—	—	<u>6.93</u>
		68,87	9,15			6,69
XX	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	<u>62.29</u>	<u>8.04</u>	—	—	<u>6.90</u>
		62,54	8,11			6,63

отделяют, остаток кристаллизуют из смеси гексан—этилацетат, 2 : 1, и получают соединения XV—XX (см. табл. 1).

транс,транс-4-Метил-1-пирролидино-4,5-эпоксигекс-1-ен-3-он (XVIII). Раствор 0,01 моль оксиранил-β-аминовинилкетона XXI и 0,02 моль пирролидина в 10 мл изопропанола выдерживают при комнатной температуре в течение суток. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток кристаллизуют из смеси изопропанол—гексан, 1 : 3. Выход 64%. Полученное соединение идентично эпоксиаминовинилкетону XVIII (см. табл. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стасевич Г. З., Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Кудреватых М. В. // ХГС. — 1987. — № 8. — С. 1028.
2. Стасевич Г. З., Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Муса Я. // ХГС. — 1988. — № 12. — С. 1600.
3. Фрейманис Я. Ф. Химия энаминокетонов, энаминоиминов, энаминотионов. — Рига: Зинатне, 1974. — С. 274.