

УДК 547.341+547.725

Т.В. Левенец*, В.О. Козьминых****, Е.Н. Козьминых**

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АРИЛГИДРАЗОНО-2,4-ДИОКСОАЛКАНОАТОВ С *n*-ТОЛУИДИНОМ

(*Оренбургский государственный университет,

**Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет)

e-mail: ltv.2009@yandex.ru, kvonsctu@yahoo.com

*Изучено взаимодействие эфиров 3-арилгидразон-2,4-диоксоалкановых кислот с *n*-толуидином. Обсуждаются особенности строения полученных соединений на основании данных ИК- и ЯМР ¹H спектроскопии.*

Ключевые слова: эфиры 3-арилгидразон-2,4-диоксоалкановых кислот, *n*-толуидин, 4-толил-амиды 3-арилгидразон-2,4-диоксоалкановых кислот, 1-(4-толил)-4-арилдизо-3,5-дигидрокси-5-метил-2,5-дигидропиррол-2-оны

Известно, что метиловые эфиры 4-арил-3-арилгидразон-2,4-диоксобутановых кислот **1**, стабилизированные внутримолекулярной водородной связью (ВВС) между атомом водорода группы *NH* и атомом кислорода α- или γ-карбонильной группы, реагируют с ариламинами по сложноэфирному звену, образуя ариламиды 4-арил-3-арилгидразон-2,4-диоксобутановых кислот **2** (схема 1) [1,2].

Ариламиды ароилпировиноградных кислот (ААПК) **3**, содержащие в положении 3 объемный заместитель (например, дифенилметильную группу), подвергаются циклизации в кипящей уксусной кислоте с образованием 4-замещенных 2,3-дигидропиррол-2,3-дионов **4** (схема 1) [3].

Тенденция к циклизации производных ацилпировиноградных кислот настолько велика, что при взаимодействии, например, их эфиров с ариламинами не всегда удается выделить сами ариламиды, и в результате реакции образуются циклические продукты. В частности, этил-3-фенилбензоилпироват **5** с метил- и бензиламином образует 1-метил(бензил)-4,5-дифенил-3,5-дигидрокси-2,5-дигидропиррол-2-он **6** (схема 1). В этой реакции, как и в случае метиловых эфиров 4-арил-3-арилгидразон-2,4-диоксобутановых кислот **1**, во взаимодействие с амином вовлекается сложноэфирная группа. Образование различных продуктов на конечном этапе, вероятно, связано с неустойчивостью образующихся линейных ариламидов 3,4-дифенил-2,4-диоксобутановой кислоты и

быстром переходе в энергетически более выгодные 1-замещенные 4,5-дифенил-3,5-дигидрокси-2,5-дигидропиррол-2-оны [3].

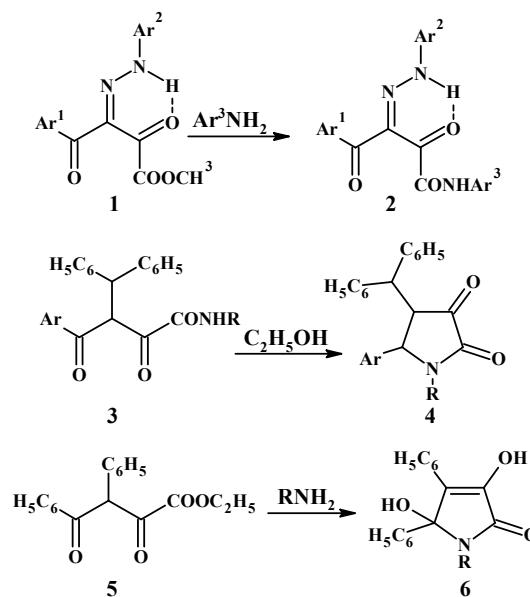
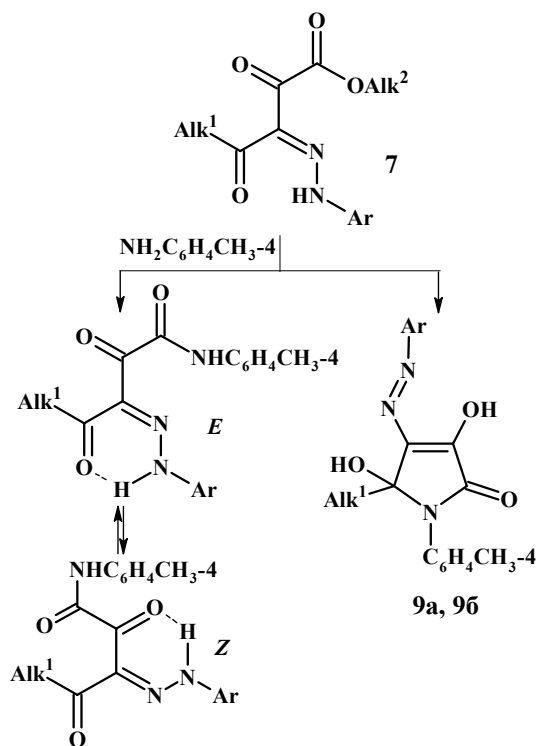


Схема 1. Взаимодействие 3-замещенных 4-арил-2,4-диоксобутаноатов с аминами и их циклизация
Scheme 1. Reaction of 3-substituted 4-aryl-2,4-dioxobutanoate with amines and their cyclization

Нами изучено взаимодействие некоторых эфиров 3-арилгидразон-2,4-диоксоалкановых кислот **7** [4, 5] с *n*-толуидином (схема 2). В результате реакции кроме ожидаемых 4-толилами-дов 3-арилгидразон-2,4-диоксоалкановых кислот

8a, 8б нами впервые выделены 4-арилдиазо-3,5-дигидрокси-5-метил-1-(4-толил)-2,5-дигидропиррол-2-оны **9a, 9б**. Отметим, что азопроизводные пиррола до наших исследований [5-7] оставались не известными.



8a, 8б

$\text{Alk}^2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

8a: $\text{Alk}^1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{Ar} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

8б: $\text{Alk}^1 = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

9a: $\text{Alk}^1 = \text{CH}_3, \text{Ar} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

9б: $\text{Alk}^1 = \text{CH}_3, \text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

Схема 2. Взаимодействие эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот **7** с *p*-толуидином
Scheme 2. Reaction of 3-aryldiazo-2,4-dioxoalkanoates **7** with *p*-toluidine

Полученные соединения представляют собой красные (**8a, 8б**) или малинового цвета (**9a, 9б**) кристаллические вещества, растворимые в обычных органических растворителях и практически не растворимые в воде.

Реакция, вероятно, начинается с присоединения *n*-толуидина по карбонильной группе сложного эфира **7**. Затем в результате отрыва протона от амидной группы и элиминирования алкокси-иона интермедиата **A** образуется ариламид **8 Б**, который в результате ряда перегруппировок циклизуется с образованием соединения **9** (схема 3).

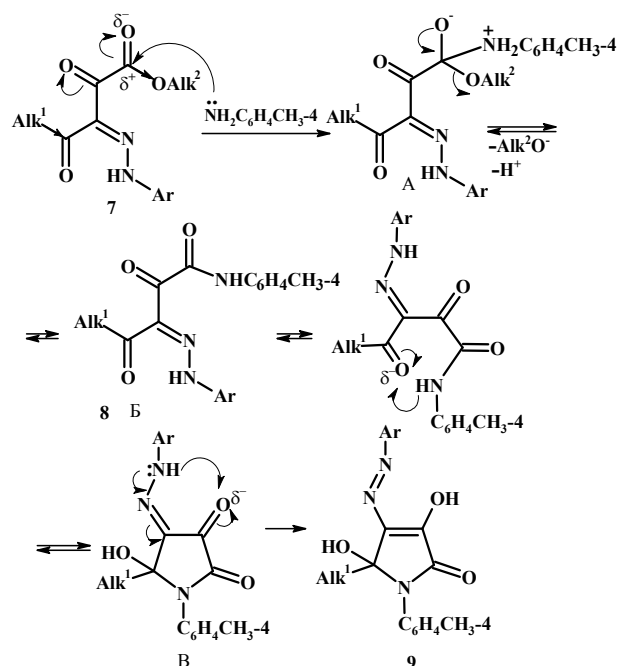


Схема 3. Предполагаемый механизм образования соединений **8, 9**

Scheme 3. The proposed mechanism of compounds **8, 9** formation

Строение синтезированных соединений **8a, 8б, 9a, 9б** установлено с помощью ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии. Физико-химические характеристики полученных соединений представлены в таблице.

Таблица

Выходы и температуры плавления 4-толиламинов 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот **8a, 8б** и 4-арилдиазо-3,5-дигидрокси-5-метил-1-(4-толил)-2,5-дигидропиррол-2-онов **9a, 9б**

Table. Constants and physico-chemical characteristics of 3-aryldiazo-2,4-dioxoalkanoate 4-tolylamides **8a, 8б** and 4-aryldiazo-3,5-dihydroxy-5-methyl-1-(4-tolyl)-2,5-dihydropyrrole-2-ones **9a, 9б**

№	Заместители		Выход, %	Т. пл., °С
	Alk	Ar		
8a	C_2H_5	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	48	156-158
8б	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	52	142-146
9a	CH_3	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	28	170-172
9б	CH_3	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	25	158-160

Синтезированные 4-толиламиды 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот **8a, 8б** в растворе дейтерохлороформа существуют в двух

изомерных формах – *E*- (71%, 63%) и *Z*- (29%, 37%), что подтверждается дублированием сигналов всех протонсодержащих групп в спектрах ЯМР ^1H . Так, в спектрах ЯМР ^1H соединений **8a**, **8b** обнаружены синглеты протонов метильной группы в области 2,32-2,42 м.д. и ароматического кольца в области 7,12-7,37 м.д. 4-метилфениламидного звена, а также протоны *NH*-групп амидного и гидразонного фрагментов в области 13,04-15,11 м.д. (рис. 1).

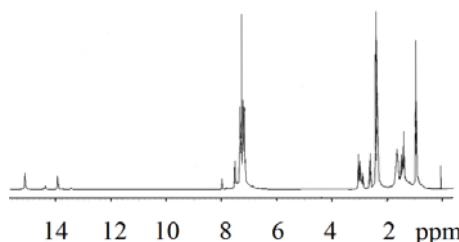


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3/TMS) соединения (**8b**)
Fig. 1. The NMR ^1H spectrum (δ , ppm, CDCl_3/TMS) of the compound (**8b**)

В ИК спектрах соединений **8a**, **8b** присутствуют слабые полосы поглощения кетонных и амидной карбонильных групп ($1634\text{--}1696\text{ см}^{-1}$ и $1715\text{--}1728\text{ см}^{-1}$, соответственно), а также амидной группы *NH* при 3240 см^{-1} . Низкие частоты колебания карбонильных групп обусловлены их участием в образовании ВВС по типу *H*-хелата с *NH*-группами гидразонного фрагмента.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **9a**, **9b**, записанных в растворе CDCl_3 , имеются сигналы *OH*-протонов при 4,44-4,58 м.д. и 5,10-5,22 м.д. (рис. 2) Дублетные сигналы гидроксильных протонов указывают на их связь со вторичными атомами углерода [8], что согласуется с предложенной структурой.

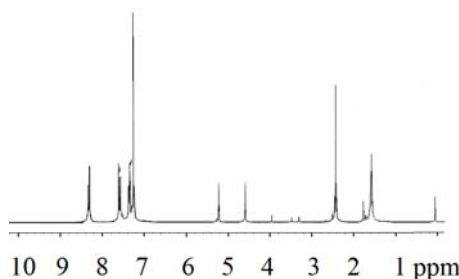


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3/TMS) соединения (**9a**)
Fig. 2. The NMR ^1H spectrum (δ , ppm, CDCl_3/TMS) of the compound (**9a**)

В спектре ЯМР ^1H соединения **9a**, записанном в растворе диметилсульфоксида- d_6 (рис. 3), отсутствуют сигналы в области 4-6 м.д., в которой наблюдались обменные протоны *OH*-группы в растворе CDCl_3 , что свидетельствует об их значительной ассоциации с растворителем.

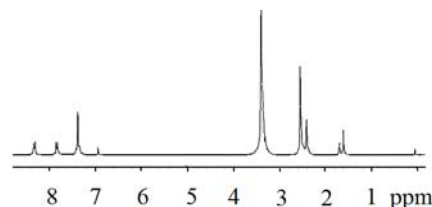


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., DMSO/TMS) соединения (**9a**)

Fig. 3. The NMR ^1H spectrum (δ , ppm, DMSO/TMS) of the compound (**9a**)

В ИК спектре соединений **9a**, **9b** отмечены полосы поглощения, связанные с колебаниями *OH*-связей, при 3650 см^{-1} и 3404 см^{-1} , смещение последней в сторону меньших частот указывает на образование водородной связи.

Таким образом, в результате реакции эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот **7** с *n*-толуидином нами получены новые 4-толиламиды 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот **8a**, **8b**, а также впервые выделены циклические продукты – 4-арилдiazо-3,5-дигидрокси-5-метил-1-(4-толил)-2,5-дигидропиррол-2-оны **9a**, **9b**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры полученных соединений записаны на спектрофотометре «Инфралом ФТ-02» в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H получены на приборе «MERCURY plus-300» (300,05 МГц) в CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт – ТМС. Протекание реакций контролируют, а индивидуальность полученных веществ подтверждают методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол – диэтиловый эфир – гексан, 1:2:3, хроматограммы проявляют парами йода. Исходные реактивы перед использованием очищают перегонкой.

Синтез 4-толиламидов 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот **8a, **8b** и 4-арилдiazо-3,5-дигидрокси-5-метил-1-(4-толил)-2,5-дигидропиррол-2-онов **9a**, **9b**. Общая методика.** К раствору 1 ммоль эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот **7** в 15 мл метанола добавляют 1 ммоль (0,10 г) *n*-толуидина, кипятят 30 мин. Выдерживают при комнатной температуре в течение суток до выпадения осадка. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола. Получают 4-толиламиды 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот **8a**, **8b** и 4-арилдiazо-3,5-дигидрокси-5-метил-1-(4-метил)фенил-2,5-дигидропиррол-2-оны **9a**, **9b**, представляющие собой мелкокристаллические вещества кирпично-красного или малинового цвета.

4-Толиламид 3-(4-толил)гидразоно-2,4-диоксогексановой кислоты **8a.** Выход: 48%, т. пл. $156\text{--}158\text{ }^{\circ}\text{C}$. Найдено, %: С 59,69; Н 4,69; N 14,68. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: С 59,68; Н 4,71;