

УДК 547.572.3 + 547.812.59

СОЛИ 5-ОКСОТЕТРАГИРОХРОМИЛИЯ НА ОСНОВЕ ОКСО-1,5-ДИКЕТОНОВ РЯДА 2-(3-ОКСОПРОПИЛ)-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНА-1,3

Л.И. Маркова, Т.Н. Сердюкова*

Саратовский государственный университет,
кафедра химии и методики обучения
E-mail: decanat@chem.sgu.ru

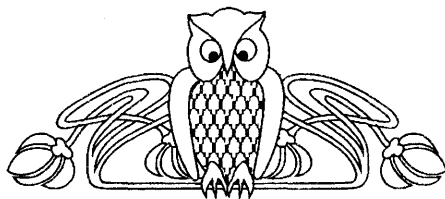
* ФГОУ ВПО «Саратовский государственный аграрный
университет им. Н.И.Вавилова»,
кафедра химии
E-mail: sintetik@sgau.ru

Разработаны оптимальные условия синтеза солей 2,4-дифенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромиллия на основе трикетонов ряда 2-(1,3-дифенил-3-оксопропил)-циклогександиона-1,3. Впервые установлена способность к образованию солей оксо-1,5-дикетонов, не содержащих заместителя в положении С-1 боковой цепи.

5-Oxotetrahydrochromilium Salts on the Basis of Oxo-1,5-Diketones Of 2-(3-Oxopropyl)-Cyclohexanedione-1,3

L.I. Markova, T.N. Serdyukova

Optimal conditions for synthesis of 2,4-diphenyl-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydrochromilium salts on the basis of triketones of 2-(1,3-diphenyl-3-oxopropyl)-cyclohexanedione-1,3 have been found. For the first time the ability of oxo-1,5-diketones with no substituent at C-1 of the side chain to form salts has been established.



Процессы с участием или при посредстве гетероциклов играют важную роль в органическом синтезе. Среди гетероциклических соединений особое место занимают соли пирилия и их конденсированные аналоги, которые, обладая высокой реакционной способностью, являются важным ключевым субстратом в синтезе различных органических систем. В связи с этим большое значение приобретает поиск и оптимизация способов получения солей тетрагидрохромиллия, имеющих дополнительный активный центр – оксо-



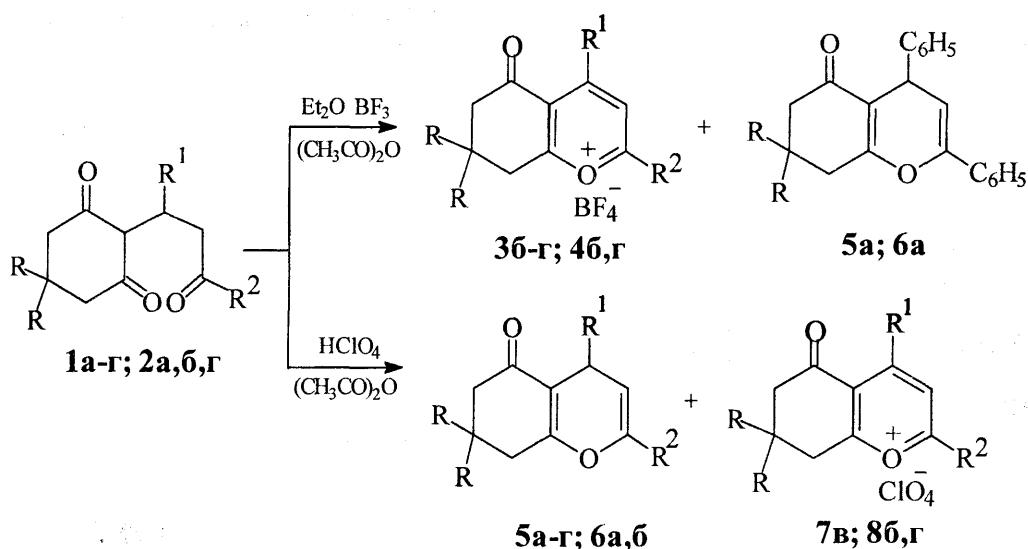
группу. Удобной основой для синтеза таких конденсированных солей пирилия могут служить оксо-1,5-дикетоны семициклического ряда.

Ранее нами было показано [1], что семициклические оксо-1,5-дикетоны ряда 2-(3-оксопропил)-циклогександиона-1,3, содержащие электронодонорные заместители, с эфиром трехфтористого бора в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида (1:1) способны давать соли – тетрафторбораты 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромилия **36-г**; **46,г**, а с хлорной кислотой – перхлораты 5-оксо-тетрагидрохромилия **7в**; **86,г** и соответству-

ющие 5-оксотетрагидро-4Н-хромены **5а-г**; **6а,б**.

Акцептором гидрид-иона, находящегося в положении С-4 первоначально возникающих 5-оксотетрагидрохроменов, вероятнее всего, является катион ацилия. Продуктов диспропорционирования, а именно насыщенных систем, обнаружено не было.

Дифенилзамещенные оксо-1,5-дикетоны в вышеуказанных условиях не проявляли способность к образованию солей. Так, трикетоны **1а**, **2а**, содержащие фенильные заместители, при действии кислотных реагентов в различных средах превращались в соответствующие 5-оксотетрагидро-4Н-хромены **5а**, **6а**:

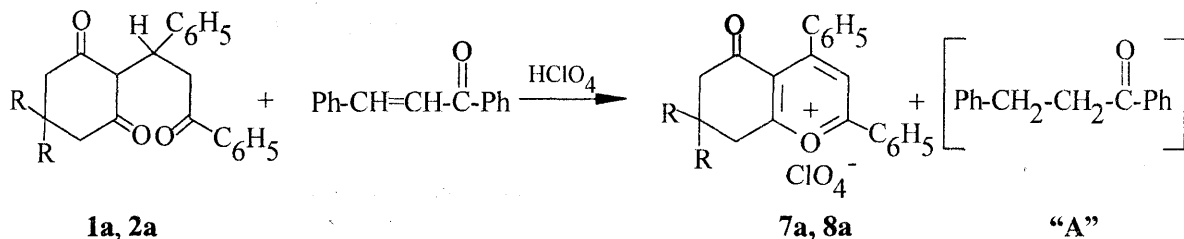


1,3,5,7 R=H; **2,4,6,8** R=CH₃; **а** R¹=R²=C₆H₅, **б** R¹=C₆H₄-OCH₃-4; R²=C₆H₅,
в R¹=C₆H₅; R²=C₆H₄-OCH₃-4; **г** R¹=R²=C₆H₄-OCH₃-4

Учитывая подобную особенность оксо-1,5-дикетонов, содержащих фенильные заместители в положениях С-1 и С-3 пропанонильного фрагмента, мы предприняли попытку получить соли 5-оксотетрагидрохромилия, используя такой акцептор гидрид-иона, как бензальацетофенон. Специфика халкона состоит в том, что взаимодействие карбонильной группы с Н⁺ сопровождается понижением уровня орбитали π* сопряженной системы. Таким образом электрофильность соединения Ph-CH=CH-CO-Ph возрастает, поэтому, в отличие от основной или нейтральной среды, где преобладает электро-

фильное присоединение, в кислой среде наиболее вероятен нуклеофильный процесс [2].

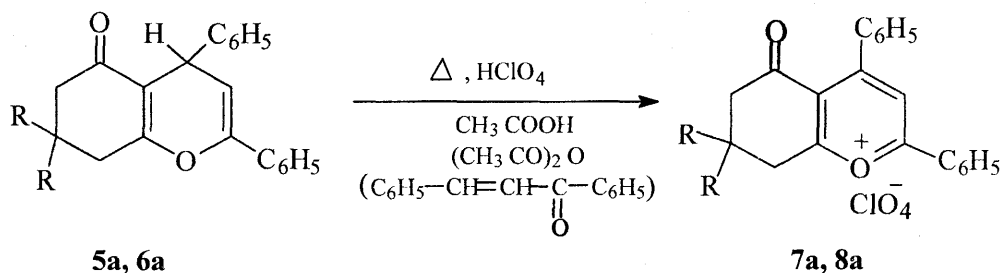
Присутствие халконов увеличивает выходы солей в два раза, а в составе продуктов реакции обнаруживается β-фенилпропиофенон [3]. Оказалось, что при длительном нагревании смеси оксо-1,5-дикетонов **1а**, **2а** с халконом в соотношении (1:1) в уксусной кислоте в присутствии протонных кислот (HClO₄, H₂SO₄) процесс солеобразования становится возможным. Выходы перхлоратов 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромилия **7а**, **8а** составляют 36 и 38% соответственно:



Следует заметить, что введение уксусного ангидрида в реакционную смесь увеличивает выход продуктов до 56, 64%. Это соответствует роли перхлората ацилия, возникающего в процессе реакции, как дополнительного акцептора гидрид-иона при образовании катиона пирилия.

Выделение из реакционной смеси оксо-1,5-дикетонов **1a, 2a** с кислотами 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хроменов **5a, 6a** дает осно-

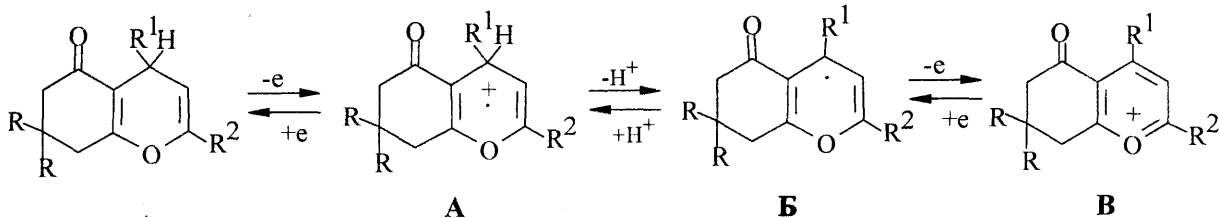
вание считать, что данное взаимодействие протекает через стадию образования последних [1]. В условиях реакции гидрохромены превращаются в соответствующие соли тетрагидрохромилля. Мы подтвердили это предположение превращением 5-оксотетрагидрохроменов **5a, 6a** в перхлораты гидрохромилля **7a, 8a** в присутствии бензальацетофенона с выходами 63 и 71% соответственно:



Перхлораты **7a, 8a**, полученные из гидрохроменов **5a, 6a**, оказались идентичными перхлоратам, синтезированным непосредственно из оксо-1,5-дикетонов **1a, 2a**.

В последние годы широко изучался и служил предметом дискуссии вопрос о механизме отщепления гидрид-иона в процессе превращения пиранов и их конденсированных аналогов в соответствующие соли. Ряд

ученых, изучая дегидроароматизацию пиранов методом ЭПР и электрохимически, предложили ступенчатый характер данного процесса: $-\text{e} - \text{H}^+ - \text{e}$, а не прямой отрыв гидрид-иона [4, 5]. Учитывая вышеприведенный факт, можно предположить следующую схему окисления 5-оксотетрагидро-4Н-хроменов в соли 5-оксотетрагидрохромилля:



Первым актом реакции, видимо, является одноэлектронное окисление хромена, катализируемое кислородом воздуха, с образованием катион-радикала **A**, который с акцепто-

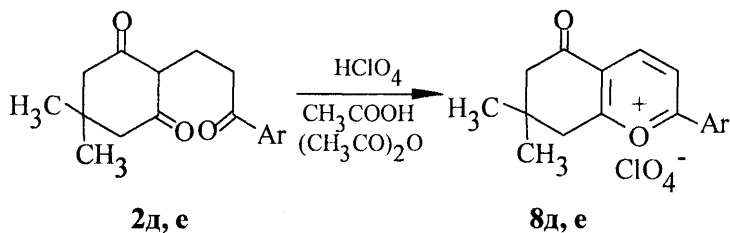
рами водорода дает радикал **B**, превращающийся в катион гидрохромилля **V**, путем отрыва электрона. При добавлении в реакционную смесь халкона восстанавливаться в



ходе реакции будет именно он, так как гидроксилаллилкатин является сильным акцептором электрона [6].

Семициклические оксо-1,5-дикетоны, не содержащие заместитель в положении С-1 боковой цепи **2д, е**, реагируя с трехкратным

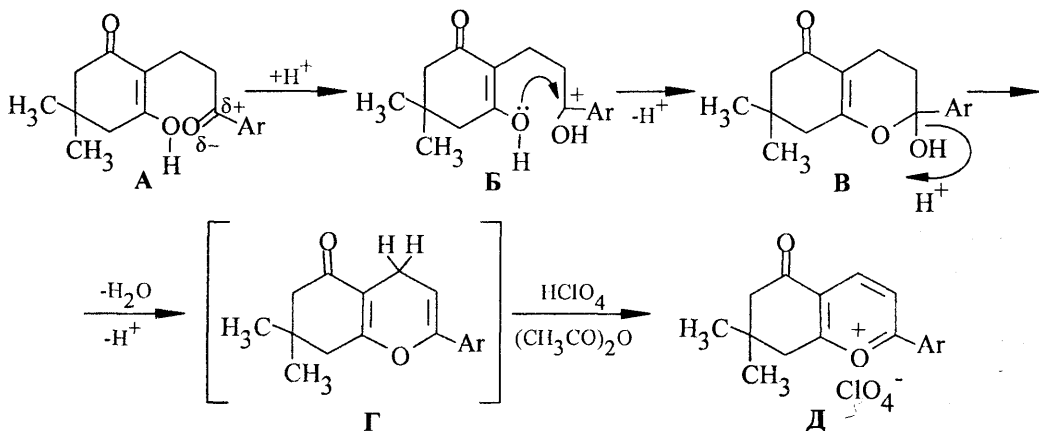
избытком хлорной кислоты в среде ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, взятых в соотношении 4:1, также способны давать соли 5-оксогидрохромилия **8д, е** с препаративными выходами:



Следует отметить, что скорость реакции оксо-1,5-дикетонов **2д, е**, не содержащих заместитель в положении С-1 боковой цепи с хлорной кислотой, значительно выше, чем скорость той же реакции с участием трикетонов, содержащих заместители в положении С-1 и С-3 боковой цепи.

Такое ускорение реакции гетероциклизации с образованием солей 5-оксотетрагидрохромилия **8д, е**, по-видимому, можно

объяснить повышенной гидридной подвижностью водорода в положении С-4 промежуточно возникающих 7,7-диметил-2-арил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хроменов Г, которые являются крайне неустойчивыми соединениями, так как наши попытки выделить их в чистом виде не увенчались успехом. Вероятно, такая склонность к ароматизации этих соединений и позволяет им превращаться в соответствующие соли хромилия Д:



Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что на скорость и глубину превращения оксо-1,5-дикетонов в реакциях с кислотными реагентами оказывают влияние не только характер, но и число замещающих групп. Отсутствие заместителя в положении С-1 боковой цепи оксо-1,5-дикетона играет решающую роль в процессе солеобразования.

Состав и строение полученных солей 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромилия подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии.

В ИК-спектрах солей присутствуют полосы поглощения при 1466–1470 см⁻¹, 1592 см⁻¹, которые мы относим к колебаниям катиона тетрагидрохромилия. Широкая интенсивная полоса в области 1078–1100 см⁻¹ соответст-



вует поглощению аниона ClO_4^- . В спектрах солей присутствует интенсивная полоса карбонильной группы в области $1706\text{--}1716\text{ см}^{-1}$.

ПМР-спектры солей **8д, е** содержат сигналы протонов ароматических заместителей в области $7,72\text{--}8,30$ м.д. Сигналы протонов фенильной группы соединения, имеющий метоксильный заместитель в параположении ароматического кольца, проявляются как положено в виде двух дублетов с константой спин-спинового взаимодействия $J = 8,7$ Гц. Сигналы протонов гетероароматических катионов проявляются в виде уширенного синглета в области $8,56\text{--}8,54$ м.д.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на спектрофотометре Specord M80 в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене.

Спектры ПМР получены на спектрометре Bruker WM-250 при температуре 30°C . Спектры ПМР записаны для растворов в дейтерохлороформе (внутренний стандарт – ТМС).

Перхлораты 5-оксотетрагидрохромилия **7а, 8а** на основе оксо-1,5-дикетонов **1а, 2а** (общая методика)

К суспензии $0,014$ моль исходного оксо-1,5-дикетона **1а, 2а**, $0,014$ моль бензальацетофенона в 40 мл ледяной уксусной кислоты добавляют $0,0042$ моль хлорной кислоты ($d = 1,67$) и нагревают 6 ч при температуре 100°C до полного превращения исходного соединения по ТСХ. Затем реакционную смесь выливают в 300 мл сухого эфира. Выпавшие кристаллы солей **7а** и **8а** отделяют, промывают сухим эфиром, высушивают, перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Выходы составляют 36 и 38% соответственно.

Взаимодействие оксо-1,5-дикетонов **1а, 2а** с кислотами в присутствии халкона в среде ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, взятых в соотношении $4:1$ проводилось по методике, приведенной выше. Выходы солей **7а, 8а** составили 56 и 64% соответственно.

Перхлорат 2,4-дифенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромилия **7а**, т. пл. $267\text{--}268^\circ\text{C}$. Спектр ИК ν , см^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1706 ; $\nu_{\text{кат}}$ 1468 , 1592 ; $\nu_{\text{ан}}$ 1084 . Найдено, %: С $63,29$; Н $4,59$; Cl $8,43$. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClO}_6$. Вычислено, %: С $62,92$; Н $4,25$; Cl $8,86$.

Перхлорат 7,7-диметил-2,4-дифенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромилия **8а**, т.пл. $273\text{--}276^\circ\text{C}$. Спектр ИК ν , см^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1706 ; $\nu_{\text{кат}}$ 1468 , 1592 ; $\nu_{\text{ан}}$ 1078 . Найдено, %: С $65,15$; Н $4,64$; Cl $8,01$. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{ClO}_6$. Вычислено, %: С $64,41$; Н $4,90$; Cl $8,28$.

Перхлораты 5-оксотетрагидрохромилия **7а, 8а** на основе 5-оксотетрагидро-4Н-хроменов **5а, 6а** (общая методика)

Синтез перхлоратов на основе 2,4-дифенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хроменов **5а, 6а** осуществлялся по методике, приведенной выше из $0,006$ моль исходного гидрохромена **5а, 6а**, $0,006$ моль бензальацетофенона, $0,018$ моль хлорной кислоты ($d = 1,67$). Получают перхлораты **7а, 8а** с выходами 63 и 71% соответственно.

Перхлораты 5-оксотетрагидрохромилия **8д, е** (общая методика)

К суспензии $0,01$ моль оксо-1,5-дикетона **2д, е** в $62,5$ мл смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида ($4:1$) добавляют $0,03$ моль 70% хлорной кислоты ($d = 1,67$). Смесь перемешивают до полного превращения исходного трикетона (ТСХ), затем выливают в 300 мл сухого эфира. Образовавшийся осадок перхлората 5-оксотетрагидрохромилия **8д, е** отделяют, промывают сухим эфиром, высушивают, перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Получают:

перхлорат 7,7-диметил-2-фенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромилия **8д** (58%), т.пл. $225\text{--}228^\circ\text{C}$. Спектр ИК ν , см^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1710 ; $\nu_{\text{кат}}$ 1470 , 1592 ; $\nu_{\text{ан}}$ 1100 . Спектр ПМР, δ , м.д: $1,19$ (6Н, с, Me); $2,15$ (2Н, с, Н-6); $2,22$ (2Н, с, Н-8); $7,72\text{--}7,84$ (5Н, м, Ph); $8,56$ (2Н, с, кат.). Найдено, %: С $57,51$; Н $4,76$; Cl $9,98$. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClO}_6$. Вычислено, %: $57,87$; Н $4,82$; Cl $10,07$.

перхлорат 7,7-диметил-2-(4-метоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромилия **8е** (69%), т.пл. $208\text{--}210^\circ\text{C}$. Спектр ИК ν , см^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1716 ; $\nu_{\text{кат}}$ 1466 , 1592 ; $\nu_{\text{ан}}$ 1092 . Спектр ПМР, δ , м.д: $1,25$ (6Н, с, Me); $2,09$ (2Н, с, Н-6); $2,16$ (2Н, с, Н-8); $3,87$ (3Н, с, OMe); $7,74$ (2Н, д, $J=8,7$ Гц, Н-2',6'); $8,30$ (2Н, д, $J = 8,7$ Гц, Н-3'5'); $8,54$ (2Н, с, кат.). Найдено, %: С $55,62$; Н $4,79$; Cl $8,79$. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClO}_7$. Вычислено, %: $56,47$; Н $4,97$; Cl $9,28$.



Библиографический список

1. Маркова Л.И., Коробочкина Н.Г., Сердюкова Т.Н., Харченко В.Г. Об особенностях образования солей 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромилия и -тиохромилия из трикетонов ряда 2,(2-оксопропил)-циклогексан-1,3-диола // ХГС. 2000. №9. С. 1182 – 1189.
2. Дорофеев Г.Н., Садекова Е.И., Кузнецов Е.В. Препаративная химия пирилевых солей. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1972. 233 с.
3. Balaban A.T. Sur le mecanisme de la formation des sels de pyrylium pur des 1,5-dicetones // C. r. Acad. sci. 1963. Vol.216. P.4239–4242.
4. Панов В.Б., Нехорошев М.В., Охлобыстин О.Ю. Анион-радикалы 4Н-пиранов // ЖОрХ. 1979. Т.15, вып.10. С.2224–2225.
5. Pyrylium salts. Syntheses, reactions and physical properties / Balaban A.T., Dinculescu A., Fischer G.W. et al. N.Y.: Acad. Press, 1982. P.83.
6. Древо Б.И. Халькогенсодержащие гетероциклические соединения на основе 1,5-дикетон. Синтез, свойства и некоторые закономерности реакций: Дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 1997. 362 с.