

УДК 547.743: 547.722

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ДЕКАЛОНОВ-2

© 2005 А.Г.Голиков, А.П.Кривенько, А.А.Морозова¹

Установлено, что реакция бензилиденфурфуриденциклогексано-на с этиловым эфиром ацетоуксусной кислоты протекает регио-селективно по типу конденсации Михаэля с образованием 8а-гид-рокси-4-фенил-8-фурфуриден-3-этоксикарбонилдекалона-2. С помо-щью ЯМР ¹³С спектроскопии установлено, что полученное соединение имеет *транс*-сочленение циклов, аксиальную ориентацию гидроксиль-ной группы и экваториальное расположение других заместителей.

Введение

Диарилметилен(дигетарилметилен)цикланоны являются доступными со-единениями и используются в органическом синтезе для построения слож-ных и практически значимых гетероциклических веществ [1]. Достаточно хорошо изучены реакции указанных халконов с азотсодержащими нуклео-фильными реагентами, главным образом, с гидразинами [2, 3]. Реакции с С-нуклеофильными реагентами в литературе представлены единичным примером взаимодействия диарилметиленициклопентанов с ацетоуксусным эфиром, приводящим к замещенным гидробензаннуленонам [4].

Нами предпринято исследование по изучению взаимодействия дибензи-лиденциклогексано-на с метиленактивными соединениями (ацетилацетоном, ацетоуксусным эфиром). Так, в работе [5] нами сообщалось, что симмет-ричнопостроенный халкон I в этих реакциях образует конденсированные β-циклокетолы II, III (рис. 1).

Продолжая эти исследования, мы впервые осуществили эту реакцию на примере ацетоуксусного эфира и несимметричнопостроенного халко-на, содержащего арилиденовый и гетарилиденовый фрагмент — 2-бензили-ден-6-фурфуриденциклогексано-на IV. В этом случае можно было ожи-дать образования двух региоизомерных β-циклокетолов V, Va или их смеси.

¹Голиков Алексей Геннадьевич (golikov@online.ru), Кривенько Адель Павловна (sorokinvv@info.sgu.ru), Морозова Анастасия Александровна (semeika_m@mail.ru), ка-федра органической и биоорганической химии Саратовского государственного универ-ситета им. Н.Г.Чернышевского, 410026, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

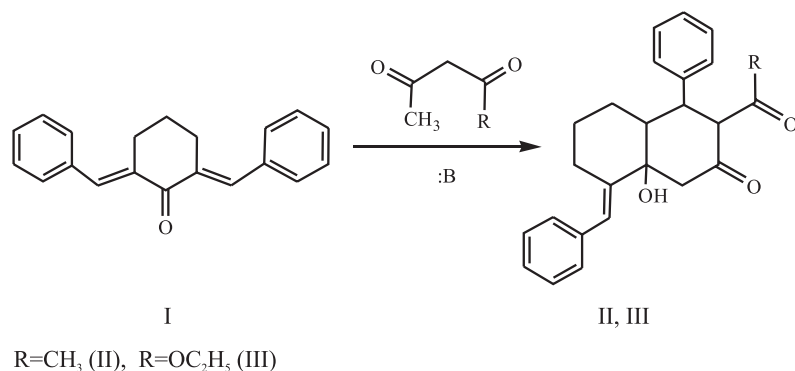


Рис. 1.

Реакцию осуществляли при выдерживании реакционной смеси халкона IV и ацетоуксусного эфира при комнатной температуре в течение 7 суток в условиях основного катализа (пиперидин). При этом установлено, что реакция протекает региоселективно с участием бензильденевого фрагмента халкона, продуктом реакции является 8а-гидрокси-4-фенил-8-фурфуриден-3-этоксикарбонилдекалон-2 (V), полученный с выходом 50% (рис. 2).

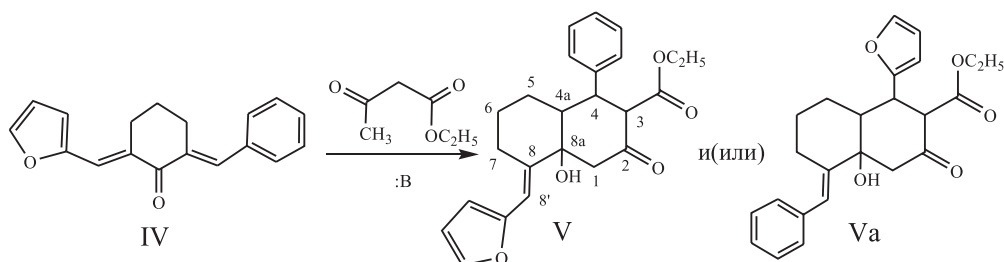


Рис. 2.

Строение кетона V установлено с помощью ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии в сравнении с полученным ранее соединением II.

В ИК спектрах соединений II, V наблюдаются полосы поглощения OH групп при 3371–3431 см⁻¹, алициклической и сложноэфирной карбонильных групп при 1690–1710 и 1726–1748 см⁻¹.

В спектрах ЯМР ¹H наиболее характеристичными являются сигналы протонов бензильного типа в положении 4 (~4,3 м.д., 1H, м.), олефиновые протоны бензильденевого при 5,32 м.д. (1H, с.) для соединения II и фурфуриленевого фрагментов при 5,43 м.д. (1H, с.) для соединения V.

Спектры ЯМР ¹³C (см. таблицу) 3-ацетил-8-бензильден-8а-гидрокси-4-фенилдекалона-2 (II) содержит 9 синглетов, 8а-гидрокси-4-фенил-8-фурфуриден-3-этоксикарбонилдекалона-2 (V) — 10 синглетов, соответствующих

sp^3 гибридным атомам углерода, а также характерные сигналы атомов углерода карбонильных групп: циклогексаноновой и ацетильной (карбэтоксильной).

Олефиновый атом углерода и атом кислорода гидроксильной группы вызывают сильное дезэкранирование атома углерода C-8a, обуславливая его поглощение в слабopольной области при 77,78–77,88 м.д. Сигналы атомов углерода C-4a и C-8a свидетельствуют об экваториальной ориентации связей при указанных атомах по отношению к циклогексаноновому кольцу, то есть о *транс*-сочленении циклов.

Конфигурация атома C-4 в кетоллах II и V одинакова (фенильный заместитель ориентирован экваториально), что характеризуется практически совпадающими сигналами этого атома (49,91 и 49,70 м.д.). Сигнал атома углерода C-8' (соедин. V) отличается от такового в соединении II (см. таблицу). Заместители при атоме углерода C-3 в соединениях II и V ориентированы экваториально, поскольку сигнал этого атома находится при 61,21 (соед. II) и 59,82 м.д. (соед. V) из-за отсутствия син-1,3-диаксиального взаимодействия.

Таким образом, соединениям II, V приписана конфигурация с *транс*-сочленением карбоциклов, аксиальным расположением гидроксильной группы и экваториальной позицией заместителей при атомах C-3 и C-4 (рис. 3).

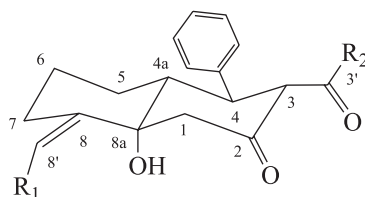


Рис. 3.

Таблица

Спектры ЯМР ^{13}C кетолов II, V

Соединение	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.						
	C-2	C-3'	C-4a	C-7	C-8	C-8a	C-8'
II	207,51	205,28	48,23	30,26	137,85	77,88	96,68
V	205,05	169,12	47,79	26,78	144,74	77,78	109,43

Исходя из строения II, V можно предложить схему их образования как региоселективное присоединение метиленовой компоненты по олефиновой связи бензилиденового фрагмента халконов I, IV с последующей альдoлизацией интермедиата, приводящей к конденсированным циклокетолам (рис. 4).

Конденсация Михаэля является орбитально контролируемой, поэтому для объяснения ее региоселективности нами был рассчитан профиль

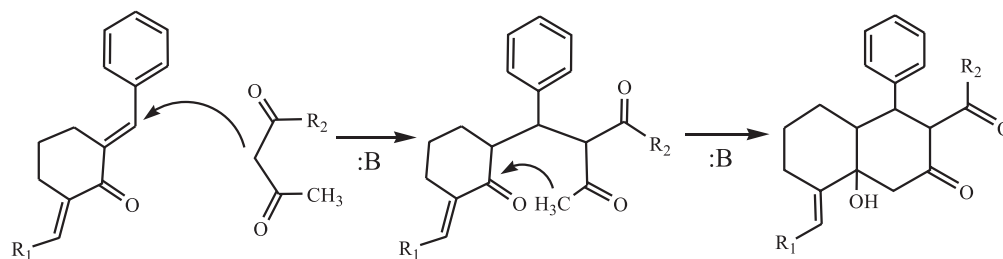


Рис. 4.

НСМО несимметрично построенного бензилиденфурфуриденциклогексана IV (МОРАС, РМЗ). При этом установлено, что орбитальный вклад в НСМО атомов углерода бензилиденового (Ph-CH=) и фурфурилиденового (Fu-CH=) фрагментов составляют 0,064 и 0,244 соответственно, что не позволяет объяснить экспериментальное направление атаки нуклеофила. Однако при рассмотрении пространственного строения молекулы халкона IV становится очевидным, что нуклеофильная атака предпочтительна по бензилиденовому атому углерода из-за экранирования аналогичного атома фурфурилиденового фрагмента атомами кислорода карбонильной группы и фуранового цикла (рис. 5).

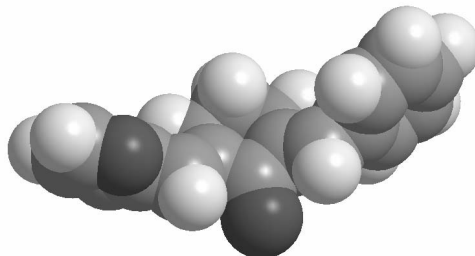


Рис. 5.

Впервые синтезированные соединения II, III, V содержат несколько реакционных центров: 1,3-дикарбонильный фрагмент, гидроксильную группу, экзоциклическую олефиновую связь и могут быть использованы в качестве полупродуктов для построения карбо- и гетероциклических соединений, что является перспективой наших дальнейших исследований.

1. Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре ФСМ-1201, (в тонком слое: вазелиновое масло, гексахлорбутадиен), спектры ЯМР ^1H и ^{13}C — на спектрометре Bruker AC-300 (300 МГц) в DMSO-d_6 и CDCl_3 . Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов осуществлялся с помощью ТСХ

на пластинках Silufol UV-254, элюент: гексан-диизопропиловый эфир-хлороформ 3:1:1, проявитель — пары йода. Квантово-химический расчет проводился на персональном компьютере типа IBM PC по программе МОРАС с использованием метода PM3.

2-Бензилиден-6-фурфурилиденциклогексанон (IV) описан в [5].

3-Ацетил-8-бензилиден-8а-гидрокси-4-фенилдекалон-2 (II) описан в [6].

8а-Гидрокси-4-фенил-8-фурфурилиден-3-этоксикарбонилдекалон-2 (V) 3 г (0,011 моль) бензилиденфурфурилиденциклогексанона IV и 2,4 г (0,045 моль) ацетоуксусного эфира растворяют в 100 мл этилового спирта, добавляют при постоянном перемешивании 10 мл пиперидина. Раствор выдерживают в течение 7 суток при комнатной температуре, спирт упаривают до выпадения кристаллов. Выход 2,2 г (50%) $T_{пл}=172-174\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разл. из этанола). Найдено, %: С 72,78; Н 6,58; $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 73,08; Н 6,64.

Литература

- [1] Amal Raj A., Raghunathan R. A novel entry into a new class of spiroheterocyclic framework: regioselective synthesis of dispiro[oxindole-cyclohexanone]pyrrolidines and dispiro[oxindole-hexahydroindazole]pyrrolidines // Tetrahedron. 2001. 52. P. 10293.
- [2] Голиков А.Г., Бугаев А.А., Мысник Л.В. и др. Исследование региоселективности реакции азаиклизации фурфурилиденарилиденциклогексанона и фенилгидразина в замещенные гексагидроиндазолы // Карбоновые соединения в синтезе гетероциклов: Сб. научн. тр.; под ред. проф. А.П. Кривенько, Саратов: Научная книга, 2004. С. 79–83.
- [3] Бугаев А.А., Голиков А.Г. Кривенько А.П. Синтез замещенных гексагидроиндазолов // Химия гетероцикл. соедин. (в печати).
- [4] Mochamed A.A., Mochamed T.I., Ahmed M.E. Studies on substituted diarylidencycloheptanones // Rev. roum. Chim. 1985. V. 30. No. 4. P. 343–347.
- [5] Кривенько А.П., Бугаев А.А., Голиков А.Г. Синтез и конфигурация 6-арилиден-2-фурфурилиденциклогексанона // Химия гетероцикл. соедин. (в печати).
- [6] Голиков А.Г., Морозова А.А. Синтез конденсированных циклогексанолонов на основе α,β -непредельных кетонов // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Сб. научн. ст. молодых ученых, посвященный 75-летию химического факультета СГУ, Саратов: Научная книга, 2004. С. 24–28.

Поступила в редакцию 21/IV/2005;
в окончательном варианте — 21/IV/2005.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF POLYREPLACED DEKALONES-2

© 2005 A.G. Golikov, A.P. Kriven'ko, A.A. Morozova²

In the present study is found that the reaction between benzylidenfurfurylidencyclohexanone with ethyl acetoacetate proceeds regioselectivity like Michael's condensation with formation 8a-hydroxy-4-phenyl-8-furfuryliden-3etoxycarbonildekalone-2. The formed compound has *trans*-coupling, axial orientation hydroxyl group and equatorial arrangement of other substitutes. The results are obtained by ¹³C-NMR spectrum.

Paper received 21/IV/2005.

Paper accepted 21/IV/2005.

²Golikov Alexey Gennadievich (golikov@online.ru), Kriven'ko Adel Pavlovna (sorokinvv@info.sgu.ru), Morozova Anastasija Alexandrovna, Dept. of Organic and Bioorganic Chemistry, Saratov State University, Saratov, 410026, Russia.