

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 2-ГИДРОКСИ-2-(3-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-2,5-ДИОКСО-3-ЦИКЛОПЕНТЕНИЛИДЕН) УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Сложноэфирная конденсация Клайзена 2-бутанона с диэтилоксалатом в присутствии натрия с препаративным выходом приводит к образованию этилового эфира 2-гидрокси-2-(3-гидрокси-4-метил-2,5-диоксо-3-циклопентенилиден)уксусной кислоты. Обсуждается строение полученного соединения, установленное с помощью методов ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и масс-спектрометрии.

Поликетиды, имеющие  $\beta$ -трикетонное звено, успешно используются в органическом синтезе, в том числе в реакциях гетероциклизации [1, 2]. Доступными соединениями этого класса являются производные хелидоновой кислоты и карбонильные соединения на основе кислоты Мельдрума [1, 3, 4]. С целью препаративного синтеза 1,3,5-трикетонных с различными карбонильными акцепторами, изучения их строения и химических превращений нами получен этиловый эфир 2-гидрокси-2-(3-гидрокси-4-метил-2,5-диоксо-3-циклопентенилиден)уксусной кислоты (I) сложноэфирной конденсацией Клайзена 2-бутанона (метилэтилкетона) с диэтилоксалатом в присутствии натрия при кипячении смеси в бензоле (схема 1). Отметим, что реакция алкилметилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии основания очень чувствительна к условиям, которые необходимо строго соблюдать, и приводит к разнообразным продуктам; так, в результате этой конденсации удалось выделить восемь типов соединений [2].

Полученное соединение (I) представляет собой слегка желтоватое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и легко растворимое в обычных органических растворителях.

ИК спектр кристаллов синтезированного эфира (I) достаточно информативен: имеются две интенсивные узкие полосы валентных колебаний карбонильной группы сложного эфира  $1752\text{ см}^{-1}$  и не связанного водородной связью карбонила циклопентенового кольца  $1736\text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре также наблюдается интенсивная широкая полоса  $3260\text{--}3155\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связанной внутримолекулярной водородной связью (ВВС) гид-

роксильной группы и сопряженного с двойной связью цикла гидроксила, и присутствует самая интенсивная широкая полоса енолизированной карбонильной группы  $=\text{C}-\text{OH}$   $1630\text{--}1655\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, в твердом состоянии эфир (I) имеет две высокочастотные не связанные водородной связью карбонильные группы и OH-хелатный цикл со связанным ВВС карбонилем. Эти данные не противоречат наиболее вероятным формам (IA), (IB), (IC) и (ID) среди семи возможных таутомеров (IA) – (IG). Что касается остальных форм, то в спектре структуры (IE) должны были бы наблюдаться полосы трех карбонильных групп с частотой не менее  $1680\text{ см}^{-1}$ , а в спектрах форм (IF) и (IG) – только одного

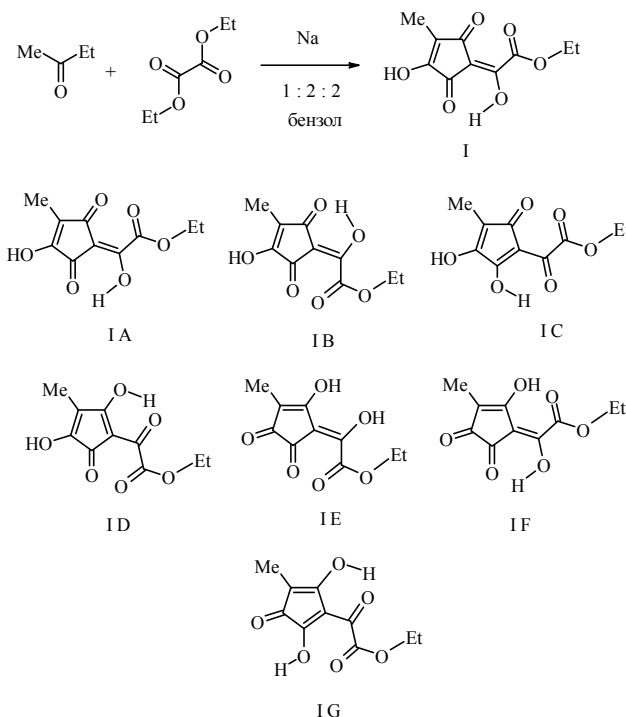


Схема 1. Синтез и возможные прототропные формы этилового эфира 2-гидрокси-2-(3-гидрокси-4-метил-2,5-диоксо-3-циклопентенилиден)уксусной кислоты (I)

не связанного водородной связью карбонила цикла, но в действительности рисунок спектра иной.

Данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии, к сожалению, не позволяют однозначно установить прототропную форму эфира (I) в растворе среди указанных таутомеров. Однако формы (IE), (IF) и (IG) гораздо менее вероятны, так как сигналы гидроксильных групп в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) неравноценны и значительно отдалены друг от друга – на 2,35 м.д., только одна из этих ОН-групп связана ВВС в хелатный цикл (рис. 1). Из четырех наиболее вероятных таутомерных форм (IA)–(ID) две первые представляют собой геометрические изомеры (*Z*– и *E*–), две последние – региоизомеры, а формы (IC) и (ID) очень близки и, возможно, практически не отличимы от соответствующих им прототропных форм (IA) и (IB).

По совокупности данных можно сделать предположение о следующем возможном резонансно стабилизированном строении

эфира (I): имеются ОН-хелатный цикл, сопряженный с кольчатым  $\beta$ -дикарбонильным звеном, и частично делокализованная кратная связь кольца. Степень туннельной миграции протона в хелатных циклах различная, и это обуславливает появление в спектрах второй (кроме сложноэфирной) карбонильной группы и одного не связанного водородной связью гидроксила.

#### Экспериментальная химическая часть:

ИК спектр эфира (I) записан на спектрофотометре Specord M-80 в в таблетке KBr. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (I) получен на приборе Bruker DRX-500 (500,13 МГц) в дейтерохлороформе, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Масс-спектр снят на приборе Finnigan MAT INCOS 50 в режиме прямого ввода. Индивидуальность соединения подтверждена с помощью метода ТСХ на пластинке Silufol UV-254 в системе бензол – диэтиловый эфир – ацетон 10:9:1, проявление парами иода.

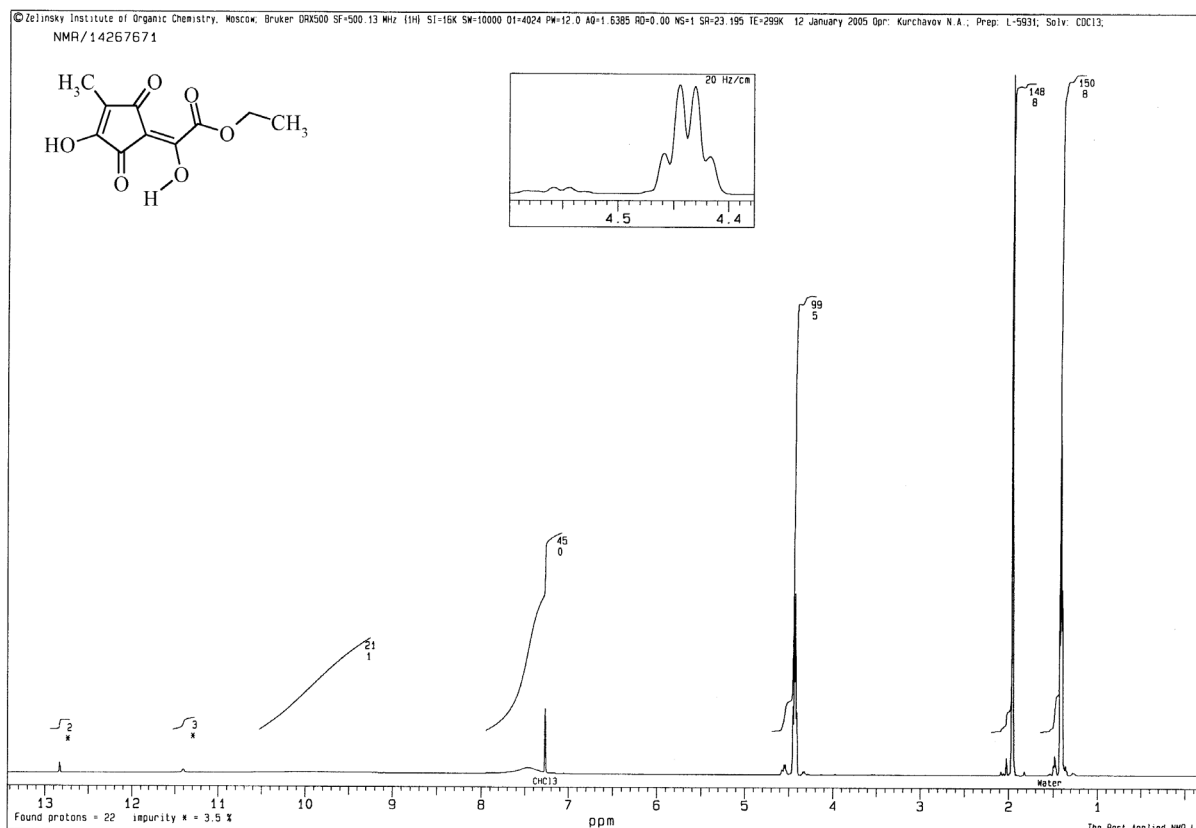


Рисунок 1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) этилового эфира 2-гидрокси-2-(3-гидрокси-4-метил-2,5-диоксо-3-циклопентенилиден)уксусной кислоты (I)

**Синтез этилового эфира 2-гидрокси-2-(3-гидрокси-4-метил-2,5-диоксо-3-циклопентенилиден)уксусной кислоты (I).** К смеси 0,9 мл (10 ммоль) 2-бутанона, 2,8 мл (20 ммоль) диэтилоксалата и 30 мл бензола добавляют при перемешивании и охлаждении небольшими кусочками 0,46 г (20 ммоль) натрия, затем кипятят 2,5–3 часа. Растворитель выпаривают, остаток тщательно растирают с 20–30 мл ледяной воды, затем при перемешивании добавляют 10–15 мл 15% соляной кислоты. Через 3–5 часов выпавший осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из этилацетата. Выход 0,97 г (43%), т. пл. 163–164° С (160–162° С [5]). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3260–3155 (ОН связанный), 2996 (СН=), 1752 (СО сложный эфир), 1736 (СО не связанный), 1670, 1630–1655 (=С–ОН

хелат), 1442, 1392 (СН= плоские), 1374, 1356, 1348, 1232, 1168, 1092, 1022, 894, 804 (СН= неплоские), 686, 536. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1,42 т (3H, CH<sub>3</sub> в OEt), 1,97 с (3H, CH<sub>3</sub>), 4,42 кв (2H, CH<sub>2</sub> в OEt), 7,45 ушир. с (1H, OH), 9,80 ушир. с (1H, OH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %), приведены ионы с  $I_{\text{отн.}} > 5\%$ : 226 (10) [M]<sup>+</sup>, 198 (8) [M – CO]<sup>+</sup>, 170 (8) [M – 2 CO]<sup>+</sup>, 154 (9), 153 (100) [M – CO<sub>2</sub>Et]<sup>+</sup>, 152 (10), 126 (8), 125 (10) [M – CO<sub>2</sub>Et – CO]<sup>+</sup>, 124 (13) [M – CO<sub>2</sub>Et – CO – H]<sup>+</sup>, 107 (14), 101 (8), 97 (8) [M – CO<sub>2</sub>Et – 2 CO]<sup>+</sup>, 96 (15) [M – CO<sub>2</sub>Et – 2 CO – H]<sup>+</sup>, 83 (49) [CH<sub>2</sub>CO–CH=C=O]<sup>+</sup>, 79 (5), 69 (43) [O=C–CH=C=O]<sup>+</sup>, 68 (11), 67 (7), 57 (6), 56 (10), 55 (37), 53 (18), 51 (6), 44 (13), 43 (12), 41 (17), 40 (16), 39 (20), 38 (5). Найдено, %: С 52,87; Н 4,68. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. M 226,18. Вычислено, %: С 53,10; Н 4,46.

#### Список использованной литературы:

1. Рубинов Д.Б., Желдакова Т.А., Рубинова И.Л. Синтез 1,6-дизамещенных 2,4-пиридиндионов из 5-ацетоацетил-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона // Журнал органической химии. 2004. Т. 40. №9. С. 1376-1378.
2. Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н. Современные направления научных исследований в области синтетической и структурной органической химии для развития регионального университетского комплекса // Развитие университетского комплекса как фактор повышения инновационного и образовательного потенциала региона. Материалы Всероссийской науч.-практ. конф. Секция 13. Университетский округ: инновационное взаимодействие в образовательном пространстве региона. Оренбург, Оренбургский гос. ун-т, 7-9 февраля 2007 г. Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2007. С. 197-207.
3. Lehmann E., Grabow W. Synthesis of higher polyketo carboxylic acids of the aliphatic series // Berichte. 1935. Bd 68B. S. 703-707. – Chem. Abstr. 1935. Vol. 29. N 12. 3984<sup>5</sup>.
4. Schmitt J. Oxalester-kondensationen I. Die fortgesetzte Kondensationen des Oxalesters mit Aceton. Die foregesetzte, gemischte kondensation des Oxalesters mit zwei verschiedenen Ketonen // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1950. Bd 569. S. 17-28. – Chem. Abstr. 1951. Vol. 45. N 4. 1516<sup>6</sup>.
5. Organic Syntheses. An Annual Publication of Satisfactory Methods for the Preparation of Organic Chemicals. New York: J. Wiley & Sons Publ., 1967. Vol. 47. P. 83.