

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАЗОНОВ 1-(3-ХИНОКСАЛОН)АЛКАНДИОНОВ-1,2

Изучена конденсация некоторых кетонов с диэтилоксалатом с последующим действием хлорида арилдиазония и 1,2-диаминобензола. Обсуждаются особенности строения синтезированных соединений на основании данных ИК, ЯМР спектроскопии.

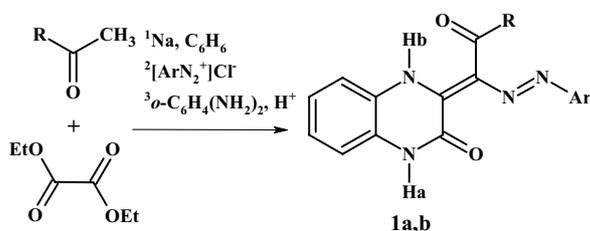
Ключевые слова: многокомпонентные реакции, гетероциклические системы, гидразоны 1-(3-хиноксалон)алкандионов-1,2.

Многокомпонентные реакции, приводящие к образованию разнообразных гетероциклических систем, является новым перспективным направлением в органическом синтезе [1,2]. Однореакторные методы синтеза в системе метилкетон-диалкилоксалат-диазореагент-бинуклеофильный реагент до наших исследований практически не изучались.

Разработан простой и удобный метод синтеза гидразонов 1-(3-хиноксалон)алкандионов-1,2, основанный на трехстадийной многокомпонентной конденсации ацетона либо 2-ацетилфурана с диэтилоксалатом с последующим действием хлорида арилдиазония и 1,2-диаминобензола (схема 1).

Полученные соединения представляют собой кристаллические вещества оранжевого (**1a**) и красного (**1b**) цветов, нерастворимые в воде и трудно растворимые в обычных органических растворителях.

Строение синтезированных соединений установлено с помощью методов ИК и ЯМР ^1H спектроскопии. В ИК спектрах присутствуют сигналы валентных колебаний вторичных ($\text{NH}_{a,b}$)-аминогрупп хиноксалинового фрагмента. В спектрах ЯМР ^1H , записанных в растворе диметилсульфоксида, отмечены сигналы ароматических протонов гидразонового и хиноксалинового фрагментов в области 6,83-8,29 м.д., а также сигналы NH -протонов хиноксалинового гетероцикла при 11,18-11,25 м.д. (NH_a) и 12,70-12,66 м.д. (NH_b).



R = CH_3 (**1a**), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ (**1b**);
 Ar = $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**1a**), $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**1b**)

Схема 1

Представленная многокомпонентная однореакторная гетероциклизация является новым методом получения ранее недоступных гидразонов 1-(3-хиноксалон)алкандионов-1,2.

Экспериментальная часть

Синтез гидразонов 1-(3-хиноксалон)алкандионов-1,2. Общая методика. К смеси 25 ммоль кетона, 3,4 мл (25 ммоль) диэтилоксалата и 80 мл толуола добавляют при перемешивании 0,58 г (25 ммоль) натрия, реакционную смесь выдерживают на холоду 10-12 часов, осадок отфильтровывают, растворяют в 20-30 мл воды. К полученному раствору приливают смесь 25 ммоль амина и 1,72 г (25 ммоль) нитрита натрия, растворенных 10-15 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь выдерживают 1,5-2 часа в ледяной бане, полученное вещество экстрагируют тремя порциями этилацетата по 20 мл, после испарения вещество растворяют в 50 мл уксусной кислоты и добавляют 2,7 г (25 ммоль) 1,2-диаминобензола, кипятят 10-15 мин. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси этанола и уксусной кислоты.

1-[4-нитрофенил]гидразон 1-(3-хиноксалон)пропандиона-1,2 (1a**).** Выход 4,67 г (53%), т. пл. >300 °С. Спектр ЯМР ^1H , ДМСО, д, м.д., J, Гц.: 2,58 с (3H, CH_3), 7,29-7,44 м + 7,63-7,72 м (3H, C_6H_4), 7,88 д (1H, C_6H_4 , J=7,09), 7,48 д (2H, $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, J=9,21), 8,28 д (2H, $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, J=9,21), 11,18 с (1H, NH_a), 12,70 с (1H, NH_b , хелат). ИК спектр, н, см^{-1} (тв.): 3267 слаб. н (NH , хелат), 3105, 3086 оч. слаб. н (CH), 1744 н ($\text{C}=\text{O}$), 1660 н ($\text{C}=\text{O}$, хелат), 1602, 1556, 1509 н ($\text{C}=\text{C}$, Ar) + н ($\text{C}=\text{N}$) + H_{as} (NO_2), 1219, 1129, 1103 д_{плоские} (CH), 1040, 1026, 1002 слаб. н_{скелетные} (CC), 871 д_{неплоские} (CH), 840 (NO_2), 762, 749 д_{неплоские} (CH).

1-[4-метилфенил]гидразон 2-(2-фурил)-1-(3-хиноксалон)этандиона (1b**).** Выход 5,05 г (56%), т. пл. 254 °С. Спектр ЯМР ^1H , ДМСО, д, м.д., J, Гц.: 2,31 с (3H, CH_3), 6,84 м (1H, C-4, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, J_{3,4}=3,58, J_{4,5}=1,82), 7,22 с (4H, C_6H_4), 7,42 д (2H, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$,

$J=7,93$), 7,61 д (1H, C-3, C_4H_3O , $J_{3,4}=3,58$), 7,66 д (1H, $n-CH_3C_6H_4$, $J=7,93$), 7,93 д (1H, $n-CH_3C_6H_4$, $J=8,07$), 8,10 д (1H, C-5, C_4H_3O , $J_{4,5}=1,62$), 11,25 с (1H, NH_a), 12,66 с (1H, NH_b). ИК спектр, ν , cm^{-1} (тв.): 3315 слаб. н (NH, хелат), 3128, 3097 оч. слаб. н (CH, Ar), 1739 н (C=O), 1658 н (C=O, хелат), 1605, 1588 н (C=C, Ar) + н (C=N), 1569, 1536 н (C=C, C_4H_3O), 1235 д_{плоские} (CH, Ar), 1146, 1130, 1114 слаб. н_{скелетные} (CC, Ar), 1091, 1011 д_{плоские} (CH, Ar), 906, 872, 806, 879, 756 д_{неплоские} (CH, Ar).
15.10.2011

Список литературы:

1. Литвинов, В. П. Многокомпонентная каскадная гетероциклизация – перспективный путь направленного синтеза полифункциональных пиридинов // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – №1. – С. 75–92.
2. Bagley M.C., Lubinu M.C., in Topics in Heterocyclis Chemistry, Eycken E., Kappe C.O., Ed., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, vol. 1, p. 31.

Сведения об авторах:

Левенец Татьяна Васильевна, аспирант кафедры химии
Оренбургского государственного университета, e-mail: ltv.2009@yandex.ru
Листопад Екатерина Васильевна, студент кафедры химии
Оренбургского государственного университета, e-mail: epsilon-eridana@yandex.ru
Козьминых Владислав Олегович, профессор кафедры химии
Оренбургского государственного университета, доктор химических наук, профессор
e-mail: kvoncstu@yahoo.com
460018, Оренбург, пр. Победы, 13, ауд. 3333

UDC 547.341+547.725

Levenets T.V., Listopad E.V., Kozminykh V.O.

Orenburg state university, e-mail: ltv.2009@yandex.ru

A NEW METHOD FOR OBTAINING HYDRAZONES 1-(3-QUINOXALON)ALKANDIONES-1,2

The condensation of some ketones with diethyl oxalate followed by subsequent aryl diazonium chloride and 1,2-diaminobenzola is studied. Structure peculiarities of synthesized compounds on the basis of IR and NMR spectroscopy are discussed.

Key words: multicomponent reactions, heterocyclic systems, hydrazones 1-(3-quinioxalon)alkandiones-1,2.

Bibliography:

1. Litvinov V.P. Multicomponent cascade heterocyclization – a promising way to direct synthesis of polyfunctional pyridines // Successes of chemistry. – 2003. – vol. 72. – №1. – P. 75–92.
2. Bagley M.C., Lubinu M.C., in Topics in Heterocyclis Chemistry, Eycken E., Kappe C.O., Ed., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, vol. 1, p. 31.