

Синтез ферроценов с использованием растворов замещенных циклопентадиенов магния

№ опыта	R	Продукты (в % от теор.) (C ₅ H ₅) ₂ Fe		температура электролиза, м.°С	количество электролизера, моль	время электролиза, м.мин.	время электролиза, м.мин.
		ферроцен	ферроцен				
1	C ₆ H ₅	24,0	0,1	40	26,8	(C ₆ H ₅) ₂ Fe, 7,0	
2	C ₆ H ₅	24,0	0,1	40	28,3	(C ₆ H ₅) ₂ Fe, 5,2	
3	n-C ₄ H ₉	24,0	0,1	30	27,0	(n-C ₄ H ₉) ₂ Fe, 5,2	
4	n-C ₄ H ₉	24,0	0,1	30	26,2	(n-C ₄ H ₉) ₂ Fe, 6,3	
5	n-C ₄ H ₉	24,0	0,1	50	27,0	(n-C ₄ H ₉) ₂ Fe, 0,88	
6	n-C ₄ H ₉	24,0	0,1	40	29,5	(n-C ₄ H ₉) ₂ Fe, 4,5	
7	n-C ₄ H ₉	24,0	0,1	40	32,0	(n-C ₄ H ₉) ₂ Fe, 4,5	
8	n-C ₄ H ₉	Ацетилен	0,3	30	28,0	(n-C ₄ H ₉) ₂ Fe, 2,2	
9	n-C ₄ H ₉	Ацетилен	0,3	30	38,5	(n-C ₄ H ₉) ₂ Fe, 2,3	
10	n-C ₄ H ₉	Ацетилен	0,3	40	27,7	(n-C ₄ H ₉) ₂ Fe, 2,3	
11	n-C ₄ H ₉	Ацетилен	0,3	40	37,0	(n-C ₄ H ₉) ₂ Fe, 2,2	
12	n-C ₄ H ₉	Ацетилен	0,3	50	27,0	(n-C ₄ H ₉) ₂ Fe, 0,46	
13	420-C ₆ H ₄	24,0	0,1	40	32,00	(420-C ₆ H ₄) ₂ Fe, 8,0	
14	420-C ₆ H ₄	24,0	0,1	40	32,00	(420-C ₆ H ₄) ₂ Fe, 8,0	
15	420-C ₆ H ₄	Ацетилен	0,3	40	34,00	(420-C ₆ H ₄) ₂ Fe, 1,50	

* Во всех опытах использовался 25,0 м.моль алкилциклопентадиена.

двух побочных процессов (гидрированием и смолообразованием) следует объяснить меньшие выходы замещенных ферроценов по сравнению с выходом ферроцена из незамещенного циклопентадиена [1].

Экспериментальная часть. Растворители очищали по описанным методикам [4]. Бромистый тетраэтиламоний высушивали в вакууме над P₂O₅ в дистилете Фишера. Бромид натрия прокаливали 2 ч при 250—300 °С. Алкилциклопентадиены перегоняли непосредственно перед опытом; чистота контролировалась методом ГЖХ (прибор Хром-5, колонка длиной 2,4 м, 10³ апиезола L на хроматоне N-Sureg, 0,125—0,160 мм, температура термоста 100—120 °С). Для электролиза использовали ячейку емкостью 100 мл с мешалкой, катодом из стали Ст-3 и магниевым анодом. Площадь каждого из электродов около 100 см². Электролиз проводили в атмосфере аргона постоянным током плотностью 2,5 мА/см². Количество пропущенного электричества измеряли с помощью медного кулометра. Во всех опытах использовали 25,0 м.моль замещенных циклопентадиенов и 75 мл раствора фового электролита. По окончании электролиза к реакционной смеси добавляли 0,14 м.моль безводного хлористого железа, перемешивали 3 ч при температуре 80 °С, охлаждали, разбавляли водой и экстрагировали образовавшийся диалкилферроцен пентаном. Выходы ферроценов определяли методом ГЖХ (прибор Хром-5, длина колонки 3,6 м, 10³ апиезола L на хроматоне N-Sureg, изменение температуры термоста от 185 до 250 °С со скоростью 4 °С/мин). Результаты опытов представлены в таблице.

В отдельном постановочном опыте реакционную смесь после электролиза гидролизовали 10%-ной HCl, экстрагировали пентаном, в экстракте методом ГЖХ аналогично описанному определяли содержание алкилциклопентадиенов и алкилциклопентенов.

Summary

Alkylferrocenes have been synthesized in preparative yields by electrolysis of the alkyl-, (ethyl-, propyl- and isopropyl-)cyclopentadienes on the magnesium anode and subsequent treating with the anhydrous ferrous chloride.

Литература

- 1 Широккин В. Л., Сутормин А. В., Майер Н. А., Ольдесон Ю. А. // ЖОХ 1983, Т. 53, вып. 8, С. 1892—1895.
- 2 Сутормин А. В., Широккин В. Л., Майер Н. А., Ольдесон Ю. А. // Вестн. АН БССР, Сер. Хим. науки, 1985, № 2, С. 74—77.
- 3 Чернышев Е. А., Решетова М. Д., Родников П. А. // ЖОХ, 1980, Т. 50, вып. 5, С. 1037—1039.
- 4 Малин Ч. Г. Электрохимия металлов в неводных растворах. М., 1974, С. 7—81.

Институт физической органической химии АН БССР

Поступила в редакцию 28.11.86

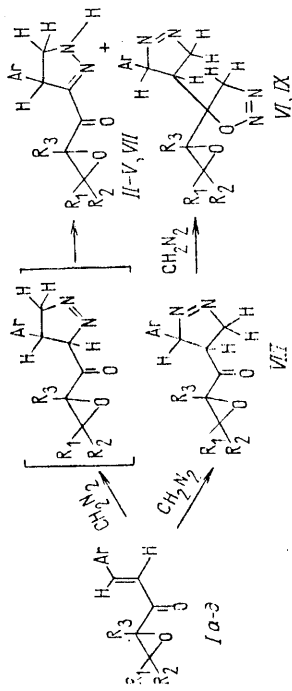
УДК 477.577.82

А. М. ЗВОНКОК, Н. М. КУЗЬМЕНКОК, Е. Б. ОКАЛЕВ,
И. Г. ТИШЕНКО

О РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИАЗОМЕТАНА К β-АРИЛАКРИЛОКСИРАНАМ

Ранее было показано, что циклоприсоединение диазометана к β-арилакрилоксиранам приводит к диастереомерным эпоксипропио-нилпиперазинам. При наличии электронодонорных заместителей в ароматическом ядре наряду с образованием 2-пиперазинов имеет место конкурирующее присоединение диазометана по карбоксильной группе с образованием 1, 2, 3-оксадиазолинов [1]. В продолжение исследования циклоприсоединения диазометана к β-арилакрилоксиранам и с целью синтеза эпоксипропионилпиперазинов, удобных синтонов для перехода к конденсированным производным пиперазола [2], в настоящей работе изучено взаимодействие диазометана с β-арил-3-метил-2,3-эпокси-5-гексен-4-онами.

Установлено, что реакция β-арил-акрилоксиранов I а — г с эфирным раствором диазометана при 10—12 °С приводит к двум диастереомерным 1-пиперазинам, которые далее изомеризуются в соответствующие 4-арил-3-(2-метил-2,3-эпоксибутирил)-2-пиперазины II — V. Выход соединений II — V составляет 86—96%. Физико-химические и спектральные характеристики пиперазинов II — V приведены в таблице.



где I а, II, VI: R₁=R₂=CH₃, R₃=H, Ar=C₆H₅; I б, III: R₁=R₂=CH₃, R₃=H, Ar=4-BrC₆H₄; I в, IV: R₁=R₂=CH₃, R₃=H, Ar=4-ClC₆H₄; I г, V: R₁=R₂=CH₃, R₃=CH₃, Ar=C₆H₅; I д, VII—IX: R₁=R₂=H, R₃=CH₃, Ar=4-BrC₆H₄.

В ходе поиска оптимальных температурных условий реакции с целью уменьшения расхода реагента было установлено, что взаимодействие диазометана с эпоксиеноном Ia при температуре —5 °С приводит к

№ соедин- нения	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
11	86	171—172	68,8	6,6	11,4	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂	68,9	6,6	11,5
111	96	195—197	51,8	4,4	8,5	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ Br	52,0	4,6	8,7
1V	93	176—177	60,3	5,4	9,9	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ Cl	60,3	5,4	10,0
V	90	162—164	65,6	6,6	10,1	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂	65,7	6,6	10,2
VI	4	74—75	62,8	6,4	19,4	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂	62,9	6,3	19,6
VII	97,7	168—169	50,5	4,2	8,9	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ Br	50,5	4,2	9,0
VIII	0,3	104—105	50,4	4,1	8,8	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ Br	50,5	4,2	9,0
IX	1,2	97—98	47,8	4,3	15,8	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ Br	47,9	4,3	16,0

Спектр ПМР, в м. д., у КСВ, Гц

1,6α (3H, J=5,7); 1,3β (3H); 2,88α (H, J=5,7); 3,41α (H, J=9,5); 5,1); 3,88α (H, J=11,5); 4,23α (H, J=9,5); 5,1); 7,03 (3H); 7,76γ (H)

1,20α (3H, J=5,8); 1,40ε (3H); 2,93α (H, J=5,8); 3,40α (H, J=9,5); 5,1); 3,90α (H, J=11,6); 9,5; 1,31α (H, J=11,6); 5,1); 7,00α (2H, J=9,0); 7,39α (2H, J=9,0); 8,57γ (H)

1,21α (3H, J=5,7); 1,41ε (3H); 2,95α (H, J=5,7); 3,40α (H, J=9,6); 5,2); 3,92α (H, J=11,4); 1,6); 4,33α (H, J=11,4); 5,2); 7,02α (2H, J=9,2); 7,32α (2H, J=9,2); 8,60γ (H)

1,20α (3H, J=5,9); 1,37ε (3H); 2,90α (H, J=5,9); 3,33α (H, J=9,3); 5,1); 3,57ε (3H); 3,80α (H, J=11,6); 1,5); 4,07α (H, J=11,6); 5,1); 6,67α (2H, J=9,4); 6,88α (2H, J=9,4); 8,43γ (H)

1,26α (3H, J=5,5); 1,37ε (3H); 2,66α (2H, J=5,0); 3,00α (2H, J=5,0); 3,12α (H, J=5,5); 3,97α (H, J=4,5); 4,5; 4,62α (H, J=18,4); 4,5; 1,1); 4,77α (H, J=18,4); 9,0; 3,1); 5,22α (H, J=4,5); 3,1; 1,1); 7,02α (2H, J=9,1); 7,21α, 7,27α (3H)

1,18ε (3H); 2,65α (2H, J=5,0); 3,00α (2H, J=5,0); 3,38α (H, J=9,6); 11,6); 7,92γ (H)

1,49ε (3H); 2,58α (2H, J=4,7); 2,78α (2H, J=4,7); 2,89α (H, J=9,7); 2,2); 5,01α (H, J=7,8); 2,7; 2,2); 6,97α (2H, J=8,8); 7,50α (2H, J=8,8)

1,36ε (3H); 2,48α (2H, J=5,0); 2,83α (2H, J=5,6); 2,59α (2H, J=3,0); 3,12α (2H, J=5,0); 3,40α (H, J=9,0); 4,6; 4,3); 4,81α (H, J=18,5); 4,6; 1,2); 4,79α (H, J=18,5); 3,3; 9,1); 5,22α (H, J=4,6); 3,3; 1,2); 6,91α (2H, J=9,0)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры веществ в четыреххлористом углероде в концентрации 10⁻¹М сняты на спектрофотометре UR-20. Спектры ПМР измерены на спектрометрах Bruker WM-360 и Tesla BS 467A в дейтерохлороформе, внутренний эталон — TMS.

4-Арил-3-(2-метил-2,3-эпоксипропил)пиразолины-2 (II—V), 5-(3-фенил-1-пиразолил-4)-5-(1-метил-1,2-эпоксипропил) -1,2,3-оксадиазолин-2 (VI). К раствору 0,05 моль соединения I а—г в 100—120 мл эфира прибавляют при 10—12°С 100 мл раствора диазометана, полученного из 11 г N-нитрозометилочевяны, перемешивают 2—4 ч. Пиразолины II—V отфильтровывают, эфир частично упаривают и выделяют допотнтельно оставшийся в растворе продукт. После перекристаллизации из изопропилового или метилового спирта получают пиразолины II—V.

Проведение реакции вещества Ia с диазометаном при —5°С приводит к образованию пиразолина II, который отделяют кристаллизацией.

более сложной смеси продуктов. После кристаллизации 2-пиразолина II с помощью репаративной колонной хроматографии из остатка был выделен 5-(3-фенил-1-пиразолил-4)-5-(2-метил-2,3-диоксипропил)-1,2,3-оксадиазолин-2 VI. Строение оксадиазолина VI подтверждено данными элементного анализа, ИК и ПМР-спектроскопии. Так, в ИК-спектре соединения VI отсутствуют полосы поглощения групп C=O и OH в области 1650—1750 и 3300—3700 см⁻¹. В спектре ПМР оксадиазолина VI (таблица) сохраняются сигналы протонов эпоксидажного кольца (CH₂ — синглет, CH₃—CH — дублет, кватер), поглощение протонов оксадиазолинового цикла наблюдается в виде АВ-синновой системы с КССВ 5,0 Гц. Присутствие в спектре ПМР связанной АВАХ-спинной системы с КССВ J_{AB}=18,4, J_{AX}=1,1, J_{BY}=3,1, J_{MX}=4,5, J_{AY}=4,5, J_{BX}=9,0 Гц характерно для протонов пиразолинового цикла соединения VI. Очевидно, что эпоксипропилпиразолилоксидолин VI образуется в результате присоединения двух молекул диазометана по кратным C=O и C=C связям акрилоилоксидана. Следует подчеркнуть, что ориентация 1,3-диокси по отношению к двойной связи субстрата при образовании 2-пиразолина II и соединения VI противоположна, при этом выход последнего составляет 4%.

Для выяснения последовательности двойного присоединения 1,3-диополя была изучена реакция β-арилакрилоилоксидана Id с диазометаном. Соединение Id выбрано в связи с легкостью отщепления основного продукта — 2-пиразолина VII. В результате хроматографического разделения реакционной смеси после кристаллизации пиразолина VII (выход 97,7%) были выделены два вещества — 3-(4-бромфенил)-4-(2-метил-2,3-эпоксипропил)пиразолин-1 VIII (0,3%) и 5-[3-(4-бромфенил)-1-пиразолил-4]-5-(1-метил-1,2-эпоксиэтил) -1,2,3-оксадиазолин-2 IX (1,2%). Выделение 1-пиразолина VIII свидетельствует о том, что наряду с преимущественным присоединением диазометана к β-арилакрилоилоксидану по правилу Ауверса имеет место образование незначительного количества региоизомерного продукта «Аномальный» продукт циклоприсоединения не может изомеризоваться в NH пиразолин, двойная связь которого сопряжена с карбонильной группой. Последующее циклоприсоединение диазометана по изолированной группе C=O приводит к пиразолилоксидолину VI, IX.

Очевидно, что образование продуктов двойного присоединения диазометана является результатом «аномального» циклоприсоединения последнего к β-арилакрилоилоксиданам по двойной связи с последующей реакцией по карбонильной группе. Таким образом, циклоприсоединение диазометана к β-арилакрилоилоксиданам является высоко региоселективным, но не региоспецифичным процессом.

Остаток подвергают колоночной хроматографии на силикагеле Л-40/100 (элюент — эфир — гексан 1:1) и получают пиразолинооксадиазолин VI.

4-(4-Бромфенил)-3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)пиразолин-2 (VIII), 3-(4-Бромфенил)-4-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)пиразолин-1 (VIII), 5-[3-(4-бромфенил)-1-пиразолин-4]-5-(1-метил-1,2-эпоксиэтил)-1,2,3-оксадиазолин-2 (IX). К раствору 32 г (0,12 моль) 5-(4-бромфенил)-2-метил-1,2-эпокси-4-пентен-3-она I д в 300 мл эфира прибавляют порциями по 50 мл в течение 2 ч при $-5 \text{--} 0^\circ\text{C}$ 200 мл раствора диазометана в эфире, полученного из 33 г N-нитрозометилмоочевини. Выделившийся кристаллический эпоксипропионилпиразолин VII (31,7 г) отфильтровывают, раствор упаривают до объема 50 мл и отделивают еще 4,0 г соединения VII. Остаток в виде масла хроматографируют на колонке с силикагелем Л-40/100 и получают дополнительно 0,5 г VII, 0,12 г 3-(4-бромфенил)-4-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)пиразолина-1 (VIII) (0,3%) и 0,46 г 5-[3-(4-бромфенил)-1-пиразолин-4]-5-(1-метил-1,2-эпоксиэтил)-1,2,3-оксадиазолина-2 (IX) (1,2%).

Summary

The regioselectivity of cycloaddition of diazomethane to β -arylaetyloxyiranes was studied and the products of cycloaddition anti-Auwers-type were isolated.

Литература

1. Звонков А. М., Кузьменок Н. М., Станишевский Л. С. // ХГС. 1982, № 5. С. 679—683.
2. Звонков А. М., Кузьменок Н. М. // Abstracts of VI International Conference on Organic Synthesis, М., 1986, S. 141.

НИИ физико-химических проблем
БГУ им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
21.10.86

БИОАРГАНИЧНАЯ ХИМИЯ

УДК 547.816.15:619.2:615.211

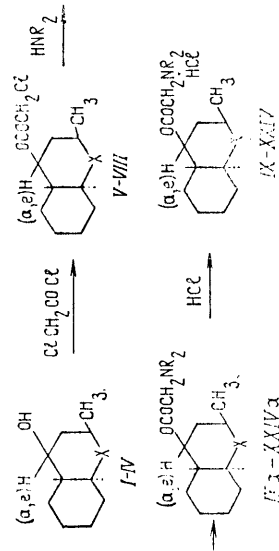
В. В. КАРЮМСКАЯ, М. С. КРАСОВСКАЯ, Э. И. СТРИЖАКОВА,
И. Н. ПИНАФОРОВА, Л. А. МЕЛЕНТЬЕВИЧ, Е. В. ЮШКЕВИЧ,
В. И. ВИБА, А. С. ЗАХАРЕВСКАЯ, А. А. АХРЕМ

СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЛКИЛАМИНОАЦЕТАТОВ ТРАНС-2е-МЕТИЛГЕКСАГИДРОТИОХРОМАНОЛОВ-4 И ИХ СУЛЬФОНОВ

Ранее [1] нами описан синтез и установлена структура эфирных до С₄ транс-2е-метилгексагидротрохроманолов-4 I, II и сульфонов транс-2е-метилгексагидротрохроманолов-4 III, IV.

В настоящей работе с целью поиска биологически активных соединений в ряду производных транс-2е-метилгексагидротрохромана осуществлен синтез диалкиламиноацетатов транс-2е-метилгексагидротрохроманолов-4 и их сульфонов, изучены фармакологические свойства гидрохлоридов диалкиламиноацетатов транс-2е-метилгексагидротрохроманолов и их сульфонов.

Этерификацией индивидуальных вторичных спиртов I, II и сульфонов вторичных спиртов III, IV под действием хлорацетила хлорида в бензоле в присутствии пиридина получены соответствующие хлорацетаты транс-2е-метилгексагидротрохроманолов-4 V, VI и их сульфонов VII, VIII (схема и табл. I).



где I: He, X=S, II: Ha, X=S, III: He, X=SO₂, IV: Ha, X=SO₂, V: He, X=S, VI: Ha, X=S, VII: He, X=SO₂, VIII: Ha, X=SO₂, IX: He, X=S, NR₂=N(CH₃)₂, X: He, X=S, NR₂=N(C₂H₅)₂, XI a: He, X=S, NR₂=N(CH₃)₂, XII a: He, X=S, NR₂=N(C₂H₅)₂, XIII: Ha, X=S, NR₂=N(CH₃)₂, XIV: Ha, X=S, NR₂=N(C₂H₅)₂, XV: Ha, X=S, NR₂=N(CH₃)₂, XVI a: Ha, X=S, NR₂=N(C₂H₅)₂, XVII a: He, X=SO₂, NR₂=N(CH₃)₂, XVIII a: He, X=SO₂, NR₂=N(C₂H₅)₂, XIX a: He, X=SO₂, NR₂=N(CH₃)₂, XX a: He, X=SO₂, NR₂=N(C₂H₅)₂, XXI a: Ha, X=