

Н. В. Руссавская, В. А. Грабельных, Э. Н. Дерягина, Н. А. Корчевин

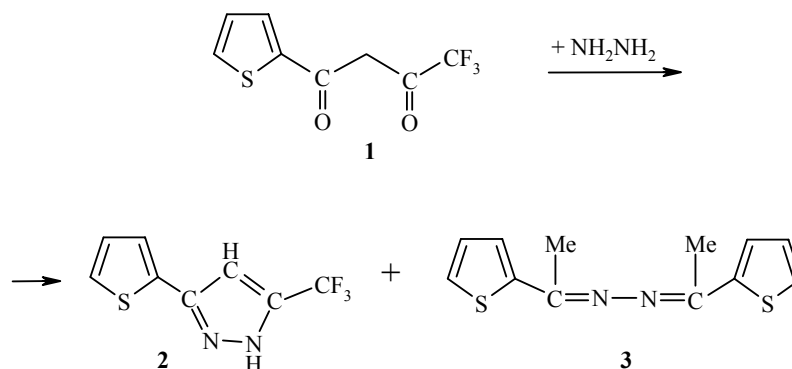
**ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЕ  
1-(2-ТЕНОИЛ)-3,3,3-ТРИФТОРАЦЕТОНА**

Реакция 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона с системами сера–гидразингидрат–щелочь, гидразингидрат–щелочь осуществляется путем восстановительного отщепления трифтор-ацетильной группы и приводит к образованию азотсодержащих производных 2-ацетилтиофена. Полисульфид натрия способствует восстановительному расщеплению 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона.

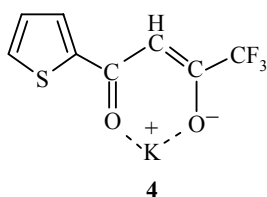
**Ключевые слова:** гидразин, полисульфид-анионы, 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетон, деацетилирование.

Реакция β-дикетонов с гидразином является классическим методом получения пиразолов [1]. Однако реакция 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона (1) с гидразином приводит к образованию продукта неароматической природы – 3-(2-теноил)-5-гидрокси-5-трифторметилпиразолина, который только при длительном хранении или при нагревании превращается в соот-ветствующий пиразол, существующий в двух таутомерных формах [2].

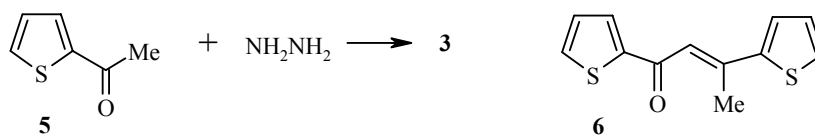
Продолжая исследования в области активации полисульфид-анионами реакций гидразина с карбонильными соединениями (система сера–гидразингидрат–щелочь) [3], мы исследовали взаимодействие соединения 1 с системой сера–водный гидразин–KOH, в результате которого образуется смесь двух продуктов – 3-(2-тиенил)-5-трифторметилпиразола (2) и азина 2-ацетилтиофена (3).



Соединения **2** и **3** образуются примерно в эквимольных количествах, и выход каждого из них составляет ~20% (по данным ЯМР  $^1\text{H}$ ). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединению **2** для протона СН пиразольного кольца соответствует только один синглетный сигнал 6.65 м. д. (ср. с [2]), что свидетельствует об образовании только одного изомера. Это может быть обусловлено присутствием в реакционной системе щелочи, которая способствует формированию енолят-аниона (**4**), где енолизации подвергнута карбонильная группа, связанная с трифторметильным заместителем [2, 4]. Такая структура енолята определяет дальнейшую реакцию с гидразином, а также строение полученного пиразола.



Азин **3** является продуктом восстановительного деацетилирования соединения **1** с образованием 2-ацетилтиофена **5** и его последующей реакции с гидразином. 2-Ацетилтиофен **5** в системе сера-гидразингидрат-КОН также превращается в азин **3**, выход которого достигает 85%.

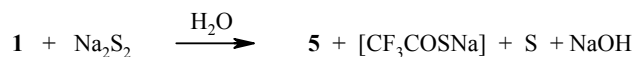


Полученный по последней реакции азин содержит ~10% примеси, которой на основании данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  приписана структура **6**, соответствующая продукту кротоновой конденсации кетона **5**.

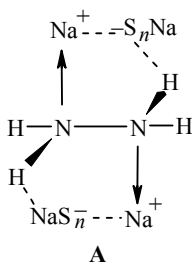
Отделить примесь соединения **6** путем кристаллизации не удалось, очевидно, поэтому азин **3** имеет заниженную температуру плавления (см. экспериментальную часть). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **6** протону при двойной связи отвечают два близко расположенных синглета с 4.74 и 4.75 м. д. (*E*- и *Z*-изомеры), а группе  $\text{CH}_3$  соответствует синглет 1.61 м. д. Сигналы протонов тиофенового кольца расположены в обычной области 7.07–7.38 м. д.

В системе сера-гидразингидрат-щелочь эффективными восстановителями являются как гидразин, так и полисульфид-анионы. Для оценки их влияния на восстановительное деацетилирование дикетона **1** осуществлена реакция последнего с гидразингидратом в присутствии щелочи (условия реакции Кижнера [5]) и с дисульфидом натрия, полученным путем сплавления сульфида натрия с серой. В реакции дикетона **1** с системой гидразингидрат-щелочь удалось выделить только азин **3** (выход 57%), что свидетельствует об участии гидразина в восстановительном

деацетилировании дикетона. Реакция дикетона **1** с  $\text{Na}_2\text{S}_2$  приводит к 2-ацетилтиофену **5**, выход которого достигает 84%. Очевидно, что дисульфид натрия также способствует восстановительному расщеплению соединения **1**. Во всех случаях в реакционных смесях не удалось обнаружить продуктов превращения отщепляемой трифторацетильной группы (гидразидов трифторуксусной кислоты, тиотрифторуксусной кислоты, азина трифторацетальдегида), очевидно, из-за их хорошей растворимости в воде.

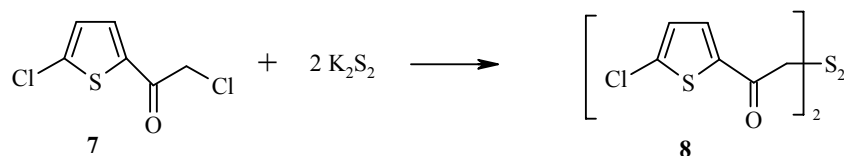
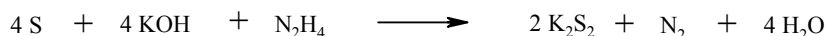


Таким образом, при взаимодействии дикетона **1** с системой сера-гидразингидрат-щелочь образуется смесь двух соединений – пиразола **2** и азина **3**. В реакции же дикетона **1** с системой гидразингидрат-щелочь образуется только азин **3**. Дисульфид натрия, в свою очередь, расщепляет дикетон **1** до 2-ацетилтиофена **5**. Обнаруженные закономерности подтверждают высказанные нами ранее предположения о формировании комплексного реагента **A** при активации серы в системе гидразингидрат-основание [6]. Этот реагент в зависимости от природы субстрата может обладать как тиолирующими, так и аминирующими свойствами. Тиолят-анионная составляющая комплекса **A** преимущественно отвечает за восстановительное расщепление дикетона, а активированный гидразин реагирует с дикетоном **1** с образованием пиразола **2**. В отсутствие серы пиразол **2** не образуется.



Обычно  $\beta$ -дикетоны подвергаются расщеплению под действием сильных окислителей, в то время как действие щелочей может вызывать ретроконденсацию Кляйзена только  $\beta$ -дикетонов, не способных к енолизации [7]. Отмеченные нами факты восстановительного расщепления соединения **1** следует учитывать, в частности, при его применении в аналитической химии [8].

Восстановительному отщеплению подвергается только трифторацетильная группа дикетона **1**, другие заместители в метильной группе 2-ацетилтиофена ведут себя иначе. В реакции 2-хлорацетил-5-хлортиофена (**7**) с системой сера-гидразингидрат-щелочь в водном растворе образуется продукт обычного нуклеофильного замещения атомов хлора дитиолят-анионами – бис(5-хлор-2-теноил)дисульфид (**8**) с выходом 32%.



Азотсодержащие соединения при этом не обнаружены. Здесь комплексный реагент **A** проявляет лишь тиолирующие свойства.

Таким образом, 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетон при действии системы сера–водный гидразин–KOH подвергается восстановительному расщеплению с образованием производных 2-ацетилтиофена, а также реагирует с гидразином с образованием соответствующего пиразола. В отсутствие серы пиразол не образуется. Полисульфид натрия способствует восстановительному расщеплению 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона в 2-ацетилтиофен.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений получали на спектрометре Specord IR-75 в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (400 МГц) для 15–20% растворов веществ в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ГМДС ( $\delta$  0.05 м. д.). ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ 80-МД-2, колонка 2000  $\times$  3 мм, жидкая фаза ХЕ-60 (5%), линейное программирование температуры, 12 град/мин, газ-носитель – гелий.

**Реакция 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона (1) с системой сера–гидразингидрат–щелочь.** Смесь 2 г (0.036 моль) KOH, 10 мл воды и 2 г (0.05 моль) гидразингидрата нагревают до 40–50 °С и порциями добавляют 1.15 г (0.036 моль) растертой в порошок серы. После растворения серы реакционную смесь нагревают 1 ч при 80 °С, затем охлаждают до 30 °С и прибавляют по каплям 4 г (0.018 моль) дикетона **1** (т. пл. 42–43 °С), перемешивают 4 ч при 80 °С, охлаждают и отфильтровывают смесь соединений **2** и **3**. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3230, 3050, 3030, 2920, 1600, 1520, 1450, 1400, 1350. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: соединение **2** – 6.65 (1H, с, СН пиразола); 7.07–7.47 (3H, м, СН тиофена); 11.91 (1H, уш. с, N–H); соединение **3** – 2.42 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.05–7.40 (3H, м, СН тиофена).

**Азин 2-ацетилтиофена (3).** А. Из дикетона **1**. К смеси 2 г (0.036 моль) KOH и 15 мл гидразингидрата прибавляют дикетон (по методике, описанной выше), обрабатывают аналогично предыдущему. Отфильтровывают 1.3 г (57%) желтых игольчатых кристаллов азина **3**, т. пл. 94–95 °С (из этанола) (т. пл. 95–96 °С [9]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соответствует чистому азину **3**.

Б. Из 2-ацетилтиофена **5**. К раствору 1.6 г (0.05 моль) серы в 10 мл гидразина, содержащего 2.8 г (0.05 моль) KOH, прибавляют по каплям 6.3 г (0.05 моль) соединения **5**. После обработки реакционной смеси, как описано выше, отфильтровывают 5 г азина **3**, т. пл. 84–87 °С (из этанола). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , наряду с сигналами, отвечающими протонам соединения **3**, присутствуют сигналы, которые, предположительно, относятся к соединению **6**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.61 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.74, 4.75 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}$ ); 7.07–7.38 (6H, м, СН тиофена).

**2-Ацетилтиофен 5.** Сплавляют 8.64 г (0.036 моль) наонагидрата сульфида натрия с 1.15 г (0.036 моль) серы при 40–60 °С. К смеси прибавляют по каплям 4 г (0.018 моль) дикетона **1**. Полученную реакционную смесь перегоняют в вакууме. Получают 1.9 г вещества с т. кип. 90 °С (10 мм рт. ст.) (т. кип. 90–92 °С при 10 мм рт. ст. [10]). Идентифицирован по ГЖХ сравнением с заводским образцом.

**Бис(5-хлор-2-теноил)дисульфид (8).** К раствору 1.6 г (0.05 моль) серы в смеси 15 мл воды, 2 мл (0.05 моль) гидразингидрата и 2.8 г (0.05 моль) КОН прибавляют по каплям 9.75 г (0.05 моль) 2-хлорацетил-5-хлортиофена (7). После обработки реакционной смеси отфильтровывают 3.2 г (32%) светло-коричневых кристаллов дисульфида **8**, т. пл. 128–129 °С (из этанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 4.00 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.97, 7.54 (2H, м, СН тиофена). Найдено, %: С 37.30; Н 1.82; Cl 17.92; S 34.00. C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 37.60; Н 2.09; Cl 18.56; S 33.42.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1985, т. 8.
2. К. А. Волкова, А. Н. Волков, А. И. Албанов, А. С. Нахманович, В. А. Лопырев, *ЖОХ*, **73**, 1716 (2003).
3. Н. В. Руссавская, В. А. Грабельных, Е. П. Леванова, Э. Н. Сухомазова, Э. Н. Дерягина, *ЖОрХ*, **38**, 1551 (2002).
4. J. Niwa, M. Jamazaki, T. Takeuchi, *Chem. Lett.*, 1975 (1975).
5. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, *Гидразоны*, Наука, Москва, 1974.
6. Э. Н. Дерягина, Н. В. Руссавская, В. А. Грабельных, *ЖОХ*, **74**, 384 (2004).
7. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1982, т. 2.
8. И. М. Коренман, *Органические реагенты в неорганическом анализе*, Химия, Москва, 1980, с. 358.
9. O. Tsuge, H. Watanake, K. Nokata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 505 (1971).
10. Л. И. Беленький, А. П. Якубов, Я. Л. Гольдфарб, *ЖОрХ*, **6**, 2518 (1970).

Иркутский институт химии СО РАН  
им. А. Е. Фаворского, Иркутск 66403  
e-mail: venk@irioch.irk.ru

Поступило 11.12.2004  
После переработки 30.12.2005