

А. П. Кривенько, А. Г. Запара, А. В. Иванников, И. Н. Клочкова

ФУРФУРИЛИДЕНЦИКЛАНОНЫ В РЕАКЦИЯХ С ГИДРАЗИНАМИ

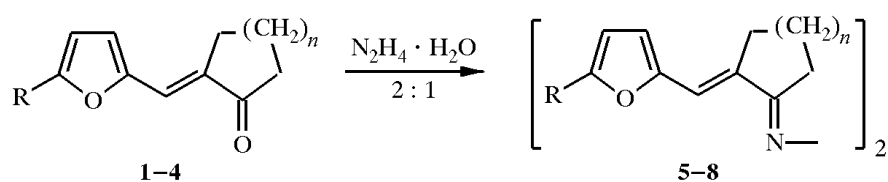
Изучены реакции циклопента(гекса)нонов с гидразином и арил-гидразином. В зависимости от строения и условий реакция протекает с образованием соответствующих азинов, гидразонов, пиразолинов.

Ключевые слова: азины, гидразоны, пиразолины, фурфурилиден-циклопента(гекса)ноны, аминирование.

Реакции α,β -непредельных кетонов фуранового ряда с гидразинами хорошо изучены на примере субстратов с открытой боковой цепочкой (фурфурилиденацетон, -пинаколин, -ацетофенон) [1]. Относительно участия в этой реакции фурфурилиденцикланонов имеются отдельные разрозненные публикации [2, 3].

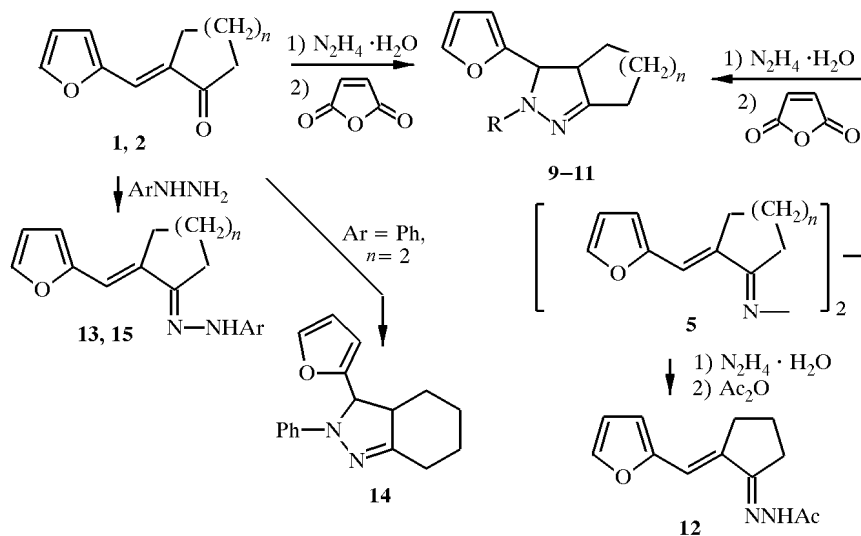
Целью настоящей работы явилось изучение взаимодействия монофурфурилиденциклопента(гекса)нонов с гидразинами, выявление направления реакции в зависимости от природы нуклеофильного реагента (гидразин, фенилгидразин), соотношения реагирующих веществ, других условий.

Нами установлено, что при взаимодействии фурфурилиденциклопентанона (1), фурфурилиденциклогексанона (2) и их гомологов 3 и 4, содержащих метильную группу в α -положении фуранового цикла, с гидразингидратом в соотношении 2:1 легко и с высокими выходами образуются азины 5-8.



1, 5 R = H, n = 1; 2, 6 R = H, n = 2; 3, 7 R = Me, n = 1; 4, 8 R = Me, n = 2

Реакцию осуществляют при нагревании спиртовых растворов реагентов в течение 1 ч. При использовании избытка гидразина реакция протекает с участием сопряженной системы C=C-C=O связей субстрата. Продуктами реакции являются конденсированные пиразолины 9, 10.



9 R = H, $n = 1$; **10** R = H, $n = 2$; **11** R = COCH=CHCOOH, $n = 1$;

13 Ar = Ph, $n = 1$; **15** Ar = $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $n = 2$

NH-Пиразолины **9**, **10** являются неустойчивыми соединениями, легко осмоляются на воздухе, частично разлагаются при перегонке в вакууме с выделением азота. Их выход составляет 10–40%. Выделение соединений данного типа целесообразно проводить в виде их N-ацильных производных. Нами при добавлении малеинового ангидрида по окончании реакции (ТСХ контроль) был получен N-малеинил-3-(2-фурил)-3,4-триметил-2-пиразолин (**11**) в виде хорошо выделяемых и очищаемых кристаллов с выходом 65%. Осуществлен встречный синтез последнего из азина **5** в условиях перегидразинирования. Вероятную схему получения пиразолинов можно представить через образование гидразона с его последующей циклизацией. Подтверждением этой схемы является выделение N-ацетилзамещенного гидразона фурфурилиденциклопентанона (**12**) при сокращении времени реакции и обработке смеси уксусным ангидридом.

При взаимодействии кетонов **1**, **2** с фенилгидразином, менее реакционноспособным по сравнению с гидразином, можно было ожидать образования фенилгидразонов либо продуктов их циклизации — соответствующих пиразолинов.

При кипячении спиртового раствора кетона **1** и фенилгидразина с выходом 75% получен фенилгидразон фурфурилиденциклопентанона (**13**). Азациклизация последнего, вероятно, не происходит из-за плоского строения молекулы аналогично исходному кетону [4] и *E*-конфигурации гидразонного фрагмента в сочетании с низкой нуклеофильностью атома азота аминфенильного фрагмента. Выделить какие-либо продукты при взаимодействии фурфурилиденциклогексанона с фенилгидразином в тех же условиях не удалось из-за сильного осмоления. При проведении реакции в мягких условиях — в среде апротонных растворителей (эфир–гексан, 1 : 1) и выдерживании реакционной смеси при 10–15 °С получен N-фенил-5-(2-фурил)-3,4-тетраметил-2-пиразолин (**14**).

Дальнейшее понижение активности фенилгидразина посредством выделения в *n*-положение ароматического ядра электроноакцепторной нитрогруппы уменьшает возможность образования соединений циклической структуры. При использовании фурфурилиденциклогексанона **2** в достаточно жестких

условиях (кипячение в спирте) при действии *n*-нитрофенилгидразина образуется соответствующий гидразон **15**. Характеристики полученных соединений приведены в таблице.

Характеристики полученных соединений 5–15

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С, т. кип., °С/мм	Выход, %
		С	Н	N		
5	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂	<u>75.0</u>	<u>6.83</u>	<u>9.18</u>	195–197	98
		74.2	6.3	8.75		
6	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂	<u>73.54</u>	<u>7.43</u>	<u>8.36</u>	123–125	96
		73.06	6.89	8.04		
7	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂	<u>76.65</u>	<u>6.94</u>	<u>8.02</u>	156–158	80
		75.84	6.94	8.04		
8	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₂	<u>76.22</u>	<u>7.12</u>	<u>8.01</u>	130–132	96
		76.61	7.5	7.44		
9	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O	<u>67.72</u>	<u>6.72</u>	<u>16.2</u>	112–115/5	10
		68.18	6.81	15.9		
10	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O	<u>69.05</u>	<u>6.92</u>	<u>14.92</u>	175–177/3	40
		69.47	7.36	14.73		
11	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄	<u>60.97</u>	<u>5.53</u>	<u>10.05</u>	148–150	65
		61.31	5.1	10.22		
12	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	<u>65.50</u>	<u>6.89</u>	<u>13.35</u>	161–164	25
		66.05	6.42	12.85		
13	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O	<u>74.97</u>	<u>6.93</u>	<u>11.78</u>	101–104	75
		76.0	6.4	11.12		
14	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O	<u>77.02</u>	<u>6.92</u>	<u>10.37</u>	80–82	26
		76.69	6.76	10.52		
15	C ₁₇ H ₁₈ N ₃ O ₃	<u>64.98</u>	<u>6.02</u>	<u>13.8</u>	129–132	40
		65.5	5.46	13.5		

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ¹H спектроскопии. ИК спектры азинов **5–8** содержат полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи C=N при 1640–1635 см⁻¹, фуранового цикла в области 1160–1120 и 1030 см⁻¹. Сигнал винильного атома водорода H_β в спектре ЯМР ¹H этих соединений находится при 6.35–6.45 м. д. в виде дублета синглетов, соответствующих по площади двум протонам; сигналы протонов фуранового кольца проявляются в области 7.25–7.45 м. д., метиленовых звеньев — в виде трех мультиплетов при 2.85, 2.68 и 1.8 м. д.

Фурилпиразолины **9, 10** имеют в ИК спектрах полосы поглощения вторичной аминогруппы в области 3400–3200 см⁻¹; в спектре ЯМР ¹H атомы азота резонируют при 3.18–3.54 м. д. В ИК спектрах гидразонов **13, 15** присутствуют валентные колебания групп NH в области 3348–3308 см⁻¹.

Таким образом, гидразинирование фурфурилиденцикланов в зависимости от строения субстрата, нуклеофильности аминирующего реагента и условий реакции приводит к образованию азинов, пиразолинов либо гидразонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Specord M-80 в тонком слое (вазелиновое масло, гексахлорбутадиен). Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Varian FT-80A в растворе CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов осуществлялся ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан–эфир–хлороформ, 2:2:1. Фурфурилиденциклопентаноны **1** и **2** получены по методике работ [5, 6].

Азин 2-фурфурилиденциклопентанон (5). К кипящему раствору 16.2 г (0.1 моль) кетона **1** в 25 мл этанола при перемешивании добавляют раствор 1.3 г (0.05 моль) гидразингидрата в 5 мл спирта и нагревают 1 ч. После удаления части растворителя при пониженном давлении выпадают кристаллы **5**. Аналогично получают азины **6–8**.

3,4-Тетраметиленфенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин (14). К раствору 1.6 г (0.0092 моль) кетона **2** в 15 мл эфира добавляют раствор 1 г (0.0092 моль) фенилгидразина в 5 мл эфира и 20 мл *n*-гексана, выдерживают 168 ч при 10–15 °С. Растворитель удаляют при пониженном давлении и выделяют кристаллы пиразолина **14**.

1-Маленил-3,4-триметилен-5-(2-фурил)-2-пиразолин (11). Раствор 5 г (0.03 моль) кетона **1** в 5 мл спирта при перемешивании добавляют к раствору 3 г (0.06 моль) гидразингидрата в 5 мл спирта. Смесь кипятят 24 ч, растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток растворяют в бензоле и ацилируют раствором 5.53 г (0.06 моль) малеинового ангидрида в 20 мл бензола. Отфильтровывают выпавшие кристаллы **11** (последний получают по аналогичной методике исходя из азина **5**).

3,4-Тетраметилен-5-(2-фурил)-2-пиразолин (10). К кипящему раствору 5.93 г (0.47 моль) гидразингидрата в 25 мл спирта добавляют при перемешивании раствор 8.3 г (0.047 моль) кетона **2** и кипятят 1 ч. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме, получают пиразолин **10**. Аналогично получают пиразолин **9**.

Фенилгидразон 2-фурфурилиденциклопентанона (13). К кипящему раствору 3.2 г (0.02 моль) кетона **1** в 10 мл спирта доливают раствор 2.2 г (0.02 моль) фенилгидразина в 5 мл спирта и кипятят 1 ч. При охлаждении выпадают кристаллы соединения **13**. Аналогично получают нитрофенилгидразон **15**.

N-Ацетилгидразон 2-фурфурилиденциклопентанона (12). К раствору 3 г (0.06 моль) гидразингидрата в 15 мл спирта добавляют раствор 9.6 г (0.06 моль) кетона **1** в 20 мл спирта, кипятят 18 ч. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток обрабатывают 4 г (0.04 моль) уксусного ангидрида, выделяют кристаллы **12**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, *Гидразоны*, Наука, Москва, 1974, 113.
2. D. Szabo, G. Osbach, *Acta chim. hung.*, **86**, N 5, 444 (1975).
3. P. D. Gardner, C. E. Wulfman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 143, (1958).
4. А. П. Кривенько, Н. Т. Комягин, А. Н. Яновский, Ю. Г. Стручков, *ЖОрХ*, **27**, 54 (1991).
5. A. Maccioni, E. Marongin, *Gazz. chim. ital.*, 1570 (1955).
6. А. А. Пономарев, *Синтезы и реакции фурановых веществ*, Изд-во Саратов. ун-та, Саратов, 1960, 63.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского,
Саратов 410071, Россия
e-mail: sorokin.ch.sgu@oda.ssu.runnet.ru

Поступило в редакцию 29.12.98