

РЕАКЦІЯ ВІТТІГА В СИНТЕЗІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК З БЕНЗОКСАЗИНОВИМ ЦИКЛОМ

Клименко Л.М., Листван В.М.

Житомирський державний університет ім. І. Франка

В даній роботі проводилося дослідження гетероциклічних сполук з бензоксазиновим циклом, що належать до цікавого класу органічних сполук – похідних халконів. Ці сполуки привертають увагу багатьох дослідників, оскільки серед них є речовини із різними біологічними властивостями (антиоксиданти, барвники). Крім того, наявність в молекулах халконів двох електрофільних центрів передбачає широкі можливості використання їх у синтезі гетероциклів. Перспективним напрямом являється пошук на основі хімічних модифікацій халконів лікарських субстанцій, цінних реагентів для органічних синтезів, органічних сполук для створення кристалічних електроскопічних пристроїв і інших цінних речовин.

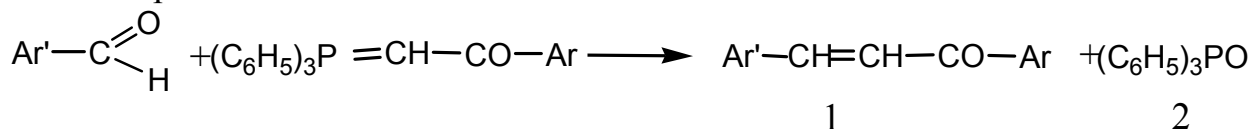
В літературі уже є роботи про дослідження особливостей халконів. Основною метою в цих роботах було введення різних замісників (-OCH₃, -N(CH₃)₂, -NH₂, -F, -Cl, -Br, -I, -CH₃, -NO₂, -COCH₃) при фіксованій донорній групі. При цьому акцепторною групою завжди була група C=O. Було отримано ряд нецентросиметричних органічних кристалів, що мають нелінійне оптичне сприйняття і прозорі в синій області спектра. Інші дослідники ставили перед собою завдання отримати і дослідити нелінійно-оптичні властивості і структуру халконів, що обов'язковим замісником мають аміногрупу, наявність якої дозволить в подальшому перейти до нелінійно-оптичних полімерних матеріалів.

Синтез даних сполук найкраще проводити за реакцією Віттіга, в альтернативному механізмі якої розглядається взаємодія карбонільних сполук (альдегіда або кетона) із фосфорілідами як циклоприєднання, що призводить до утворення алкена і трифенілфосфін оксиду. Ця реакція виявилася безцінною й при виготовленні складних фармацевтичних препаратів, таких, як штучний вітамін А, похідні вітаміну D, стероїди і простагландини, в синтезі феромонів, для боротьби із сільськогосподарськими шкідниками.

Дослідження проводилося за допомогою методів органічного синтезу, методів виділення й очистки органічних речовин, спектроскопії.

Вихідні речовини для реакції Віттіга – алкіліденфосфорани (фосфоріліди), що містять кетонну групу $(C_6H_5)_3P=CH-CO-Ar$. Вони є стабільними речовинами, їх можна виділяти і зберігати у вільному вигляді. Іншою вихідною речовиною (другий реагент) були ароматичні альдегіди із загальною формулою:

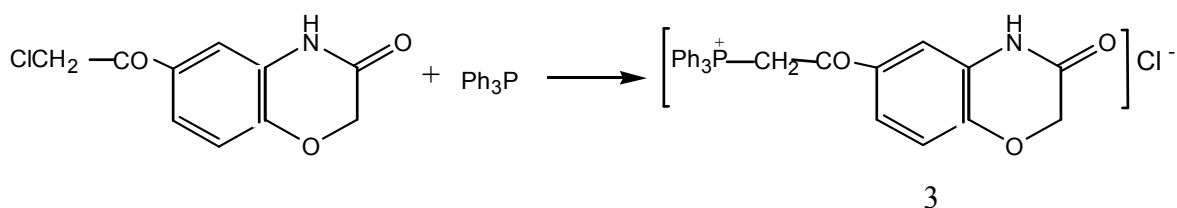
Реакція проходить за такою схемою:



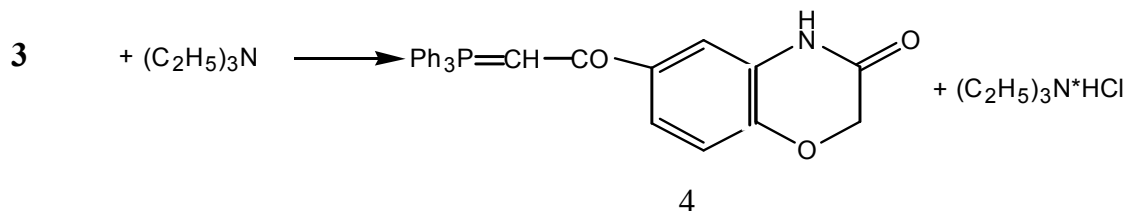
В ході реакції утворюється похідна халкона **1** і трифенілфосфіноксид **2**.

Вихідною речовиною в синтезах був куплений реагент - хлоркетон з циклом бензоксазину (6-хлороацетил-2Н-1,4-бензоксазин-3(4Н)-он), на основі якого одержували відповідний алкіліденфосфоран (через фосфонієву сіль) **3**.

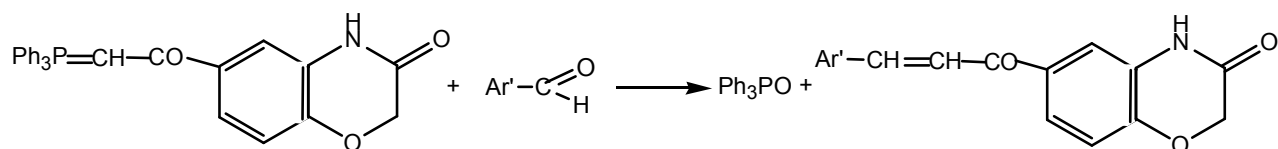
Реакція хлоркетона з трифенілфосфіном дає відповідну фосфонієву сіль:



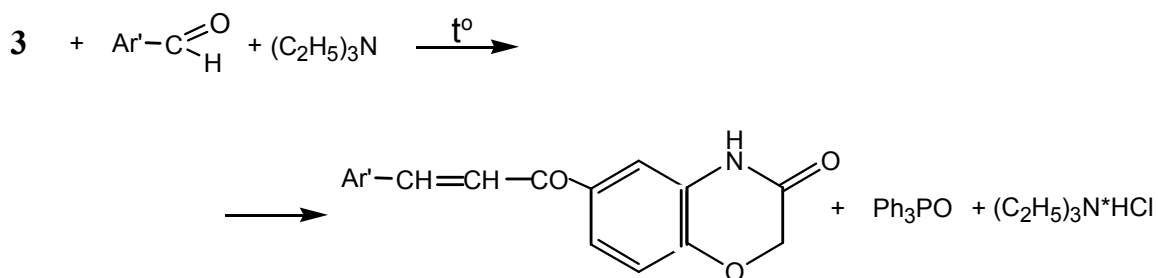
При дії на дану сіль **3** основ (триетиламін або навіть водний розчин NaOH) від неї відщеплюється HCl і одержується алкіліденфосфоран **4**.



Реакцію Віттіга можна проводити як з одержаним фосфораном, так і без попереднього його виділення:



або



Проведено реакції фосфонієвої солі із альдегідами, що мають фурановий цикл (5-нітрофурфураль та 5-бромфурфураль), дві гідроксильні групи (2,4- та 3,4-дигідроксибензальдегіди), гідроксильні та нітрогрупи (4-гідроксибензальдегід та нітросаліциловий альдегід), дві альдегідні групи (фталевий альдегід). Крім того проведено також реакції з деякими аліфатичними альдегідами (цитраль та пентаналь), гідроксинафтойним альдегідом, ваніліном, сполукою, що належить до уретанів, і ін.

Доведено, що для реакції Віттіга не обов'язково попередньо виділяти фосфоран, а можна використовувати фосфонієву сіль із додаванням триетиламіну. Причому реакція найкраще проходить при використанні 2-пропанолу як розчинника і при нагріванні 1-2 години.

Синтезовано нові речовини, похідні халконів, частково досліджено їх властивості.

Оскільки вихідні речовини в реакції Віттіга мають корисні властивості, то не виключено, що отримані сполуки також можуть володіти цінними властивостями, наприклад такими, як фізіологічна активність і ін. В цьому можна вбачати практичне значення проведених досліджень.