

[7] Кузьменко В. В., Кузьменко Т. А., Александров Г. Г., Пожарский А. Ф., Гуловская А. В. // ХГС. 1987. № 6. С. 836—844.

Ростовский государственный университет  
Научно-исследовательский институт  
физической и органической химии  
Ростовского государственного университета

Поступило 22 XII 1990

УДК 547.558.1+547.58

© Журнал органической химии,  
1991. Т. 27. Вып. 11

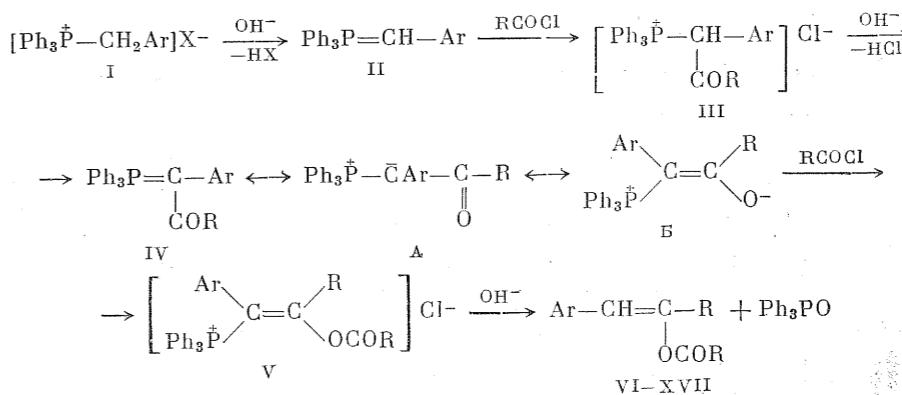
## СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЕНОЛОВ ИЗ ФОСФОРИЛИДОВ И АЦИЛХЛОРИДОВ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

В. Н. Листван, А. П. Стасюк, М. Ю. Корнилов, И. В. Комаров

Ацилированием арилметилентрифенилфосфоранов хлорангидридами карбоновых кислот в двухфазной системе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ —50%-ный водный раствор NaOH получен ряд сложных эфиров енолов. Промежуточными продуктами являются С-ацилированные арилметиленфосфораны и О-ацилированные фосфониевые соли.

Ацилирование илидов фосфора приводит к получению разнообразных продуктов, строение которых зависит от природы исходного илида, ацилирующего средства и условий проведения реакций [1]. Ранее [2, 3] изучено ацилирование неустойчивых арилметилентрифенилфосфоранов хлорангидридами кислот в двухфазной системе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ —50%-ный водный раствор NaOH, приводящее к получению ацилированных илидов. Было обнаружено [3, 4], что применение в этой реакции избытка ацилхлорида дает сложный эфир енола. Изучению условий проведения, строения промежуточных продуктов и области применения этой реакции посвящена эта работа.

(Арилметил)трифенилфосфониевые соли (I) при действии оснований превращаются в окрашенные арилметилентрифенилфосфораны (II), нестойкие к действию влаги и щелочи. При проведении реакции в двухфазной системе в присутствии ацилирующего агента в органической фазе илиды (II) через фосфониевые соли (III) переходят в ацилированные илиды (IV). Последние являются вполне устойчивыми веществами. В работах [2, 3] описано получение некоторых ацилированных фосфоранов типа (IV). При наличии в реакционной смеси избытка хлорангидрида в условиях межфазного катализа довольно легко идет дальнейшее ацилирование илидов (IV).



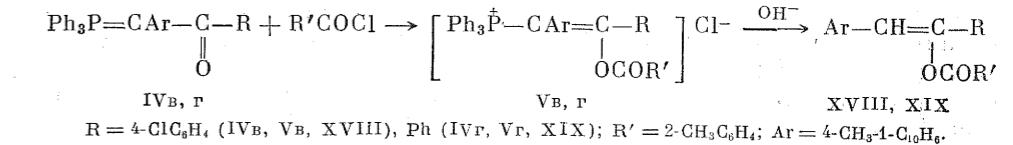
Коэффициенты, выходы и данные спектрального и элементного анализа сложных эфиров виноградных кислот

№ соединение	Аг	R	Выход, %	Т. плав., °C	$\nu(C=O)$ , $\text{cm}^{-1}$	Спектр 1Н ЯМР, δ, м. д.		Найдено %	Формула	Вычислено %
						C	H			
VI	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4 ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	43	122	4760	1660	2.31 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.57 c (1H, —CH=), 7.03—8.03 м (12H, H аром.)	48.58 <sup>a</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	48.50 <sup>a</sup>
VII	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	47	99 <sup>b</sup>	4765	1660	2.29 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.56 c (1H, —CH=), 7.03—8.15 м (14H, H аром.)	5.69	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	5.77
VIII	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	34	97	4760	1665	2.25 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 2.32 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 2.60 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.59 c (1H, —CH=), 6.91—8.05 м (12H, H аром.)	83.88	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	84.05
IX	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	50	92	1750	1665	6.93 c (4H, —CH=), 7.08—8.05 м (4H, H аром.)	84.47	C <sub>25</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	84.18
X	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	Ph	57	108	1750	1660	6.76 c (4H, —CH=), 7.29—8.18 м (17H, H аром.)	6.25	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	6.48
X <sup>B</sup>	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	Ph	44	108	1750	1660	6.76 c (4H, —CH=), 7.29—8.18 м (17H, H аром.)	86.44	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	85.69
XI	4-CH <sub>3</sub> -1-C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	Ph	46	156	1750	1660	2.67 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 7.03—8.24 м (1H, —CH=), 16H, H аром.)	86.07	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	85.69
XI <sup>B</sup>	4-CH <sub>3</sub> -1-C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	Ph	50	156	1750	1660	2.67 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 7.03—8.24 м (1H, —CH=), 16H, H аром.)	85.74	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	85.69
XII	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	63	150	1760	1670	6.63 c (4H, —CH=), 7.24—8.25 м (19H, H аром.)	86.54	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	86.45
XIII	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	53	126	1750	1670	2.31 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 2.42 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.74 c (1H, —CH=), 7.05—8.05 м (15H, H аром.)	85.27	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	85.69
XIV	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	121	1755	1660	2.19 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 2.66 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.95—8.16 м (1H, CH=, 45H, H аром.)	85.85	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	85.69
XV	4-CH <sub>3</sub> -1-C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	38	149	1760	1650	2.19 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 2.64 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 2.66 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.86—8.30 м (1H, —CH=, 14H, H аром.)	85.80	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	85.68
XVI	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	57	156	1760	1670	2.33 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 2.43 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.57 c (1H, —CH=), 7.40—8.05 м (17H, H аром.)	86.69	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	86.44
XVII	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	149	1750	1660	2.37 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 2.62 c (3H, CH <sub>3</sub> ), 6.66 c (4H, —CH=), 7.05—8.05 м (17H, H аром.)	85.88	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	86.44

При этом реакционный центр в молекуле фосфорана смещается с илидного углерода на карбонильный кислород и в их последующей реакции с ацилхлоридом наблюдается образование О-ацилированных фосфониевых солей (V). Далее происходит щелочное расщепление солей (V) в енолкарбоксилаты (VI—XVII) (см. таблицу).

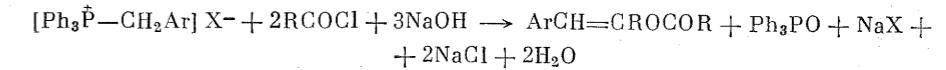
Лучшим растворителем для проведения реакции является метиленхлорид, но подходит и хлороформ. Реакция протекает при температуре 20–25 °C. При более высокой температуре усиливается побочный процесс — гидролиз сложных эфиров. При температуре ниже 18–20 °C щелочное расщепление О-ацилированных фосфониевых солей (V) замедляется настолько, что становится возможным выделение этих солей. Так, при 10 °C получена О-ацилированная фосфониевая соль (Va) ( $\text{Ar} = 2\text{-нафтил}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ). Такого же типа продукты можно получить в гомогенной системе взаимодействием ацилированных фосфоранов с ацилхлоридами. Например, алкилidenфосфоран (IVб) ( $\text{Ar} = 4\text{-метил-1-нафтил}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ) реагирует в бензольном растворе с бензоилхлоридом с образованием фосфониевой соли (Vб) ( $\text{Ar} = 4\text{-метил-1-нафтил}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ). При обработке растворов солей (Va, б) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  щелочью получены соответствующие енолкарбоксилаты (X, XI).

в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  щелочью получены соответствующие енолкарбоксилаты (X, XI). Выделение солей (Va, б) в чистом виде и их последующее расщепление в двухфазной системе служит одним из доказательств приведенной схемы синтеза сложных эфиров енолов. Подтверждением тому служит выделение ацилированных илидов типа (IV) в чистом виде [<sup>2, 3</sup>] и дальнейшее их ацилирование в двухфазной системе. Фосфораны (IVв, г) таким путем превращены в енолкарбоксилаты (XVIII, XIX).



Для О-ацилированных фосфониевых солей (V), образующихся из фосфоранов (IV), логично принять *Z*-конфигурацию, так как для ацилфосфоранов типа (IV) характерной является бетаиноподобная структура *Z*-формы (Б) [<sup>6, 7</sup>]. Косвенным подтверждением служит тот факт, что продукты О-алкилирования ацилалкилиденфосфоранов также обладают исключительно *Z*-конфигурацией [<sup>8</sup>]. Можно предположить, что образующиеся из солей (V) енолкарбоксилаты будут обладать *E*-конфигурацией. Судя по спектрам ПМР (синглетный сигнал протонов групп =CH) и данным ТСХ, продукты (VI—XIX) являются индивидуальными соединениями. Для определения геометрической конфигурации мы пытались обнаружить ядерный эффект Оверхаузера у заместителя R в спектрах ПМР енолкарбоксилатов (VIII, XIV) при облучении на частоте поглощения группы CH<sub>3</sub>. Он имел бы место в случае *Z*-конфигурации. Однако для данных соединений указанный эффект не проявился, что свидетельствует в пользу их *E*-конфигурации.

Формально получение сложных эфиров енолов из фосфониевых солей может быть представлено следующим суммарным уравнением.



Однако вследствие необходимости использования избытка щелочи и прохождения побочного процесса гидролиза енолкарбоксилата и ацилхлорида последний необходимо брать в избытке (обычно применяли фосфониевую соль и хлорангидрид в соотношении 1 : 3). Среди побочных продуктов этого синтеза, кроме солей карбоновых кислот  $\text{RCOONa}$ , в некоторых случаях обнаружены ацилированные фосфораны, продукты гидролиза енолкарбоксилатов — кетоны, неполностью разложившиеся О-ацилированные фосфониевые соли или же остатки исходной фосфониевой соли.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали в таблетках KBr на приборе Specord IR-71. Спектры ПМР измеряли на приборе Bruker-100 SY (100 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , химические сдвиги приведены относительно ТМС (внутренний стандарт).

1-(2-Н а ф т и л)-2-бензоилокси-2-фенилэтенилтрифенилфосфоний хлорид (V<sub>a</sub>). Растворяли 3 ммоля (2-нафтилметил)трифенилфосфоний хлорида в 30 мл дихлорметана, добавляли 7 ммолей бензоилхлорида и при температуре 10–12 °C, постепенно в течение 25–30 мин при перемешивании прибавляли 5 мл 50%-ного водного раствора NaOH. Смесь разбавляли водой, перемешивали 2–3 мин, органический слой отделяли. Растворитель удаляли при комнатной температуре. Для удаления примесей остаток нагревали до кипения с безводным бензолом, фильтровали и пересадили из хлороформа эфиrom. Получили бесцветное вещество с выходом 50 %, т. пл. 201 °C. ИК спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1770 (C=O), 1665 (C=C). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 7.00–7.85 м (Н аром.). Найдено %: Cl 5.52, 5.33.  $\text{C}_{43}\text{H}_{32}\text{ClO}_2\text{P}$ . Вычислено %: Cl 5.48.

1-(4-М етил-1-нафтил)-2-бензоилокси-2-фенилэтенилтрифенилфосфоний хлорид (V<sub>b</sub>). Растворяли 2 ммоля бензоил(4-метил-1-нафтил)метилентрифенилфосфорана (полученного по методу [3]) в 30 мл бензола при нагревании, быстро охлаждали до комнатной температуры и прибавляли 25 ммолей бензоилхлорида. Смесь оставляли при комнатной температуре на несколько часов (при этом образуется бесцветный осадок). Затем нагревали до кипения, осадок отфильтровали из нагретого раствора, переосадили из хлороформа эфиrom. Выход 90 %, т. пл. 217 °C. ИК спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1765 (C=O), 1650 (C=C). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 2.73 с (3Н,  $\text{CH}_3$ ), 7.24–8.03 м (31Н, Н аром.). Найдено %: Cl 5.18, 5.22.  $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{ClO}_2\text{P}$ . Вычислено %: Cl 5.36.

1-Ацилокси-1-R-2-арилэтены (VI–XVII) (о б щ а я методика синтеза сложных эфиров енолов). К смеси 30–40 мл дихлорметана, 5 ммолей фосфониевой соли (I) и 15 ммолей ацилхлорида при перемешивании в течение 40 мин прибавляли 5 мл 50%-ного водного раствора NaOH, поддерживая температуру в пределах 20–25 °C. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на несколько часов, затем прибавляли воду, органический слой отделяли, промывали водой, 5%-ным раствором уксусной кислоты (для удаления следов щелочи) и снова водой. Растворитель удаляли, остаток обрабатывали небольшим количеством этанола. При этом в раствор переходит  $\text{Ph}_3\text{PO}$ , а продукт реакции кристаллизуется. Для дальнейшей очистки вещество перекристаллизовывали из гексана или из этанола. Выходы и аналитические данные указаны в таблице.

1-Бензоилокси-1-фенил-2-(2-нафтил)этен (X). Растворяли 1 ммоль О-ацилированной соли (V<sub>a</sub>) в 20 мл дихлорметана, прибавляли 5 мл 50%-ного водного раствора NaOH и перемешивали при температуре 20–25 °C в течение 40 мин. Смесь оставляли на несколько часов и далее обработку вели, как указано выше для соединений (VI–XVII). Данные указаны в таблице. Аналогично получали 1-бензоилокси-1-фенил-2-(4-метил-1-нафтил)этен (XI) из фосфониевой соли (V<sub>b</sub>). Данные указаны в таблице.

1-(2-М етилбензоилокси)-1-(4-хлорфенил)-2-(4-метил-1-нафтил)этен (XVIII). Растворяли 1 ммоль фосфорана (IV<sub>b</sub>) (полученного по методу [3]) и 2 ммоля хлорангидрида о-толуиловой кислоты в 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , постепенно при перемешивании прибавляли раствор щелочи, и далее, как описано в методике в синтезе соединений (VI–XVII). Получили бесцветное вещество (XVIII) с выходом 95 %, т. пл. 126 °C (из гексана). ИК спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1750 (C=O), 1665 (C=C). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 2.68 с (6Н,  $2\text{CH}_3$ ), 7.15–8.30 м (1Н, —CH=, 14Н, Н аром.). С помощью лантаноидного сдвигающего реагента Eu ( *fod*)<sub>3</sub> по-

2444

казано, что пику при 2.68 м. д. соответствует две неэквивалентные группы. Найдено %: Cl 8.81, 8.77.  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ClO}_2$ . Вычислено %: Cl 8.59.

1-(2-М етилбензоилокси)-1-фенил-2-(4-метил-1-нафтил)этен (XIX) получали из фосфорана (IV<sub>b</sub>) (синтез по методу [3]) и хлорангидрида о-толуиловой кислоты аналогично соединению (XVIII). Получили бесцветное вещество (XIX) с выходом 92 %, т. пл. 118 °C (из гексана). ИК спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1750 (C=O), 1670 (C=C). Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 2.67 с (3Н,  $\text{CH}_3$ ), 2.69 с (3Н,  $\text{CH}_3$ ), 7.02–8.30 м (1Н, —CH=, 15Н, Н аром.). Найдено %: C 84.99, 84.90; H 5.83, 5.85.  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Вычислено %: C 85.69; H 5.86.

## Список литературы

- [1] Bestmann H. J., Zimmermann R. // Carbon-Carbon Bond Form. New York: M. Dekker, 1979. Vol. 1. P. 353.
- [2] Листван В. Н. // ЖВХО. 1985. Т. 30. № 2. С. 233.
- [3] Листван В. Н., Стасюк А. П., Курган Л. Н. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 7. С. 1534–1540.
- [4] Листван В. Н., Стасюк А. П., Болюх А. Н. // ЖОРХ. 1989. Т. 25. Вып. 2. С. 435–436.
- [5] Andvæs E., Gaßner T. // Chem. Ber. 1984. Bd 117. N 3. S. 1034–1038.
- [6] Zelinger H. J., Snyder J. P., Bestmann H. J. // Tetrahedron Lett. 1970. N 38. P. 3313–3316.
- [7] Brittain J. M., Jones R. A. // Tetrahedron. 1979. Vol. 35. N 9. P. 1139–1144.
- [8] Несмеянов Н. А., Харитонов В. Г., Реброва О. А., Петровский П. В., Рейтков О. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 2. С. 456–459.

Житомирский педагогический институт  
имени И. Я. Франко  
Киевский государственный университет  
имени Т. Г. Шевченко

Поступило 23 II 1989

УДК 547.789.1

© Журнал «органической химии»,  
1991. Т. 27. Вып. 11

## СИНТЕЗ 2-ГИДРАЗОНО-4-ЭТОКСИКАРБОНИЛТИАЗОЛОВ

С. В. Усольцева, Г. Н. Андронникова, С. Л. Николаева

Рассмотрены различные методы синтеза и получен ряд гидразонов 2-гидразино-4-этооксикарбонилтиазола. Для синтеза гидразонов ароматических и гетероциклических альдегидов предпочтительным методом является реакция одностадийной циклизации тиосемикарбазида, этилового эфира бромпировиноградной кислоты и карбонильного соединения, для синтеза алифатических гидразонов — реакция перегидразонирования 2-изопропиленгидразино-4-этооксикарбонилтиазола под действием карбонильных соединений.

Известно, что производные 2-гидразинотиазола, в первую очередь гидразоны, обладают широким спектром антибактериальной активности [1]. Изучено влияние на биологическую активность характера заместителей как в гидразонном фрагменте молекулы, так и в тиазольном кольце [2]. Однако химические свойства и биологическая активность производных 2-гидразинотиазола, содержащих карбонильную группу в положении 4, оставались к настоящему времени практически неизученными [3]. В связи с этим был предпринят синтез различных 2-гидразино-тиазолов, содержащих в положении 4 цикла этооксикарбонильную группу.

Для получения 2-гидразино-4-этооксикарбонилтиазолов были использованы различные методы: циклизация тиосемикарбазонов с этиловым эфиром бромпировиноградной кислоты, конденсация 2-гидразино-4-этоокси-