

А. Д. Гребенюк, А. К. Ташмухамедова

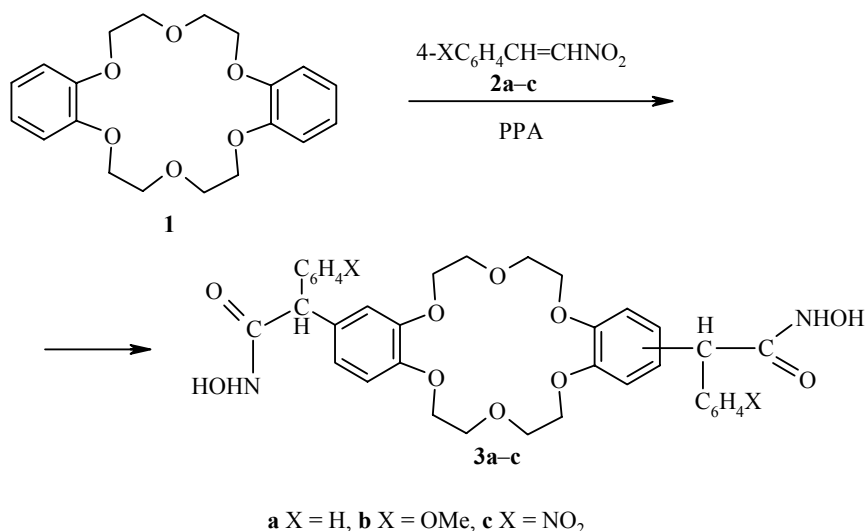
4',4''(5'')-ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6-ДИАРИЛАЦЕТОГИДРОКСАМОВЫЕ КИСЛОТЫ

Взаимодействием ДБ18К-6 с β-нитростиролами под действием полифосфорной кислоты получены 4',4''(5'')-(дибензо-18-краун-6)диарилацетогидроксамовые кислоты.

Ключевые слова: 4',4''(5'')-(дибензо-18-краун-6)диарилацетогидроксамовые кислоты, 4-β-динитростирол, 4-метокси-β-нитростирол, β-нитростирол, полифосфорная кислота.

Известно, что синтетические и природные соединения, содержащие фрагмент гидроксамовой кислоты обладают антибиотическим, противо-раковым, фунгицидным, противовоспалительным, антилейкемическим и другими видами биологического действия [1–4].

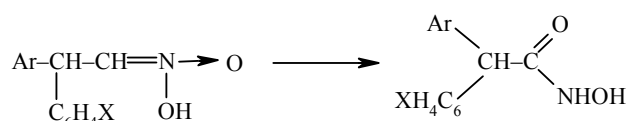
Продолжая наши исследования реакций с участием β-нитростиролов [5, 6] и используя известную способность этих соединений алкилировать ароматические соединения [5–8], мы впервые осуществили взаимодействие дибензо-18-краун-6 эфира (ДБ18К-6) (**1**) с двукратным количеством β-нитростиролов **2a–c** в присутствии полифосфорной кислоты (ПФК) при весовом соотношении **1**–ПФК, 1:20.



Реакция протекала в основном при комнатной температуре с само-

разогреванием и образованием 4',4''(5'')-(добензо-18-краун-6)диарилацетогидроксамовых кислот **3a–c** с выходами от 37 (**3c**) до 97–100% (**3a,b**). Строение полученных соединений доказывалось переосаждением их из щелочного раствора с помощью CO₂, качественной реакцией с хлорным железом, а также ИК и ЯМР ¹H спектрами.

Факт преимущественного образования гидроксамовой кислоты в реакции ароматического соединения с β-нитростиролами установлен впервые. Такое направление реакции, по-видимому, является проявлением специфики ПФК как катализатора. Все реакции идут через нитроновую кислоту, которая определяет структуру продукта, зависящую от природы катализатора, условий и строения радикала. Одним из направлений превращения нитроновой кислоты в сильноокислой среде является переход ее в гидроксамовую кислоту.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H получали на спектрометре Varian XL-100 (100 МГц) в ДМСО, внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.). ИК спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре системы 2000 фирмы Perkin-Elmer в таблетках КВг. Для ТСХ использовали оксид алюминия марки "для хроматографии".

Исходные β-нитростирола получали по описанным методикам конденсацией соответствующего бензальдегида с нитрометаном [9]: соединение **2a** т. пл. 57–58 °С (57–58 °С [9]), соединение **2b** т. пл. 86 °С (86–87 °С [10]), соединение **2c** т. пл. 199–201 °С (206–207 °С [11]). ПФК готовили нагреванием смеси ортофосфорной кислоты (*d* 1.7) с фосфорным ангидридом при 110–115 °С.

4',4''(5'')-(Добензо-18-краун-6)дифенилацетогидроксамовая кислота (3a). Смесь 0.4 г (1.1 ммоль) эфира **1** и 0.33 г (2.2 ммоль) стирола **2a** растирают в ступке и добавляют к 8.06 г ПФК при энергичном перемешивании. Раствор окрашивается в малиновый цвет и слабо разогревается. Через 2 ч контрольная проба ТСХ (ацетон–гексан, 1:2) показывает отсутствие исходных веществ. Реакционную смесь разлагают льдом. Получившийся светло-коричневый осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и высушивают. (Вещество проявляет свойства термохромии, при нагревании приобретает малиновый цвет, исчезающий при охлаждении.) Вещество растворяют в водном (5%) растворе NaOH, отфильтровывают и через фильтрат пропускают углекислый газ. Выделившийся желеобразный осадок отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Т. пл. 163–167 °С. Спиртовой раствор дает качественную реакцию с FeCl₃ на гидроксамовую кислоту (красно-фиолетовое окрашивание). Выход 97%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3236, 3062 (ОН, NH); 2920, 2880 (ОСН₂ макроцикла); 1668 (амид I); 1599 (амид II); 1557 (ArH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.24 (10H, м, C₆H₅); 6.87 (6H, м, ArH ДБ18К6); 4.58 (2H, с, СН); 3.02–4.03 (16H, м, ОСН₂).

4',4''(5'')-(Добензо-18-краун-6)ди-4-метоксифенилацетогидроксамовая кислота (3b). Смесь 0.30 г (0.8 ммоль) эфира **1** и 0.29 г (1.6 ммоль) стирола **2b** растирают в ступке и добавляют к 6.18 г ПФК при энергичном перемешивании. Раствор окрашивается в малиновый цвет. Через 1 ч малиновый стеклообразный комплекс разлагают холодной водой. Полученный розоватый порошок растворяют в 5% NaOH. В раствор пропускают CO₂, выпавший осадок высушивают на воздухе. Т. пл. 66–69 °С (изопропиловый спирт). Выход 100%. Раствор сухого продукта в хлороформе дает с FeCl₃ темно-малиновое

окрашивание. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3393, 3065 (ОН, NH); 2933, 2881 (OCH_2 макроцикла); 1610 (амид I); 1596 (амид II). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.26 (4H, д, $J = 8.0$, C_6H_4); 6.95 (4H, д, $J = 4.0$, C_6H_4); 6.80 (6H, м, АгН ДБ18К6); 4.62 (2H, с, СН), 3.67–4.11 (16H, м, OCH_2); 3.62 (6H, с, OCH_3).

4',4''(5'')-(Дибензо-18-краун-6)ди-4-нитрофенилацетогидроксамовая кислота (3с). Растертую смесь 0.27 г (0.7 ммоль) ДБ18К6 и 0.27 г (1.4 ммоль) стирола **2с** добавляют при перемешивании к 5.48 г ПФК. Раствор постепенно окрашивается в зеленый цвет и разогревается до 35–40 °С. Ход реакции контролируют по ТСХ. Через 2 ч 30 мин в реакционной смеси присутствует исходный краун-эфир, поэтому реакционную смесь нагревают еще при 50–60 °С в течение 3 ч 30 мин. Реакционную массу разлагают льдом (темно-синий раствор окрашивается в малиновый цвет), выпавший малиновый осадок промывают водой до нейтральной реакции. Осадок обрабатывают водным раствором NaOH (5%), не растворившиеся примеси отфильтровывают, а щелочной раствор нейтрализуют CO_2 . Получают 0.18 г красного порошка. Выход 37%. Т. пл. 161–164 °С (ацетонитрил). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.15 (4H, д, $J = 7.5$, C_6H_4); 7.50 (4H, д, $J = 6.5$, C_6H_4); 6.85 (6H, м, АгН ДБ18К6); 4.79 (2H, с, СН); 3.62–4.25 (16H, м, OCH_2 макроцикла). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3395 (ОН, NH); 2934 (OCH_2 макроцикла); 1597 (амид I); 1557 (амид II); 1517, 1347 (NO_2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. Bayer, O. Exner, *Angew. Chem*, **86**, 419 (1974).
2. А. Т. Пилипенко, О. С. Зульфигиров, *Гидроксамовые кислоты*, Наука, Москва, 1989, 267 с.
3. J. V. Neiland, *Science*, **156**, 1443 (1967).
4. Такасе Мунзаки, Окуяма Масао, Заявка Японии № 55-62050; *РЖХим*, 17047П (1981).
5. А. Д. Гребенюк, М. Холматов, И. П. Цукерваник, *ЖОХ*, **32**, 2654 (1962).
6. А. Д. Гребенюк, Н. Зайцева, Т. Логунова, *ЖОрХ*, **1**, 691 (1965).
7. Ch. P. Hurd, May E. Nilson, P. M. Wikholm, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4697 (1950).
8. J. Ohvada, J. Ohta, K. Studo, *Tetrahedron*, **43**, 297 (1987).
9. *Синтезы органических препаратов*, пер. с англ. А. Ф. Платэ, под ред. Б. А. Казанского, Изд-во иностр. лит., Москва, 1949, сб. 1, с. 308.
10. H. Kondo, S. Ishiwata, *Zbl.*, **11**, 55 (1928).
11. A. C. Huitric, W. D. Kumber, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 614 (1956).

Национальный университет Узбекистана
им. Мирзо Улугбека, Ташкент 700174
e-mail: tas-ainisa@yandex.ru

Поступило в редакцию 30.03.2004