

Н. Ж. Сайфуллина, А. К. Ташмухамедова

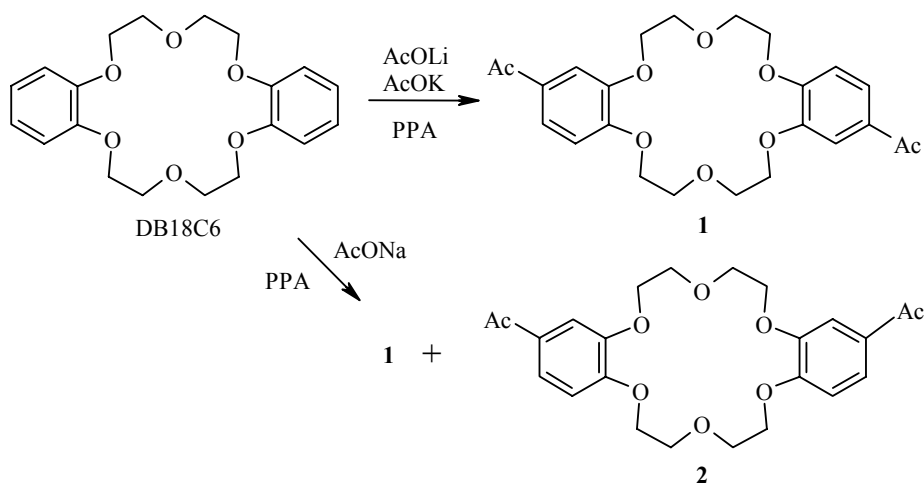
АЦИЛИРОВАНИЕ  
ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 АЦЕТАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Изучено ацилирование дибензо-18-краун-6 ацетатами лития, натрия, калия в ПФК. Получены комплексы дибензо-18-краун-6 с перечисленными ацетатами. Предложен новый способ получения моно- и диацетилдибензо-18-краун-6 взаимодействием комплексов дибензо-18-краун-6 с ацетатами металлов в ПФК.

**Ключевые слова:** ацетаты металлов, дибензо-18-краун-6, полифосфорная кислота, ацилирование, комплексообразование.

Ранее при изучении реакции электрофильного замещения дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) уксусной кислотой, нитратами и сульфатами металлов в ПФК было найдено, что вступивший в одно из бензольных ядер заместитель влияет на распределение электронной плотности во втором ядре [1–3]. Этот эффект был подтвержден неодинаковым расщеплением сигналов атомов углерода указанных циклов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  [1, 4]. Результатом такого влияния является преимущественное образование 4',4''-дизамещенного изомера, т. е. указанный заместитель, вероятно, способствует региоселективности процесса. К увеличению последней привело использование нитратов металлов в качестве электрофильных агентов при нитровании ДБ18К6, что указывает на активное участие катионов металлов в реакции.

В настоящей работе для изучения влияния природы катиона на процесс ацилирования мы провели реакции ацилирования ДБ18К6 ацетатами Li, Na, K при нагревании в ПФК.

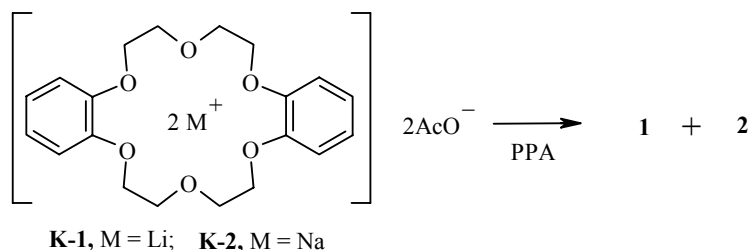


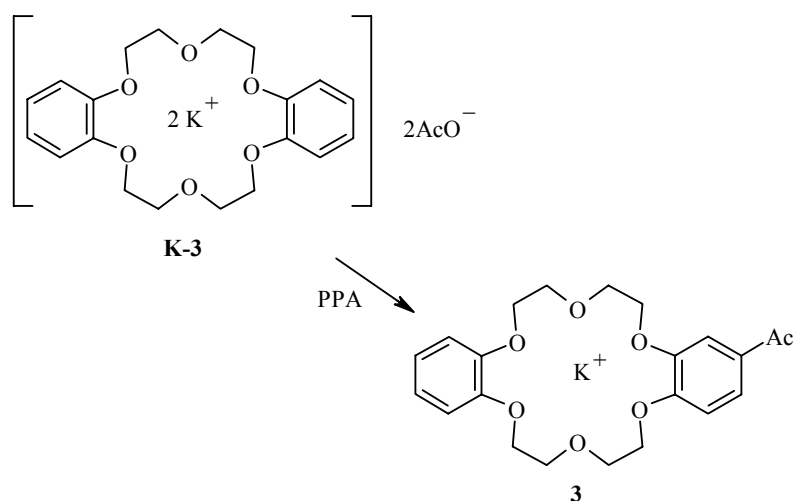
Было найдено, что продолжительность процесса и состав продуктов

реакции, по данным ТСХ, зависят от используемого катиона. Так, при ацилировании ацетатом лития за 2 ч образуется диацетил-ДБ18К6. Этот продукт имеет т. пл. 196–200 °С, указывающую на то, что он представляет собой преимущественно 4',4"-изомер **1** (т. пл. изомера **1** 197–199 °С, т. пл. 4',5"-изомера **2** 213–215 °С [5]). Следует отметить, что только через первые 30 мин в реакционной смеси наблюдается образование моно- и дизамещенного продуктов. Ацилирование ацетатом натрия в аналогичных условиях завершается через 7 ч, причем, в течение первого часа образования моно- и дизамещенного продуктов не наблюдалось. Длительное нагревание ведет к образованию сначала моно-, а затем и диацетил-ДБ18К6. Продукт реакции имеет т. пл. 192–201 °С, что указывает на образование смеси изомеров **1** и **2**. При ацилировании ацетатом калия также не было отмечено образования продуктов реакции в течение первого часа. Через 8 ч был выделен продукт с т. пл. 195–199 °С, что указывает на преимущественное образование 4',4"-изомера **1**.

Таким образом, полученные результаты указывают на разную реакционную способность ацилирующих агентов, зависящую от используемого катиона, причем ацетат лития является наиболее активным в рассматриваемой реакции. При ацилировании ацетатами лития и калия образуется продукт, содержащий преимущественно 4',4"-изомер **1**, в то время как ацилирование ацетатом натрия ведет к образованию смеси изомеров **1** и **2** с более широким интервалом температуры плавления. Строение этих изомеров было установлено ранее [5]. Большую продолжительность процесса и его высокую селективность в случае использования ацетата калия можно объяснить образованием более копланарного комплекса макроцикла с калием, благодаря лучшему соответствию радиуса катиона и размера макроцикла.

Для подтверждения влияния процесса комплексообразования и природы катиона на селективное направление реакции ацилирования были синтезированы комплексы ДБ18К6 с ацетатами лития, натрия, калия, **К-1**, **К-2**, **К-3** соответственно. В случае лития и натрия использовали двукратный молярный избыток ацилирующего агента, так как при эквимолярном соотношении реагентов образования комплекса не наблюдалось. Ацетат калия образует комплекс при эквимолярном соотношении реагентов. Полученные комплексы представляют собой белые аморфные вещества, растворимые в спирте, ацетоне, разлагающиеся в воде и на оксиде алюминия, на что указывает одинаковое значение  $R_f$  0.74, соответствующее исходному ДБ18К6. Нагревание их в ПФК при 68–72 °С ведет к образованию продуктов ацилирования **1** и **2**.





Реакция комплекса с ацетатом лития и ПФК полностью проходит до конца за 2 ч, и при этом получается смесь изомеров **1** и **2** с т. пл. 198–203 °С (выход 65%). Комплекс с ацетатом натрия реагирует в 2 раза медленнее, образуя за 4 ч смесь продуктов **1** и **2** с т. пл. 195–204 °С (выход 62%). Образование дизамещенных производных происходит в соответствии с составом комплекса, в то время как эквимольный комплекс с ацетатом калия в ПФК образует за 4 ч 4'-ацетил-ДБ18К6 **3** с выходом 33%. Спектральные данные соединения **3** и  $R_f$  0.43 совпадают с полученными для него ранее при ацилировании ДБ18К6 уксусной кислотой [6]. Активность комплексов, как видно из приведенных данных, совпадает с активностью самих ацетатов лития, натрия, калия.

Описанное нагревание комплекса краун-эфира с ацетатом металла в ПФК, является новым способом введения ацетильного заместителя в ДБ18К6.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и составом образующихся продуктов осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент гексан–хлороформ–ацетон, 2:2:1, проявитель пары иода. Продукты очищали фильтрованием их растворов в  $\text{CHCl}_3$  через небольшой слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (II ст. акт. по Брокману). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получали на спектрометре Tesla BS-567 (100 МГц), внутренний стандарт ГМДС ( $\delta$  0.05 м. д.), растворитель  $\text{CDCl}_3$ .

**Ацилирование ДБ18К6 ацетатами Li, Na, K.** К раствору 0.36 г (1.0 ммоль) ДБ18К6 в 8 г ПФК при 68–72 °С добавляют 2.5 ммоль ацетата лития, натрия или калия. Полученную массу выдерживают при той же температуре до исчезновения исходного ДБ18К6 ( $R_f$  0.74). Состав реакционной смеси контролируют с помощью ТСХ каждые 30 мин. После окончания реакции к смеси добавляют 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до pH 7, сушат и растворяют в хлороформе. Полученный раствор пропускают через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (продукт– $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1: 10) и упаривают. Остаток кипятят с 5 мл ацетона в течение 15 мин, не растворившийся осадок отфильтровывают и высушивают. При реакции с  $\text{AcOLi}$  за 2 ч получают 0.38 г (86%) продукта **1**, т. пл. 196–200 °С,  $R_f$  0.2; с  $\text{AcONa}$  за 7 ч получают 0.34 г (78%) смеси изомеров **1** и **2**, т. пл. 192–201 °С,  $R_f$  0.2; с  $\text{AcOK}$  за 8 ч получают 0.35 г (80%) продукта **1**, т. пл. 195–199 °С,  $R_f$  0.2.

**Комплексы ДБ18К6 с ацетатами Li, Na, K (K-1, K-2, K-3 соответственно).** Кипятят 5 ч смесь 1 ммоль ДБ18К6 и 2 ммоль  $\text{AcOLi}$  или  $\text{AcONa}$  в 5 мл 2-пропанола. Растворитель

после охлаждения сливают, его остаток удаляют на роторном испарителе, осадок высушивают. Получают соответствующий комплекс **K-1**, т. пл. 205–210 °С, или **K-2**, т. пл. 312–315 °С. По описанной методике, но с использованием 1 ммоль АсОК, получают комплекс **K-3**, т. пл. 240–245 °С (с разл.). Элементный анализ полученных комплексов не дает точных результатов в связи с легкостью захвата ими молекул растворителя или образованием прочных сольватов.

**Получение диацетатов 1 и 2 из комплексов K-1 и K-2.** Раствор 0.38 г комплекса **K-1** или 0.4 г комплекса **K-2** в 8 г ПФК выдерживают 2 или 4 ч, соответственно, при 68–72 °С. Затем в реакционную массу вливают 10 мл воды, полученную эмульсию экстрагируют хлороформом порциями по 5 мл до полноты извлечения в контроле по ТСХ. Экстракт упаривают, остаток кипятят с 7 мл ацетона. Не растворившийся в ацетоне осадок в горячем виде фильтруют, высушивают. Из комплекса **K-1** получают 0.27 г (62%) смеси изомеров **1** и **2**, т. пл. 198–203 °С. Из комплекса **K-2** получают 0.28 г (65%) смеси изомеров **1** и **2**, т. пл. 195–204 °С.

**Получение ацетата 3 из комплекса K-3.** По описанной выше методике из 0.36 г комплекса **K-3** и 8 г ПФК в течение 5 ч получают твердое аморфное вещество, которое растворяют в 10 мл хлороформа и хроматографируют на колонке с  $Al_2O_3$  (диаметр 1 см, высота 30 см), система гексан–хлороформ–ацетон, 2:2:1. Получают 0.1 г (33%) 4'-ацетил-ДБ18К6 (**3**), т. пл. 145–147 °С,  $R_f$  0.43. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.48 (1H, д, H-5'); 7.43 (1H, с, H-3'); 6.76 (1H, д, H-6'); 6.81 (4H, с, H-3'', 4'', 5'', 6''); 4.00–4.20 (8H, м,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>O); 3.80–4.00 (8H, м,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>O); 2.45 (3H, с, COCH<sub>3</sub>).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. К. Tashmukhamedova, I. A. Stempnevskaya, *J. Incl. Phenom.*, **30**, No. 2, 91 (1998).
2. А. Д. Гребенюк, С. А. Андреев, И. А. Стемпневская, М. Г. Левкович, А. К. Ташмухамедова, *XTC*, 1688 (2000).
3. А. Д. Гребенюк, Л. В. Зотова, А. К. Ташмухамедова, *XTC*, 894 (2001).
4. V. F. Loktev, I. L. Mudrakovsky, A. K. Tashmukhamedova, I. A. Stempnevskaya, I. J. Morozova, *Magn. Reson. Chem.*, **28**, 176 (1990).
5. А. К. Ташмухамедова, Р. А. Абдуллаева, И. А. Стемпневская, Н. Ж. Сайфуллина, М. Адълбеков, *Биоорган. химия*, **4**, 806 (1978).
6. А. К. Ташмухамедова, И. А. Стемпневская, И. Ю. Морозова, Е. Г. Сиротенко, *XTC*, 470 (1989).

Национальный университет Узбекистана  
им. М. Улугбека, Ташкент 700095  
e-mail: sayfullin@mail.tps.uz

Поступило в редакцию 28.05.2003  
После доработки 10.02.2005