

DOI: 10.12731/2658-6649-2020-12-1-79-83

УДК 661.72

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 3-(4'-НИТРОФЕНИЛ) ГИДРАЗОНА-2,3,4-ТРИОКСОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Волкова Д.С., Рот Е.В.

Разработан новый способ получения этилового эфира 3-(4'-нитрофенил)гидразона-2,3,4-триоксопентановой кислоты – удобного синтона для получения азотфункционализированных гетероциклических соединений и подтверждено его строение методами масс-спектрометрии.

Ключевые слова: азосочетание; β -дикарбонильные соединения; ВЭЖХ; масс-спектрометрия; ТСХ.

A NEW METHOD FOR THE SYNTHESIS OF 3-(4'-NITROPHENYL) HYDRAZONE-2,3,4-TRIOXOPENTANOIC ACID ETHYL ESTER

Volkova D.S., Root E.V.

A new method has been developed for the preparation of 3-(4'-nitrophenyl)-hydrazone-2,3,4-trioxopentanoic acid ethyl ester; a convenient synthon for producing nitrogen-functionalized heterocyclic compounds, and its structure has been proved by mass spectrometry.

Keywords: azocoupling; β -dicarbonyl compounds; HPLC; mass-spectrometry; TLC.

Поиск новых методов синтеза азотфункционализированных соединений и гетероциклов, проявляющих биологическую активность, является важной задачей для синтетической органической химии. Классические методы прямого введения азотсодержащей функциональной группы в ядро гетероцикла не всегда осуществимы из-за ограничения применения реак-

ций электрофильного замещения. Поэтому удобным методом получения азотфункционализированных гетероциклов являются различные циклоконденсации с использованием в качестве синтонов азотфункционализированных β -дикарбонильных соединений [1]. Авторы [2] указывают на биологическую активность эфиров 3-алкилгидразонов-2,3,4-триоксоалкановых кислот, которые проявляют противомикробное действие в отношении штаммов кишечной палочки *Escherichia coli* и золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus*.

Этиловый эфир 3-(4'-нитрофенил)гидразона-2,3,4-триоксопентановой кислоты был получен в результате трехкомпонентной одnoreакторной конденсации ацетона с диэтилоксалатом в присутствии гидрида натрия и последующим азосочетанием с солью нитрофенилдиазония [3]. Но в ходе этой реакции используется пожаровзрывоопасный реагент – гидрид натрия.

Мы предлагаем альтернативный, безопасный, исключающий использование гидрида натрия, метод получения этилового эфира 3-(4'-нитрофенил)гидразона-2,3,4-триоксопентановой кислоты, основанный на азосочетании диазониевой соли соответствующего ариламина с этиловым эфиром 2,4-дионпентановой кислоты [схема 1].

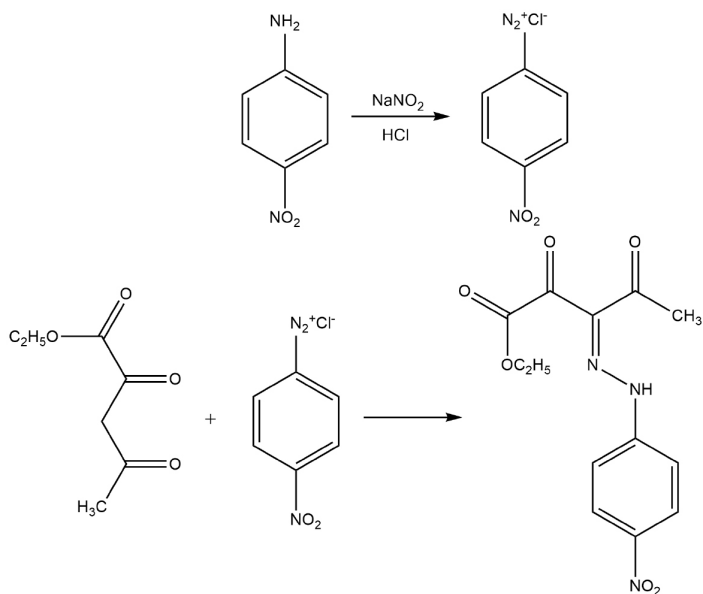


Схема 1.

Для этого готовят пара-нитрофенилдиазоний хлорид из пара-нитроанилина и эквимолярного количества нитрита натрия в 3-х кратном избытке соляной кислоты при температуре не превышающей 0°C. После чего проводят азосочетание полученного пара-нитрофенилдиазоний хлорида с этиловым эфиром ацетилпировиноградной кислоты в спиртово-ацетатном буферном растворе, не допуская разогрева выше 0°C. Затем реакционную массу разбавляют трехкратным количеством ледяной воды. Образовавшийся осадок желтого цвета отфильтровывают, $T_{пл}=130^{\circ}\text{C}$, что соответствует литературным данным [2, 3].

Чистоту и индивидуальность продукта проверяли методом ТСХ. Для этого использовали пластинки марки ПТСХ-П-В-УФ, элюент – гексан: этилацетат в соотношении 1:1, проявление проводили в ультрафиолетовом свете.

Для идентификации этилового эфира 3-(4'-нитрофенил)гидразона-2,3,4-триоксопентановой кислоты использовали масс-спектрометрию с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии [4].

Регистрация масс-спектра проводилась на квадрупольном приборе Shimadzu LC/MS-2020 с колонкой RAPTOR ARC-18 100 (диаметр 2,1 мм, зернистость 0,1 мм, длина 100 мм) в изократическом режиме при температуре 35°C в термостатируемой колонке. Масс-спектры записывали при прямом вводе образца с концентрацией 0,02 мг/мл в метиловом спирте и элюата, подаваемого хроматографом со скоростью 0,001 см³/мин. Для получения интенсивного пика были подобраны следующие условия масс-детектирования: положительная и отрицательная поляризации, напряжение электроспрея 6000 В, потенциал декластеризации и потенциал ввода – 60 В при давлении газа завесы 5,0 л/мин и газа распыления 5,0 л/мин. Диапазон сканирования составлял 20-500 Да

В масс-спектре этилового эфира 3-(4'-нитрофенил)гидразона-2,3,4-триоксопентановой кислоты имеется молекулярный ион соответствующий рассчитанному (m/z 307), и 4 фрагмента с высокой интенсивностью (m/z 295, 279, 200, 111). Основываясь на «азотном правиле», нечетная молекулярная масса соединения свидетельствует о наличии нечетного количества атомов азота в структуре. Ион ($M+1$) с интенсивностью 14,44% от молекулярного пика предполагает наличие в молекуле 13 атомов углерода, 3 атома азота и 6 атомов кислорода, что соответствует структуре полученного соединения с брутто-формулой $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$ [5].

Таким образом предложен альтернативный способ получения этилового эфира 3-(4'-нитрофенил)гидразона-2,3,4-триоксопентановой кислоты – удобного синтона для получения азотфункционализированных гетероциклических соединений.

Список литературы

1. Семиченко Е.С., Рот Е.В., Покровский Л.М., Субоч Г.А. Циклоконденсация 2-аминоиндола с 3-арилгидразами 2,3,4-пентантриона // ЖОРХ. 2007. Т. 43. № 3. С. 406–408.
2. Левенец Т.В. Синтез и противомикробная активность эфиров 3-арилгидразо-2,4-диоксоалкановых кислот / Т.В. Левенец, В.О. Козьминых // Хим.-фарм. журн. 2013. Т. 47. № 10. С. 25–29.
3. Левенец Т.В. Синтез, строение и рН-индикаторные свойства этилового эфира 3-(4-нитрофенил)гидразо-2,4-диоксопентановой кислоты / Т.В. Левенец, Е.В. Листопад, В.О. Козьминых // Актуальные проблемы биологии, химии, физики: материалы Междунар. заочной науч.-практ. конф. Новосибирск, 2011. С. 126–129.
4. Яшин Я., Яшин А. Основные тенденции развития хроматографии после 110-летия со дня ее открытия М.С. Цветом. М.: ООО «Интерлаб», 2014. С. 11.
5. Бочкарев В.Н., Поливанов А.Н., Фалько В.С. Масс-спектры положительных и отрицательных ионов линейных метил фенилсилоксанов // Журнал общей химии. 1978. Т. 48. С. 858–861.

References

1. Semichenko E.S., Root E.V., Pokrovskiy L.M., Suboch G.A. *Zhurnal organicheskoy khimii*. 2007. V. 43. № 3, pp. 406–408.
2. Levenets T.V., Koz'minykh V.O. *Khim.-farm. zhurn*. 2013. V. 47. № 10, pp. 25–29.
3. Levenets T.V., Listopad E.V., Koz'minykh V.O. *Aktual'nye problemy biologii, khimii, fiziki: materialy Mezhdunar. zaочноy науч.-prakt. conf.* [Actual problems of biology, chemistry, physics: materials of the International correspondence scientific.-practical. conf.]. Novosibirsk, 2011, pp. 126-129.
4. Yashin Ya., Yashin A. *Osnovnyye tendentsii razvitiya khromatografii posle 110-letiya so dnya ee otkrytiya M. S. Tsvetom* [The main trends in the development of chromatography after the 110th anniversary of its discovery by M.S. Tsvet]. M.: ООО «Interlab», 2014. P. 11.
5. Bochkarev V.N., Polivanov A.N., Fal'ko V.S. *Zhurnal obshchey khimii*. 1978. V. 48, pp. 858–861.

ДАнные об авторах

Волкова Дарья Сергеевна, студент

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева

*просп. имени газеты Красноярский Рабочий, 31, г. Красноярск,
660037, Российская Федерация
dasha_21_dasha@mail.ru*

Роот Евгений Владимирович, к.х.н.

*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
просп. имени газеты Красноярский Рабочий, 31, г. Красноярск,
660037, Российская Федерация
rootev@mail.ru*

DATA ABOUT THE AUTHORS

Volkova Daria Sergeevna, student

*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
31, Krasnoyarsk Worker ave., Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation
dasha_21_dasha@mail.ru*

Root Evgeny Vladimirovich, Ph.D.

*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
31, Krasnoyarsk Worker ave., Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation
rootev@mail.ru*