

CERCETĂRI PRIVIND SINTEZA ȘI REACȚIILE DE CICLOADIȚIE ALE PIRIDAZINIU p – CLOR FENACILIDEI

Asist. chim. Carmen Mihoc
Universitatea „Ștefan cel Mare” Suceava

Rezumat

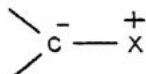
Această lucrare cuprinde sinteza, structura și reactivitatea bromurii de p – clor fenacil – piridaziniu, precum și, sinteza și caracterizarea unor compuși de cicloadiție proveniți de la ilida corespunzătoare. În aceste reacții de cicloadiție [3+2] dipolare am obținut următorii produși: N-fenilimida ac. 3-p-cloro-fenacil-[8b-H]-pirolino-[1,2-b]-piridazin-1,2-dicarboxilic; 1,2-dicarbometoxi-3-p-clorofenacil-1,2-dihidropirol-1,2-b-piridazina; 1-cian-3-p-clorofenacil-[8b-H]-pirolino-[1,2-b]-piridazina și 1-carbetoxi-3-p-clorofenacil-[8b-H]-1,2-dihidropirol-1,2-b-piridazina. Structurile noilor compuși obținuți au fost determinate prin analiză spectrală (IR).

Abstract

This paper presents the synthesis, structure and reactivity of N-(p-chlorophenacyl)-pyridazinium bromide and also, the synthesis and characterization of some 3+2 dipolar cycloaddition heterocycles of N-(p-chlorophenacyl)-pyridazinium-ylide to electron-deficient reactives. The structures of the new products was proven through spectral analysis (IR).

1. Introducere

Ilidele sunt combinații bipolare în care un carbanion este legat direct de un heteroatom ce poartă o sarcină pozitivă, de formulă generală:



X = N, P, As, Sb.

În principiu cei doi atomi care poartă sarcinile sunt adiacenți, atomul de carbon având un orbital neangajat în legătură covalentă, ocupat cu doi electroni [5,7].

Piridaziniu – ilidele fac parte din grupa cicloimoniulidelor. În ceea ce privește stabilitatea piridaziniu-ilidelor, aceasta depinde de trei factori importanți:

- delocalizarea sarcinii negative pe substituenții carbanionului ilidic și delocalizarea sarcinii pozitive de pe azot pe întreg inelul heteroaromatic [6];
- forța de atracție coulombiană între atomul încărcat pozitiv și carbanionul ilidic;
- interacțiunea de rezonanță dintre heterociclu și carbanionul ilidic.

a) Delocalizarea sarcinii carbanionice se consideră a fi factorul

esențial pentru stabilitatea cicloimoniulidelor.

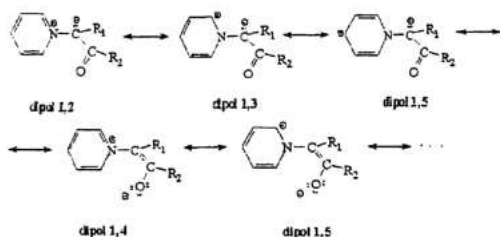
Astfel, datele existente în literatură arată că substituenții cu efect atrăgător de electroni stabilizează carbanionul ilidic, cu atât mai mult cu cât efectul electron acceptor este mai puternic, având loc conjugarea substituenților cu carbanionul ilidic, ce duce la formarea unui sistem rezonant extins. Delocalizarea sarcinii cationice cu posibilitatea apariției mai multor structuri limită este importantă în mai mică măsură la stabilitatea cicloimoniulidelor. În cazul piridaziniu – ilidelor, înlocuirea unui atom de carbon cu unul de azot în ciclul piridinic este un factor stabilizator, fapt explicat prin efectul electronegativ al atomului de azot [4].

b) Forța de atracție coulombiană între atomul de N pozitiv și carbanionul ilidic se consideră a fi de importanță secundară.

c) În ceea ce privește influența celui de-al treilea factor s-a constatat experimental că, cu cât delocalizarea sarcinii anionice și cationice este mai avansată cu atât ilidele sunt mai stabile.

Aceste argumente au permis să se admită că cicloimoniulidele au o structură zwitterionică cu mai multe forme de

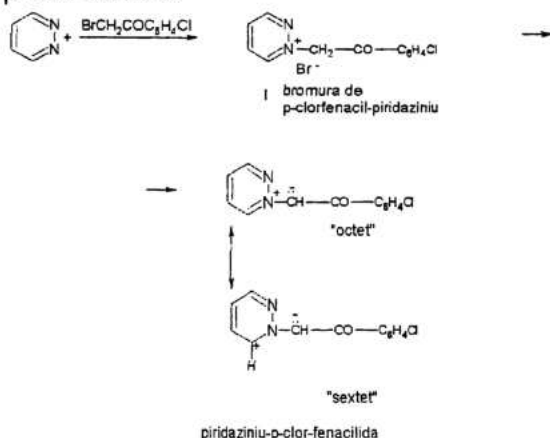
rezonanță, cele mai reprezentative fiind cele de tip prezentate mai jos în cazul piridiniu-ilidelor [5]:



Reacțiile de cicloadiție cu diferiți dipolarofili (alchene și alchine activate, simetric și nesimetric substituite), dezvăluie posibilitatea ilidelor de a participa ca dipoli 1,3, 1,4 sau 1,5. Reacțiile piridaziniu-ilidelor ca dipoli 1,3, decurg printr-o stare de tranziție ciclică și prezintă importanță deoarece sunt rapide, cantitative și univoce [1,2].

2. Partea experimentală

Am sintetizat bromura de p-clorfenacil-piridaziniu utilizând „metoda sării” propusă de Krohnke [3]. În acest scop am tratat piridazina cu bromură de p-clorfenacil:



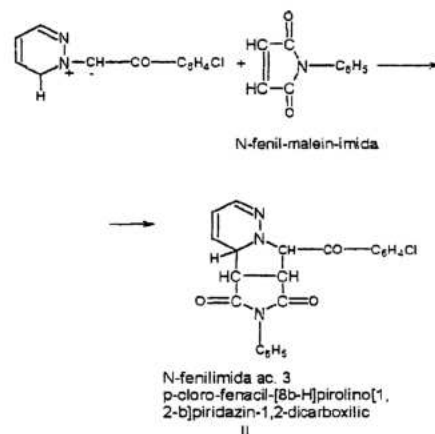
Se dizolvă 6,9 g bromură de p-clorfenacil în 30-40 ml acetonă și se adaugă 2 ml piridazină. Se amestecă și se supune agitării timp de 2-3 ore după care

se filtrează la vid și se spală cu alcool etilic. Se obține un precipitat alb cu p.t.= 221-223°C.

Ca și celelalte cicloimoniu-ilide și piridaziniu-p-clor-fenacilida admite o structură de „octet” și de dipol 1,3 „sextet” fără dublă legătură. Această structură poate fi pusă în evidență prin posibilitatea de a participa direct la reacții de cicloadiție [3+2] dipolare.

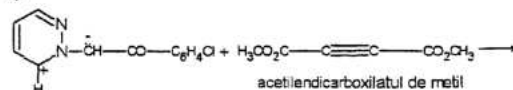
Astfel, piridaziniu-p-clor-fenacilida tratată cu reactivi dipolarofili a dat următorii produși de cicloadiție: (II), (III), (IV) și (V).

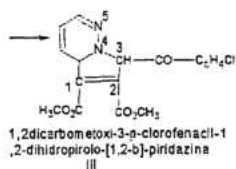
a) Sinteza 1,2-N-fenilimida acidului 3-p-cloro-fenacil-[8,b-H]-pirolino-[1,2,b]-piridazin-1,2-dicarboxilic (II):



Se dizolvă 0,67 g bromură de p-clorfenacil-piridaziniu în 30-40 ml benzen, se adaugă 0,4 ml N-fenil-malein-imida și în picături 0,3 ml trietilamină. Amestecul de culoare verzui deschis se supune agitării și fierberii la reflux, după care se toarnă într-o pâlnie picurătoare și se spală cu apă pentru a îndepărta bromhidratul trietilaminei. Se filtrează la vid, se recristalizează din etanol și se usucă la etuvă. Se obțin cristale albe cu p.t.= 193-195°C.

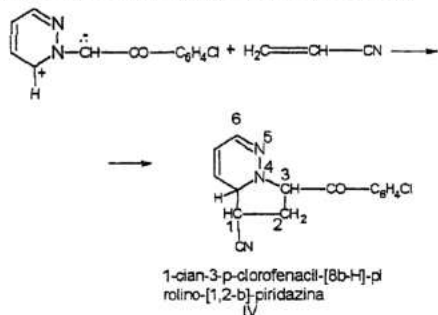
b) Sinteza 1,2-dicarbometoxi-3-p-cloro-fenacil-1,2-dihidropirolino-[1,2-b]-piridazină (III):





Într-un balon se dizolvă 0,67 g bromură de p-clor-fenacil-piridaziniu în 40 ml cloroform, se adaugă 0,3 ml DMAD (acetilen-dicarboxilatul de metil) și 0,31 ml trietilamină și se supune agitării și fierberii la reflux, timp de 2-3 ore. Se răcește amestecul, după care se pune într-o pâlnie picurătoare și se spală cu apă pentru a elimina bromhidratul trietilaminei. Soluția se toarnă într-un cristalizor cu Na_2SO_4 anhidru după care se filtrează. Soluția obținută are o culoare roșu-portocaliu. Se evaporă sub nișă obținându-se un clei care se spală cu alcool etilic și se precipită cu apă. Se obține o soluție lăptoasă gălbuie care se filtrează la vid și se recrystalizează din alcool etilic. Se obține un precipitat de culoare albă cu p.t. = 178°C .

c) Sinteza 1-cian-3-p-cloro-fenacil-[8-H]-pirolino-[1,2-b]-piridazină (IV):

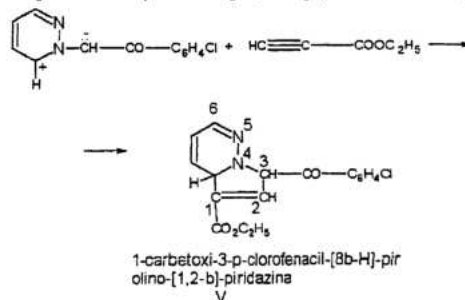


Reacția este atât regio cât și stereo-specifică, efectele electronice având o influență decisivă în desfășurarea reacției. Mecanismul estimat este unul concertat și sincron, datorită conlucrării dintre caracterul nucleofil al carbanionului ilidic și efectul atrăgător de electroni al grupării cian.

Într-un balon se dizolvă 0,6741 g bromură de p-clor-fenacil-piridaziniu în

30-40 ml benzen după care se adaugă 0,14 ml acrilonitril și în picături 0,3 ml trietilamina. Amestecul se refluxează timp de 4 ore, pe sită, la încălzire, observându-se modificarea culorii: portocaliu la început, crem-gălbui după o oră și brun-roșcat în final. Conținutul din balon se răcește și se pune într-o pâlnie picurătoare și se spală de două-trei ori cu apă pentru a îndepărta bromhidratul de trietilamină. Se filtrează la vid și se recrystalizează cu alcool etilic. Se obține un precipitat maro cu p.t. = 156°C .

d) Sinteza 1-carbetoxi-3-p-cloro-fenacil-[8,b-H]-dihidropirolino-[1,2-b]-piridazină (V):



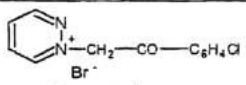
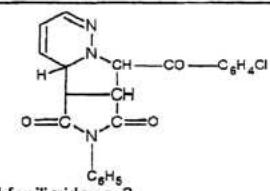
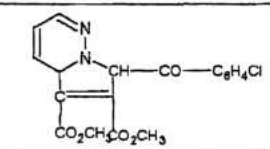
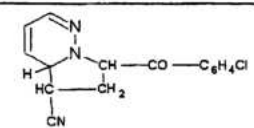
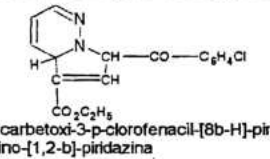
Reacția decurge prin intermediul unui complex activat, deci este concertată, puternic asincronă.

Se dizolvă 0,67 g bromură de p-clor-fenacil-piridaziniu în 20-30 ml cloroform, se adaugă 0,2 ml propiolat de etil și, în picături, 0,3 ml trietilamină. Amestecul se refluxează pe sită timp de 2-3 ore. Amestecul se răcește, se pune într-o pâlnie picurătoare și se spală cu apă rece de două-trei ori pentru a îndepărta bromhidratul trietilaminei. Soluția cloroformică se toarnă într-un cristalizor cu Na_2SO_4 anhidru, se filtrează la vid și se recrystalizează din alcool etilic. Se obține un produs bej cu p.t. = $109-110^\circ\text{C}$.

3. Rezultate și discuții

În tabelul de mai jos sunt prezentate principalele proprietăți fizice ale compușilor obținuți:

Tabel 1

Compusul	Culoarea	p.t. °C
 <p>I bromura de p-clorofenacil-piridaziniu</p>	alb	221-223
 <p>II N-fenilimida ac. 3 p-cloro-fenacil-[8b-H]pirolino[1, 2-b]piridazin-1,2-dicarboxilic</p>	alb	193-195
 <p>III 1,2dicarbometoxi-3-p-clorofenacil-1 ,2-dihidropirolino-[1,2-b]-piridazina</p>	alb	178
 <p>IV 1-cian-3-p-clorofenacil-[8b-H]-pi rolino-[1,2-b]-piridazina</p>	maro	156
 <p>V 1-carbetoxi-3-p-clorofenacil-[8b-H]-pi rolino-[1,2-b]-piridazina</p>	bej	109-110

Analiza spectrală IR a confirmat structura noilor compuși:

a) pentru compusul I (sarea) principalele argumente în favoarea structurii constau în apariția la 1690 cm^{-1} a unei benzi foarte intense caracteristică vibrației de valență a grupării C=O cetonice conjugate; la 2976 cm^{-1} a unei benzi intense caracteristice vibrației de alungire a legăturii C-H din poziția 8b iar la

826 cm^{-1} a unei benzi de intensitate medie caracteristică benzenului para-disubstituit. b) pentru cicloadductul II principalul argument în favoarea structurii îl constituie apariția la 1713 cm^{-1} a unui semnal foarte puternic datorat vibrației de valență a grupării C=O cetonice precum și apariția la 1778 cm^{-1} a unui semnal de intensitate mijlocie datorat grupării C=O lactonice. În spectru mai apar și benzile caracteristice clorurii la 693 cm^{-1} (semnal de

d) pentru cicloaductul IV, apare la 1694 cm^{-1} banda caracteristică vibrației de valență a grupării C=O cetonice conjugate și este foarte intensă. Trebuie menționat că, în cazul cicloaductilor, dubla legătură a grupării cetonice intră în conjugare extinsă

e) pentru cicloaductul V, apar mai multe semnale caracteristice grupării C=O : la 1707 cm^{-1} o bandă foarte intensă pentru gruparea cetonică; la 1745 cm^{-1} o bandă intensă caracteristică esterilor iar la 1647 cm^{-1} un semnal puternic datorat cetonei conjugate. Apar și o serie de semnale datorate grupării C-O esterice, cea mai puternică fiind la 1242 cm^{-1} . La 801 cm^{-1} apare un semnal de intensitate medie datorat clorurii iar la 843 cm^{-1} o bandă de absorbție medie caracteristică benzenului para-disubstituit. Banda de la 2948 cm^{-1} corespunzătoare vibrației de alungire a legăturii C-H, de intensitate slabă, dovedește existența atomului de H din poziția 8b. Banda de la 1453 cm^{-1} de intensitate mijlocie este caracteristică grupării $-\text{CH}_3$.

4. Concluzii

Structura noilor compuși a fost confirmată prin analiză spectrală IR, astfel:

- pentru compusul I (sarea) principalele argumente în favoarea structurii constau în apariția la 1690 cm^{-1} a unei benzi foarte intense caracteristică vibrației de valență a grupării C=O cetonice conjugate;

5. Bibliografie

- [1] M. Caproșu, I. Mangalagiu, I. Olariu, M. Roman, M. Petrovanu, An. Șt. Univ. „Al.I.Cuza” Iași, VII (2), 321 (1999).
 [2] M. Caproșu, M. Roman, I. Olariu, Șt. Dima, I. Mangalagiu, J. Heterocyclic Chem., **38**, 495, (2001).
 [3] F. Krohnke, Chem. Ber., **68**, 1177 (1935).

cu electronii π ai nucleului aromatic și p ai clorului. La 841 cm^{-1} apare banda de absorbție corespunzătoare benzenului para-disubstituit.

- pentru cicloaductul II principalul argument în favoarea structurii îl constituie apariția la 1713 cm^{-1} a unui semnal foarte puternic datorat vibrației de valență a grupării C=O cetonice precum și apariția la 1778 cm^{-1} a unui semnal de intensitate mijlocie datorat grupării C=O lactonice;

- pentru cicloaductul III apare un semnal puternic datorat grupării C=O esterice la 1707 cm^{-1} și un alt semnal foarte puternic la 1640 cm^{-1} atribuit grupării C=C alchenică, semnal care dovedește structura ciclică nesaturată care se formează în urma cicloadiției;

- pentru cicloaductul IV, apare la 1694 cm^{-1} banda caracteristică vibrației de valență a grupării C=O cetonice conjugate și este foarte intensă;

- pentru cicloaductul V, apar mai multe semnale caracteristice grupării C=O : la 1707 cm^{-1} o bandă foarte intensă pentru gruparea cetonică; la 1745 cm^{-1} o bandă intensă caracteristică esterilor iar la 1647 cm^{-1} un semnal puternic datorat cetonei conjugate.

[4] M. Petrovanu, E. Ștefănescu, I. Druță, Rev. Roum. Chim., **16**, 1107 (1971).

[5] I. Zugrăvescu, M. Petrovanu, Chimia N-lidelor, Ed. Acad., p.14-16 (1974).

[6] I. Zugrăvescu and M. Petrovanu, N-Ylid Chemistry, Mc.Graw Hill, London, p.247 (1976).

[7] G. Wittig, Angew. Chem., **68**, 505 (1956).