

СИНТЕЗ НОВЫХ η^6 -(АРЕН)ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ С 1,3-БЕНЗОДИОКСОЛЬНЫМИ И 1,4-БЕНЗОДИОКСАНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.Н. Артёмов, А.С. Колесова, Е.В. Сазонова

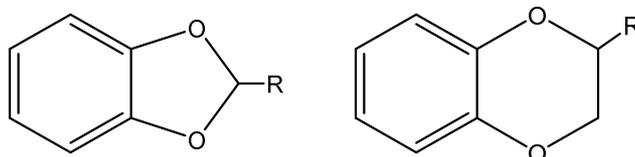
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия*

Особый интерес к изучению строения и особенностей химического поведения гетероциклических соединений, содержащих два атома кислорода в своем составе, связан с широким распространением их в природе, а также с их высокой биологической активностью. Нами впервые представлены данные о возможности получения и исследования ряда физико-химических свойств и спектральных характеристик некоторых η^6 -(арен)хромтрикарбонильных комплексов циклических эфиров пирокатехина. На первом этапе нашего исследования взаимодействием пирокатехина (**1**) с дихлорметаном, 1,2-дихлорэтаном и бензальдегидом нами синтезированы соответствующие циклические эфиры: 1,3-бензодиоксол (**2**), 1,4-бензодиоксан (**3**) и 2-фенил-1,3-бензодиоксол (**4**). Далее π -комплексы были получены двумя независимыми методами: реакцией соединений (**2**), (**3**) и (**4**) с гексакарбониллом хрома (метод А) и триамминхромтрикарбониллом (метод В). Реакции по методу А осуществлялись путем взаимодействия указанных выше соединений **2–4** с гексакарбониллом хрома в кипящем дибутиловом эфире или в смеси диглим/октан (1:1). Реакции, вероятно, проходят с частичным разложением полученных π -комплексов. Более высокие выходы наблюдаются при проведении реакций по методу В, в котором используются производные гексакарбонила хрома – триамминхромтрикарбонил в растворе диоксана. Показано, что последний метод не только дает более высокие выходы, но и позволяет синтезировать более широкий круг гетероциклических π -комплексов хрома. Состав и строение полученных соединений были установлены с помощью различных физико-химических методов анализа, таких как ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: гетероциклические соединения, η^6 -(арен)хромтрикарбонильные комплексы гетероциклических соединений, 1,3-бензодиоксолы, 1,4-бензодиоксаны, защитное алкилирование, реакция координации.

Введение

Среди веществ, обладающих фармакологическими и биологически активными свойствами, особое место занимают гетероциклические 1,3- и 1,4-производные, содержащие пяти- и шестичленные циклы [1–6].

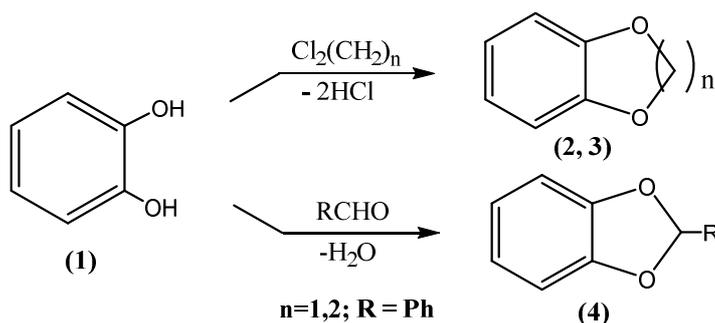


(R = H, Ph)

Известно, что введение в эти соединения металлоорганических фрагментов значительно меняет многие свойства этих соединений, что делает их перспективными веществами для дальнейшего использования [7–11]. Большой интерес представляет введение в эти соединения $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -групп. Однако до сих пор в научной литературе отсутствуют работы по получению и исследованию свойств η^6 -(арен)хромтрикарбонильных комплексов с гетероциклическими кислородсодержащими лигандами.

По-видимому, отсутствие в литературе подробных сведений об этих соединениях связано с малой доступностью исходных веществ, например, η^6 -(пирокатехин)хромтрикарбонила. Так как исходный пирокатехин имеет в своем составе два рядом расположенных атома кислорода – элемента, имеющего нуклеофильные электронные пары, синтез его π -комплекса прямой реакцией с гексакарбонил хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$ или его производными типа $\text{L}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{NH}_3$ или MeCN) невозможен.

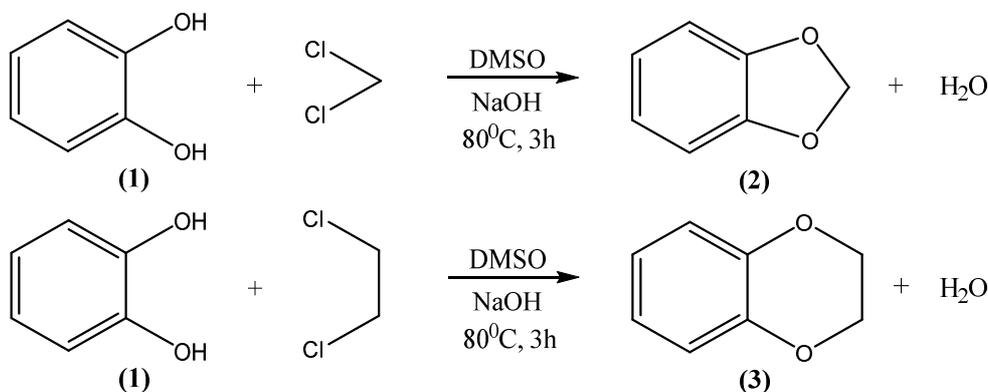
Однако мы предположили, что образование η^6 -(арен)хромтрикарбонильных комплексов все же можно осуществить, если защитить свободные электронные пары атомов кислорода подходящими блокирующими группами [12–13]. Одним из вариантов такой защиты является реакция алкилирования пирокатехина с образованием его циклических эфиров. Эту реакцию можно осуществить путем использования дигалоидных органических соединений или с помощью циклоприсоединения альдегидов [14–16]. Пути прохождения реакций могут быть представлены следующей схемой:



Далее, проводя реакцию с полученными лигандами, можно синтезировать желаемые η^6 -(арен)хромтрикарбонильные комплексы.

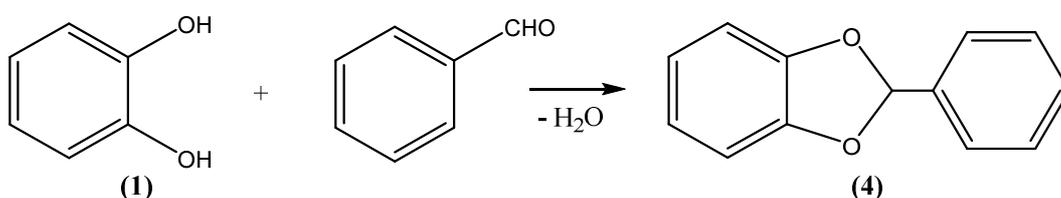
Обсуждение результатов

Путем взаимодействия пирокатехина (1) с дихлорметаном и 1,2-дихлорэтаном нами были получены 1,3-бензодиоксол (2) и 1,4-бензодиоксан (3) соответственно [16]:



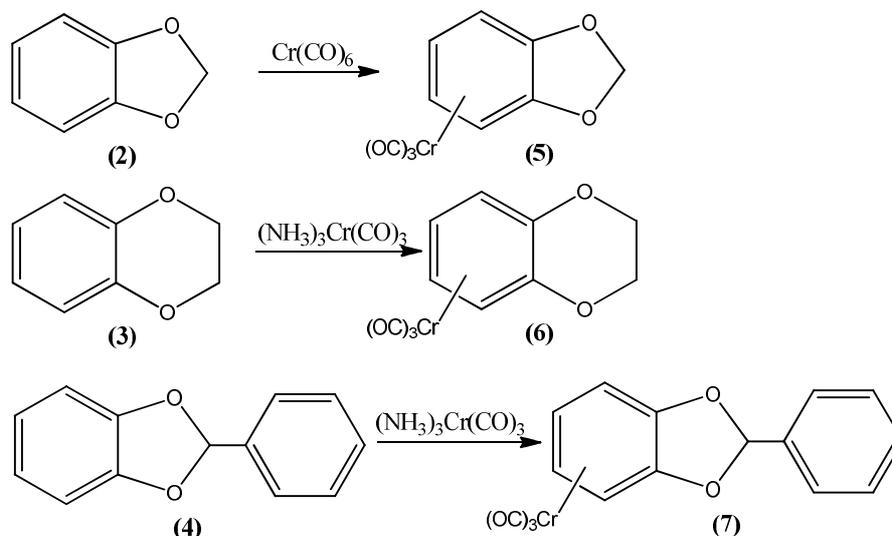
Реакции проводились в растворе диметилсульфоксида (DMSO) при температуре 80–85 °С в течение 3 часов. Полученную смесь гидролизовали и перегоняли с паром.

Синтез 2-фенилзамещенного производного 1,3-бензодиоксола (4) осуществлялся с помощью реакции конденсации пирокатехина (1) с бензальдегидом в среде кипящего *n*-ксилола в условиях азеотропной отгонки воды [15, 17]:



Органическая химия

Описанная выше эфирная защита гидроксильных групп пирокатехина позволила получить η^6 -(арен)хромтрикарбонильные комплексы 1,3-бензодиоксола и 1,4-бензодиоксана (5–7):



Учитывая индивидуальные особенности полученных соединений, а также их низкую термическую стабильность, введение $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы в эти соединения проводилось двумя известными методами, первый из которых состоял в прямом взаимодействии с гексакарбонил хрома [18–20]. Так, реакции соединений **2** и **3** с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в кипящем дибутиловом эфире или в смеси диглим/октан, видимо, проходят с частичным разложением, что заметно по потемнению раствора и образованию темно-коричневой реакционной смеси, из которой путем фильтрования, упаривания растворителя и перекристаллизации остатков были получены ожидаемые желтые кристаллы. Показано, что оптимальные выходы η^6 -комплексов наблюдаются при проведении реакции в интервале температур бани 140–150 °С; ниже 140 °С реакция протекает слишком медленно, а при температуре выше 150 °С происходит существенное разложение комплексных продуктов.

Более высокие выходы наблюдаются при проведении реакции координации с триамминхромтрикарбонил в кипящем диоксане [21–22]. В этом случае заметное разложение происходит только в конце реакции, что отчетливо видно по изменению цвета реакционного раствора. Анализ продуктов реакции рядом физико-химических методов подтвердил идентичность состава и строения веществ, полученных разными методами в различных экспериментальных условиях.

С помощью этих двух методик из полученных ранее лигандов **2–4** были синтезированы их π -комплексы, которые представляли собой желтые кристаллические вещества, а их индивидуальность и строение были подтверждены ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Некоторые характеристики синтезированных веществ приведены в таблице.

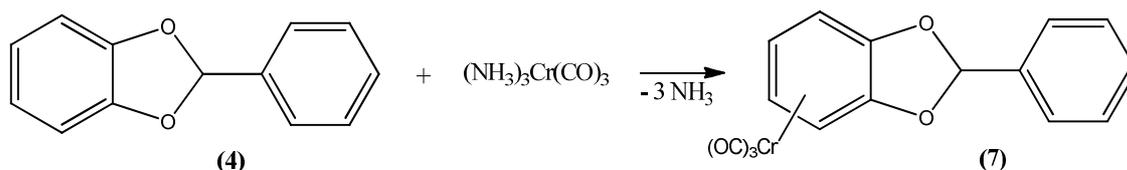
Характеристики циклических эфиров пирокатехина и их π -комплексов

| Соединение | Выход (%) | | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | ИК-спектр $\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$ | Масс-спектр $m/z (I_{\text{отн.}}(\%))$ |
|------------|-----------|---------|---------------------------------|---|--|
| 2 | 38,0 | | Жидк. | – | 122 $[\text{M}]^+(66)$ |
| 3 | 48,0 | | Жидк. | – | 136 $[\text{M}]^+(100)$ |
| 4 | 35,0 | | 105 | – | 198 $[\text{M}]^+(78)$ |
| | Метод А | Метод Б | | | |
| 5 | 23,7 | 36,5 | 125 | 1955, 1859 | 258 $[\text{M}]^+(3)$ |
| 6 | 31,2 | 41,5 | 59–60 | 1955, 1872, 1841 | 272 $[\text{M}]^+(32)$ |
| 7 | 30,1 | 37,0 | 85–93 | 1961, 1886, 1853 | 334 $[\text{M}]^+(20)$ |

На ВЭЖХ-хроматограмме каждого из соединений **4–6** присутствовал 1 пик. В их ИК-спектрах наблюдались интенсивные полосы валентных колебаний связей CO хромтрикарбонильных фрагментов в районе 1841–1961 cm^{-1} , в масс-спектре присутствовали ожидаемые молекулярные и осколочные ионы (см. экспериментальную часть). ЯМР ^1H -спектр также подтверждает

строение полученных веществ: в нем обнаружены сигналы протонов как гетероциклического, так и координированного ароматического колец.

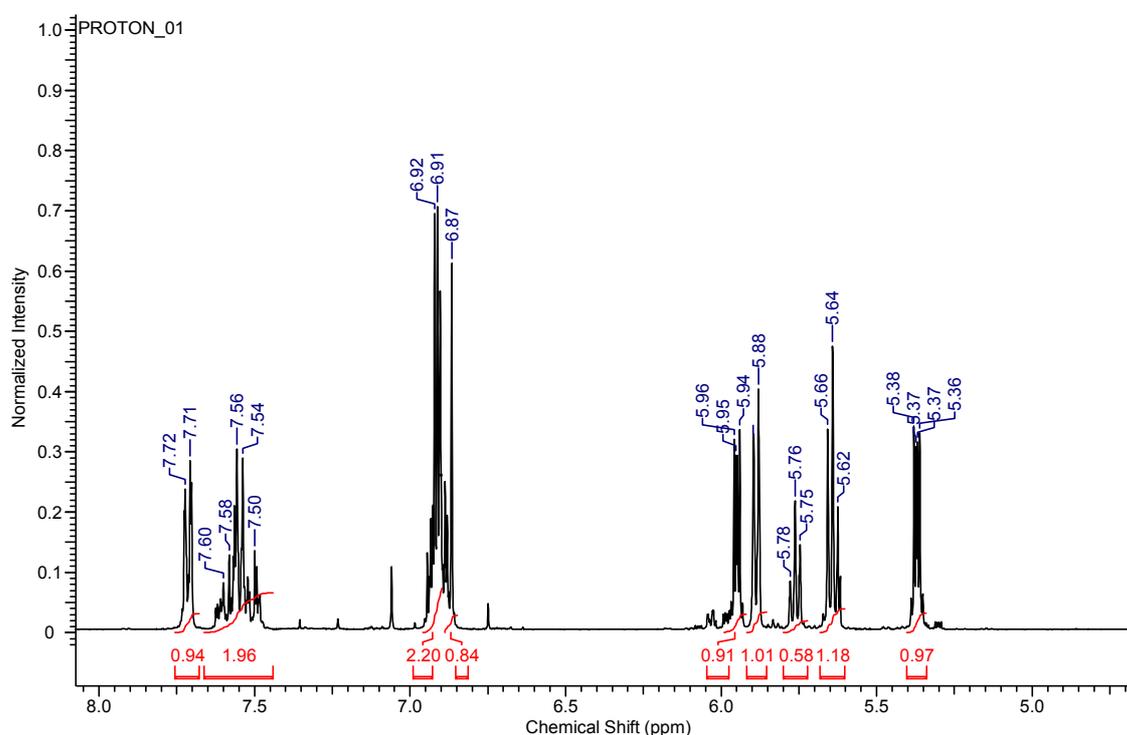
В отличие от соединений **5** и **6** соединение **7** имеет два фенильных фрагмента. Известно, что в этом случае возможно образование двух изомерных η^6 -(арен)хромтрикарбонильных комплексов, обычно выделяемых в виде их смесей, причем наиболее легко $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группа вступает в то кольцо, которое имеет повышенную электронную плотность. Такой группой в соединении **7** является фениленовое кольцо. Действительно, 2-фенил-1,3-бензодиоксол, имеющий в своем составе два ароматических кольца, с эквивалентным количеством триамминхромтрикарбонила в среде диоксана дает в качестве главного продукта соединение **7**, в котором фенилхромтрикарбонильная группа находится у фениленового кольца, тогда как его изомер с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группой у фенильного кольца присутствует в конечном продукте в виде небольшой примеси:



С помощью колоночной хроматографии основной продукт реакции был выделен в чистом виде и охарактеризован с помощью физико-химических методов анализа.

Диаграмма ВЭЖХ (1 пик, $\tau = 8,35$ мин) и УФ ($\lambda = 218, 315$ нм) находятся в соответствии с предполагаемой структурой. Его ИК-спектр содержит 3 полосы поглощения при 1961, 1886, 1853 cm^{-1} , характерных для валентных колебаний CO-группы в хромтрикарбонильном фрагменте. В масс-спектре наблюдаются сигналы, соответствующие молекулярному иону 334 $[\text{M}]^+$ (20), 278 $[\text{M}-\text{CO}]^+$ (9), 250 $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ (100), 273 $[\text{M}-3\text{CO}-\text{Ph}]^+$ (62), 52 $[\text{Cr}]$.

Строение соединения (**7**) также подтверждает и его ^1H -ЯМР-спектр (см. рисунок).



^1H -ЯМР-спектр 2-фенил- η^6 -(1,3-бензодиоксол)хромтрикарбонила (**7**)

В нем присутствуют сигналы протонов двух ароматических фрагментов: фенильного и η^6 -(фенилен)хромтрикарбонильного, наблюдаемых в области 7,8–6,7 и 6,2–5,3 м. д. соответственно. Интегрирование этих сигналов ясно указывает на то, что в этом соединении соотношение протонов координированного и некоординированного колец составляет 5:4, что соответствует структуре соединения **7**.

Подготовка исходных веществ

Перед использованием в синтезах все растворители: гексан ($T_{\text{кип}} = 68,7 \text{ }^\circ\text{C}$), диэтиловый эфир ($T_{\text{кип}} = 34,6 \text{ }^\circ\text{C}$), диоксан ($T_{\text{кип}} = 101 \text{ }^\circ\text{C}$), этилацетат ($T_{\text{кип}} = 77 \text{ }^\circ\text{C}$) сушили и перегоняли при атмосферном давлении. Диметилсульфоксид (ДМСО, $T_{\text{кип}} = 189 \text{ }^\circ\text{C}$) сушили над гидроксидом натрия, затем перегоняли при пониженном давлении ($T_{\text{кип}} = 51 \text{ }^\circ\text{C}/ 5 \text{ мм рт. ст.}$). Дихлорметан ($T_{\text{кип}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$) сушили над едким натром и перегоняли при атмосферном давлении. Дихлорэтан ($T_{\text{кип}} = 83,5 \text{ }^\circ\text{C}$) очищали выдерживанием в присутствии безводного хлористого алюминия с последующей отгонкой. Бензальдегид перегоняли в вакууме. Этилацетат ($T_{\text{кип}} = 77 \text{ }^\circ\text{C}$) сушили над хлористым кальцием и перегоняли. Пирокатехин очищали возгонкой при пониженном давлении. Гексакарбонил хрома очищали возгонкой в сублиматоре при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$ [23]. Триамминхромтрикарбонил получали по известной методике [24].

Методика анализа

Высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) проводили на хроматографе Knauer Smartline 5000 с РДА-детектором S 2600, колонка Диасфер 110-С16Т, 5 мкм, 4,6*250 мм, элюент – ацетонитрил : вода (84:16). УФ-спектры элюентов расшифровывали в диапазоне 200–500 нм. ИК-спектры регистрировались на спектрометре «Инфралюм ФТ – 801» в диапазоне 480–4600 см^{-1} в таблетках KBr. Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DPX 200 и Bruker Avance DPX 400 (рабочие частоты 200 и 400 МГц соответственно), растворитель – ацетон- d^6 . Масс-спектрометрическое исследование проводили на приборе Trance GC Metra/PS Q 11 в режиме регистрации положительных ионов, ионизация методом электронного удара (70 эВ), диапазон m/z 28–500, капельная колонка TR5MS 60000*0,25 мм, скорость потока гелия – 1 мл/мин, программирование температуры от 60–300 $^\circ\text{C}$ при скорости нагрева 15 град./мин. Синтез и выделение соединений (5–7) проводили в атмосфере аргона.

Синтез соединений (2) и (3). Общая методика [16]

В 3-горлую колбу с обратным холодильником и двумя вводами для твердых веществ поместили 0,74 моль диметилсульфоксида и 0,6 моль дихлоралкана. Смесь нагревали до $80 \text{ }^\circ\text{C}$, затем порциями с интервалом 7 минут при перемешивании добавили 0,18 моль пирокатехина ($m_{\text{порции}} = 0,9 \text{ г}$) и 0,67 моль гидроксида натрия ($m_{\text{порции}} = 1,2 \text{ г}$), поддерживая температуру среды $80\text{--}85 \text{ }^\circ\text{C}$. После завершения добавления пирокатехина и щелочи реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов. На следующий день к полученной смеси при перемешивании добавили 36,4 мл воды, затем реакционную смесь перегнали с паром. С помощью делительной воронки отделили нижний слой, который затем перегнали в вакууме. В результате перегонки получили соединения (2) и (3) в виде прозрачных жидкостей.

1,3-Бензодиоксол (2). Выход 38 %. $n_D^{20} = 1,539$ [Лит. [25] $n_D^{20} = 1,539$]. ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 6,75$ мин. УФ-спектр (MeCN, H_2O), $\lambda/\text{нм}$: 281. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ, m/z ($I_{\text{отн.}}(\%)$): для $\text{C}_7\text{O}_2\text{H}_6$ рассчитано $[\text{M}]^+$ 122: найдено 122 $[\text{M}]^+(66)$, 121 $[\text{M}-\text{H}]^+(100)$, 92 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}]^+(2)$. ^1H -ЯМР, м. д. (acetone – d^6): 4,25 (с., 2H, CH_2); 6,75–6,85 (м., 4H, Ph).

1,4-Бензодиоксан (3). Выход 48 %. $n_D^{20} = 1,553$ [Лит. [26] $n_D^{20} = 1,553$]. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ, m/z ($I_{\text{отн.}}(\%)$): для $\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_8$ рассчитано $[\text{M}]^+$ 136: найдено 136 $[\text{M}]^+(100)$, 135 $[\text{M}-\text{H}]^+(25)$, 121 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+(16)$.

Синтез 2-фенил-1,3-бензодиоксола (4) [15, 17]

В 2-горлую колбу, снабженную ловушкой Дина–Старка, поместили 11 г (0,1 моль) свежезвогнанного пирокатехина, 10,18 мл (0,096 моль) бензальдегида, 80 мл толуола и 30 мг толуолсульфокислоты. Реакционная смесь кипятилась в течение 10 часов, при этом выделилось 1,3 мл воды (72 %). После охлаждения реакционную смесь обработали 10%-ным раствором гидроксида натрия (2*15 мл), органический слой промывали водой (15 мл) и высушивали над безводным Na_2SO_4 . Растворитель (толуол) отгоняли в вакууме, образовавшийся черно-коричневый остаток возгоняли в вакууме. В результате возгонки было получено белое твердое вещество с $T_{\text{пл.}} = 59\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$. Выход 35 %. ВЭЖХ: 1 пик, $\tau = 9,23$ мин. УФ-спектр (MeCN, H_2O), $\lambda/\text{нм}$: 215, 281. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3066(ν ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$)); 2896(ν (C-H)); 1101 (ν (C-O)); 939, 910, 738 (ω ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ, m/z ($I_{\text{отн.}}(\%)$): для $\text{C}_{13}\text{O}_2\text{H}_{10}$ рассчитано $[\text{M}]^+$ 198: найдено 198 $[\text{M}]^+(78)$, 197 $[\text{M}-\text{H}]^+(100)$, 121 $[\text{M}-\text{Ph}]^+(22)$.

Синтез соединений (5–7) [18–22]

Метод А. В 2-горлую колбу с обратным холодильником в атмосфере аргона поместили 0,014 моль $\text{Cr}(\text{CO})_6$, гетероциклический лиганд 0,014 моль и 30 мл смеси диглим/октан (1:1). Фракционную смесь нагревали 8 часов при температуре бани 140–150 °С до полного выделения СО (940 мл). Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через слой Al_2O_3 и отгоняли в вакууме растворитель. В колбе остался темно-коричневый продукт. Перекристаллизация этого остатка из смеси гексан : этилацетат (1:1) дает желтые кристаллы.

Метод В. В 2-горлую колбу с припаянным обратным холодильником, снабженную газовой бюреткой, заполненной диметилфталатом, помещали 0,033 моль гетероциклического лиганда и 0,033 моль триамминхромтрикарбонила и 34 мл диоксана. Реакционную смесь нагревали 3,5 часа на масляной бане ($T = 120$ °С) до полного выделения аммиака, затем колбу охлаждали и заполняли аргоном. Полученную смесь отфильтровали через фильтр Шотта с использованием Al_2O_3 . Диоксан отогнали в вакууме. Получили твердое вещество желтого цвета. Перекристаллизацией полученного вещества из гексана и этилацетата (3:1), получили желтые кристаллы.

η^6 -(1,3-бензодиоксол)хромтрикарбонил (5). Выход составил 3,1 г (36,5 %). $T_{\text{пл}} = 105$ °С. ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 5,9$ мин. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3099(ν ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$)); 2943, 2923(ν (C-H)); 1955, 1859 (ν ($\text{C}\equiv\text{O}$)); 1101 (ν (C-O)); 887, 827, 630 (ω ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$)). Масс-спектр (ЭУ, 70эВ, m/z ($I_{\text{отн.}}$ (%)): для $\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_6\text{Cr}$ рассчитано $[\text{M}]^+$ 258: найдено 258 $[\text{M}]^+$ (3), 173 $[\text{M-3CO}]^+$ (23), 52 $[\text{Cr}]^+$ (100). ^1H -ЯМР, м.д. (acetone – d^6): 5,3–5,35 (м., 2H, Ph*); 5,75 (с., 1H, CH_2); 5,88–5,96 (м., 2H, Ph*); 6,2 (с., 1H, CH_2).

η^6 -(1,4-бензодиоксан)хромтрикарбонил (6). Выход составил 3,5 г (41,5 %). $T_{\text{пл}} = 125$ °С. ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 5,47$ мин. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3120 (ν ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$)); 2921, 2850(ν (C-H)); 1955, 1872, 1841 (ν ($\text{C}\equiv\text{O}$)); 1143 (ν (C-O)); 669, 630 (ω ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ, m/z ($I_{\text{отн.}}$ (%)): для $\text{C}_{11}\text{O}_5\text{H}_8\text{Cr}$ рассчитано $[\text{M}]^+$ 272: найдено 272 $[\text{M}]^+$ (32), 216 $[\text{M-2CO}]^+$ (17), 188 $[\text{M-3CO}]^+$ (100), 136 $[\text{M-Cr}(\text{CO})_3]^+$ (14). ^1H -ЯМР, м.д. (acetone – d^6): 4,27–4,33 (м., 2H, CH_2); 4,35–4,41 (м., 2H, CH_2); 5,31–5,35 (м., 2H, Ph*); 5,67–5,71 (м., 2H, Ph*).

η^6 -(2-фенил-1,3-бензодиоксол)хромтрикарбонил (7). Выход составил 0,7 г (37 %). $T_{\text{пл}} = 90$ –93 °С. ВЭЖХ – 1 пик, $\tau = 8,35$ мин. УФ-спектр (MeCN, H_2O , $\lambda/\text{нм}$: 218, 315. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3089(ν ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$)); 2921, 2850(ν (C-H)); 1961, 1886, 1853 (ν ($\text{C}\equiv\text{O}$)); 1143 (ν (C-O)); 902, 798, 759, 661, 626, 530, 478(ω ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$)). Масс-спектр (ЭУ, 70эВ, m/z ($I_{\text{отн.}}$ (%)): для $\text{C}_{16}\text{O}_5\text{H}_{10}\text{Cr}$ рассчитано $[\text{M}]^+$ 334: найдено 334 $[\text{M}]^+$ (20), 278 $[\text{M-2CO}]^+$ (8), 250 $[\text{M-3CO}]^+$ (100), 198 $[\text{M-Cr}(\text{CO})_3]^+$ (12), 173 $[\text{M-Ph-Cr}(\text{CO})_3]^+$ (64). ^1H -ЯМР, м.д. (acetone – d^6): 5,35–5,39 (м., H, BzCr); 5,62–5,67 (м., H, BzCr); 5,88–5,90 (м., H, BzCr); 5,94–5,97 (м., H, BzCr); 6,86–6,98 (1H, CH); 6,91–6,95 (м., 2H, Ph); 7,48–7,58 (м., 2H, Ph); 7,70–7,73 (м., 1H, Ph).

Выводы

В заключение следует отметить, что в результате проведенного исследования были впервые синтезированы и охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов анализа η^6 -(арен)хромтрикарбонильные комплексы с 1,3-бензодиоксольными и 1,4-бензодиоксановыми лигандами, которые получались двумя независимыми методами: реакцией предварительно полученных свободных от металла гетероциклов 2–4, с гексакарбониллом хрома в кипящей смеси октан-диглим (1:1) (метод А) и координацией этих лигандов с триамминхромтрикарбониллом (метод В). Показано, что последний метод дает более высокие выходы и позволяет синтезировать более широкий круг гетероциклических π -комплексов хрома.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского: ведущему инженеру В.И. Фаерману за регистрацию масс-спектров и к.х.н. Ю.Б. Малышевой за регистрацию ЯМР ^1H -спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0729-0039 в рамках базовой части государственного задания.

Литература

1. Goodman, L. Goodman & Gilman's Pharmacological Basis of Therapeutics / L. Goodman // New York: McGraw-Hill, 2011. – P. 2084.
2. Касьян, Л. Оксазагетероциклы на основе аминок спиртов, эпоксидов и азиридинов: монография / Л.И. Касьян, В.А. Пальчиков, А.В. Токарь. – Днепропетровск: Изд-во ДНУ, 2012. – 644 с.
3. Jaouen, G. Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine / G. Jaouen. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 444 p.
4. Ahmed, B. Chemistry and Pharmacology of Benzodioxanes / B. Ahmed, H. Habibullah, S. Khan // Org. Chem. – 2008. – № 4. – P. 65–77. DOI: 10.1002/CHIN.200936265.
5. Pilkington, L. Synthesis and Biology of 1,4-benzodioxane Lignan Natural Products / L. Pilkington, D. Barker // Royal Soc. Chem. – 2015. – № 32. – P. 1369–1388. DOI: 10.1039/c5np00048c.
6. Даукшас, В.К. 3-Фенил- или α -фенилзамещенные 2-алкил-аминометилбензо-диоксаны-1,4 / В.К. Даукшас, А.П. Ластаускас // ЖОрХ, сб. Биологически активные соединения. – 1968. – С. 286–290.
7. Butler, P.A. Biological Organometallic Chemistry of B12 / P.A. Butler, B. Krautler // Bioorganometallic Chemistry. – 2006. – № 17. – P. 1–55. DOI: 10.1007/3418_004.
8. Jaouen, G. Chirality in Organometallic Anticancer Complexes / G. Jaouen, M. Salmain // Bioorganometallic Chemistry. – 2015. – P. 85–115. DOI: 10.1002/9783527673438.ch03.
9. Moriuchi, T. Ferrocene-Peptide Bioconjugates / T. Moriuchi, T. Hirao // Top. Organomet. Chem. – 2006. – № 17. – P. 143–175.
10. Allardyce, C.S. Medicinal Properties of Organometallic Compounds / C.S. Allardyce, P. Dyson // Top Organomet Chem. – 2006. – P. 177–210. DOI: 10.1007/3418_001.
11. Severin, K. Organometallic Receptors for Biologically Interesting Molecules / K. Severin // Top Organomet Chem. – 2006. – P. 123–142. DOI: 10.1007/B97910.
12. Green, T.W. Protective Groups in Organic Synthesis / T.W. Green, P.G. Wuts. – T.W. John Wiley & Sons, 2007. – 545 p.
13. МакОми, Дж. Защитные группы в органической химии / Дж. МакОми. – М.: Мир, 1976. – P. 142–153.
14. Пат. 87268 ЧССР. Preparing Cycle Simple and Substituted Alkylene Ether from Pyrocatechol or it's Derivatives and Alkylene Dihalides // С.А. – 1960. – V. 54. – 8862.
15. Cole, E.R. An Improved Method for the Synthesis of 2,2-disubstituted and 2-monosubstituted 1,3-benzodioxoles / E.R. Cole, G. Crank, H. Minh // Austr. J. Chem. – 1980. – V. 33. – P. 675–680. DOI: 10.1071/CH9800675.
16. Пат. WO 2017/158404. An Improved Method for the Preparation of Alkylenedioxybenzene Compounds. Заявл. 05.05.2016. Опубл. 21.09.2017.
17. Gupta, S.D. Eco-sustainable Synthesis and Biological Evaluation of 2-phenyl 1, 3-benzodioxole Derivatives as Anticancer, DNA Binding and Antibacterial Agents / S.D. Gupta, G.B. Rao, M.K. Bom-maka // Arabian J. Chem. – 2016. – V. 9. – P. 1875–1883. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.08.004.
18. Nicholls, B. The Organic Chemistry of the Transition Elements. Part I. Tricarbonylchromium Derivatives of Aromatic Compounds / B.Nicholls, M. Whiting // J. Chem. Soc. – 1959. – P. 551–556. DOI: 10.1039/JR9590000551.
19. Silverthorn, W.E. Arene Transition Metal Chemistry / W.E. Silverthorn // Adv. Organomet. Chem. – 1975. – V. 13. – P. 69–86.
20. Кальдераццо, Ф. Карбонилы металлов, их получение, структура и свойства // Органические синтезы через карбонилы металлов: пер. с англ. / под ред. А.Н. Несмеянова. – М.: Мир, 1970. – С. 11–211.
21. Organometallic π -Complexes: XX. The Preparation of Styrenetricarbonylchromium / M.D.Rausch, G.A. Moser, E.J. Zaiko, A.L. Lipman // J. Organomet. Chem. – 1970. – V. 23. – P. 185–192. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)92813-4.
22. Реакция фенилсодержащих N-замещенных 1,3-оксазолидинов и 1,3-оксазианов с триаминхромтрикарбонилем / А.Н. Артемов, Е.В. Сазонова, Н.А. Аксенова и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2019. – С. 1548–1554.
23. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др. – М.: И. Л., 1958. – 520 с.

24. Post, H.W. The Reaction of Certain Orthoesters with Aldehydes / H.W. Post // J. Org. Chem. – 1940. – V. 5. – P. 244–249.
25. Bonthrone, W. The Methylenation of Catechols / W. Bonthrone, J.W. Cornforth // J. Chem. Soc. – 1969. – P. 1202–1204. DOI: 10.1039/j39690001202.
26. Агрономов, А.Е. Лабораторные работы в органическом практикуме / А.Е. Агрономов, Ю.С. Шабаров. – М.: Химия, 1974. – С. 63–64.

Артёмов Александр Николаевич – доктор химических наук, профессор, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к. 5. E-mail: artemov.alexandr2017@yandex.ru.

Колесова Анна Сергеевна – магистрант 1 курса, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к. 5. E-mail: anyuta.colesova16@yandex.ru.

Сазонова Елена Васильевна – научный сотрудник, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к. 5.

Поступила в редакцию 28 февраля 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220211

SYNTHESIS OF NEW η^6 -(ARENE)CHROMIUM TRICARBONYL COMPLEXES WITH 1,3-BENZODIOXOLE AND 1,4-BENZODIOXANE LIGANDS

A.N. Artemov, artemov.alexandr2017@yandex.ru

A.S. Kolesova, anyuta.colesova2016@yandex.ru

E.V. Sazonova

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
Nizhny Novgorod, Russian Federation

Particular interest in studying the structure and features of chemical behavior of heterocyclic compounds containing two oxygen atoms in their composition is associated with their wide distribution in nature, as well as with their high biological activity. For the first time, we present data on the possibility of obtaining and studying a number of physicochemical properties and spectral characteristics of some η^6 -(arene)chromium tricarbonyl complexes of pyrocatechol cyclic esters. At the first stage of our investigation the interaction of pyrocatechol (**1**) with dichloromethane, 1,2-dichloroethane and benzaldehyde has been used to synthesize the corresponding cyclic esters, such as 1,3-benzodioxole (**2**), 1,4-benzodioxane (**3**) and 2-phenyl-1,3-benzodioxole (**4**). Then the π -complexes have been obtained by two independent methods: the reaction of compounds (**2**), (**3**), and (**4**) with chromium hexacarbonyl (method A) and triaminechromium tricarbonyl (method B). Method A synthesis has been carried out by reacting the abovementioned compounds **2–4** with chromium hexacarbonyl in refluxing dibutyl ether or in a mixture of diglyme/octane (1:1). The reactions probably proceed with partial decomposition of the resulting π -complexes. Higher yields are observed when reactions are carried out by method B, which uses chromium hexacarbonyl derivatives, namely triaminechromium tricarbonyl, in a dioxane solution. It has been shown that the latter method not only gives higher yields, but also makes it possible to synthesize a wider range of heterocyclic chromium π -complexes. The composition and structure of the obtained compounds have been determined using various physico-chemical analysis methods, such as HPLC, UV, IR, ^1H NMR spectrometry, and mass spectrometry.

Keywords: heterocyclic compounds, η^6 -(arene)chromium tricarbonyl complexes of heterocyclic compounds, 1,3-benzodioxoles, 1,4-benzodioxanes, protective alkylation, coordination reaction.

References

1. Goodman L. Goodman & Gilman's Pharmacological Basis of Therapeutics. New York, McGraw-Hill, 2011. 2084 p.
2. Kasyan L.I., Palchikov V.A., Tokar A.V. *Oksaazaheterotsykly na osnove aminospirtov, epoksidov i aziridinov* [Oxaazaheterocycles Based on Amino Alcohols, Epoxides and Aziridines]. Dnepropetrovsk, DNU, 2012, 644 p.
3. Jaouen G. Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine. Weinheim: Wiley-VCH, 2006, 444 p.
4. Ahmed B., Habibullah H., Khan S. Chemistry and Pharmacology of Benzodioxanes. *Org. Chem.* 2008, no 4, pp. 65–77. DOI: 10.1002/CHIN.200936265.
5. Pilkington L., Barker D. Synthesis and Biology of 1,4-Benzodioxane Lignan Natural Products. *Royal Soc. Chem.* 2015, no 32, pp. 1369–1388. DOI: 10.1039/c5np00048c.
6. Daukshas V.K., Lastauskas A.P. 3-Fenil ili α -Fenilzameshchennye 2-Alkil-aminozametilbenzodioxany-1,4 [3-Phenyl- or α -Phenyl-substituted 2-Alkyl-aminomethylbenzo-dioxanes-1,4.] Biologically Active Compounds, 1968, pp. 286–290. (in Russ.)
7. Butler P.A., Krautler B. Biological Organometallic Chemistry of B12. *Bioorganometallic Chemistry.* 2006, no 17, pp. 1–55. DOI:10.1007/3418_004.
8. Jaouen G., Salmain M. Chirality in Organometallic Anticancer Complexes. *Bioorganometal. Chem.* 2015, pp. 85–115. DOI: 10.1002/9783527673438.ch03.
9. Moriuchi T., Hirao T. Ferrocene-Peptide Bioconjugates. *Top. Organomet. Chem.* 2006, no. 17, pp. 143–175.
10. Allardyce C.S., Dyson P. Medicinal Properties of Organometallic Compounds. *Top Organomet. Chem.* 2006, pp. 177–210. DOI: 10.1007/3418_001.
11. Severin K. Organometallic Receptors for Biologically Interesting Molecules. *Top Organomet. Chem.* 2006, pp. 123–142. DOI: 10.1007/B97910.
12. Green T.W., Wuts P.G., Protective Groups in Organic Synthesis. T.W John Wiley & Sons. 2007, 545 p.
13. MakOmi J. Protective Groups in Organic Chemistry. Moscow, Mir, 1976, pp. 142–153.
14. Pat. 87268 Czch.SSR. Preparing Cycle Simple and Substituted Alkylene Ether from Pyrocatechol or it's Derivatives and Alkylene Dihalides. C.A. 1960, vol. 54, 8862 p.
15. Cole E. R., Crank G., Minh H. An Improved Method for the Synthesis of 2,2-Disubstituted and 2-Monosubstituted 1,3-Benzodioxoles. *Austr. J. Chem.* 1980, vol. 33, pp. 675–680. DOI: 10.1071/CH9800675.
16. Pat. WO 2017/158404. An Improved Method for the Preparation of Alkylenedioxybenzene Compounds.
17. Gupta S.D., Rao G.B., Bommaka M.K. Eco-sustainable Synthesis and Biological Evaluation of 2-Phenyl 1, 3-Benzodioxole Derivatives as Anticancer, DNA Binding and Antibacterial Agents. *Arabian J. Chem.* 2016, vol. 9, pp. 1875–1883. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.08.004.
18. Nicholls B., Whiting M. The Organic Chemistry of the Transition Elements. Part I. Tricarbonylchromium Derivatives of Aromatic Compounds. *J. Chem. Soc.* 1959, pp. 551–556. DOI:10.1039/JR9590000551.
19. Silverthorn W.E. Arene Transition Metal Chemistry. *Adv. Organomet. Chem.* 1975, vol. 13, pp. 69–86.
20. Kal'deracco F., Eokoli R., Natta D. Metal Carbonyls, Their Preparation, Structure and Properties. Organic Syntheses Through Metal Carbonyls. Moscow, Mir. 1970, pp. 11–211.
21. Rausch M.D., Moser G.A., Zaiko E.J., Lipman A.L. Organometallic π -Complexes: XX. The Preparation of Styrenetricarbonylchromium. *J. Organomet. Chem.* 1970, vol. 23, pp. 185–192. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)92813-4.
22. Artemov A.N., Sazonova E.V., Aksenova N.A., Fukin G.K., Cherkasov A.C., Faerman V.I., Grishina N.Y. Reaction of Phenyl-containing N-Substituted 1,3-Oxazolidines and 1,3-Oxazinanes with Triaminchromiumtricarbonyl. *Izv. AN, ser. chem.* 2019, pp. 1548–1554.
23. Weisberger A., Proskauer E., Riddick J., Tup E. Organic Solvents. Moscow, Int. Lit. 1958, 520 p.

24. Post H.W. The Reaction of Certain Orthoesters with Aldehydes. *J. Org. Chem.* 1940, vol. 5, pp. 244–249.

25. Bonthrone W., Cornforth J.W. The Methylenation of Catechols. *J. Chem. Soc.* 1969, pp. 1202–1204. DOI: 10.1039/j39690001202.

26. Agronomov A.E., Shabarov Yu.S. Laboratory Work in an Organic Workshop. Moscow, Himiya. 1974, pp. 63–64.

Received 28 February 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Артёмов, А.Н. Синтез новых η^6 -(арен)хром-трикарбонильных комплексов с 1,3-бензодиоксольными и 1,4-бензодиоксановыми лигандами / А.Н. Артёмов, А.С. Колесова, Е.В. Сазонова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 98–107. DOI: 10.14529/chem220211

FOR CITATION

Artemov A.N., Kolesova A.S., Sazonova E.V. Synthesis of New η^6 -(Arene)chromium Tricarbonyl Complexes with 1,3-Benzodioxole and 1,4-Benzodioxane Ligands. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022, vol. 14, no. 2, pp. 98–107. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220211
