

УДК 577.150.13+547.567

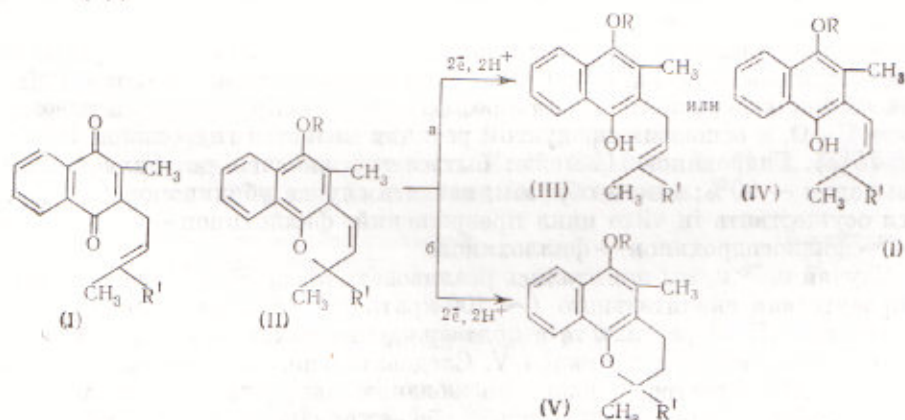
ХИМИЯ

В. Г. МАЙРАНОВСКИЙ, О. И. ВОЛКОВА, Е. А. ОБОЛЬНИКОВА,
Г. И. САМОХВАЛОВ

АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОХИНОНОВ
ИЛИ ХРОМАНОЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ
ВОССТАНОВЛЕНИИ ХРОМЕНОЛОВ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 14 I 1971)

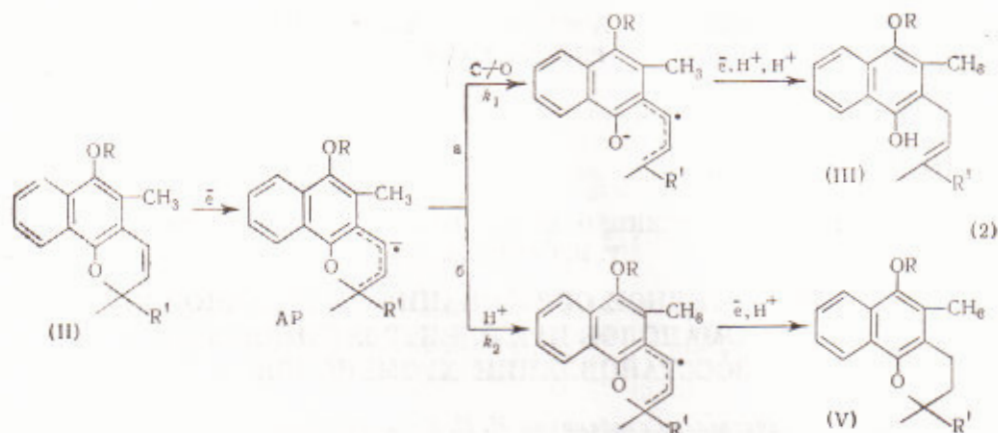
Хроменовые соединения нафталинового ряда — менахроменолы (II, $R' = \text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_n\text{H})$) и филлохроменол (II, $R' = \text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{H})$) * находятся в той же степени окисления, что и хиноны группы витамина К (I); поэтому восстановление их могло бы приводить к гидрохинонам III или IV. Альтернативный путь заключается в образовании хроманолов V в результате насыщения двойной связи хроменого кольца (схема (1)).



Возможность превращения II в III или IV (путь 1а) следует из результатов изучения соединений, близких по строению к II, в условиях реакции Берча (^{2,3}) и электрохимического восстановления в апротонной среде (⁴⁻⁶); образование хроманолов (путь 1б) было зафиксировано при восстановлении II натрием в этаноле (⁷) и каталитическом гидрировании (⁸).

В настоящей работе исследовано электрохимическое восстановление ацетата филлохроменолола (II, $R = \text{COCH}_3$), полученного циклизацией филохинона под влиянием триэтиламина (⁹). Ранее, опираясь на данные полярографических измерений, мы предложили гипотетическую схему протекания реакций типа 1а, в которой каждое из двух направлений — часть единого механизма (¹⁰). В соответствии с этими воззрениями для восстановительных превращений филлохроменолола (II) можно представить следующий механизм (схема (2)).

* В статье приняты названия, рекомендованные Комиссией по биохимической номенклатуре Международного союза теоретической и прикладной химии и Международного биохимического союза (¹).



Предполагается, что превращения 2а и 2б протекают через общую стадию одноэлектронного переноса с образованием анион-радикала AP; направление процесса в целом определяется соотношением скоростей двух конкурирующих реакций: расщепления связи C—O (путь 2а, скорость $v_a = K_1[AP]$) и рекомбинации AP с донором протона (ДП) (путь 2б, скорость $v_b = K_2[AP][ДП]$).

Механизм (2) до настоящего времени не был проверен, а образование продуктов восстановительного расщепления C—O-связей (³), в частности на примере восстановления убихроменолов (⁵), связывалось с недостаточно высокой скоростью $v_b \ll v_a$.

Как показывают результаты настоящего исследования, электрохимическое восстановление ацетата филлохроменолов в условиях опытов (⁴⁻⁶, ¹⁰) при малом содержании в растворе ДП — тоже сопровождается разрывом связи C—O, и основным продуктом реакции является гидрохинон III (выход 75%). Гидрохинон III может быть легко окислен до филлохинона I с выходом ~ 90%; таким образом, как и в случае убихинонов (⁵, ⁹), удается осуществить *in vitro* цикл превращений: филлохинон → филлохроменол → филлогидрохинон → филлохинон.

Случай $v_b \gg v_a$ мы попытались реализовать проведением электролиза II в присутствии значительного (~ 100-кратного) избытка фенола, взятого в качестве ДП. В результате в подтверждение механизма (2), с высоким выходом был выделен хроманол V. Следовательно, изменением только количества ДП в растворе можно по желанию направлять реакцию либо в сторону образования гидрохинона, либо — хроманола. Механизм (2) может быть, по-видимому, перенесен и на случай «химического» восстановления, осуществляемого при помощи сильных доноров электрона, например щелочных металлов. Вероятно, конкурирующим протеканием реакций типа 2а и 2б, а не возникновением двух различных по структуре анион-радикалов, как полагают Моримото и сотрудники (¹¹), следует объяснять образование смеси хроманола и гидрохинона при восстановлении убихроменолов натрием в этаноле. Возможность использования схемы 2 для объяснения результатов восстановления хроменовых соединений щелочными металлами в жидком аммиаке (², ³) вытекает из общности механизмов реакций электрохимического восстановления и реакции Берца (¹²).

Спектры я.м.р. сняты на регистрирующем приборе Р-20А (60 Мгц) фирмы Хитачи в растворе CCl_4 с тетраметилсиланом в качестве стандарта.

Ацетат филлохроменолов (II), 177,0 мг филлохинона I нагревали в запаянной ампуле 2 часа при 120° с 0,51 мл триэтиламина и 0,102 мл уксусного ангидрида. Реакционную массу выливали в ледяную воду и экстрагировали *n*-гексаном. После высушивания и удаления растворителя продукт хроматографировали в тонком слое окиси алюминия (III степени

активности, растворитель *n*-гексан — эфир 4:1). Получено 153,00 мг (79,0%) ацетата филлохроменолоа.

У.-ф. спектр λ_{\max} (*n*-гексан) ($E_{1\text{см}}^{1\%}$), м μ : 223(860), 266(725), 276(950) и 334(88).

И.-к. спектр (см $^{-1}$), 1505(ср.), 1575(ср.), 1600(сл.), 1622(ср.), 1655(ср.), 1770(оч.с.).

Я.м.р.: τ 8,82 (CH $_3$ -цепи), 8,59 (CH $_2$ в пиреновом кольце, *s*), 7,81 (CH $_3$ при ароматическом кольце, *s*), 7,65 (CH $_2$ COO, *s*), 3,42 (α -CH, *d*, $J = 9,75$ гц), 4,43 (β -CH, *d*, $J = 9,9$ гц) 1,85—2,90 ($H_{\text{аром}}$, *m*).

Ацетат филлохроменолоа (V). а) электрохимическим восстановлением. 46,00 мг ацетата филлохроменолоа (II) в 40 мл 0,04 *M* раствора тетраэтиламмоний йодида в безводном диметилформамиде в присутствии 875,00 мг (100-кратный избыток) фенола подвергались электролизу при потенциале $\sim 2,4$ в н.к.э. по методике (5). По окончании электролиза реакционный раствор смешивали с 4-кратным объемом разбавленной соляной кислоты (рН ~ 3). Препаративную хроматографию осуществляли на колонке (15 \times 300) ϵ кремниевой кислотой в системе *n*-гексан — эфир 45 : 5, а затем на пластинках с окисью алюминия III степени активности (система *n*-гексан — эфир 35 : 15). Продукт элюировался с адсорбента диэтиловым эфиром. Получено 37,0 мг (80,4%) ацетата филлохроменолоа.

У.-ф. спектр (*n*-гексан), м μ : 240 (плечо), 244 (1030).

И.-к. спектр, см $^{-1}$: 1505 (сл.), 1580 (ср.), 1600 (ср.), 1640 (сл.), 1765 (оч. с.).

Я.м.р.: τ 8,82 (CH $_3$ -цепи), 8,69 (CH $_2$ в пиреновом кольце, *s*), 7,91 (CH $_3$ при ароматическом кольце, *s*), 7,66 (CH $_2$ COO, *s*), 7,33 (CH $_2$ при ядре, *t*, $J = 7$ гц), 1,85—2,95 ($H_{\text{аром}}$, *m*).

б) Каталитическим гидрированием. 40,00 мг (II) гидрировали в 2 мл метанола в присутствии 20,00 мг 10% палладия на угле. Выход количественный. По хроматографическим и спектральным свойствам продукты, полученные в опытах (а) и (б), идентичны.

Авторы выражают благодарность И. К. Сарычевой, М. Е. Маурит и Э. И. Козлову за любезно предоставленный филлохинон.

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминовый институт
Москва

Поступило
11 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Номенклатура биологической химии; Рекомендации Международного союза теоретической и прикладной химии и Международного биохимического союза, в. 1, ред. А. Е. Браунштейн, М., 1968. ² A. J. Birch, M. Maung, Tetrahedron Letters, № 34, 3275 (1967). ³ Р. К. Раздан, В. Р. Томпсон и др., Тез. докл. VII Международн. симпозиума по химии природных соединений, Рига, 1970, стр. 601. ⁴ В. Г. Майрановский, Г. И. Самохвалов, Электрохимия, 2, 717 (1966). ⁵ В. Г. Майрановский, Е. А. Обольникова и др., ДАН, 195, 1, 121 (1970). ⁶ Е. А. Обольникова, В. Г. Майрановский и др., Тез. докл. VII Международн. симпозиума по химии природных соединений, Рига, 1970, стр. 606. ⁷ H. Mayer, I. Metzger, O. Isler, Helv. chim. acta, 50, 1376 (1967). ⁸ A. F. Wagner, P. E. Wittreich et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 1178 (1963). ⁹ I. Imada, H. Morimoto, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 12, 1047 (1964). ¹⁰ В. Г. Майрановский, Л. А. Вакулова, Г. И. Самохвалов, Электрохимия, 3, 23 (1967). ¹¹ H. Morimoto, I. Imada, G. Goto, Lieb. Ann., 729, 171 (1969). ¹² A. Krapcho, A. Bothner-By, J. Am. Chem. Soc., 81, 3658 (1969).