

## НЕОБЫЧНОЕ ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АЗОМЕТИНОВ К АРИЛМЕТИЛИДЕН-3Н-ПИРРОЛ-2-ОНАМ

Транковский А.Б., Камнева И.Е., Егорова А.Ю.

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия, e-mail: [trankovsky@rambler.ru](mailto:trankovsky@rambler.ru).

Разработка методов получения новых спирогетероциклических и бициклических структур считается одной из основных задач современной органической химии. Одним из возможных способов является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения азометиннов. Благодаря отличным синтетическим возможностям азометин-илиды являются наиболее удобными 1,3-диполями, интенсивно изучаемыми в реакциях диполярного циклоприсоединения.

Изучено взаимодействие 3Н-пиррол-2-онов, имеющих нитро-заместитель в арилметиленовом фрагменте с N-бензилиденбензиламином, активированным действием ацетата серебра в триэтиламинe. Отмечена особенность протекания реакции при использовании диполярофилов, имеющих в ароматическом фрагменте нитрогруппу, наблюдается изменение направления реакции в сторону гетерореакции Дильса-Альдера и образование замещенных пирролооксазинов по механизму [4+2]-циклоприсоединения.

Ключевые слова: пиррол-2-он, циклоприсоединение, оксазин.

## UNUSUAL REACTION TO CYCLOADDITION AZOMETHINES ARYLMETILIDEN-3H-PYRROL-2-ONES

Trankovskiy A.B., Kamneva I.E., Yegorova A.Yu.

State Educational Establishment of Higher Professional Education, Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky, Russia, Saratov, e-mail: [trankovsky@rambler.ru](mailto:trankovsky@rambler.ru).

Development of methods to obtain new spiroheterocyclic and bicyclic structures, is considered one of the major challenges of modern organic chemistry. One possible method is the reaction of 1,3-dipolar cycloaddition of azomethines. Thanks to the excellent capabilities of synthetic azomethine ylides, are the most comfortable of 1,3-dipoles, intensively studied in dipolar cycloaddition reactions. The interaction of 3H-pyrrol-2-ones having a nitro substituent on the arylmetylidene fragment with N-benzylidenebenzylamine activated by the action of silver acetate in triethylamine. The peculiarity of the reaction using dipolyarofilov with the aromatic nitro fragment, there is a change in the direction of the toward heteroreaction the Diels-Alder reaction of and the formation of substituted pyrroleoxazines on the mechanism of [4 +2] cycloaddition.

Key words: pyrrol-2-one, cycloaddition, oxazine.

### Введение

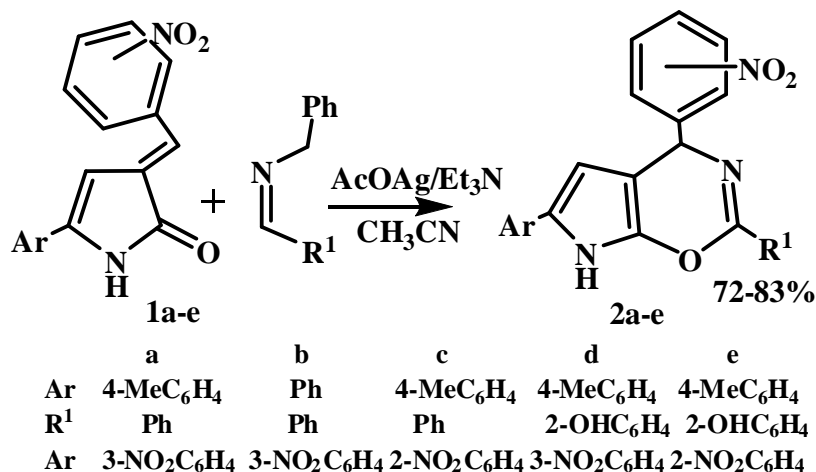
Известно, что реакция с активированными азометинами в присутствии ацетата серебра протекает по типу [2+3]-циклоприсоединения. В работах [1; 2] сообщается, что взаимодействие 3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов с N-бензилиденбензиламином приводило к образованию спиропирролидина.

### Результаты и их обсуждение

Учитывая, что еноновый фрагмент пиррол(фуран)-2-онов жестко закреплен и имеет плоское строение, указанные субстраты могут участвовать не только в реакциях [3+2]-

циклоприсоединения, но и выступать в роли диполярофилов реакции [4+2]-циклоприсоединения [3]. Примером такого поведения арилметиленовых производных пиррол(фуран)-2-онов является ранее исследованная реакция с малеиновым ангидридом.

В настоящей работе показано, что введение нитрогруппы в арилметиленовый фрагмент приводит к изменению пути реакции и образованию продуктов [4+2]-циклоприсоединения – 4-(нитрофенил)-2-фенил-6-Ar-4,4a,7,7a-тетрагидропирроло[3,2-e][1,3]оксазинов **2a-e**.



В данном случае реализуется альтернативное направление протекания реакции – реакция Дильса–Альдера. Наличие активированного енонового фрагмента, жестко закрепленного в молекуле 3-арилметилен-3Н-пиррол-2-онов, обеспечивает возможность использования их в реакциях диенового синтеза.

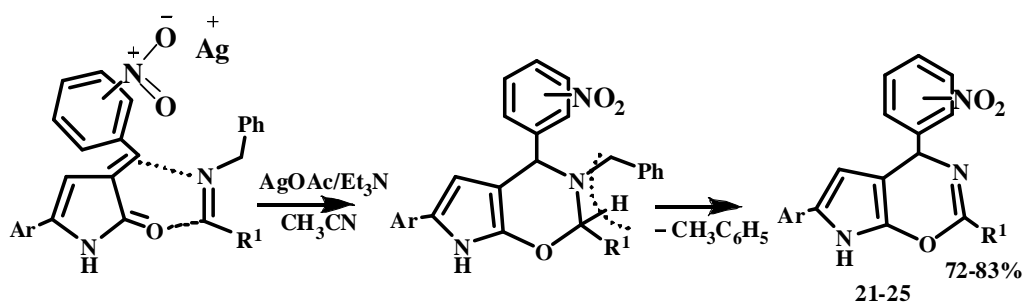
Состав и строение соединений **2a-e** подтверждены данными элементного анализа, ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии.

В ИК-спектрах соединений **2a-e** отсутствует полоса поглощения, характерная для вторичной аминогруппы, отмечены полосы валентных колебаний карбонильной группы в области 1698–1695 см<sup>-1</sup>, нитрогруппы при 1516–1507 см<sup>-1</sup> (νNO<sub>2</sub>as), 1345–1342 см<sup>-1</sup> (νNO<sub>2</sub>s).

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **2a-e** присутствуют: синглет протона третичного атома углерода в области 5.76–5.87 м.д., мультиплет протонов ароматических колец в области 6.94–8.31 м.д., а также сигнал протонов метильной группы при 2.34 м.д. для соединений **2a,c-e**, а также мультиплет протонов ароматических колец.

В спектре ЯМР <sup>13</sup>C соединений **2a-e** в сильном поле отмечены: сигнал третичного атома углерода и сигнал метильной группы. В слабом поле присутствуют серия сигналов атомов углерода ароматических колец и сигналы атомов углерода бицикла. Для соединений **2d,e** отмечен сигнал атома углерода при гидроксильной группе.

Особенность протекания данного взаимодействия можно объяснить влиянием нитрогруппы. Вероятно, ион серебра за счет электростатических взаимодействий притягивается к нитрогруппе арилметиленового фрагмента, образуя контактную ионную пару с атомом кислорода. Таким образом, катион серебра оказывается связанным, не участвует в процессе реакции как катализатор, вследствие этого активации N-бензилиденбензиламина не происходит, заряженной 1,3-дипольной частицы не образуется. В данном случае реализуется альтернативное направление протекания реакции – гетерореакция Дильса–Альдера. Предполагаемую схему реакции можно представить следующим образом:



Взаимодействие между 3-арилметилен-3Н-пиррол-2-оном и N-бензилиденбензиламином протекает по механизму [4+2]-циклоприсоединения, азотин присоединяется по еноновому фрагменту пиррол-2-онов, жестко закрепленному в s-цис-конфигурации, что сопровождается отщеплением молекулы толуола и образованием оксазиновой структуры.

Таким образом, основываясь на проведенных синтетических экспериментах, можно полагать, что применяемый нами подход дает возможность получать как стерически перегруженные спирогетероциклические структуры [2; 3; 7], с β-расположением атома N, имеющих сочлененные пирролиновый(фураноновый) и пирролидиновый циклы, так и бициклические гетероатомные системы [5].

### Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакции, качественный анализ состава реакционных смесей, определение индивидуальности и идентификация выделяемых соединений осуществлялись с помощью тонкослойной хроматографии, элементного анализа ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.

ИК-спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в вазелиновом масле, в таблетках KBr.

Спектры ЯМР записаны на приборах Varian MSL-400 при 20–25 °С. Рабочая частота для спектров ЯМР<sup>1</sup>H – 400 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан, растворители – дейтерохлороформ, диметилсульфоксид-*d*<sub>6</sub>.

**4-Ar<sup>1</sup>-2-R<sup>1</sup>-6-Ar-4,7-дигидропирроло[3,2-*e*][1,3]оксазины 2а-е. (Общая методика.)** К 0.002 моль N-бензилиденбензиламина, растворенного в 18 мл ацетонитриле, добавляют 0,002 моль 3-арилметилен-3H-пиррол-2-онов 2 а-с [4], 0,002 моль триэтиламина и 15% (мольных) ацетата серебра. Реакционную смесь нагревают при постоянном перемешивании до растворения исходных реагентов, после этого выдерживают при комнатной температуре в течение 2–3 дней. Отфильтровывают осадок, нейтрализуют хлоридом аммония, органический слой отделяют, упаривают растворитель. Полученные кристаллы перекристаллизовывают из хлороформа.

**4-(3-нитрофенил)-2-фенил-6-(4-метилфенил)-4,7-дигидропирроло[3,2-*e*][1,3]оксазин**

**2а.** Синтез проводят с использованием 1.63 мл (0,002 моль) 3-нитрофенилиден-3H-пиррол-2-она. Получают 0.64 г (73%) соединения 2а. Т.пл. 207-209°С. Элем. Анализ: C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: Вычислено С, 72.98; Н, 5.14; N, 10.21. Найдено: С, 73.09; Н, 5.11; N, 10.28. ИК (KBr),  $\nu_{\text{max}}$ : 1702 (C=O), 1616 (C=C), 1507, 1342 (NO<sub>2</sub>), 3171 (NH), 1537 (C – N), 3027-2929 (CH) cm<sup>-1</sup>. ЯМР<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.34 (с, 1H), 5.71 (с, 1H), 6.45 (с, 1H), 8.74 (с, 1H), 7.29-8.07 (м, 13H). ЯМР<sup>13</sup>C (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (м.д.):  $\delta$  22.31, 52.48, 103.21, 117.83, 119.57, 140.20, 146.04, 148.37

**4-(3-нитрофенил)-2,6-фенил-4,7-дигидропирроло[3,2-*e*][1,3]оксазин 2б.**

Синтез проводят с использованием 1.57 мл (0,002 моль) 2-нитрофенилиден-3H-пиррол-2-она. Получают 0.54 г (67%) соединения 2б. Т.пл. 210-211°С. Элем. Анализ: C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: Вычислено С, 72.53; Н, 4.82; N, 10.57. Найдено: С, 72.69; Н, 5.71; N, 10.43. ИК (KBr),  $\nu_{\text{max}}$ : 1698 (C=O), 1626 (C=C), 1510, 1345 (NO<sub>2</sub>), 3175 (NH), 1540 (C – N), 3032-2919 (CH) cm<sup>-1</sup>. ЯМР<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.76 (с, 1H), 6.56 (с, 1H), 8.57 (с, 1H), 7.41-8.12 (м, 14H). ЯМР<sup>13</sup>C (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (м.д.):  $\delta$  22.35, 53.41, 106.74, 118.31, 126.36, 140.27, 146.18, 149.04

**4-(2-нитрофенил)-2-фенил-6-(4-метилфенил)-4,7-дигидропирроло[3,2-*e*][1,3]оксазин**

**2с.** Синтез проводят с использованием 1.64 мл (0,002 моль) 2-нитрофенилиден-3H-пиррол-2-она. Получают 0.72 г (71%) соединения 2с. Т.пл. 206-207°С. Элем. Анализ: C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: Вычислено С, 72.98; Н, 5.14; N, 10.21. Найдено: С, 73.12; Н, 5.16; N, 10.43. ИК (KBr),  $\nu_{\text{max}}$ : 1705 (C=O), 1619 (C=C), 1505, 1339 (NO<sub>2</sub>), 3170 (NH), 1531 (C – N), 3025-2921 (CH) cm<sup>-1</sup>. ЯМР<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.32 (с, 1H), 5.68 (с, 1H), 6.84 (с, 1H), 8.84 (с, 1H), 7.25-7.96 (м, 13H). ЯМР<sup>13</sup>C (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (м.д.):  $\delta$  22.37, 56.19, 107.84, 119.02, 136.94, 140.42, 146.84, 149.03

**2-(2-гидроксифенил)-4-(3-нитрофенил)--6-(4-метилфенил)-4,7,-дигидропирроло[3,2-е][1,3]оксазин 2d.** Синтез проводят с использованием 1.64 мл (0,002 моль) 2-нитрофенилиден-3Н-пиррол-2-она. Получают 0.72 г (71%) соединения 2с. Т.пл. 206-207°С.. Элем. Анализ: C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: Вычислено С, 70.58; Н, 4.50; N, 9.88. Найдено: С, 70.32; Н, 4.46; N, 10.03. ИК (KBr),  $\nu_{(\max)}$ : 1705 (C=O), 1618 (C=C), 1506, 1334 (NO<sub>2</sub>), 3171 (NH), 1531 (C – N), 3020-2915 (CH) cm<sup>-1</sup>. ЯМР<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.32 (с, 1H), 5.67 (с, 1H), 6.79 (с, 1H), 8.85 (с, 1H), 7.23-7.96 (м, 13H). ЯМР<sup>13</sup>C (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (м.д.):  $\delta$  22.36, 53.04, 106.93, 117.92, 132.59, 140.37, 146.25, 149.01

**2-(2-гидроксифенил)-4-(2-нитрофенил)--6-(4-метилфенил)-4,7,-дигидропирроло[3,2-е][1,3]оксазин 2e.** Синтез проводят с использованием 1.64 мл (0,002 моль) 2-нитрофенилиден-3Н-пиррол-2-она. Получают 0.72 г (71%) соединения 2с. Т.пл. 206-207°С.. Элем. Анализ: C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: Вычислено С, 70.58; Н, 4.50; N, 9.88. Найдено: С, 70.52; Н, 4.57; N, 9.64. ИК (KBr),  $\nu_{(\max)}$ : 1706 (C=O), 1620 (C=C), 1510, 1335 (NO<sub>2</sub>), 3169 (NH), 1533 (C – N), 3026-2920 (CH) cm<sup>-1</sup>. ЯМР<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.30 (с, 1H), 5.65 (с, 1H), 6.78 (с, 1H), 8.90 (с, 1H), 7.29-8.02 (м, 13H). ЯМР<sup>13</sup>C (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (м.д.):  $\delta$  22.34, 54.72, 107.85, 118.94, 119.87, 140.93, 146.46, 148.44

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00640а).*

### Список литературы

1. Камнева И.Е. Синтез и реакции 3-арилэтилиден(метилен)-3Н-фуран(пиррол)-2-онов : дис. ... канд. химич. наук. – М., 2002. – С. 54–55.
2. Транковский А.Б., Камнева И.Е., Егорова А.Ю. Взаимодействие 3-арилметилен-3Н-пиррол(фуран)-2-онов с азометинами несимметричного строения // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28. – № 17. – С. 77–80.
3. Транковский А.Б., Камнева И.Е., Егорова А.Ю. Реакции [3+2]- и [4+2]-циклоприсоединения в ряду 3-арилметилен-3Н-фуран(пиррол)-2-онов // Тез. докл. Всеросс. конф. по орг. химии. ИОХ РАН. – М., 2009. – С. 406.
4. Егорова А.Ю., Чадина В.В. Арилиденовые производные 3Н-фуран-2-онов : учебн. пособие для студ. хим. фак-та. – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2004. – 56 с.
5. Транковский А.Б., Чадина В.В., Егорова А.Ю. Закономерности в реакциях циклоприсоединения в ряду 3-арилметилен-3Н-пиррол-2-онов // Сборник статей II Международной конф. «Техническая химия. От теории к практике». – Пермь, 2010. – С. 413–416.
6. Транковский А.Б., Егорова А.Ю., Чупрыненко Н.В. Синтез новых спироазагетероциклических систем // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т. 1. – С. 400.

**Рецензенты:**

Гусакова Н.Н., д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии, агрохимии и почвоведения, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова», г. Саратов.

Решетов П.В., д.х.н., зав. кафедрой общей и биорганической химии ГБОУ ВПО «Саратовский медицинский университет им. В.И. Разумовского» Минздравсоцразвития РФ, г. Саратов.

Работа получена 23.11.2011